

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

**Wechselwirkungen kleiner fluorhaltiger  
Moleküle unter kryogenen Bedingungen**

Michael Feller

aus

Gera

2016

## **Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 an der LMU von Herrn Prof. Dr. Andreas Kornath betreut.

## **Eidesstattliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, .....

.....  
(Michael Feller)

Dissertation eingereicht am 29.09.2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Kornath

2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Klapötke

Mündliche Prüfung am 15.11.2016

## Danksagung

Mein besonderer Dank gebührt

- Herrn Prof. Dr. Andreas Kornath für die interessante Themenstellung, der konstruktiven Unterstützung bei der Arbeit und für die gewährte Forschungsfreiheit.
- Herrn Prof. Dr. Klapötke für die Zweitbegutachtung der vorliegenden Arbeit.
- Frau Dr. Karin Lux für die gute Zusammenarbeit bei Kristallisationsexperimenten, Veröffentlichungen und der sehr guten Büroatmosphäre.
- Herrn Dr. Alexander Kaufmann für die Einführung in die Matrix-Isolationstechnik und den sehr interessanten Diskussionen.

Weiterhin gilt mein Dank allen Personen, die mich unterstützt und mir eine angenehme Zeit geschenkt haben.

Gaby, Manu, Flo, Ines, Christian, Yvonne, Nedz, Kai

*"Die Wissenschaft sucht nach einem  
Perpetuum mobile. Sie hat es gefunden:  
sie ist es Selbst"*

VICTOR HUGO, 1863

*"Wir leben in einer Welt,  
in der wie nie zuvor das Wissen die  
Weisheit verdrängt hat"*

VOLTAIRE, um 1750



# Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
B	Ergebnisse und Diskussion	4
1.	Struktur und Eigenschaften von Bromfluor- und Fluoriodmethan	4
1.1.	RAMAN-Spektroskopie	4
1.2.	<i>In situ</i> Einkristallröntgenstrukturanalyse	8
1.2.1.	Bromfluormethan	8
1.2.2.	Fluoriodmethan	10
1.3.	Quantenchemische Rechnungen	12
1.4.	Zusammenfassung	20
2.	Struktur und Eigenschaften von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen	21
2.1.	Schwingungsspektroskopie	21
2.2.	Röntgenstrukturanalyse	25
2.2.1.	<i>In situ</i> Einkristallröntgenstrukturanalyse	25
2.2.2.	Pulverdiffraktometrie	27
2.3.	Quantenchemische Rechnungen	29
2.4.	Verbrennungsexperimente	31
2.5.	Zusammenfassung	34
3.	Struktur und Eigenschaften von Carbonylfluorid	35
3.1.	Schwingungsspektroskopie	35
3.2.	<i>In situ</i> Einkristallröntgenstrukturanalyse	37
3.3.	Quantenchemische Rechnungen	40
3.4.	Hydrolyseverhalten von Carbonylfluorid	42
3.4.1.	<i>In situ</i> NMR-Spektroskopie	42
3.4.2.	<i>In situ</i> FT-IR-Spektroskopie	44
3.5.	Zusammenfassung	48
4.	Struktur und Eigenschaften von Phosphorylfluorid	50
4.1.	RAMAN-Spektroskopie	50
4.2.	Quantenchemische Rechnungen	54
4.3.	<i>In situ</i> Einkristallröntgenstrukturanalyse	57
4.4.	Zusammenfassung	60
5.	Kristallstruktur von $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$	61
5.1.	<i>In situ</i> Einkristallröntgenstrukturanalyse	62
5.2.	Zusammenfassung	65
6	Reaktion von $\gamma$ -Butyrolacton in supersaurem Medium	66
6.1.	Darstellung von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)	67
6.2.	Schwingungsspektroskopie	67
6.3.	Röntgenstrukturanalyse	73
6.3.1.	Kristallstruktur von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$	73
6.3.2.	Kristallstruktur von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$	76
6.4.	Quantenchemische Berechnungen	78
6.5.	Zusammenfassung	81
C	Zusammenfassung	82

D	Experimenteller Teil	86
1.	Verwendete Chemikalien	86
2.	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	86
2.1.	Synthese von Phosphorylfluorid	86
2.2.	Synthese von Bromfluormethan	87
2.3.	Synthese von Fluoriodmethan	87
2.4.	Synthese von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$	87
2.5.	Synthese von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{X}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ [X = H/ D]	88
2.6.	Aufreinigung von Carbonylfluorid	88
2.7.	Versilbern der Kaltfläche des RAMAN-Matrix-Kryostaten	88
3.	Präparative Techniken zur Handhabung von temperaturlabilen binären supersauren Systemen	89
4.	Röntgendiffraktometrie	90
4.1.	<i>In situ</i> Einkristallröntgendiffraktometrie	90
4.2.	Tiefemperatur-Einkristallröntgendiffraktometrie	93
4.3.	Pulverdiffraktometrie	93
5.	Schwingungsspektroskopie	94
5.1.	Raumtemperatur- und Tiefemperatur-RAMAN-Spektroskopie	94
5.2.	RAMAN-Matrix-Spektroskopie	94
5.3.	Erweiterung und Optimierung der RAMAN-Matrix-Apparatur	97
5.4.	Raumtemperatur- und Tiefemtemperatur-FT-IR-Spektroskopie	100
5.5.	<i>In situ</i> FT-IR-Spektroskopie	101
5.6.	Tiefemperatur <i>in situ</i> NMR-Spektroskopie	102
5.7.	Verbrennungsexperimente	103
6.	Quantenchemische Rechenmethoden	104
E	Anhang	i
1	Kristallographische Daten	i
2	LABVIEW™-Fließdiagramme	ix
3	Abbildungsverzeichnis	x
4	Tabellenverzeichnis	xiii
5	Abkürzungsverzeichnis	xiv
6	Literaturverzeichnis	xv

## A Einleitung

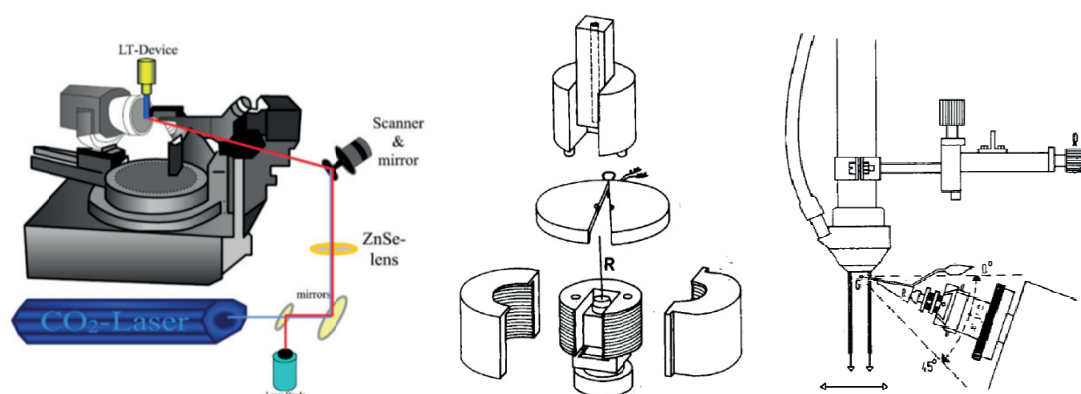
Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlung durch K. RÖNTGEN 1895 und der Definition der BRAGG-Gleichung 1913<sup>1</sup> wurde die Grundlage für die Röntgendiffraktometrie als Analytikmethode gelegt und hat sich seither zur Standardtechnik für die Charakterisierung von Festkörperstrukturen entwickelt.<sup>2</sup> Die Röntgendiffraktometrie findet heutzutage eine breite Anwendung in Wissenschaft und Industrie.<sup>3</sup> In der präparativen Chemie gilt die Methode als ultimativer Beweis für die Charakterisierung neuer Substanzen.<sup>2b</sup> Die Aufklärung von dreidimensionalen Festkörperstrukturen ist vorwiegend durch die Verfügbarkeit eines geeigneten Einkristalls bestimmt.<sup>4</sup>

Die Messgenauigkeit sowie die benötigte Messzeit des Verfahrens konnten stetig durch die Weiterentwicklung der Röntgenquelle, Optik und des Detektors verbessert werden.<sup>3</sup> Weiterhin ist die Durchführung des Messprozesses bei tiefen Temperaturen weitgehend etabliert und dies ermöglicht, dass eine höhere Qualität der Strukturparameter erreicht wird.<sup>5</sup> Darüber hinaus lässt eine dauerhafte Kühlung der Probe die Charakterisierung von Substanzen mit niedrigen Schmelzpunkten zu. Damit besteht die Möglichkeit, Proben zu analysieren, welche bei Raumtemperatur keinen festen Aggregatzustand aufweisen.

In der Einkristallröntgendiffraktometrie (SCXRD) sind Substanzen bis zu einem Schmelzpunkt von ca.  $-85^{\circ}\text{C}$  durch Verwendung von konventionellen Tieftemperatureinheiten untersucht worden.<sup>6</sup> Der limitierende Faktor dieser Methode ist der instrumentell anspruchsvolle Transfer des Einkristalls auf das Goniometer des Diffraktometers. Die ständige Kühlung der kristallinen Substanz ist aufgrund ihrer geringen Wärmekapazität problematisch.<sup>6</sup> Nur in wenigen Fällen gelang ein unbeschadeter Transfer eines Einkristalls mit einem noch niedrigeren Schmelzpunkt.<sup>7</sup>

Um die Festphase von derartigen niedrigschmelzenden und teilweise auch hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen zu untersuchen, wurde die *in situ* Kryo-Kristallisation entwickelt.<sup>8</sup> Hierbei wird der Kristallisationsprozess in einer Kapillare auf dem Diffraktometer durchgeführt und nachfolgend oder gleichzeitig vermessen. Die ersten erfolgreichen Versuche der *in situ* Kryo-Kristallisation wurden von KAUFMAN *et al.* 1949 mit der Kristallstruktur von Zyklooctatetraen und Benzen beschrieben.<sup>9</sup> Durch die Variation der Flussgeschwindigkeit des Kältestroms wurde hierbei ein geeigneter Einkristall in einer Glaskapillare gezüchtet. Prinzipiell ist der Kristallisationsprozess auf einem Temperaturgradienten in der Kapillare zurückzuführen, welcher durch verschiedene

Methoden generiert werden kann. Die häufigsten Methoden zur Generierung einer anisotropen Temperaturverteilung sind optische bzw. elektrische Gegenheizungen, temperierbare Gasströme und die geometrische Manipulation des Kältestroms. Die verschiedenen Arten sind schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Die geometrische Manipulation des Kältestroms ist technisch am einfachsten zu realisieren und wurde dadurch als eines der ersten Verfahren entwickelt. ABRAHAMS *et al.* erreichte durch eine geeignete Temperierung des Kältestroms die Züchtung eines Einkristalls *in situ* in einer Kapillare.<sup>10</sup> Durch einfache Translation des Kältestroms konnte VAN NES erfolgreich Einkristalle *in situ* generieren.<sup>11</sup> Die Erwärmung und Kristallzucht mittels elektrisch geheiztem Filament, mit oder ohne Hitzeschild, gelang SIMON UND SINGH *et al.*<sup>12</sup> Das technisch modernste Verfahren wurde von BOESE mit punktgenauem Erhitzen durch fokussierte IR-Laserstrahlung 1994 beschrieben (Abbildung 1).<sup>4</sup> Dieses Verfahren ist softwareunterstützt, sodass genaue und reproduzierbare Temperaturzyklen möglich sind.



**Abbildung 1:** Optische (links)<sup>4</sup>, elektrische (Mitte)<sup>12a</sup> und *in situ* Kryo-Kristallisation durch Relativbewegung der Kapillare (rechts)<sup>11</sup>.

Die optimalen Bedingungen für eine Kristallzucht aus einer übersättigten Lösung sind durch substanzspezifische Parameter, wie die Keimbildungsenthalpie, festgelegt,<sup>13</sup> sodass der Zonenschmelzvorgang für jede Verbindung individuell optimiert werden muss. Durch moderne Technik ist die *in situ* Kristallisation erheblich erleichtert worden, dennoch ist diese nicht vollständig automatisierbar.

Neben den intramolekularen Strukturparametern sind die intermolekularen Abstände für eine vollständige Charakterisierung des Festkörpers wichtig. Auf Grundlage der dreidimensionalen Anordnung der Moleküle im Festkörper ist eine Einschätzung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in der festen Phase möglich. Im Bereich der Materialwissenschaften,

Pharmazie und Biochemie werden aktuell schwache intermolekulare Wechselwirkungen untersucht.<sup>14</sup> Insbesondere im Pharma-Bereich sind zwischenmolekulare Kräfte für die kristalline Form des Wirkstoffes und damit für dessen Anwendung relevant.<sup>15</sup>

Analytische Verfahren zur Bestimmung der Strukturparameter eines Moleküls mit einer Genauigkeit von  $10^{-3}$  Å sind neben der Mikrowellenspektroskopie die Gaselektronenbeugung (GED). Diese können jedoch, bedingt durch den gasförmigen Aggregatzustand der Probe, nicht zur Charakterisierung der intramolekularen Bindungsverhältnisse herangezogen werden. Damit ist die Röntgendiffraktometrie für die Untersuchung von molekularen und intermolekularen Strukturparameter, in Anbetracht der erreichbaren Auflösung, eine konkurrenzlose Methode.

## B Ergebnisse und Diskussion

### 1. Struktur und Eigenschaften von Bromfluor- und Fluoriodmethan

Die Charakterisierung von schwachen nicht kovalenten Bindungen gewinnt zunehmend an Bedeutung in biologisch relevanten Systemen und auf dem Gebiet des Kristall-*Engineerings*.<sup>16</sup> Neben den klassischen Wasserstoffbrückenbindungen rücken die Halogenbindungen in den Fokus der modernen Betrachtungen. Durch aktuelle Untersuchungen konnten Halogenwechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien als signifikante Wechselwirkung in biologischen Systemen nachgewiesen werden.<sup>17</sup> Die Untersuchung der Halogeninteraktionen in kleinen Molekülen kann zu Modellsystemen für komplexere Systeme führen und die Beschreibung dieser verbessern. Infolgedessen wurden intermolekulare Wechselwirkungen in verschiedenen Dihalogenmethanen untersucht.<sup>18</sup>

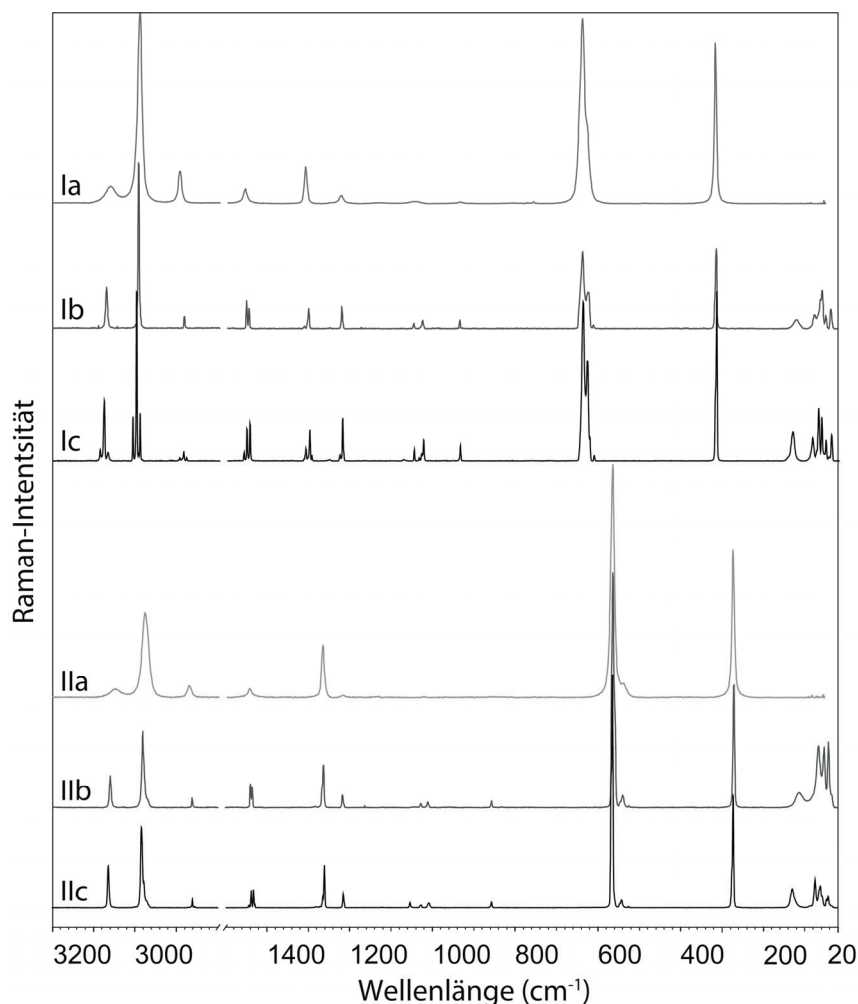
Die Stoffgruppe der Monofluorhalomethane  $\text{CH}_2\text{XF}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) wurde in der Literatur wegen ihrer ozonschädigenden Wirkung und Verwendung als pharmazeutisches Synthon weitgehend charakterisiert.<sup>19</sup> Eine Untersuchung der Strukturparameter und Wechselwirkungen in der Festphase ist nur im Falle von  $\text{CH}_2\text{CIF}$  bekannt.<sup>20</sup>

Um die Festphase der Monofluorhalomethane weitergehend zu untersuchen, sind im Folgenden die schwereren Homologen Bromfluormethan (BFM) und Fluoriodmethan (FIM) mittels *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie und RAMAN-Spektroskopie charakterisiert worden. Die Beschreibung der nicht-kovalenten Wechselwirkungen ist durch quantenchemische Rechnungen unterstützt. Die experimentellen Ergebnisse sind mit den theoretisch berechneten Werten verglichen.

#### 1.1. RAMAN-Spektroskopie

Um zunächst die Festkörperphasen von BFM und FIM schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren, wurden Tieftemperatur-RAMAN-Spektren aufgenommen. Die RAMAN-Spektren der Verbindungen im festen und flüssigen Aggregatzustand sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Schwingungsfrequenzen im RAMAN-Spektrum von flüssigem BFM entsprechen den Literaturwerten.<sup>21</sup> Die Zuordnung der quantenchemisch berechneten Frequenzen ist den experimentellen Werten in Tabelle 1 und 2 gegenübergestellt.

Beide Substanzen besitzen die Molekülsymmetrie  $C_s$ , woraus sich 9 Grundschwingungen ergeben ( $\Gamma_{(C_s)} = 6 A' + 3 A''$ ), die sowohl IR- als auch RAMAN-aktiv sind.



**Abbildung 2:** RAMAN-Spektren von BFM im flüssigen (Ia), festen (Ib, Ic) und von FIM im flüssigen (IIa) und festen (IIb, IIc) Aggregatzustand. Die Spektren von festem BFM und FIM wurden bei 77 K (Ib, IIb) bzw. 10 K (Ic, IIc) aufgenommen.

Im Vergleich zur Flüssigphase zeigen die RAMAN-Spektren von BFM und FIM in der Festphase eine durch das Kristallfeld verursachte Bandenaufspaltung. Die RAMAN-Linien bei  $3072\text{ cm}^{-1}$  und  $3060\text{ cm}^{-1}$  wurden der antisymmetrischen C-H-Streckschwingung von BFM bzw. FIM zugeordnet. Die symmetrischen C-H-Streckschwingungen werden bei  $2996\text{ cm}^{-1}$  (BFM) bzw.  $2980\text{ cm}^{-1}$  (FIM) registriert. Beim Abkühlen des BFM-Festkörpers von 77 auf 10 K ändern sich die Bandenformen der RAMAN-Linien signifikant (Spektrum Ic). Dies ist ein Hinweis auf einen Phasenübergang in dieser Temperaturregion. Die Zuordnung der Linien um  $1400\text{ cm}^{-1}$  ist nicht eindeutig möglich. In diesen Bereich sind die H-C-F- und H-C-X-

Valenzschwingungen zu erwarten. Die C-F-Schwingungen sind im Bereich von  $1340\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Im unteren Bereich des RAMAN-Spektrums treten die Kohlenstoff-Halogen-Schwingungen bei  $640\text{ cm}^{-1}$  (BFM) bzw.  $564\text{ cm}^{-1}$  (FIM) auf. Weiterhin ist im Fall von BFM eine Fermi-Resonanz zwischen der C-Br-Valenzschwingung und dem Oberton der Br-C-F-Deformationsschwingung vorhanden.

**Tabelle 1:** RAMAN-Moden von flüssigem und festem BFM und den berechneten Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ .

flüssig	fest (77 K)	fest (10 K)	berechnet <sup>[a]</sup>	Zuordnung
		3087 (7)		
3060 (9)	3072 (25)	3077 (36)	3067	$\nu_7(\text{A}'') \nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
		3068 (6)		
		3008 (27)		
2990 (100)	2996 (100)	2999 (100)	2989	$\nu_1(\text{A}') \nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
		2991 (5)		
		2896 (2)		
2894 (17)	2886 (7)	2886 (6)		$2\nu_2(\text{A}') \delta(\text{CH}_2)$
		2880 (2)		
		1460 (5)		
1456 (8)	1452 (17)	1454 (16)	1459	$\nu_2(\text{A}') \delta(\text{CH}_2)$
	1447 (12)	1446 (19)		
		1311 (7)		
1310 (20)	1302 (12)	1302 (16)	1313	$\nu_3(\text{A}') \omega(\text{CH}_2)$
		1297 (3)		
		1229 (3)		
1224 (4)	1222 (13)	1222 (22)	1222	$\nu_8(\text{A}'') \tau(\text{CH}_2)$
1048 (1)	1048 (3)	1048 (6)	1064	$\nu_4(\text{A}') \nu(\text{CF})$
		1037 (2)		
		1031 (4)		
	1026 (5)	1026 (11)		
936 (1)	936 (5)	937 (8)	923	$\nu_9(\text{A}'') \rho(\text{CH}_2)$
638 (97)	638 (46)	640 (80)	645	$\nu_5(\text{A}') \nu(\text{CBr})^{[\text{b}]}$
	624 (22)	629 (50)		$2\nu_6^{[\text{b}]}$
		613 (3)		
317 (8)	315 (48)	317 (85)	307	$\nu_6(\text{A}') \delta(\text{CBrF})$
	121 (5)	133 (15)		
	76 (8)	84 (12)		
	62 (18)	70 (27)		
	59 (9)	63 (23)		
	50 (8)	52 (11)		
	36 (12)	39 (13)		

[a] Berechnet mit der Methode CCSD(T)/def2-TZVPD mit dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup> RAMAN-Intensität sind in  $\text{\AA}^4\mu^{-1}$  und in einer Skala von 1 bis 100 angegeben. Die theoretisch berechneten Schwingungsmoden sind mit einem empirischen Faktor von 0.9655 skaliert. [b] FERMI-Duplett der beiden Schwingungen.



**Tabelle 2:** RAMAN-Moden von flüssigem und festem FIM und den berechneten Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ .

flüssig	fest (77 K)	fest (10 K)	berechnet <sup>[a]</sup>	Zuordnung
3048 (4)	3060 (14)	3065 (15)	3061	$\nu_7$ (A'') $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2978 (36)	2980 (33)	2985 (28)	2981	$\nu_1$ (A') $\nu_s(\text{CH}_2)$
	2985 (28)	2978 (9)		
2872 (64)	2862 (4)	2862 (3)		$2\nu_2(\text{A}')$
		2855 (1)		
		1444(1)		
1445 (4)	1440 (10)	1439 (8)	1443	$\nu_2$ (A') $\delta(\text{CH}_2)$
	1435 (9)	1434 (8)		
1268 (23)	1263 (18)	1266 (5)	1271	$\nu_3$ (A') $\omega(\text{CH}_2)$
	1217 (6)	1216 (6)	1209	$\nu_8$ (A'') $\tau(\text{CH}_2)$
	1028 (2)	1028 (1)	1043	$\nu_4$ (A') $\nu(\text{CF})$
	1011 (3)	1009 (2)		
	857 (3)	857 (2)	848	$\nu_9$ (A'') $\rho(\text{CH}_2)$
564 (100)	564 (100)	564 (100)	568	$\nu_5$ (A') $\nu(\text{CBr})$
539 (6)	540 (5)	543 (3)		$2\nu_6$
	271 (52)	273 (48)	262	$\nu_6$ (A') $\delta(\text{CBrF})$
	112 (6)	130 (8)		
	67 (26)	74 (12)		
		61 (10)		
	53 (26)	57 (6)		
	43 (28)	46 (4)		
		43 (5)		

[a] Berechnet mit der Methode CCSD(T)/def2-TZVPD mit dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup> RAMAN-Intensität sind in  $\text{\AA}^4\mu^{-1}$  und in einer Skala von 1 bis 100 angegeben. Die theoretisch berechneten Schwingungsmoden sind mit einem empirischen Faktor von 0.9655 skaliert.

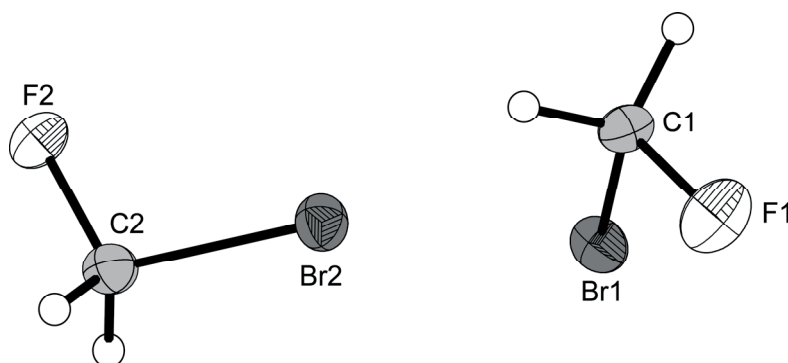
## 1.2. *In situ* Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturen von  $\text{CH}_2\text{XF}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) wurden mittels Röntgenbeugung an einem *in situ* generierten Einkristall mit nachfolgender Kristallstrukturanalyse erhalten. Die zur Kristallzucht verwendete Kapillare bestand aus Soda-Glas. Bromfluormethan besitzt einen Schmelzpunkt von 152 K. Die Flüssigkeit erstarrt allerdings erst bei 140 K. In diesem Temperaturbereich weist die Substanz Eigenschaften einer unterkühlten Schmelze auf. Durch mehrmaliges Abkühlen und Aufheizen der Kapillare zwischen 130 K und 155 K wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle gezüchtet. Die Tendenz zur Bildung von unterkühlten Schmelzen erschwert die Züchtung eines geordneten Einkristalls, sodass die Temperaturzyklen während der Kristallisation mehrfach wiederholt wurden, im Gegensatz zu anderen vergleichbaren Substanzen (FIM).

Das Iodfluormethan (FIM) besitzt einen Schmelzpunkt von 192 K und wurde mit Temperaturzyklen zwischen 200 K und 180 K in eine einkristalline Form überführt. Der Feststoff zeigte im Gegensatz zu BFM keine Neigung zur Ausbildung einer unterkühlten Schmelze.

### 1.2.1. Bromfluormethan

Bromfluormethan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $I2/a$  mit zwei symmetrisch unabhängigen Formeleinheiten (Abbildung 3). Die Strukturparameter von BFM sind in Tabelle 3 den quantenchemisch berechneten Werten gegenübergestellt. Aufgrund der kleinen Molekülgröße konnte die Rechnung mit der Coupled-Cluster-Methode CCSD(T) durchgeführt werden. Die quantenchemisch berechneten Werte stimmen sehr gut mit den experimentellen Parametern überein.



**Abbildung 3:** Asymmetrische Einheit von Bromfluormethan. Thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

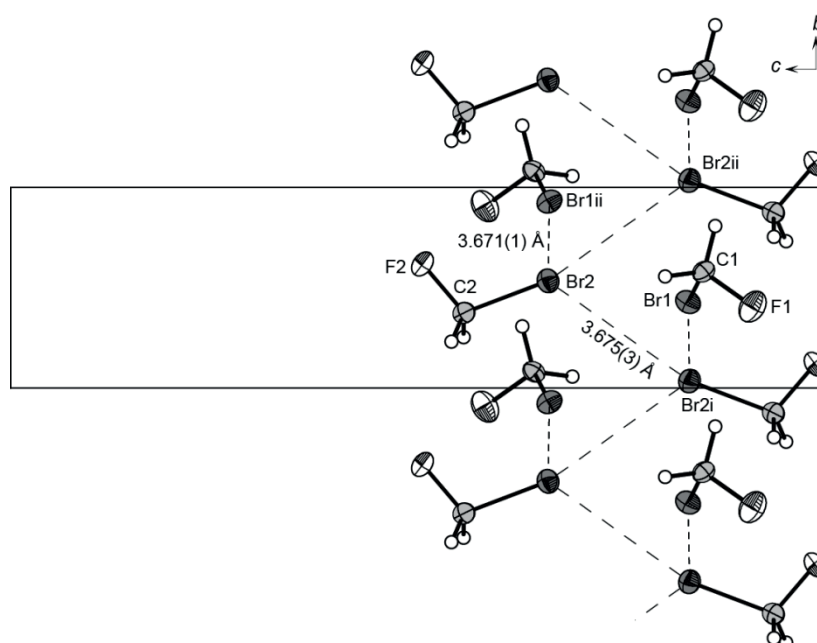
Die Kohlenstoffatome C1 und C2 sind erwartungsgemäß schwach verzerrt tetraedisch koordiniert. Die C-Br-Bindungslängen sind mit 1.938(4) und 1.924(4) Å vergleichbar mit den C-Br-Bindungsabständen in den Kristallstrukturen von Methylbromid (1.84 Å)<sup>23</sup> und Dibrommethan (1.91 Å).<sup>24</sup> Die C-F-Bindungslänge entspricht mit 1.377(4) Å einer formalen C-F-Einfachbindung.<sup>20, 25</sup>

**Tabelle 3:** Experimentelle und berechnete Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von Bromfluormethan.

experimentell				berechnet
C1-F1	1.377(4)	C2-F2	1.356(5)	1.361 <sup>[a]</sup>
C1-Br1	1.938(4)	C2-Br2	1.924(4)	1.933 <sup>[a]</sup>
F1-C1-Br1	108.1(3)	F2-C2-Br2	109.9(3)	110.5 <sup>[a]</sup>
C1-Br1...Br2i	167.4(1)	C2-Br2...Br2ii	160.1(1)	
C2-Br2...Br2i	122.5(1)	C2-Br2...Br1ii	90.9(2)	

[a] Berechnet mit der Methode CCSD(T)/def2-TZVPD und mit dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup>

Abbildung 4 zeigt die Kristallpackung von Bromfluormethan entlang der *a*-Achse. Die intermolekularen Br...Br-Kontakte besitzen einen Abstand von 3.671(1) Å bzw. von 3.675(3) Å und sind damit kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien mit 3.70 Å (Abbildung 4).<sup>26</sup>

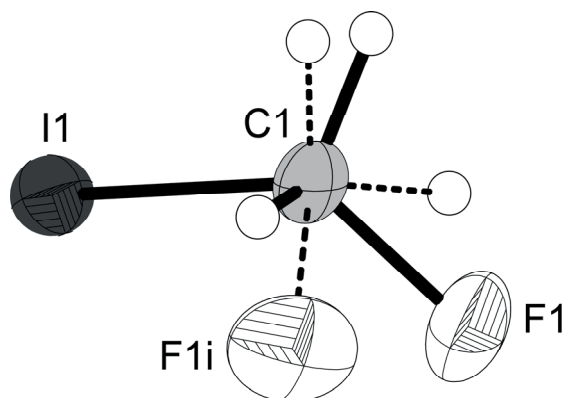


**Abbildung 4:** Die Kristallpackung von Bromfluormethan entlang der *a*-Achse. Die Br...Br-Wechselwirkungen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Thermische Auslenkungsellipsoide stellen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Die Kanten der Elementarzelle sind als durchgezogene Linien dargestellt. Symmetrie i = -x, -0.5+y, 0.5-z; ii = -x, 0.5+y, 0.5-z.

In der Kristallpackung werden zwei verschiedene C-Br $\cdots$ Br-Winkel beobachtet. Das Bromatom Br2 besitzt drei Kontakte unterhalb der Summe des VAN-DER-WAALS-Radius mit einem Winkel von 90.9(1) $^\circ$  (Br1ii), 122.5(1) $^\circ$  (Br2i) und 160.1(1) $^\circ$  (Br2ii). Ausgehend vom Br1-Atom ist nur ein Kontakt unterhalb der Summe des VAN-DER-WAALS-Radius mit einem Winkel von 167.4(1) $^\circ$  zum Br2i-Atom zu finden. Die nicht-kovalenten X $\cdots$ X-Wechselwirkungen sind auch in der Kristallstruktur von Methylbromid<sup>23</sup> und Dibrommethan<sup>24</sup> in der Literatur beschrieben und werden in Abschnitt 1.3 diskutiert.

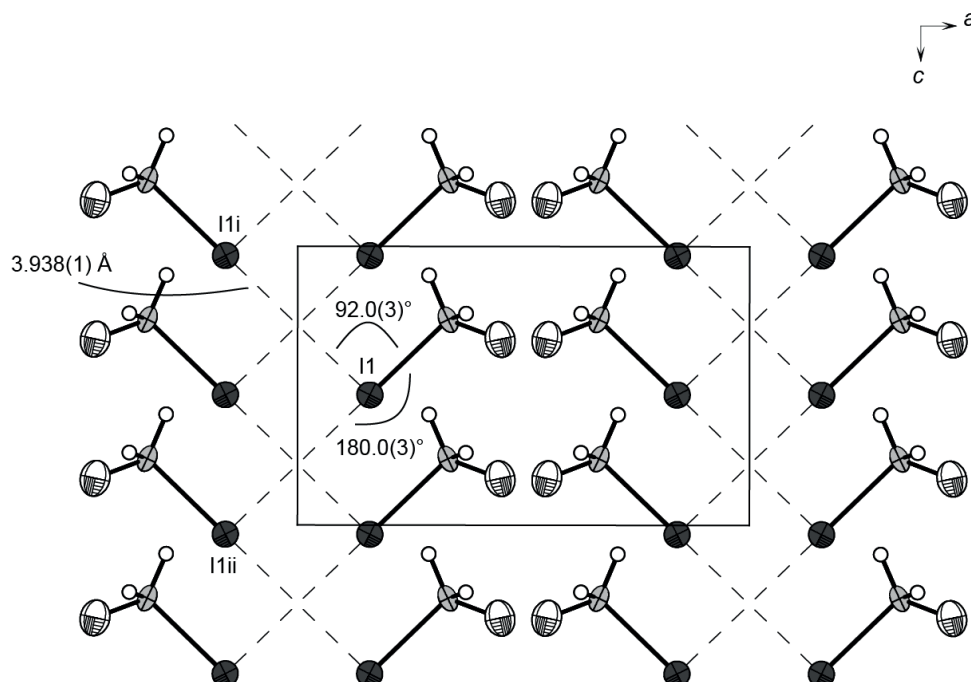
### 1.2.2. Fluoriodmethan

Fluoriodmethan kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Abm2* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die symmetrische Einheit ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Position des Fluor- und Wasserstoffatoms ist fehlgeordnet und jeweils halb besetzt. Das Kohlenstoffatom ist schwach verzerrt tetraedrisch umgeben. Der C-I-Bindungsabstand ist mit 2.132(12) Å vergleichbar mit dem C-I-Bindungsabstand in der Kristallstruktur von Methyljodid<sup>23</sup> (2.13 Å) und von Diiodmethan<sup>24</sup> (2.12 Å). Die C-F-Bindungslänge entspricht mit 1.380 Å einer formalen C-F Einfachbindung.<sup>20, 25</sup>



**Abbildung 5:** Asymmetrische Einheit von Fluoriodmethan. Thermische Auslenkungsellipsoide stellen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar.

Abbildung 6 zeigt die Elementarzelle von Iodfluormethan entlang der *b*-Achse. Die intermolekularen I $\cdots$ I-Kontakte besitzen einen Abstand von 3.938(1) Å und liegen damit unterhalb der Summe des VAN-DER-WAALS-Radius von 3.96 Å.<sup>26</sup> Diese nicht-kovalenten Bindungen werden auch in den Kristallstrukturen von Methyljodid<sup>23</sup> und Diodmethan<sup>24</sup> beobachtet. Das Iodatom I1 besitzt zwei Kontakte C-I1 $\cdots$ I unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien mit einem Winkel von 92.0(3) $^\circ$  (I1i) bzw. 180.0(3) $^\circ$  (I1ii). Die Bindungslängen und -winkel von FIM sind in Tabelle 4 zusammengefasst.



**Abbildung 6:** Die Kristallpackung von Iodfluormethan entlang der *b*-Achse. Die I···I-Wechselwirkungen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Thermische Auslenkungsellipsoide stellen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Die Kanten der Elementarzelle sind als durchgezogene Linien dargestellt.

**Tabelle 4:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von FIM.

	experimentell	berechnet
C1-F1	1.380(17)	1.367 <sup>[a]</sup>
C1-I1	2.132(12)	2.133 <sup>[a]</sup>
F1-C1-I1	109.7(1)	110.7 <sup>[a]</sup>
C1-I1···I1ii	180.0(3)	
C1-I1···I1i	92.0(3)	

[a] Berechnet mit der Methode CCSD(T)/def2-TZVPD und dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup>

In den Verbindungen der Formel  $\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sind neben den Halogen-Wechselwirkungen auch Fluor-Wasserstoff-Wechselwirkungen zu finden. Diese stehen in Konkurrenz zueinander. In Tabelle 5 sind die intermolekularen  $\text{X} \cdots \text{X}$ - und  $\text{F} \cdots \text{H}$ -Distanzen von Chlorfluormethan (CFM), BFM und FIM gegenübergestellt. Im Unterschied zu CFM sind in der Festphase von BFM und FIM ebenfalls Fluor-Wasserstoff-Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien zu finden.

**Tabelle 5: Intermolekulare Distanzen von CFM, BFM und FIM in Å.**

	FIM	BFM	CFM <sup>[15]</sup>
X...X [Å]	3.938(1)	3.671(1), 3.675(3)	3.525(9)
F...H [Å]	2.446(18)	2.576(37)	2.511(13)

Die F...H- und X...X-Abstände von CH<sub>2</sub>XF (X = Cl, Br, I) legen damit ebenfalls ein kompetitives Verhalten der Halogen- und Wasserstoffinteraktionen für die schwereren Homologen BFM und FIM nahe.

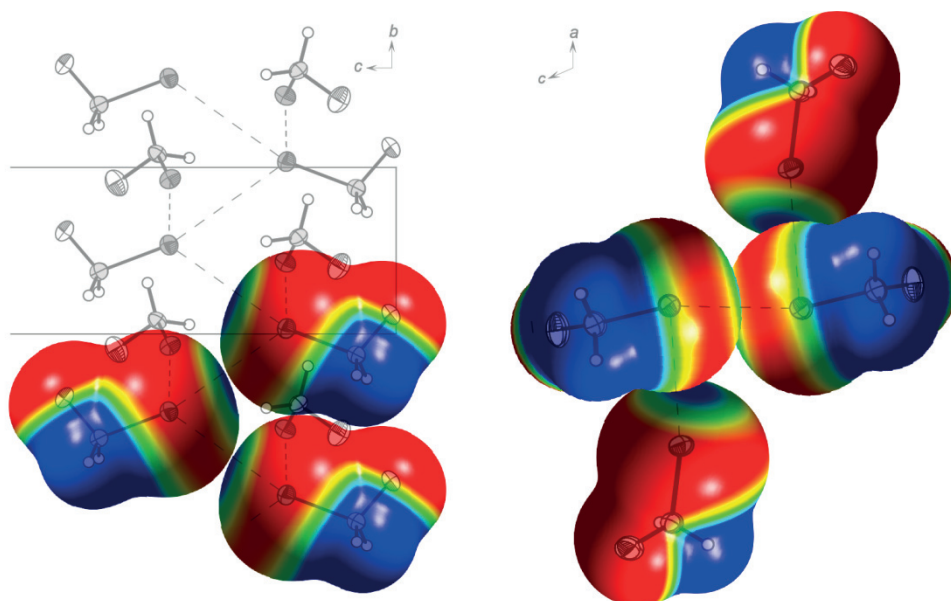
### 1.3. Quantenchemische Rechnungen

Die Kristallstrukturen von Bromfluormethan sowie von Fluoriodmethan zeigen beide Halogen-Halogen-Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Die theoretische Beschreibung der Halogen-Halogen-Wechselwirkungen wird nach POLITZER *et al.* auf der physikalischen Grundlage der COLOUMB-Kraft beschrieben.<sup>27</sup> Ausgehend von der physikalischen Interpretation werden mehrere theoretische Ansätze zu Beschreibung der nicht-kovalenten Wechselwirkungen herangezogen. In einer Untersuchung zu Interhalogen-Interaktionen in Dihalogenmethanen wurden elektrostatische Potentiale und Interaktionsenergien zur Charakterisierung der Wechselwirkungsstärke berechnet.<sup>28</sup> Neben der Ermittlung der Wechselwirkungsenergien kann die Elektronendichteverteilung Aufschluss auf Regionen nicht-kovalenter Interaktionen geben.<sup>29</sup>

Im Folgenden wurden zur Charakterisierung der nicht-kovalenten Halogen-Halogen-Wechselwirkungen, elektrostatischer Potentiale, die Verteilung der Elektronendichte und die Interaktionsenergien untersucht. Letztere werden untereinander verglichen, um einen relativen Maßstab der Interaktionsstärke der Wechselwirkungen zu erhalten.

Die *ab initio* Coupled-Cluster-Methode zeigte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Strukturparametern und Schwingungsmoden (Abschnitt 1.1, 1.2.1 - 1.2.2). Daher wurde diese Methode auch für die Berechnung der elektrostatischen Potentiale von BFM und FIM verwendet. Die für die Berechnung verwendeten Strukturparameter wurden der Kristallstruktur entnommen. Das Elektrostatische Potential (ESP) wurde auf einer berechneten e Bohr<sup>-3</sup>-Hyperfläche abgebildet.

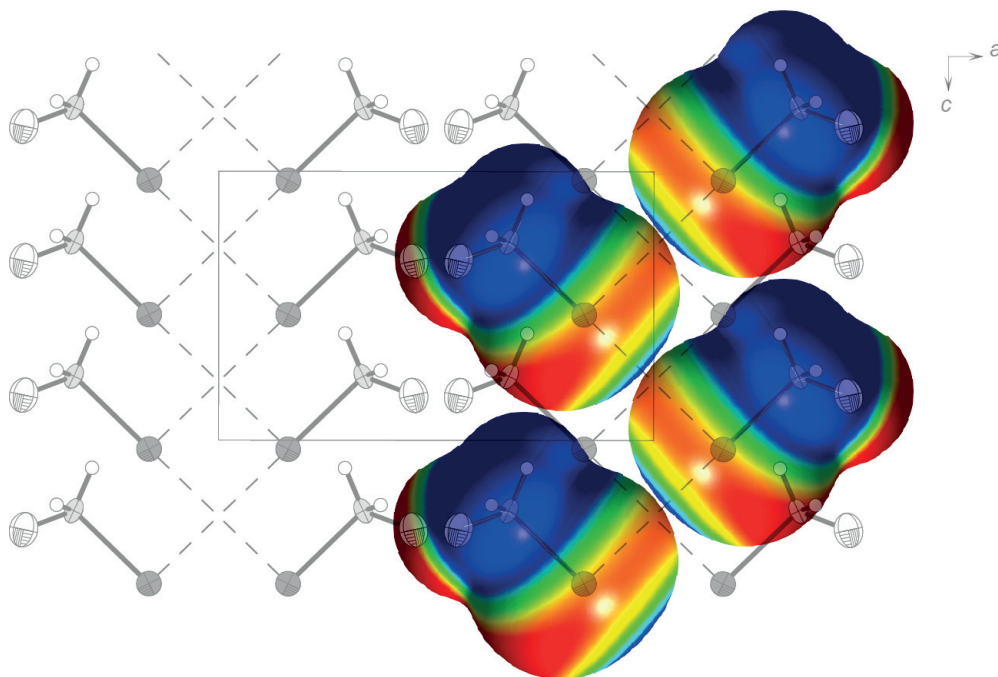
Abbildung 7 zeigt die ESP der BFM-Moleküle in der Kristallpackung entlang der *a*- und *b*-Achse. Die Anisotropie der Hyperflächen um das Halogenatom wird durch die farbliche Abstufung sichtbar. Dabei kennzeichnen die roten Flächen elektronenreiche und die blauen Flächen elektronenärmere Bereiche.



**Abbildung 7:** Über die Kristallpackungen ist eine farblich abgestufte Hyperfläche des elektrischen Potentials mit einer Farbskala von -0.01 a.u. (rot) bis 0.01 a.u. (blau) gelegt. Isoval. = 0.0004.

Durch die anisotrope Verteilung der Elektronendichte um das Halogenatom bilden sich ein elektronenreicher Potentialring (rot) und ein elektronenärmerer Bereich in der Verlängerung der C-Br-Bindungsachse (blau). Die überlagerten elektrostatischen Potentiale in der Kristallstruktur von BFM lassen eine Ausrichtung der elektronenreicheren zu den elektronenärmeren Bereichen des Nachbarmoleküls erkennen.

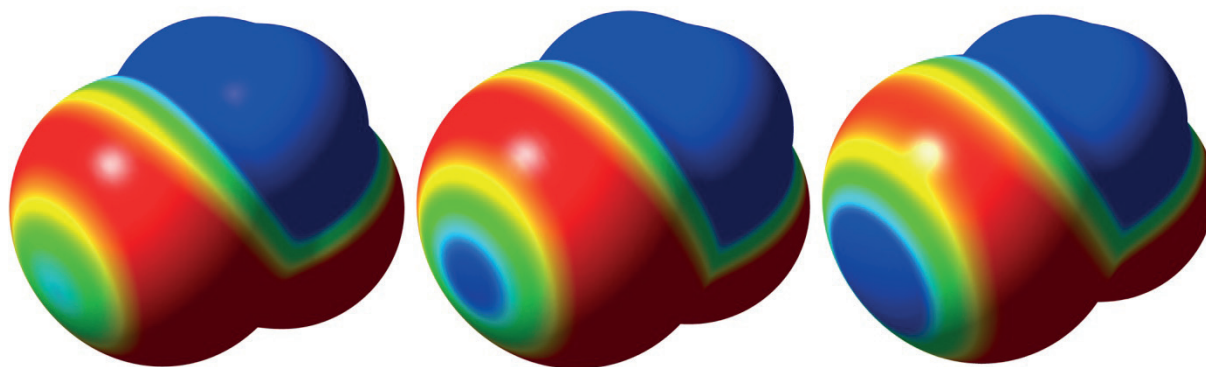
Abbildung 8 zeigt die elektrostatischen Potentiale der FIM-Moleküle in der Kristallpackung entlang der *b*-Achse. Auch hier ist eine anisotrope Verteilung des ESP um das Halogenatom zu beobachten.



**Abbildung 8:** Über die Kristallpackungen ist eine farblich abgestufte Hyperfläche des elektrischen Potentials mit einer Farbskala von -0.01 a.u. (rot) bis 0.01 a.u. (blau) gelegt. Isoval. = 0.0004.

In beiden Fällen sind die elektronenreicheren roten Bereiche um das Halogenatom auf die elektronenärmeren blauen Regionen des Nachbarmoleküls gerichtet. Diese Art der Halogenwechselwirkungen wird in der Literatur als  $\sigma$ -hole-Konzept beschrieben und kann auf der Basis der COULOMB-Kräfte erklärt werden.<sup>30</sup> Schwerere Halogenatome zeigen eine größere Polarisierbarkeit und eine steigende Anisotropie der Ladungsverteilung um das Halogenatom.<sup>28</sup> In der Reihe Cl<Br<I ist eine Zunahme der Anisotropie zu erwarten. Abbildung 9 zeigt die elektrostatischen Potentiale von Chlorfluormethan, Bromfluormethan und Fluoriodmethan. Eine Erhöhung der Anisotropie durch die Aufweitung des negativen Potentialrings und eine damit einhergehende Vergrößerung der elektronenärmeren blauen Bereiche in der Verlängerung der C-X-Bindungsachse ist sichtbar und entspricht damit dem erwarteten Trend.





**Abbildung 9:** Vergleich der elektrostatischen Potentiale von CFM (links), BFM (Mitte), FIM (rechts) mit einer Farbskala von -0.01 a.u. (rot) bis 0.01 a.u. (blau). Isoval. = 0.0004.

Aufbauend auf den theoretischen Betrachtungen des  $\sigma$ -hole-Konzepts ist nicht nur der Abstand, sondern auch der Winkel zwischen den Halogenatomen maßgeblich. In der Literatur sind zwei Grenzfälle für den Winkel  $\theta_i = C \cdots X_i \cdots X_{i+1}$  beschrieben.<sup>18a</sup> Bei einem Winkel  $\theta_i = \theta_{i+1}$  werden die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auf Packungseffekte zurückgeführt. Im Gegensatz dazu wird bei einem Winkel  $\theta_i = 180^\circ$  bzw.  $\theta_{i+1} = 90^\circ$  von intermolekularen Wechselwirkungen als einem Resultat der Polarisierung des Nachbaratoms ausgegangen. Der Winkel  $\theta_i$  und  $\theta_{i+1}$  mit  $161.7^\circ$  bzw.  $125.8^\circ$  (CFM) ist vergleichbar mit den Winkeln  $\theta_i = 167.4^\circ$  bzw.  $\theta_{i+1} = 122.5^\circ$  von BFM. Das schwerere Homolog FIM besitzt einen vergrößerten Winkel von  $\theta_i = 180^\circ$  und einen kleineren von  $\theta_{i+1} = 90^\circ$ . Dies unterstützt die Aussage, dass der Einfluss des  $\sigma$ -hole-Wechselwirkung bei Halogenfluormethanen in Richtung der schwereren Halogenatome zunimmt.

Ein relatives Maß für die Stärke der Interaktion ist die Interaktionsenergie. Um die  $F \cdots H$ - und  $X \cdots X$ -Wechselwirkungen ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) von FIM und BFM relativ zueinander zu bewerten, wurden die Interaktionsenergien ausgehend von dimeren Strukturen berechnet, welche die genannten Wechselwirkungen zeigen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. Zur Berechnung wurden DFT und *ab initio* Methoden verwendet. Prinzipiell ist die DFT-Methode nicht zu Berechnung von Dispersionswechselwirkungen konzipiert. Durch Erweiterung der DFT-Funktionale, unter Verwendung von Dispersionskorrekturtermen, wurden die Methoden M06-2X<sup>31</sup> oder B97D<sup>32</sup> entwickelt. Diese können auch nicht-kovalent gebundene Molekülsysteme hinreichend beschreiben. Die verwendeten Funktionale sind den Post-HARTEE-FOCK-Methoden MP2 und CCSD(T) gegenübergestellt (Tabelle 6).

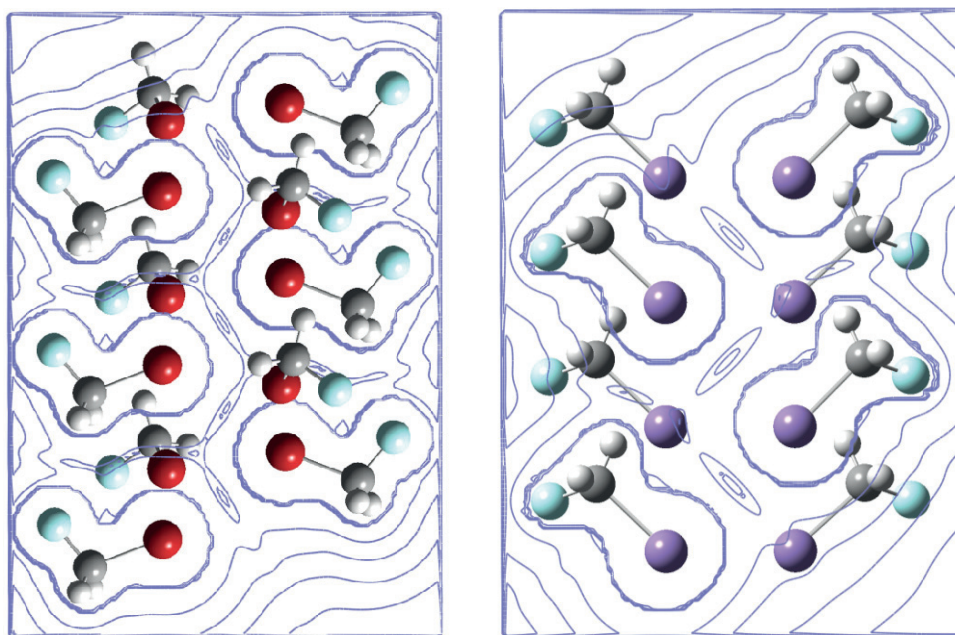
**Tabelle 6:** Vergleich der Interaktionsenergien [kJ/mol] von FIM und BFM unter Verwendung verschiedener Funktionale.

$E_{\text{int}}^{[a]}$	I⋯I	Br⋯Br	F⋯H (FIM)	F⋯H (BFM)
CCSD(T)	-5.49	-3.33	-4.61	-6.58
MP2	-8.09	-4.21	-4.44	-7.08
M06	-6.92	-5.64	-3.01	-3.68
B97D	-9.83	-4.70	-5.25	-7.37

[a] Alle Energien wurden mit dem Basissatz def2-TZVPD berechnet und sind BSSE korrigiert. Die Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian09* durchgeführt.<sup>22</sup>

Ein Vergleich der Interaktionsenergien zeigt, dass die Werte maßgeblich von der berechneten Methode abhängig sind. Jedoch steigt die Interaktionsenergie in Richtung  $\text{Br}\cdots\text{Br} \rightarrow \text{I}\cdots\text{I}$ , unabhängig von der verwendeten Methode an. Das Coupled-Cluster-Verfahren CCSD(T) wird in der Literatur für die Berechnung von nicht-kovalenten Interaktionen auch als *Gold Standard* bezeichnet.<sup>33</sup> Die CCSD(T)-Energien bewerten die  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung im BFM mit  $-6.58$  kJ/mol als stärkste Interaktion, gefolgt von der  $\text{I}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkung im FIM mit  $-5.49$  kJ/mol. Ein relativer Vergleich der vier Interaktionen zeigt, dass im BFM die Wasserstoff-Fluor-Interaktion und im FIM die Halogeninteraktionen eine dominierende Rolle spielen.

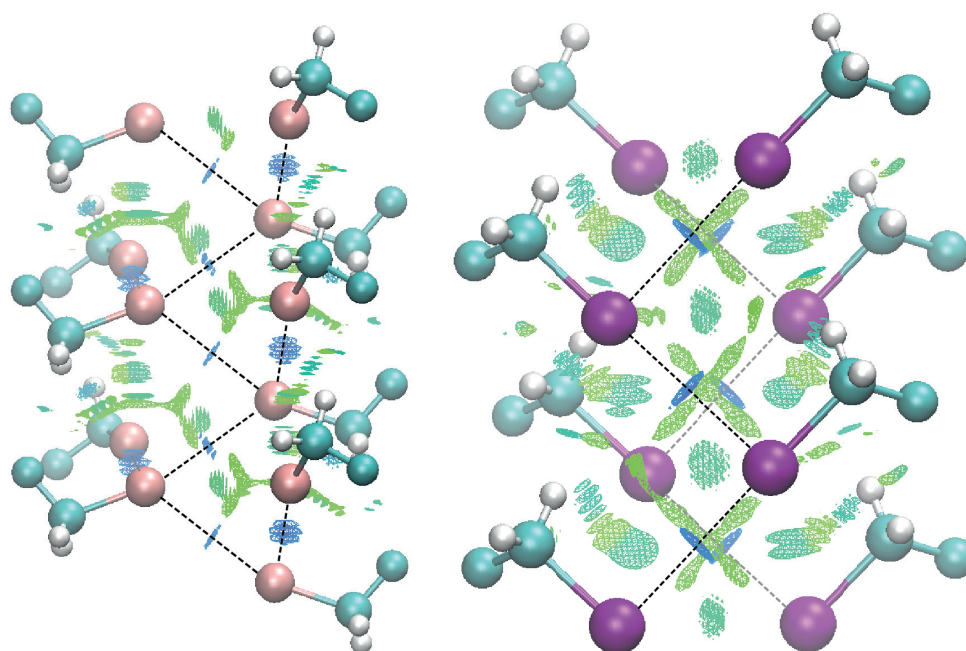
Neben der Berechnung der ESP-Potentiale und der Interaktionsenergien wurden die nicht-kovalenten Bindungen durch eine Analyse der Elektronendichte zwischen den Molekülen auf der Grundlage der QTAIM-Theorie<sup>34</sup> näher charakterisiert. Die Strukturparameter wurden bei allen Berechnungen der Kristallstruktur entnommen. In der Literatur wurde durch JOHNSON *et al.* eine Methode zur Visualisierung der Bereiche von nicht-kovalenten Wechselwirkungen beschrieben. Diese werden durch den reduzierten Dichtegradienten RDG (siehe Kapitel D Abschnitt 6) dargestellt.<sup>35</sup> Der RDG erreicht in diesen Gebieten kleine Werte oder idealerweise den Wert 0.<sup>29</sup> In Abbildung 10 ist eine Konturfläche des RDG für die Kristallpackung von FIM und BFM dargestellt.



**Abbildung 10: RDG Konturfläche von BFM (links) und FIM (rechts).**

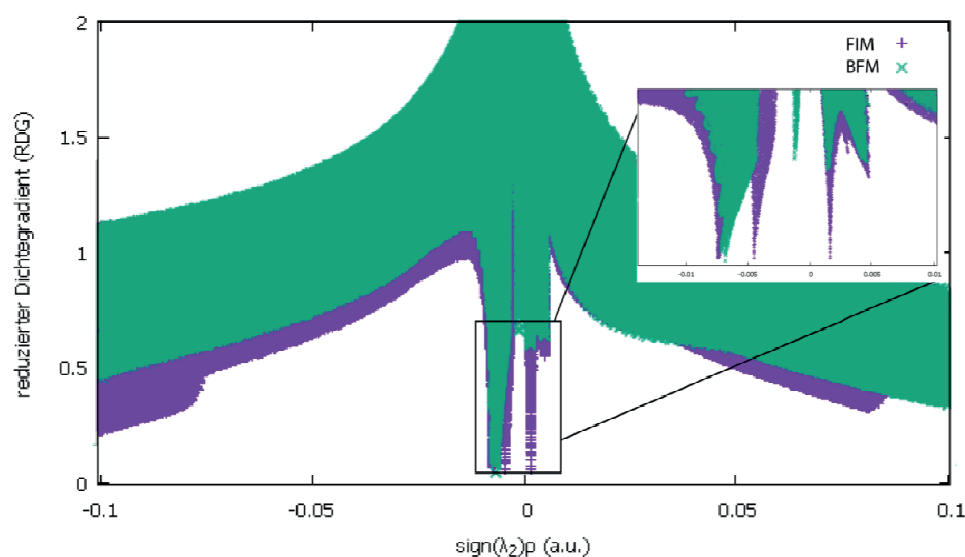
Die geschlossenen Flächen in Abbildung 10 zeigen schwache nicht-kovalente Wechselwirkungen an. Zwischen den FIM-Molekülen ist ein größerer Bereich geschlossener Konturlinien in der Verlängerung der C-I-Bindungsachse sichtbar. Im Unterschied dazu ist der von Konturlinien abgeschlossene Bereich zwischen den Bromatomen im BFM etwas kleiner. Dieses suggeriert eine schwächere Wechselwirkung zwischen den Bromatomen als zwischen den Iodatomen.

Durch die Darstellung farblich abgestufter Hyperflächen zwischen den einzelnen Molekülen kann ein dreidimensionaler Eindruck der Wechselwirkungen und eine Einschätzung der relativen Stärke gewonnen werden. Die farblich abgestuften Hyperflächen zeigen attraktive, repulsive und VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen an. Dabei stellen die blauen Hyperflächen Wechselwirkungen mit attraktivem Charakter und die grünen Hyperflächen VAN-DER-WAALS-Interaktionen dar. In Abbildung 11 ist FIM und BFM mit den farblich markierten Hyperflächen dargestellt.



**Abbildung 11:** Farblich abgestufte Hyperflächen des RDG zwischen BFM (links) und FIM (rechts), berechnet mit dem Programm NCIPLOT<sup>29</sup>. Isowert 0.35, Farbskala  $-1 \text{ a.u.} - 1 \text{ a.u.}$ <sup>36</sup>. Die Wechselwirkungen zwischen den Halogenatomen sind durch gestrichelte Linien hervorgehoben.

Zwischen den Halogenatomen sind blaue Bereiche senkrecht zu den gestrichelten Linien zu erkennen und zeigen eine attraktive Wechselwirkung an. Die grünen Hyperflächen zwischen den Fluorhalogenmethanmolekülen entsprechen schwachen VAN-DER-WAALS-Interaktionen. Ein relativer Vergleich der Wechselwirkungsstärke von BFM und FIM ist in Abbildung 12 zu sehen. Hier ist der RDG gegen  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  dargestellt.



**Abbildung 12:** Darstellung von RDG gegen  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  von FIM und BFM.

Die Wechselwirkungen sind durch die geraden senkrechten Linien bei minimalen RDG-Werten dargestellt, wobei Werte  $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$  attraktive und Werte  $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$  repulsive Wechselwirkungen beschreiben. Bei FIM und BFM sind schwache VAN-DER-WAALS-Interaktionen und attraktive Wechselwirkungen sichtbar. Die stärkste attraktive Wechselwirkung ist mit  $-0.0073$  a.u. zwischen den FIM-Molekülen und einem etwas niedrigeren Wert von  $-0.0067$  a.u. zwischen den BFM Molekülen zu registrieren.

Eine Analyse der Elektronendichte zwischen den Molekülen impliziert stärkere Interhalogenwechselwirkung in FIM als in BFM. Diese Aussage geht mit den Trend der berechneten Interaktionsenergien einher.

## 1.4. Zusammenfassung

Die Festphase von BFM und FIM wurde durch RAMAN-Spektroskopie, Einkristallröntgendiffraktometrie und quantenmechanische Rechnungen charakterisiert. In der Reihe  $\text{CH}_2\text{XF}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) konnte ergänzend zur literaturbekannten Festkörperstruktur von CFM die Kristallstruktur von FIM und BFM ermittelt werden. Die Molekülpackungen von BFM und FIM zeigen jeweils Abstände der Halogenatome unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien im Unterschied zu CFM. Darüber hinaus beschreiben die Iodatome in der Kristallstruktur von FIM einen Winkel von  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  zueinander. Dieses impliziert, dass die Ursache für die rechtwinklige Anordnung der Moleküle auf Polarisierung der Nachbaratome statt auf einem Packungseffekt der Moleküle im festen Aggregatzustand zurückzuführen ist. Quantenmechanische Berechnungen der elektrostatischen Potentiale konnten zeigen, dass die Polarisierung in der Reihe  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zunimmt. Durch die anisotrope Verteilung der Elektronendichte entstehen elektronenarme Bereiche in der Verlängerung der C-X-Bindungsachse und elektronenreiche Regionen um das Halogenatom. Dies führt zu einer Wechselwirkung der elektronenarmen mit den elektronenreichen Bereichen der Nachbaratome. Durch die Überlagerung der ESP-Hyperflächen mit der Kristallpackung ist die Ausrichtung der Molekülgruppen zu erkennen.

Eine zusätzliche Berechnung der RDG-Konturflächen visualisiert diese attraktive Wechselwirkung in den Kristallpackungen. Zusätzlich wurden Interaktionsenergien von BFM und FIM berechnet. Diese zeigen ebenfalls eine Zunahme der Interhalogenwechselwirkungen in Richtung der schwereren Homologen.

Außer den Interhalogeninteraktionen sind in der Kristallstruktur von FIM und BFM Fluor-Wasserstoff-Abstände unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien zu finden. Auf Grundlage der *ab initio* Rechnungen nimmt die Wechselwirkungsstärke der Wasserstoffbrückenbindungen auf Kosten der Interhalogenwechselwirkungen vom BFM zum FIM ab. Damit wird auf die Interhalogenwechselwirkung in FIM als dominante zwischenmolekulare Kraft hingewiesen. Diese Aussage wird durch die orthogonale Anordnung der FIM-Moleküle in der Kristallstruktur experimentell unterstützt.



## 2. Struktur und Eigenschaften von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen

Das neue Pkw-Kältemittel 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO-1234yf) wird als Ersatzstoff für 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R-134a) diskutiert.<sup>37</sup> Der Ersatzstoff bietet eine umweltfreundliche Alternative, da das Treibhauspotential von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen ( $\text{GWP}_{100} = 4$ )<sup>38</sup> ungefähr 325 mal geringer als von 1,1,1,2-Tetrafluorethan ( $\text{GWP} = 1300$ )<sup>39</sup> ist.

Die Verbindung wurde das erste Mal von HENNE *et al.* in einer 5-stufigen Synthese 1946 in der Literatur beschrieben.<sup>40</sup> Bevor 2,3,3,3-Tetrafluorpropen als Wärmetransportmedium 1992 patentiert und 2004 als Kältemittel vorgeschlagen wurde, gab es nur vereinzelte Studien in der Literatur.<sup>41</sup> Seitdem sind mehr als 600 Patente innerhalb kurzer Zeit bekannt geworden.

In der Literatur sind hauptsächlich Untersuchungen zu thermodynamischen Eigenschaften, insbesondere zur Wärmeleitfähigkeit, zu finden.<sup>42</sup> Prinzipiell können thermodynamische Eigenschaften einer Verbindung durch intramolekulare Wechselwirkungen beeinflusst werden.<sup>43</sup> Dazu zählen auch die für das Kältemittel relevanten Wärmetransporteigenschaften. Die Untersuchung der grundlegenden Wechselwirkung einer Substanz führt zum besseren Verständnis experimenteller Ergebnisse und darüber hinaus zur genaueren theoretischen Berechnung und Modellierung schwer zugänglicher oder unbekannter Messgrößen.

Obwohl die chemische Verbindung aufgrund ihrer potentiellen Anwendung eine große Bekanntheit erreicht hat, ist eine Charakterisierung in der Literatur nur durch IR-, Mikrowellen- und NMR-Spektroskopie zu finden.<sup>41a, 41f, 44</sup>

Um grundlegende molekulare Eigenschaften von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen zu untersuchen, wurde die Verbindung mit *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie, RAMAN-Spektroskopie und Verbrennungsexperimenten näher charakterisiert.

### 2.1. Schwingungsspektroskopie

Die RAMAN-Spektren von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen in allen drei Aggregatzuständen und ein Gas-IR-Spektrum sind in Abbildung 13 wiedergegeben. Die Zuordnung der Schwingungsmoden wurde mit Hilfe des kürzlich in der Literatur beschriebenen IR-Spektrums<sup>41f, 44b, 44c</sup> und quantenchemisch berechneter Frequenzen getroffen.

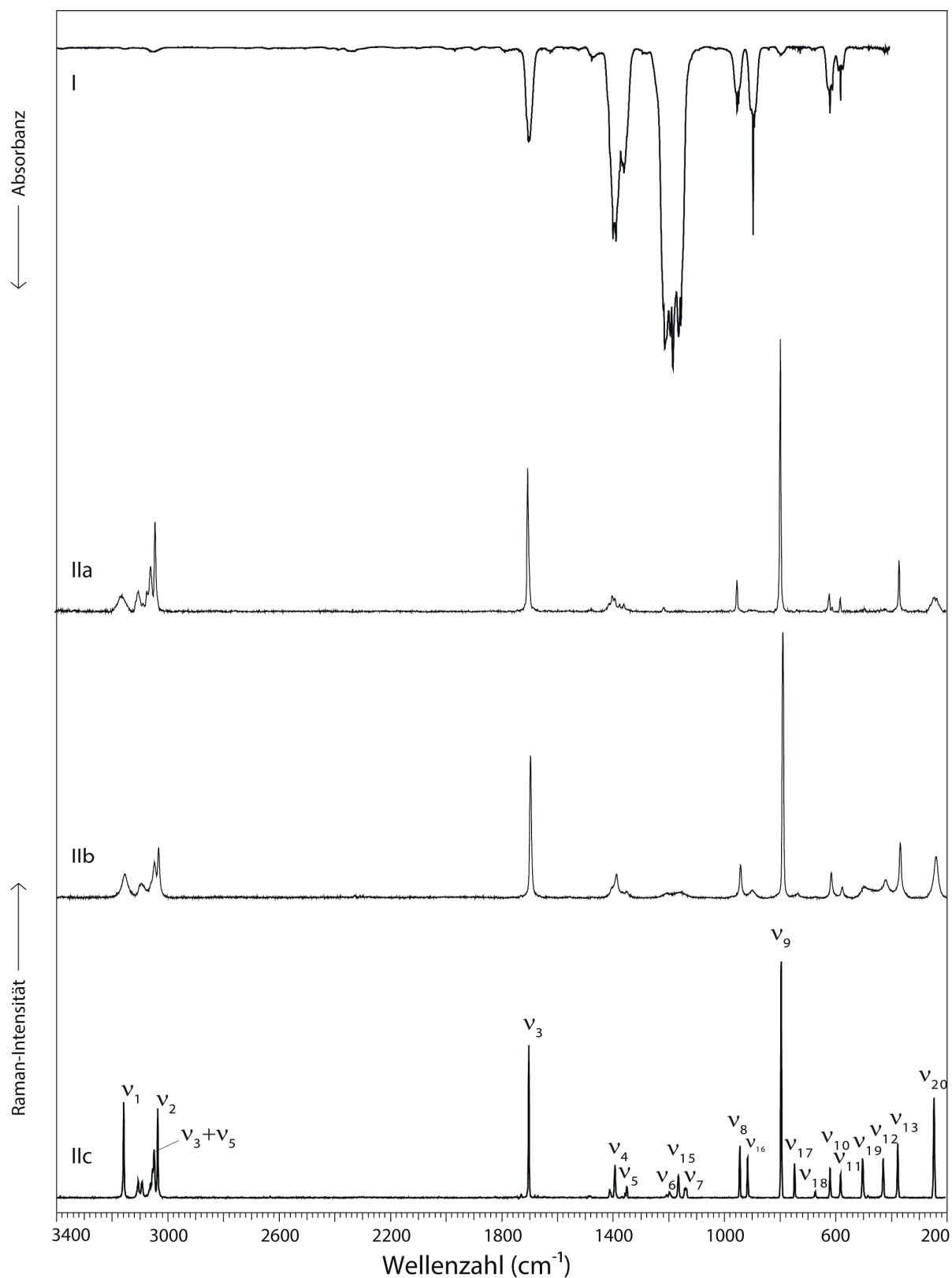


Abbildung 13: RAMAN-Spektrum von festem (IIc, 100 K), flüssigem (IIb, 130 K), gasförmigem (IIa, 295 K) und das Gasphasen IR-Spektrum (Ia) von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.

Das Molekül ist durch die Spiegelsymmetrie in der Molekülebene der Punktgruppe  $C_s$



zuzuordnen, wonach 21 Grundschrwingungen ( $14 A' + 7 A''$ ) erwartet werden. Von der Gesamtzahl der molekul6eigenen Schwingungen sind insgesamt acht Valenzschwingungen zu erwarten (Tabelle 7).

Die antisymmetrische und symmetrische C-H-Valenzschwingung wird bei  $3037\text{ cm}^{-1}$  und  $3160\text{ cm}^{-1}$  in allen drei Aggregatzustanden beobachtet. Weiterhin sind in den RAMAN-Spektren von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen im Bereich der C-H-Valenzschwingungen weitere Linien zu finden. Diese sind in allen drei RAMAN-Spektren vorhanden und k6nnen damit keinen intermolekularen Wechselwirkungen oder Aufspaltungen durch das Kristallfeld zugeordnet werden. In diesem Fall ist eine Erkl6rung der Linie bei  $3069\text{ cm}^{-1}$  als Kombinationsmode durch die Schwingungen  $\nu_3$  und  $\nu_5$  sinnvoll. Die RAMAN-Linie bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  ist der Valenzschwingung der C=C Doppelbindung zuzuordnen. Die C-F-Valenzschwingungen treten zwischen  $1135\text{ cm}^{-1}$  und  $1340\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>45</sup> Die C-C-Einfachbindung wird als intensive RAMAN-Linie bei  $790\text{ cm}^{-1}$  registriert. Diese f6r eine C-C-Einfachbindung relativ niedrige Schwingungsfrequenz, welche im Bereich von  $850\text{ cm}^{-1}$  bis  $1150\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten w6re,<sup>46</sup> impliziert eine schwache C-C-Bindung. Die Kristallstruktur der Verbindung (vgl. Abschnitt 2.2.1) zeigt jedoch eine regul6re C-C-Bindungsl6nge. Die Rotverschiebung der C-C-Valenzschwingung ist damit nicht durch einen l6ngeren Bindungsabstand zu erkl6ren. Vielmehr ist eine Kopplung der C-C-Valenzschwingung mit der benachbarten C=C-Bindung wahrscheinlich.

Die Deformationsschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe werden bei  $1390$  ( $\delta\text{ CH}_2$ ),  $940$  ( $\rho\text{ CH}_2$ ),  $910$  ( $\omega\text{ CH}_2$ ) und  $751\text{ cm}^{-1}$  ( $\tau\text{ CH}_2$ ) beobachtet. Die weiteren Deformationsmoden treten unterhalb  $670\text{ cm}^{-1}$  auf.

**Tabelle 7: Zuordnung der gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.**

Raman Gas	Flüssigkeit	Feststoff	IR Gas	berechnet (Raman/IR) <sup>[a]</sup>	Zuordnung
3161 (4)	3158 (9)	3160 (26)		3146 (38/3)	$\nu_1$ (A') $\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3099(6)	3098 (5)	3107 (5) 3094 (5) 3062 (6) 3056 (12)			
3069(6)	3050 (13)	3050 (16)			$\nu_3 + \nu_5$ (A')
3055 (13)	3036 (19)	3037 (23)	3055 (vw)	3049(91/6)	$\nu_s(\text{CH}_2)$ $\nu_2$ (A')
1701(52)	1698 (53)	1700 (67)	1700 (w)	1710 (39/51)	$\nu$ (C=C) $\nu_3$ (A')
1408 (3)		1408 (4)			
1393(5)	1388 (9)	1390 (8)	1391 (m)	1370 (7/130)	$\nu_4$ (A') $\delta(\text{CH}_2)$
1363 (2)	1352 (2)	1347 (10)	1357 (m)	1340 (4/60)	$\nu_5$ (A') $\nu(\text{CF})$
1211 (2)	1208 (2)	1192 (5)	1210 (vs) 1190 (vs)	1202 (2/294)	$\nu_6$ (A') $\nu_{as}(\text{CF}_3)$
	1162 (2)	1161 (6)	1181 (vs) 1160 (vs)	1170 (3/299)	$\nu_{15}$ (A'') $\nu_{as}(\text{CF}_3)$
		1134 (6)	1152 (s)	1135 (.3/179)	$\nu_7$ (A') $\nu_s(\text{CF}_3)$
949 (11)	942 (3)	938 (29)	945 (w)	927(4/23)	$\nu_8$ (A') $\rho(\text{CH}_2)$
	902 (3)	910 (20)	889 (w)	909 (3/47)	$\nu_{16}$ (A'') $\omega(\text{CH}_2)$
793 (100)	790 (100)	790 (100)	793 (vw)	778 (10/2)	$\nu_9$ (A') $\nu(\text{C-C})$
	736 (2)	741 (10)		736 (.2/.5)	$\nu_{17}$ (A'') $\tau(\text{CH}_2)$
				666 (.2/1)	$\nu_{18}$ (A'') $\delta(\text{CCC})$ a.E.
617 (7)	616 (10)	614 (21)	615 (w)	594 (2/21)	$\nu_{10}$ (A') $\delta(\text{CCF})$ i.E.
578 (4)	576 (4)	576 (15)	579 (vw)	556 (1/11)	$\nu_{11}$ (A') $\delta_s(\text{CF}_3)$
	497 (4)	497 (20)		482 (1/1)	$\nu_{19}$ (A'') $\delta_{as}(\text{CF}_3)$
	421 (7)	423 (27)		405 (1/1)	$\nu_{12}$ (A') $\delta(\text{CCC})$ i.E.
366 (20)	367 (21)	370 (40)		351 (2/.5)	$\nu_{13}$ (A') $\delta(\text{C=C-F})$ i.E.
236 (6)	239 (16)	237 (31)		228 (1/.1)	$\nu_{20}$ (A'') $\delta(\text{CF}_3)$
				225 (.2/1)	$\nu_{14}$ (A') $\delta(\text{H}_2\text{CFC}/\text{CF}_3)$
				60 (1/1)	$\nu_{21}$ (A'') $\tau(\text{C-C})$

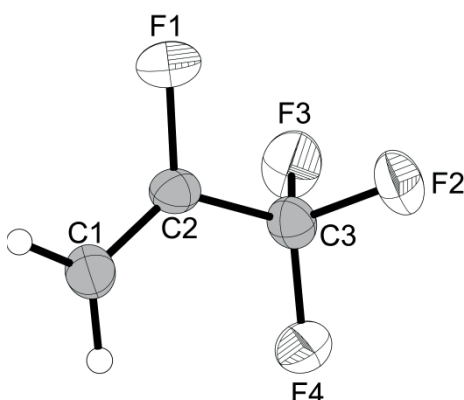
[a] Berechnet mit der Methode M06-2X/avg-cc-pVTZ und mit dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup> RAMAN-Intensität sind in  $\text{\AA}^4 \mu^{-1}$ , einer Skala von 1 bis 100 und IR Intensitäten in  $\text{km mol}^{-1}$  angegeben. Die Frequenzen wurden mit einem empirischen Faktor von 0.9553 skaliert.

## 2.2. Röntgenstrukturanalyse

Der feste Aggregatzustand von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen wurde aufgrund des tiefen Schmelzpunktes von  $-152^{\circ}\text{C}$  noch nicht in der Literatur beschrieben. Das Züchten von Einkristallen in diesem Temperaturbereich ist präparativ anspruchsvoll. Die Methode der *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie hat sich für diese Problemstellung als zielführend erwiesen. Es ist bekannt, dass Fluorkohlenwasserstoffe (HFCs) während des Kristallisationsprozesses eine fehlgeordnete metastabile plastische Phase unterhalb ihres Schmelzpunktes bilden und amorph erstarren.<sup>47</sup> Daher wurden zusätzlich Untersuchungen der Strukturparameter temperaturabhängig mittels Pulverdiffraktometrie durchgeführt.<sup>43</sup> Dabei wurde das Verhalten der Substanz über einen weiten Temperaturbereich untersucht, um mögliche Phasenübergänge zu charakterisieren. Für die Beschreibung der Festphase von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen wurden die Einkristall- und die Pulverröntgendiffraktometrie verwendet, um das Strukturmodell beider Methoden untereinander vergleichen zu können und die Verbindung auf Phasenreinheit zu überprüfen.

### 2.2.1. *In situ* Einkristallröntgenstrukturanalyse

Ein für die Röntgendiffraktometrie geeigneter Einkristall konnte *in situ* in einer Sodaglas Kapillare durch Temperaturzyklen von  $-152^{\circ}\text{C}$  bis  $-173^{\circ}\text{C}$  generiert werden. Dabei wurde die Kapillare vertikal verschoben. Die räumliche Änderung des Temperaturgradienten bei einer sukzessiven langsamen Absenkung der Temperatur von  $-145$  auf  $-173^{\circ}\text{C}$  führte zum Kristallisationsprozess der Substanz. Der feste Aggregatzustand wurde  $18^{\circ}\text{C}$  unterhalb des Schmelzpunktes erreicht und zeigte damit die Eigenschaften einer unterkühlten Schmelze. Ein Kristall der Dimension  $0.19 \times 0.13 \times 0.12 \text{ mm}^3$  wurde durch das mehrfache Wiederholen der beschriebenen Prozedur gewonnen. Die Messung erfolgte bei  $100(2) \text{ K}$ . 2,3,3,3-Tetrafluorpropen kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14:** Asymmetrische Einheit von  $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die C1-C2- und die C2-C3-Bindungslänge liegen mit 1.304(7) Å bzw. 1.490(6) Å im Bereich einer formalen Einfach- bzw. Doppelbindung.<sup>26</sup> Auch die C-F-Bindungslänge entspricht den Literaturwerten für C-F-Einfachbindungen. Die Kohlenstoffatome liegen in einer Ebene mit dem Fluoratom F4. Die Bindungslängen und -winkel sind den theoretisch berechneten Werten in Tabelle 8 gegenübergestellt. Die theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werte stehen in guter Übereinstimmung.

**Tabelle 8:** Experimentell und quantenchemisch berechnete Bindungslängen[Å] und -winkel [°] von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.

	exp.	berechnet <sup>[a]</sup>		exp.	berechnet <sup>[a]</sup>
C1-C2	1.304(7)	1.312	C3-F2	1.350(6)	1.335
C2-C3	1.490(6)	1.504	C3-F3	1.339(5)	1.335
C2-F1	1.343(5)	1.334	C3-F4	1.325(5)	1.332
C1-C2-C3	126.5(4)	126.0	F2-C3-F4	107.6(4)	108.2
C1-C2-F1	123.6(4)	123.3	F4-C3-C2	112.1(4)	111.1
F1-C2-C3	109.9(4)	110.7	F3-C3-C2	111.8(4)	110.9
F2-C3-F3	105.9(4)	107.4	F2-C3-C2	111.3(4)	110.9
F3-C3-F4	107.9(4)	108.2			
C1-C2-C3-F4	-0.5(7)	0	F1-C2-C3-F2	58.2(5)	59.6
F1-C2-C3-F4	178.7(4)	180	F1-C2-C3-F3	60.0(5)	59.6

[a] Berechnet mit der Methode M06-2X/aug-cc-pVTZ und mit dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup>

Die Kristallpackung von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen ist in Abbildung 15 gezeigt. Die Moleküle zeigen keine C-H $\cdots$ F-Kontakte unterhalb der Summe des VAN-DER-WAALS-Radius (2.46 Å).<sup>26</sup> In vergleichbaren HFCs werden C-H $\cdots$ F-Kontakte mit Abständen von 2.46 - 2.64 Å diskutiert.<sup>43</sup> Die 2,3,3,3-Tetrafluorpropen-Moleküle weisen größere Abstände

zwischen dem Fluor- und Wasserstoffatom von 2.773 bzw. 2.733 Å auf.

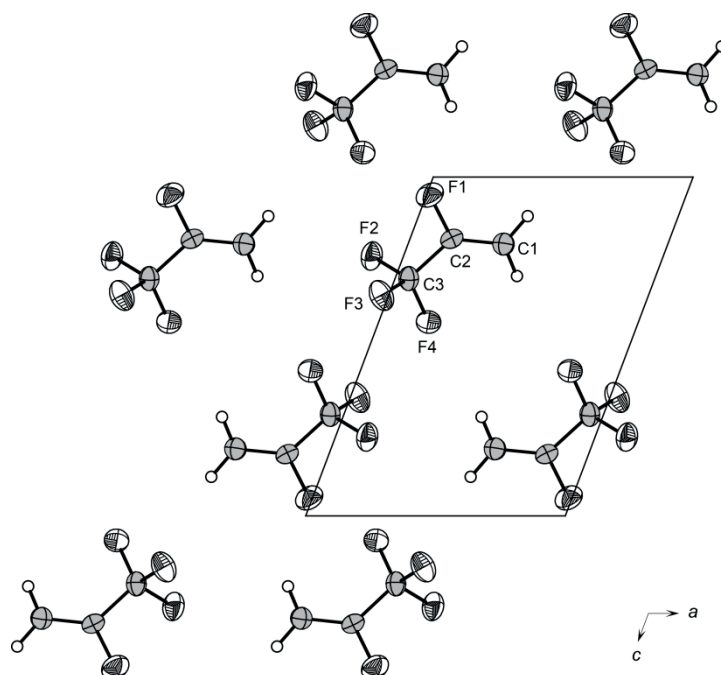
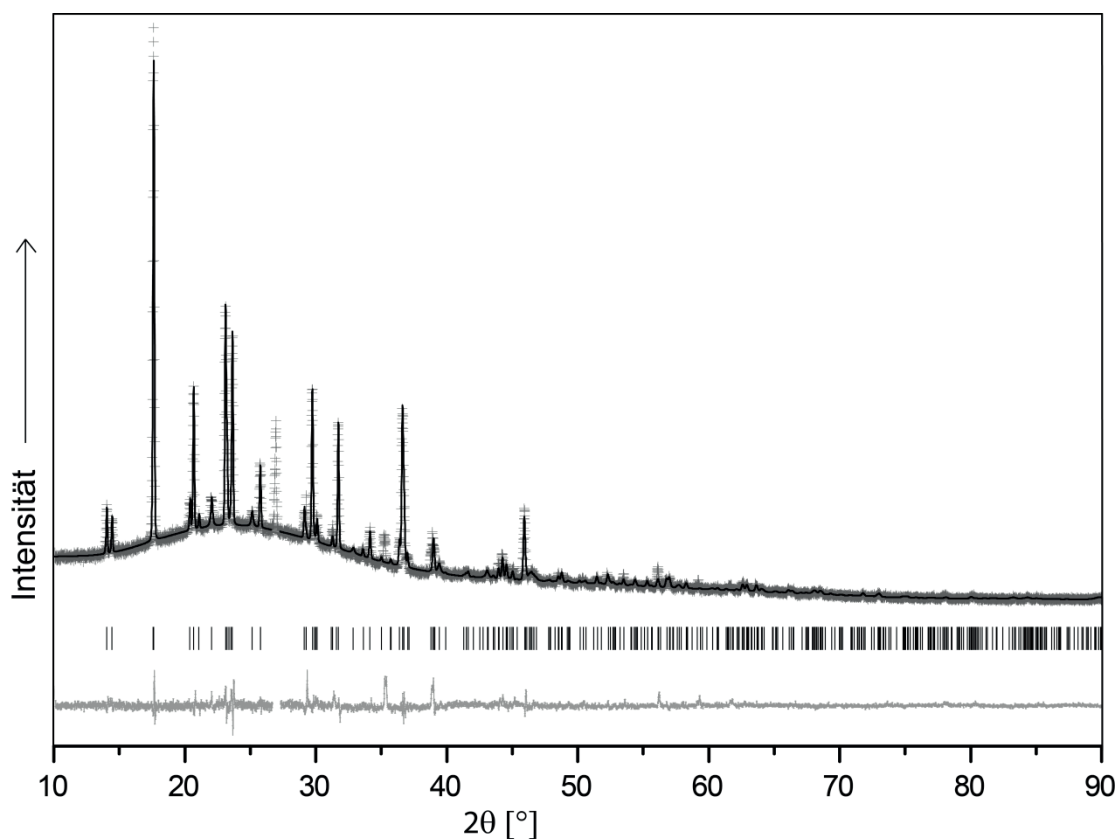


Abbildung 15: Die Kristallpackung von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen entlang der *b*-Achse, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 2.2.2. Pulverdiffraktometrie

Dem 2,3,3,3-Tetrafluorpropen strukturell ähnliche Fluorkohlenwasserstoffe wie 1,1,1,2-Tetrafluorethan und 1,2-Difluorethan erstarren unterhalb ihres Schmelzpunktes in einer fehlgeordneten plastischen Phase mit einem innenzentrierten kubischen Gitter, welches bei tiefen Temperaturen in eine geordnete Phase übergeht.<sup>43</sup> Um die Phasenreinheit und das Strukturmodell von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen zu beurteilen, wurde ein Tieftemperatur-Pulverdiffraktogramm ( $T = 100\text{ K}$ ) aufgenommen. Dabei wurde die Verbindung ebenfalls in einer Kapillare *in situ* vermessen. Diese besaß einen relativ großen Durchmesser von  $d = 0.48\text{ mm}$ , um eine ausreichende Reflexeintensität zu erreichen. Die Berechnung der Strukturparameter wurde mit der RIETVIELD-Methode<sup>48</sup> durchgeführt. Abbildung 16 zeigt das gemessene und das theoretisch berechnete Diffraktogramm nach der RIETVIELD-Methode und den Differenzplot.



**Abbildung 16:** Pulverdiffraktogramm von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen gemessen (gekreuzte Linie), berechnet (schwarze Linie), die Position der Bragg-Reflexe und das Differenzprofil (hellgraue Linie). Der Bereich von 27,4 – 28° ist von der Berechnung ausgenommen.

Während der Messung formte sich Eis (Ih) an der Kapillare, welches in der RIETVIELD-Verfeinerung mit 5% berücksichtigt wurde. Der Reflex bei 27,72° wurde bei der Berechnung nicht miteinbezogen. Möglicherweise handelt es sich um einen Reflex der fehlgeordneten plastischen Phase. Ausgewählte Strukturparameter beider Röntgenbeugungs-Experimente sind in Tabelle 9 gegenübergestellt.

**Tabelle 9:** Ausgewählte Strukturdaten und Parameter der Einkristall- und Pulverdiffraktometrie von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.

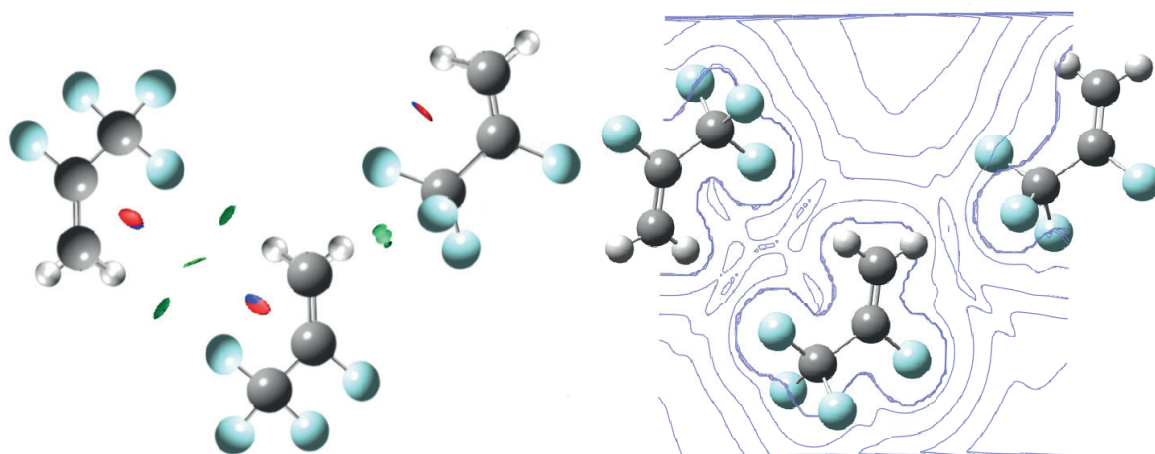
Einkristallröntgendiffraktometrie		Pulverdiffraktometrie	
Kristallsystem	monoklin	Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	Raumgruppe	$P2_1/n$
$Z$	4	$Z$	4
$a$ , Å	6.4246(14)	$a$ , Å	6.4166(2)
$b$ , Å	8.1536(14)	$b$ , Å	8.1466(3)
$c$ , Å	8.913(3)	$c$ , Å	8.8799(2)
$\beta$ , deg	110.80(3)	$\beta$ , deg	110.82(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	436.46(17)	$V$ , Å <sup>3</sup>	433.86
$\rho_{\text{berechnet}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.74	$\rho_{\text{berechnet}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.73(4)
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe.)	0.1013/0.2253	$R_{\text{wp}}$	0.0604
$S$ (Goof) <sup>c</sup>	1.103	$\chi^2$	1.335

Die Zellparameter des Pulverdiffraktogramms stimmen gut mit den Zellparametern der *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie überein und bestätigen damit das gewählte Strukturmodell.

### 2.3. Quantenchemische Rechnungen

In der Kristallstruktur von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen wurden keine Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien gefunden. Der Vergleich von quantenchemisch berechneten Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten und damit eine zufriedenstellende Beschreibung des Systems mit der verwendeten DFT-Methode.

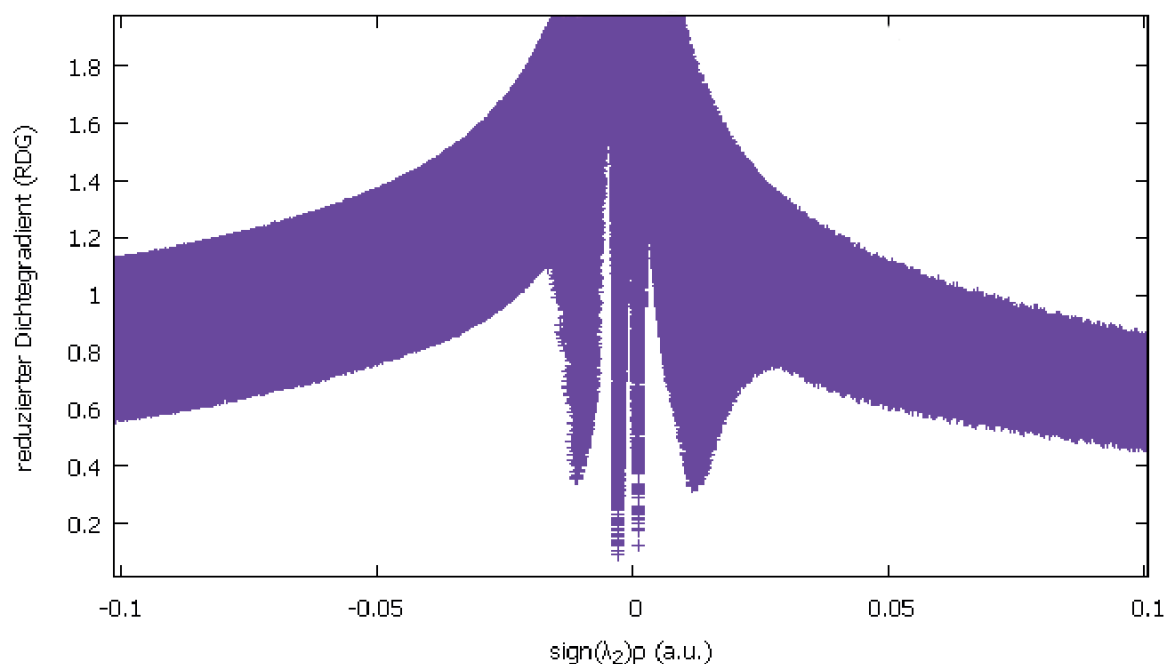
Zusätzlich wurden die zwischenmolekularen Bereiche auf schwache nicht-kovalente Wechselwirkungen untersucht. Auf Grundlage der QTAIM-Theorie<sup>34</sup> wurde die Elektronendichte zwischen den Molekülen durch die Berechnung des RDG (siehe Kapitel D Abschnitt 6) charakterisiert und mit farblich abgestuften Hyperflächen<sup>29</sup> visualisiert (Abbildung 17). Die berechnete RDG-Konturfläche von drei 2,3,3,3-Tetrafluorpropen-Molekülen ist in Abbildung 17 wiedergegeben. Die Anordnung der 1234yf-Moleküle ist aus der Kristallstruktur entnommen und zeigt das zentrale 2,3,3,3-Tetrafluorpropen-Molekül umgeben von zwei weiteren Molekülen mit den kürzesten intermolekularen Abständen. Die geschlossenen Konturflächen zwischen den Molekülen deuten schwache Interaktionen an. Die farbliche Abstufung der Hyperflächen klassifiziert die Art der Wechselwirkungen. Die Abstufung wird durch den  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  erreicht.



**Abbildung 17:** Darstellung der RDG-Hyperflächen (links) und des RDG-Konturplot (rechts) von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen. Isowert = 0.6 a.u., Farbskala -1 a.u.(blau) - 1 a.u.(rot).

Hierbei zeigen die blauen Bereiche attraktive ( $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$ ), die grünen Bereiche sehr schwache VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen ( $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx 0$ ) und die roten Bereiche repulsive ( $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$ ) Interaktionen an. Die grünen Hyperflächen sind zwischen den intermolekularen  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Kontakten zu sehen. Dieses spricht für sehr schwache VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen. Dagegen ist eine rot-blaue Hyperfläche zwischen den relativ kurzen intermolekularen  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Abstand von F4 und H1b mit 2.481 Å zu sehen. Der rote Teil der Hyperflächen impliziert sterische Abstoßung der  $\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Einheit und der blaue Bereich die attraktive Wechselwirkung zwischen F4 und H1b. Ein relativer Vergleich der Wechselwirkungsstärke ist in Abbildung 18 zu sehen. In dem Diagramm ist der RDG gegen  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  aufgetragen. Die Bereiche mit kleinen RDG-Werten  $\approx 0$  implizieren Bereiche von nicht-kovalenten Wechselwirkungen.<sup>35</sup>





**Abbildung 18:** Darstellung des RDG gegen  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  mit dem Programm NCIPLOT.<sup>29</sup>

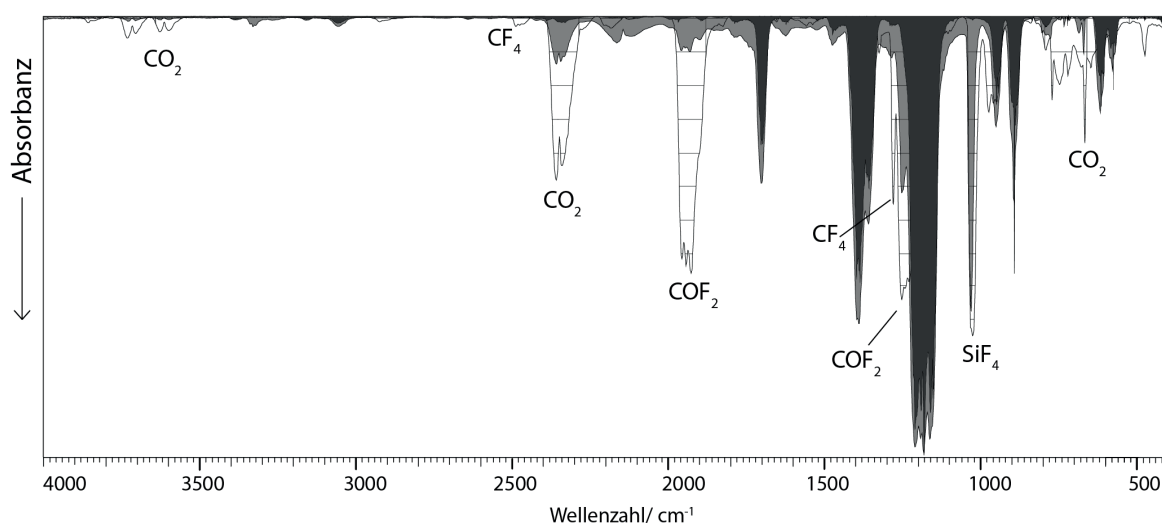
Die Datenpunkte mit minimalen RDG-Werten besitzen einen  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  von 0.12, 0.01, -0.02 und -0.11 a.u. Die grünen Flächen zwischen F4···H1B und H1a···F3 stellen mit -0.02 und 0.01 a.u. sehr schwache VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen dar. Die intramolekulare Wechselwirkung zwischen F4···H1B zeigt mit -0.11 und 0.12 a.u. attraktiven bzw. repulsiven Charakter.

In der Kristallstruktur von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen wird ein Torsionswinkel F4-C-C-F1 von 0° beobachtet. Dies spricht für eine Interaktion des F4-Atoms mit dem Wasserstoffatom H1B. Durch eine geeignete Analyse der quantenmechanisch berechneten Elektronendichte konnte dieses bestätigt werden. Die quantenchemische Berechnung konnte zeigen, dass neben den sehr schwachen VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Tetrafluorpropen-Molekülen eine relativ starke intramolekulare F···H-Wechselwirkung vorhanden ist.

## 2.4. Verbrennungsexperimente

In der Literatur wird 2,3,3,3-Tetrafluorpropen mit einer Zündtemperatur im Bereich von ca. 405°C beschrieben.<sup>49</sup> Darüber hinaus wurden die Brennbarkeit, Abbrandgeschwindigkeit und die Verbrennungswärme untersucht.<sup>50</sup> Eine qualitative Analyse der Verbrennungsprodukte wurde bei den beschriebenen Untersuchungen nicht durchgeführt. Im Folgenden wurden Verbrennungsexperimente mit unterschiedlichen Verhältnissen von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen / Sauerstoff durchgeführt und die Zusammensetzung der

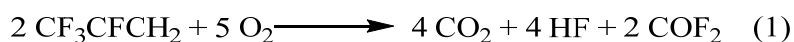
gasförmigen Reaktionsprodukte mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht. Die IR-Spektren der substöchiometrischen und stöchiometrischen Experimente sind in Abbildung 19 dargestellt.



**Abbildung 19:** FT-IR-Spektrum von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (schwarz) und den Zersetzungsprodukten der Verbrennung in einem stöchiometrischen Verhältnis (weißes Gitter) und unterstöchiometrischen Verhältnis 1:2 (grau) Sauerstoff/ 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.

Als Verbrennungsprodukte konnten Kohlendioxid, Carbonylfluorid und Fluorwasserstoff identifiziert werden. Eine quantitative Bestimmung der HF-Konzentration mittels FT-IR-Spektroskopie ist prinzipiell problematisch (vgl. Abschnitt 3.4.2). Fluorwasserstoff liegt in der Gasphase monomer und oligomer im Gleichgewicht vor. Dieses Gleichgewicht führt zu einer Variation der Bandenform, sodass eine Bestimmung der Konzentration durch Integration der HF-Banden nicht sinnvoll ist. Die Bestimmung der HF-Konzentration wurde indirekt durch die Bestimmung von  $\text{SiF}_4$  detektiert. Das Siliciumtetrafluorid entsteht dabei durch die Reaktion von HF mit dem Glas der IR-Zellenwandung.

Die Verbrennung von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen mit Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis wird durch die Gleichung 1 wiedergegeben.



Ein Überschuss an Sauerstoff bei der Verbrennung mit 2,3,3,3-Tetrafluorpropen führte zu keiner Veränderung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Bei der Verbrennung von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen in einem unterstöchiometrischen Verhältnis mit Sauerstoff wurde keine größere Menge an  $\text{COF}_2$  detektiert, wobei ein Teil des Fluorolefins nach der Reaktion unverändert vorlag. Prinzipiell ist die Entstehung von  $\text{COF}_2$  als Verbrennungsprodukt von Hydrofluorolefinen ungewöhnlich. Der Grund für die Entstehung von  $\text{COF}_2$  ist das

F/ H-Verhältnis im Molekül. Die Wasserstoff- und Fluoratome des Moleküls kombinieren bevorzugt unter Bildung von Fluorwasserstoff. Die C-F-Bindung der überschüssigen Fluoratome bleibt erhalten und ist verantwortlich für die Bildung von  $\text{COF}_2$  im weiteren Reaktionsverlauf. Die Entstehung von Carbonylfluorid ist bei der Verbrennung von gesättigten Hydrofluorkohlenstoffen nicht beobachtbar, da diese keine Brennbarkeit zeigen, wenn das F/ H-Verhältnis größer oder gleich 1 ist. Bei einem F/ H-Verhältnis kleiner 1 bilden alle Fluoratome den thermodynamisch begünstigten Fluorwasserstoff. Die Brennbarkeit von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen ist daher ungewöhnlich bei einem F/ H-Verhältnis von größer als 1. Der Grund für die Brennbarkeit ist die C=C-Doppelbindung, welche gegenüber oxidativen Medien auffällig ist. Diese Instabilität wird durch die kurze Halbwertszeit in der Atmosphäre von 10 Tagen reflektiert.<sup>44c, 50-51</sup>

Die Toxizität von Carbonylfluorid wird durch die Annahme der sofortigen Hydrolyse zu HF und  $\text{CO}_2$  als unproblematisch diskutiert. Aus der Laborpraxis ist aber bekannt, dass die Hydrolyse von  $\text{COF}_2$  nicht spontan stattfindet. Daher wurden weitere Untersuchungen zum Hydrolyseverhalten von Carbonylfluorid durchgeführt (Abschnitt 3.4.1 - 3.4.2). Zudem ist der AEGL-Wert von  $\text{COF}_2$  um den Faktor 170 höher als der von HF.<sup>52</sup> Damit ist eine sicherheitsrelevante Berücksichtigung des Zersetzungsprodukts  $\text{COF}_2$  bei der Entzündung von HFO-1234yf sinnvoll.

## 2.5. Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt und mittels Pulverdiffraktometrie bestätigt. Während des Kristallisationsprozesses zeigte die Verbindung Eigenschaften einer unterkühlten Schmelze beim Erstarren 18°C unterhalb des Festpunktes. Die Kristallstruktur offenbart keine Abweichung von den formalen Bindungslängen und zeigt keine intermolekularen Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Der intramolekulare F...H-Kontakt besitzt mit 2.481 Å den kürzesten Abstand.

Die Analyse der Schwingungsspektren des 2,3,3,3-Tetrafluorpropen-Moleküls zeigt eine zum erwarteten Frequenzbereich rotverschobene C-C-Valenzschwingung. Diese kann durch die Kopplung der Valenzschwingungen der C-C-Doppel- und Einfachbindung erklärt werden.

Eine quantenchemische Berechnung der Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen von HFO-1234yf ergab eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Analyse der Elektronendichte zeigt, dass nur schwache VAN-DER-WAALS-Interaktionen zwischen den Molekülen präsent sind. Die einzige attraktive nicht-kovalente Wechselwirkung ist die intramolekulare F...H-Interaktion, welche durch die Röntgenstrukturanalyse des Festkörpers bestätigt wurde.

Die Experimente zur Verbrennung von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen mit Sauerstoff zeigten Kohlenstoffdioxid, Fluorwasserstoff und Carbonylfluorid als Verbrennungsprodukte. Die Bildung von Carbonylfluorid wird selten beobachtet, da Fluorkohlenwasserstoffe, welche als Kältemittel Einsatz finden, normalerweise ein F/H Verhältnis größer 1 besitzen und nicht brennbar sind.

### 3. Struktur und Eigenschaften von Carbonylfluorid

Carbonylfluorid wurde von STEINKOPF *et al.* Anfang des 19. Jahrhunderts zum ersten Mal synthetisiert<sup>53</sup> und ist seitdem thermodynamisch und spektroskopisch mehrmals charakterisiert worden.<sup>54</sup> Zusätzlich wurde die Gasphasenstruktur mittels Mikrowellenspektroskopie und durch Beugungsmethoden in der Gasphase untersucht.<sup>55</sup> Trotz der zahlreichen Beschreibungen in der Literatur sind einige wichtige grundlegende Eigenschaften der Substanz nicht bekannt. Der feste Aggregatzustand von Carbonylfluorid wurde aufgrund des tiefen Schmelzpunktes von  $-111.2^{\circ}\text{C}$  und der korrosiven Eigenschaften der Verbindung noch nicht beschrieben.

Darüber hinaus erregte die toxische Substanz kürzlich Aufmerksamkeit, weil es in Verbrennungsexperimenten des neuen Kfz-Kältemittels 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (HFO-1234yf) nachgewiesen wurde.<sup>56</sup> Es wird angenommen, dass  $\text{COF}_2$  durch eine schnelle Hydrolyse in die Zersetzungsprodukte HF und  $\text{CO}_2$  zerfällt. Das Hydrolyseverhalten von Carbonylfluorid wurde in der Literatur nur durch theoretische Arbeiten beschrieben bzw. im Bereich der Atmosphärenchemie untersucht.<sup>57</sup> Aufgrund der höheren Toxizität von Carbonylfluorid im Vergleich zu Fluorwasserstoff<sup>58</sup> ist eine experimentelle Einschätzung des Hydrolyseverhaltens von Interesse.

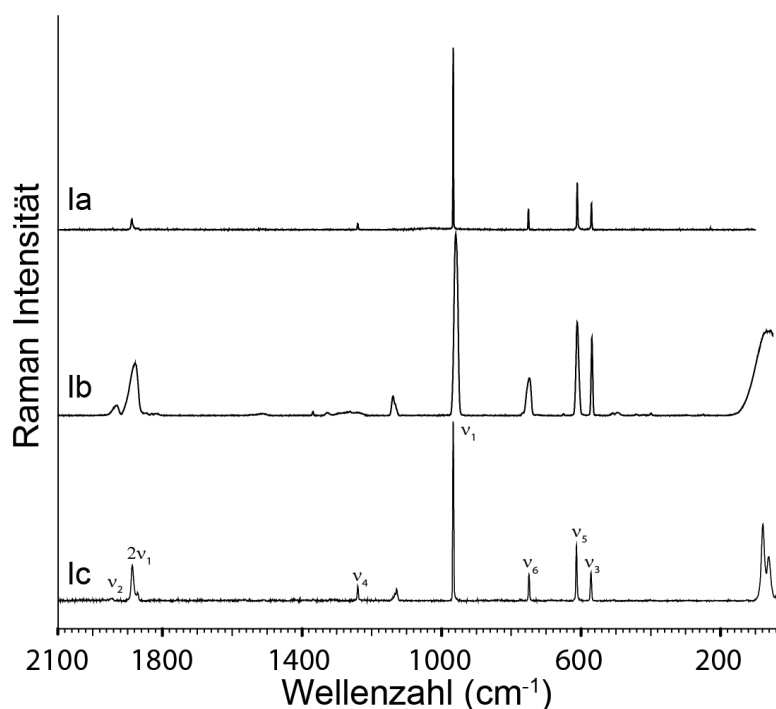
Im Nachfolgenden wurde das Hydrolyseverhalten von  $\text{COF}_2$  durch *in situ* FT-IR und *in situ* Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht. Darüber hinaus wurde die Festphase von Carbonylfluorid durch RAMAN-Spektroskopie und *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit quantenchemischen Rechnungen verglichen.

#### 3.1. Schwingungsspektroskopie

Carbonylfluorid ist in der Literatur mittels IR- und RAMAN-Spektroskopie im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand charakterisiert worden.<sup>59</sup> Eine eindeutige Zuordnung der Grundschrwingungen wurde durch eine Untersuchung an Isotopomeren des Carbonylfluorids von MALLINSON *et al.* durchgeführt.<sup>60</sup>

Im Folgenden ist der feste Aggregatzustand von  $\text{COF}_2$  bei 77 K und 10 K mittels RAMAN-Spektroskopie weiterführend charakterisiert. Die RAMAN-Spektren sind in Abbildung 20 zu sehen. Der Festkörper wurde durch Aufdampfen des  $\text{COF}_2$  aus der Gasphase mit der in Kapitel D, Abschnitt 5.2 beschriebenen Apparatur präpariert. Die erhöhte Halbwertsbreite der Linien weist auf eine amorphe Struktur der Moleküle im Festkörper hin.

Die antisymmetrische C-F-Schwingung  $\nu_4$  besitzt eine wesentlich höhere Halbwertsbreite und ist nicht mehr als Linie erkennbar. Nach kurzzeitigem Tempern der Substanz bei 50 K (Abbildung 20, Ic) ist eine geordnete Festkörperstruktur durch die verringerte Linienbreite zu registrieren. Die Tieftemperatur-RAMAN-Spektren bei 10 K zeigen eine zusätzliche Schwingung bei  $1129\text{ cm}^{-1}$  und unterhalb  $200\text{ cm}^{-1}$ . Die Gitterschwingungen unterhalb  $200\text{ cm}^{-1}$  werden durch das kurzzeitige Erwärmen der Substanz auf eine Temperatur von 50 K in 3 Linien bei  $79\text{ cm}^{-1}$ ,  $63\text{ cm}^{-1}$  und  $29\text{ cm}^{-1}$  aufgelöst. Die Mode bei  $1129\text{ cm}^{-1}$  im RAMAN-Spektrum Ib und Ic ist ein Oberton der  $\nu_3$ -Schwingung. Zusätzlich ändert sich das Intensitätsverhältnis der FERMI-Resonanz  $\nu_2/2\nu_1$  in den Spektren Ib und Ic. Die Intensität der Mode  $\nu_2$  nimmt im Spektrum Ic ab.



**Abbildung 20:** RAMAN-Spektrum von COF<sub>2</sub> bei 77 K (Ia), 10 K (Ib) und 10 K nach kurzzeitigem Temperieren auf 50 K (Ic).

Die Grundschwingungen der Festphase von COF<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen und des flüssigen bzw. gasförmigen Aggregatzustandes sind in Tabelle 10 mit den Literaturwerten und den quantenchemisch berechneten Frequenzen verglichen. Die Schwingungen der flüssigen und gasförmigen Phase entsprechen in guter Übereinstimmung den Literaturwerten.<sup>59b</sup>

**Tabelle 10:** Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen von  $\text{COF}_2$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{COF}_2$ (fl) <sup>59b</sup>	$\text{COF}_2$ (g) <sup>45</sup>	Ib (77 K)	Ic (10K)	berechnet <sup>[a]</sup>	Zuordnung
1944	1940	1939.0(5)	1939.1(5)	1940.0	$\nu(\text{CO}) \nu_2(\text{A}_1)$
1909	1910	1887.6(6)	1886.6(6)		$2\nu_1(\text{A}_1)$
			1870.2(1)		
1238	1242	1240.2(3)	1240.5(3)	1245.1	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}) \nu_4(\text{B}_2)$
			1129.5(7)		$2\nu_3(\text{A}_1)$
965	962	966.2(100)	966.9(100)	963.0	$\nu_s(\text{CF}) \nu_1(\text{A}_1)$
771	774	750.6(12)	749.4(15)	772.8	$\gamma \nu_6(\text{B}_1)$
620	620	610.9(26)	613.6(31)	608.0	$\rho(\text{CF}_2) \nu_5(\text{B}_2)$
571	582	570.0(15)	572.5(16)	575.2	$\delta(\text{CF}_2) \nu_3(\text{A}_1)$
			79.5(43)		Gitterschw.
			63.1(25)		Gitterschw.
			29.9(6)		Gitterschw.

[a] Berechnet mit der Methode CCSD(T)/aug-cc-pVTZ und dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup> Die Frequenzen sind mit einem empirischen Faktor von 1.008 skaliert.

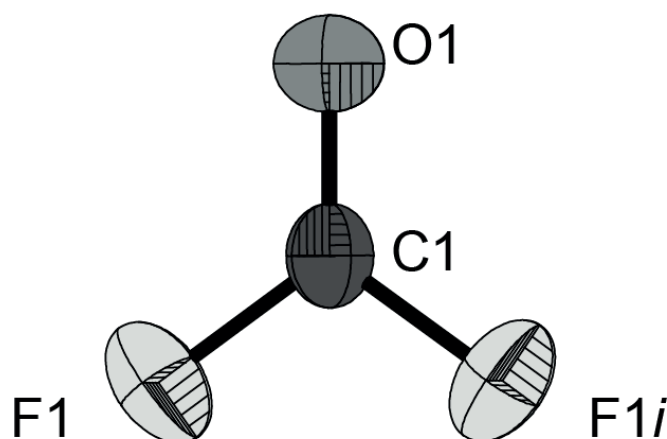
Der Oberton  $2\nu_1$  und die Schwingungen  $\nu_6$  und  $\nu_5$  des Festkörper-RAMAN-Spektrums (Ib, Ic) sind im Vergleich zur Gas- und Flüssigphase um  $12 \text{ cm}^{-1}$ ,  $21 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $7 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Die berechneten Frequenzen stimmen mit den experimentellen RAMAN-Moden des gasförmigen  $\text{COF}_2$  gut überein, sodass die gewählte quantenchemische Methode zum Vergleich der Strukturparameter (Abschnitt 3.2) herangezogen wurde.

### 3.2. *In situ* Einkristallröntgenstrukturanalyse

Ein für die Röntgenbeugung geeigneter Einkristall wurde *in situ* auf dem Diffraktometer in einer Quarzkapillare gezüchtet. Die Kristallstruktur konnte durch die nachfolgende Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Soda- und Borosilicatglas sind wegen der schnellen Zersetzungsreaktion zu Siliziumtetrafluorid und Kohlendioxid als Kapillarenmaterial ungeeignet. Die Quarzglaskapillaren sind chemisch resistenter und bis zu einem Druck von 100 bar beständig.<sup>8</sup> Außerdem limitiert der relativ hohe Dampfdruck von Carbonylfluorid von  $56.2 \text{ bar}$ <sup>54c</sup> bei Raumtemperatur die Verwendung von dünnwandigen Röhrchen oder Kapillaren aus Soda- und Boratglas. Trotz der Durchführung der Experimente in reinen Quarzglaskapillaren wurde das Reaktionsprodukt Siliciumtetrafluorid mehrmals auf dem Diffraktometer identifiziert. Die Kapillaren wurden vor der Verwendung mit elementarem Fluor getrocknet, um den katalytischen Abbau von  $\text{COF}_2$  durch Wassermoleküle auszuschließen. Mit einer fortwährenden Kühlung der Kapillare nach dem Abschmelzprozess bei einer Temperatur von 77 K wurde die Zersetzungsreaktion weitgehend unterbunden.

Durch mehrfaches Umkristallisieren von  $\text{COF}_2$  in der Kapillare nahe dem Schmelzpunkt von

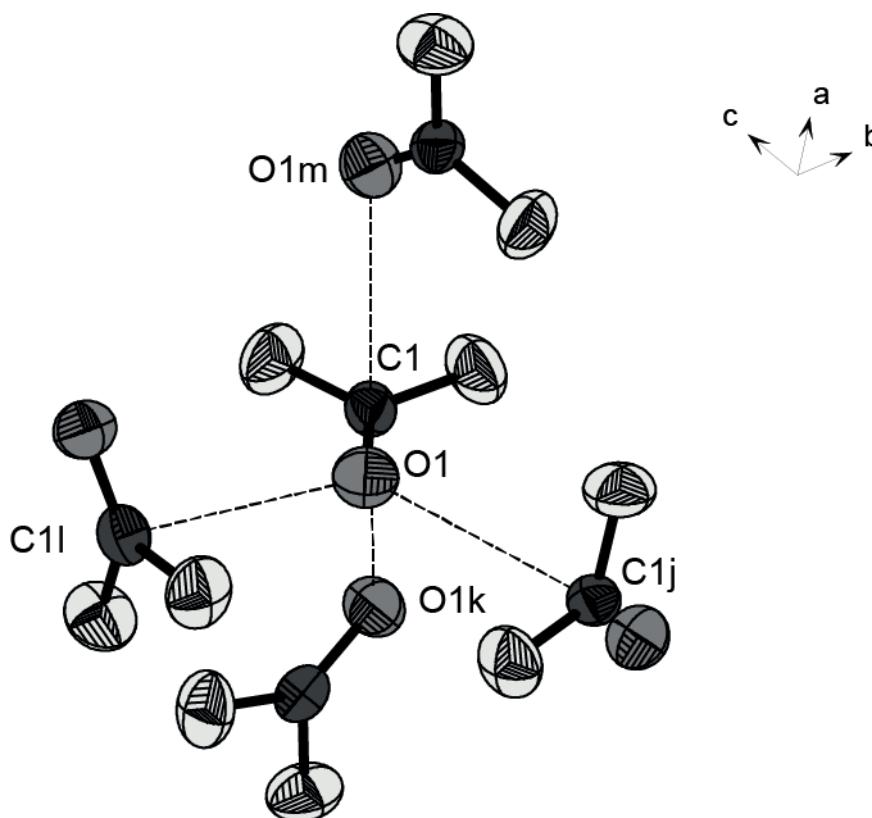
-114 °C konnte ein geeigneter Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden. Carbonylfluorid kristallisiert in der kubischen Raumgruppe *Ia-3d* mit 48 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 21 gezeigt.



**Abbildung 21:** Röntgenstruktur des  $\text{COF}_2$  Moleküls, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrie  $i = 0.75-x, 0.25+z, 0.25+y$ .

Die C-O-Bindungslänge beträgt 1.157(2) Å und ist kürzer als eine formale C-O-Doppelbindung (1.210 Å).<sup>26</sup> Die C-F-Bindungslänge beträgt 1.294 Å und ist ebenfalls kürzer als eine übliche C-F-Bindungslänge (1.340 Å).<sup>26</sup> Der F-C-F- und der O-C-F-Bindungswinkel beträgt 108.3(6)° bzw. 125.9(3)°. Das  $\text{COF}_2$ -Molekül ist ideal planar im Unterschied zu vergleichbaren Verbindungen wie  $\text{COCl}_2$ , welches eine schwache Verzerrung der Ebene von 1.3° aufweist.<sup>61</sup> Im Carbonylfluorid-Kristall sind Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAAL-Radien zwischen dem Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen mit einem Abstand von 2.876 Å zu finden. Die  $\text{C}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen zwischen den  $\text{COF}_2$  Molekülen sind in Abbildung 22 dargestellt.





**Abbildung 22:** C...O-Wechselwirkung im COF<sub>2</sub> Kristall. Symmetriecode  $j = 0.25+z, 0.75-y, 0.25-x$ ;  $k = 0.25-z, 0.75-y, -0.25+x$ ;  $l = 0.75-y, -0.25+x, 0.25-z$ ;  $m = 0.25+y, 0.75-x, 0.75-z$ .

Das Sauerstoffatom O1 weist intermolekulare Kontakte mit den Kohlenstoffatomen der zwei benachbarten Moleküle auf (C1j und C1l). Umgekehrt zeigt das Kohlenstoffatom C1 intermolekulare Kontakte mit den Sauerstoffatomen O1m und O1k. Während die Kristallpackung von Carbonylfluorid nur Kohlenstoff-Sauerstoff-Kontakte erkennen lässt, sind in der Kristallstruktur von Phosgen auch O...Cl-Abstände unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien zu finden. Das Nichtvorhandensein einer Fluor-Sauerstoff-Wechselwirkung ist wahrscheinlich auf die geringere Polarisierbarkeit des Fluoratoms im Vergleich zum Chloratom zurückzuführen (siehe Abschnitt 3.3). Die Strukturparameter und die intermolekularen Bindungsabstände von COX<sub>2</sub> (X = F, Cl) sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

**Tabelle 11: Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von  $\text{COF}_2$  und  $\text{COCl}_2$ .**

	$\text{COF}_2$				$\text{COCl}_2$
	Festphase	Gasphase		berechnet <sup>[a]</sup>	Festphase
		GED <sup>55</sup>	Rot.-Spektren <sup>62</sup>		
C-O	1.157(2)	1.176(26)	1.174(10)	1.172	1.15(2)
C-X	1.294(2)	1.316(10)	1.312(10)	1.311	1.744
C-O $\cdots$ C	2.876				3.098
X-C-X	108.3(6)	107.6(2)	108.0(5)	107.6	111.2(2)

[a] Berechnet mit der Methode CCSD(T)/au-cc-pVTZ und dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup>

Der C-O- und C-F-Abstand in der Festphase ist um 0.019  $\text{\AA}$  bzw. 0.020  $\text{\AA}$  kürzer als in der Gasphase. Die Länge der C-O-Doppelbindung in der Kristallstruktur von  $\text{COF}_2$  besitzt mit 1.157(2)  $\text{\AA}$  bemerkenswerterweise eine vergleichbare Bindungslänge mit der C-O-Doppelbindung in der Kristallstruktur von  $\text{COCl}_2$ . Damit scheint der elektronenziehende Charakter der Halogenatome auf die Länge der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung einen untergeordneten Einfluss zu besitzen.

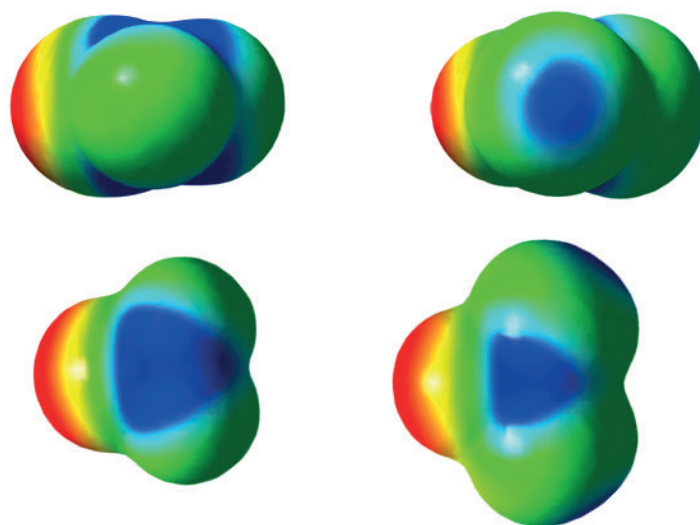
Die quantenchemisch berechneten Bindungsabstände und -winkel entsprechen in guter Übereinstimmung den experimentellen Werten.

### 3.3. Quantenchemische Rechnungen

In der Kristallstruktur von Carbonylfluorid sind intermolekulare Kohlenstoff-Sauerstoff-Kontakte unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien zu erkennen. In der Festphase von Carbonylchlorid sind neben den C $\cdots$ O-Interaktionen Sauerstoff-Chlor-Kontakte vorhanden. Als mögliche Ursache für die zusätzlichen Halogen-Sauerstoff-Kontakte ist die bessere Polarisierbarkeit des Chlor-Atoms zu sehen. Dazu wurde das elektrostatische Potential (ESP) berechnet, um die Polarisierung der Halogenatome zu visualisieren. Zur Bewertung der relativen Interaktionsstärke der C $\cdots$ O- und der Cl $\cdots$ O-Kontakte wurden die korrespondierenden Interaktionsenergien untereinander verglichen.

Die ab *initio* Coupled-Cluster-Methode zeigte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Strukturparametern und Schwingungsfrequenzen (Abschnitt 3.1). Daher wurde diese Methode auch für die Berechnung der elektrostatischen Potentiale von  $\text{COX}_2$  (X = Cl, F) verwendet. Die für die Berechnung verwendeten Strukturparameter wurden der Kristallstruktur entnommen. Das elektrostatische Potential (ESP) wurde auf einer berechneten e Bohr<sup>-3</sup>-Hyperfläche abgebildet. Abbildung 23 zeigt die elektrostatischen Potentiale von  $\text{COF}_2$  und  $\text{COCl}_2$ . Die Anisotropie der Hyperflächen um das Halogenatom wird durch die

farbliche Abstufung sichtbar. Dabei kennzeichnen die roten Flächen elektronenreiche und die blauen Flächen elektronenärmere Bereiche.



**Abbildung 23:** Vergleich der elektrostatischen Potentiale von  $\text{COF}_2$  (links) und  $\text{COCl}_2$  (rechts) mit einer Farbskala von  $-0.03$  a.u. (rot) bis  $0.03$  a.u. (blau). Isoval. =  $0.001$ .

In beiden Molekülen sind elektronenreiche Bereiche um das Sauerstoffatom und elektronenarme Bereiche um das Kohlenstoffatom zu erkennen. Dabei ist der elektronenärmere Bereich im  $\text{COF}_2$  größer als im  $\text{COCl}_2$ . Die  $\text{C}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen in der Festphase von  $\text{COF}_2$  und  $\text{COCl}_2$  können durch Interaktionen der elektronenreichen Bereiche um das Sauerstoffatom mit den elektronenärmeren Bereichen um das Kohlenstoffatom erklärt werden.

Weiterhin ist ein elektronenarmer Bereich entlang der C-Cl-Bindungsachse in Abbildung 23 zu sehen. Die Hyperfläche um das Chloratom ist anisotrop im Gegensatz zu  $\text{COF}_2$ . Schwerere Halogenatome zeigen eine größere Polarisierbarkeit und eine steigende Anisotropie der Ladungsverteilung um das Halogenatom.<sup>28</sup> Die anisotrope Verteilung des elektrostatischen Potentials bildet die Grundlage für eine Chlor-Sauerstoff-Interaktion.

Die relativen Interaktionsstärken der Carbonylhaliden wurden mit der *counterpoise*-Methode quantenchemisch berechnet. Die Interaktionsenergien  $E_{\text{int}}$  der  $\text{C}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen entsprechen einem Wert von  $44.2$  kJ/mol für Carbonylfluorid und  $38.0$  kJ/mol für Carbonylchlorid. Die  $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkung besitzt dagegen einen wesentlich kleineren Energiewert von  $20.3$  kJ/mol. Damit bilden die dominierenden zwischenmolekularen Kräfte in  $\text{COCl}_2$  und in  $\text{COF}_2$  die Kohlenstoff-Sauerstoff-Kontakte, wobei die  $\text{C}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung in  $\text{COF}_2$  als stärkste Interaktion bewertet wird.

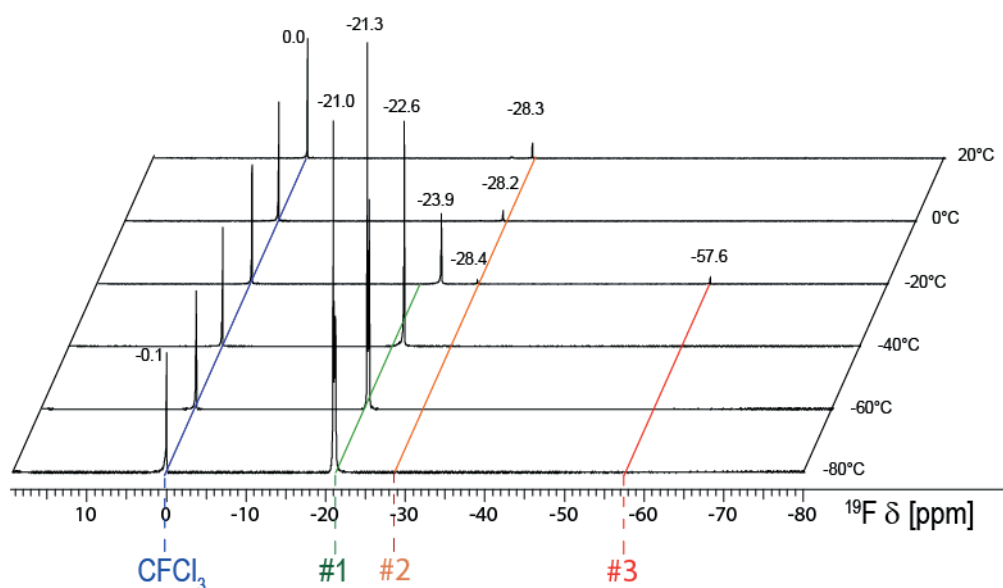
### 3.4. Hydrolyseverhalten von Carbonylfluorid

Die Hydrolyseeigenschaften von Carbonylfluorid wurden 1934 von RUFF *et al.* erstmals beschrieben. Die Substanz wurde mit sofortiger Nebelbildung als nicht beständig an Luft charakterisiert.<sup>63</sup> Seither ist Carbonylfluorid als schnell hydrolysierende Substanz bekannt, obwohl nur quantitative Studien in der Atmosphärenchemie zur Zersetzung von Carbonylhalogeniden durchgeführt wurden.<sup>64</sup> Weitere Untersuchungen zum Verhalten der Verbindung in der Atmosphäre wurden durch die Reaktion von gasförmigem Carbonylfluorid mit Eis durchgeführt.<sup>65</sup> Beim Überleiten der Substanz über eine Grenzfläche aus Eis konnte kein signifikanter Verlust festgestellt werden. Infolgedessen wurde angenommen, dass Carbonylfluorid erst in Lösung mit Wasser hydrolysiert. Im Folgenden wurde mithilfe der NMR-Spektroskopie die Reaktion näher untersucht.

Darüber hinaus sind Gas-Flüssigphasen-Reaktionen von DE BRUYN *et al.* durchgeführt worden.<sup>66</sup> Dabei wurde die Aufnahme von Carbonylhalogeniden in Wasser untersucht, um die troposphärischen Zersetzungsreaktion in Wolken zu beschreiben. Eine direkte Reaktion von Wasser und Carbonylfluorid in der Gasphase mit nachfolgender quantitativer Analyse der Zersetzungsprodukte ist unseres Wissens nach in der Literatur nicht bekannt. In den folgenden Kapiteln sollen neben der literaturbekannten Gas-Flüssig-Reaktion, die Gas-Gas- und die Gas-Festphasenreaktion von  $\text{COF}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  näher untersucht werden.

#### 3.4.1. *In situ* NMR-Spektroskopie

Eine Charakterisierung der Hydrolyse von gasförmigen Carbonylfluorid mit Eis wurde temperaturabhängig mithilfe der NMR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurde ein spezielles NMR-Röhrchen für die Versuche verwendet, welches gegen Fluorwasserstoff resistent und bis 60 bar beständig ist. Der nähere Aufbau der Messzelle ist in Kapitel D Abschnitt 5.6 wiedergegeben. Die Reaktion von  $\text{COF}_2$  mit Eis wurde in einem Temperaturbereich von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $20^\circ\text{C}$  mit der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die erhaltenen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 24 dargestellt.



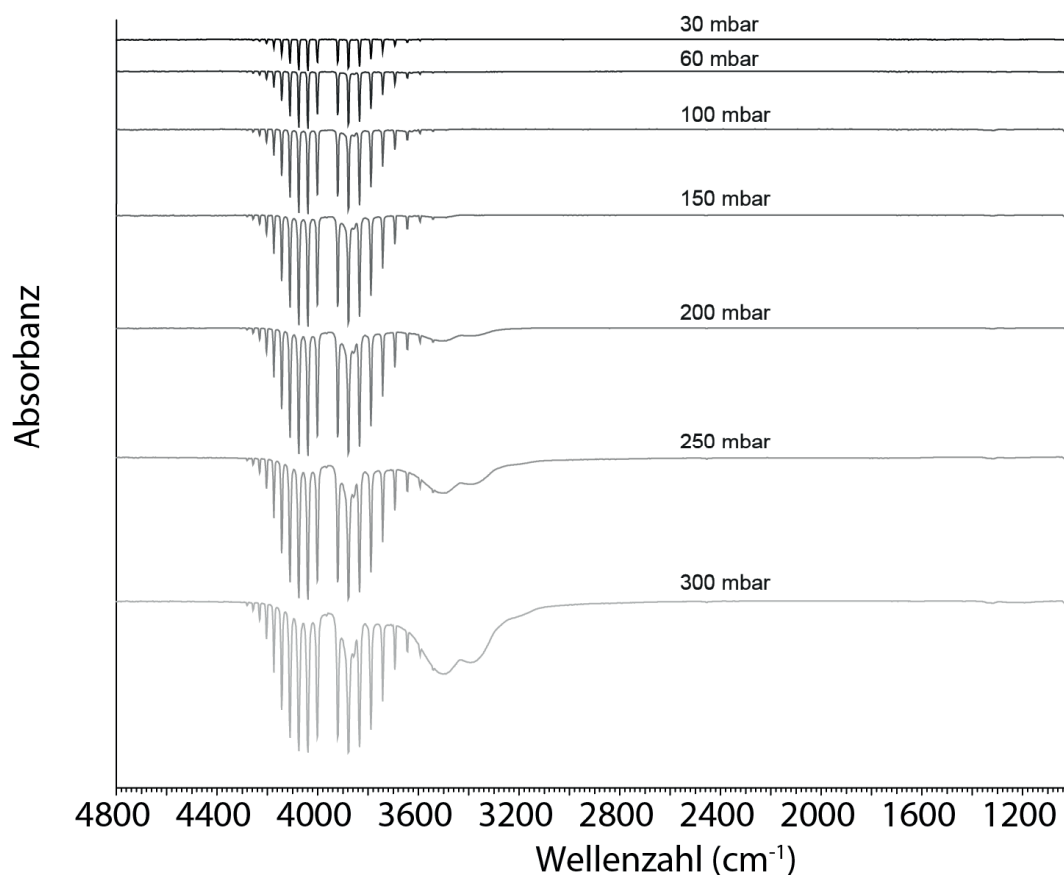
**Abbildung 24:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von 0.9 mmol  $\text{COF}_2$  in einem stöchiometrischen Verhältnis mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Temperaturbereich von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $20^\circ\text{C}$ .

Das Carbonylfluorid Signal (#1) wird bei einer Verschiebung von  $-21$  ppm bei  $-80^\circ\text{C}$  beobachtet. Das Signal verliert während der Reaktion mit Eis an Intensität. Der Intensitätsverlust des Carbonylfluorid-Signals beginnt jedoch nicht oberhalb von  $0^\circ\text{C}$ , sondern setzt bereits bei einer Temperatur  $> -40^\circ\text{C}$  ein. Damit ist eine Reaktion von  $\text{COF}_2$  mit Wasser im festen Aggregatzustand nachweisbar.

Darüber hinaus geht die Hydrolysereaktion von Carbonylfluorid mit der Bildung der Spezies #2 und #3 einher. Die Spezies #3 zeigt eine Verschiebung von  $-57.6$  ppm und stimmt mit dem Literaturwert von Trifluormethanol überein. Überraschenderweise ist diese instabile Verbindung offenbar auch durch die Hydrolyse von  $\text{COF}_2$  zugänglich. Die Spezies #3 bei einer chemischen Verschiebung von  $-28.4$  ppm entspricht unseres Wissens nach keiner literaturbekannten Verbindung. Quantenchemische Studien zur Hydrolyse von  $\text{COF}_2$  beschreiben hydrolysierte und teilhydrolysierte Spezies wie  $\text{CF}(\text{O})\text{OH}$  und  $\text{CF}(\text{OH})_2$  als Intermediate der Zerfallsreaktion. Die berechneten chemischen Verschiebungen von  $\text{CF}(\text{O})\text{OH}$  mit  $\delta = 32.6$  ppm<sup>67</sup> entsprechen dem experimentellen Wert von  $-28$  ppm unter Berücksichtigung der Verschiebung durch das Lösungsmittelsystem in guter Übereinstimmung. Damit ist die Entstehung von Fluorameisensäure als Zwischenprodukt der Hydrolyse von Carbonylfluorid wahrscheinlich.

### 3.4.2. *In situ* FT-IR-Spektroskopie

Die Herausforderung bei der Untersuchung der Gasphasenhydrolyse von Carbonylfluorid ist die Quantifizierung wasserfreier Flusssäure. Die Quantifizierung von wasserfreiem Fluorwasserstoff mittels IR-Spektroskopie ist durch Oligomerbildung<sup>68</sup> problematisch. Ein Vergleich der IR-Spektren mit verschiedenen Fluorwasserstoff-Gasdrücken zeigt, dass das Verhältnis von monomeren und oligomeren Molekülen abhängig vom Partialdruck ist (Abbildung 25).



**Abbildung 25:** FT-IR-Spektren von wasserfreiem Fluorwasserstoff in einem Druckbereich von 30 - 300 mbar.

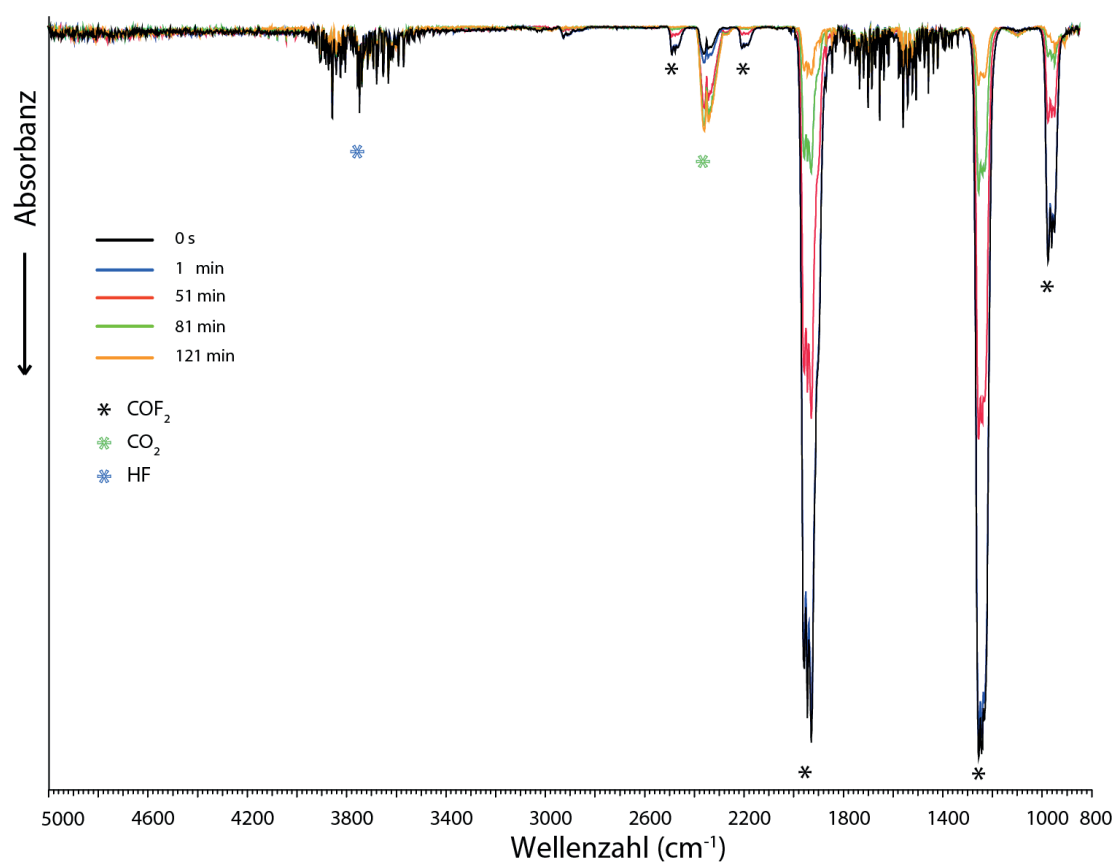
Die Schwingungsrotationsbanden von monomerem HF sind bei  $4000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Oligomeren des Fluorwasserstoffs werden als breite Bande bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Die Untersuchung der Zersetzungsreaktion von Carbonylfluorid und Wasser geht mit der Bildung von Fluorwasserstoff einher, welches durch seine korrosiven Eigenschaften die für die Messung verwendbaren Materialien einschränkt. Deswegen wurde eine IR-Zelle aus Edelstahl mit Siliciumfenster für alle Experimente verwendet. Die Reaktion findet in der IR-Zelle statt und wird simultan detektiert. Der Aufbau ist in Kapitel D Abschnitt 5.5 näher

beschrieben. Die FT-IR-Spektren der Zersetzungsreaktion von  $\text{COF}_2$  (34  $\mu\text{mol}$ ) sind in Abbildung 26 dargestellt. Die Hydrolyse von Carbonylfluorid erfolgt gemäß Gleichung 2.



Während der Zersetzungsreaktion ist eine Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Bande bei  $2347\text{ cm}^{-1}$  und eine gleichzeitige Abnahme der intensiven  $\text{COF}_2$ -Banden bei  $1944\text{ cm}^{-1}$ ,  $1241\text{ cm}^{-1}$  und  $961\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Bildung von HF ist durch dessen Schwingungsrotationsbanden im Bereich von  $3500\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.



**Abbildung 26:** Reaktion von  $\text{COF}_2$  (34  $\mu\text{mol}$ ) mit Wasser in einem molaren Verhältnis von 1:1.

Zum Vergleich wurde die Hydrolyse von Phosgen mit dem gleichen Messverfahren untersucht. Die FT-IR-Spektren der Hydrolysereaktion von Phosgen sind in Abbildung 27 wiedergegeben.

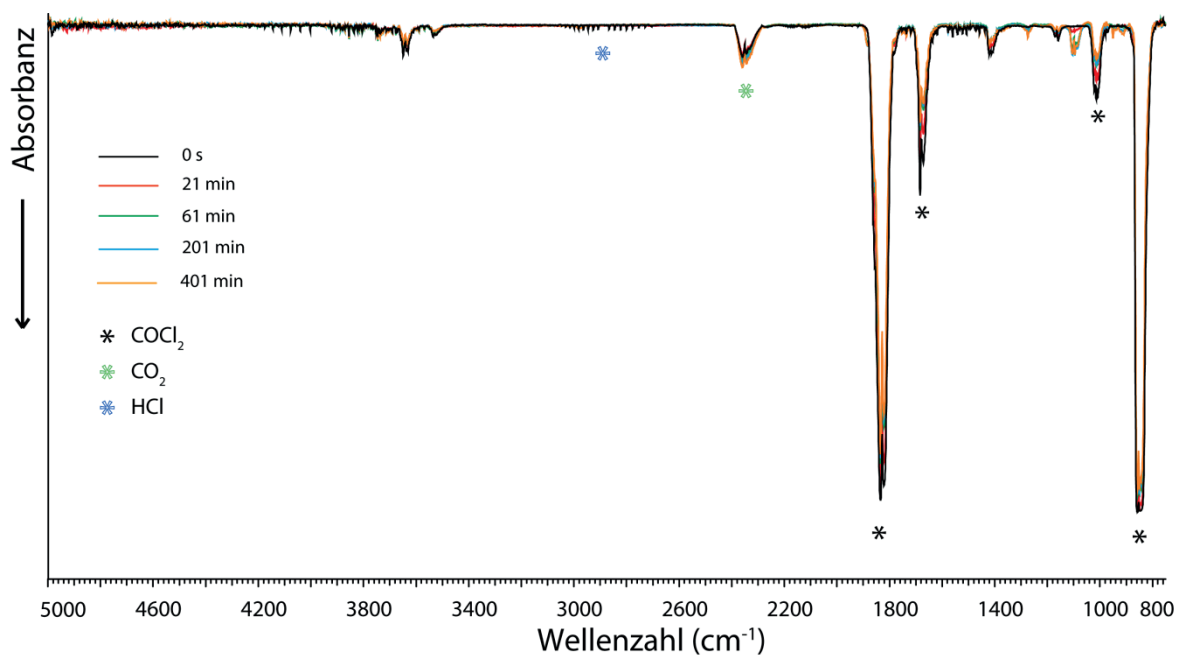


Abbildung 27: Reaktion von  $\text{COCl}_2$  (33  $\mu\text{mol}$ ) mit Wasser in einem molaren Verhältnis von 1:1.

Während der Hydrolysereaktion ist eine Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Bande bei  $2347\text{ cm}^{-1}$  und eine gleichzeitige Abnahme der intensiven  $\text{COCl}_2$  Banden bei  $1827\text{ cm}^{-1}$ ,  $1673\text{ cm}^{-1}$  und  $848\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Abnahme der Intensität der Phosgen-Banden ist im Vergleich zu  $\text{COF}_2$  langsamer und nicht vollständig. Der zeitliche Verlauf der relativen Abnahme von  $\text{COF}_2$  und  $\text{COCl}_2$  ist in Abbildung 28 wiedergegeben.

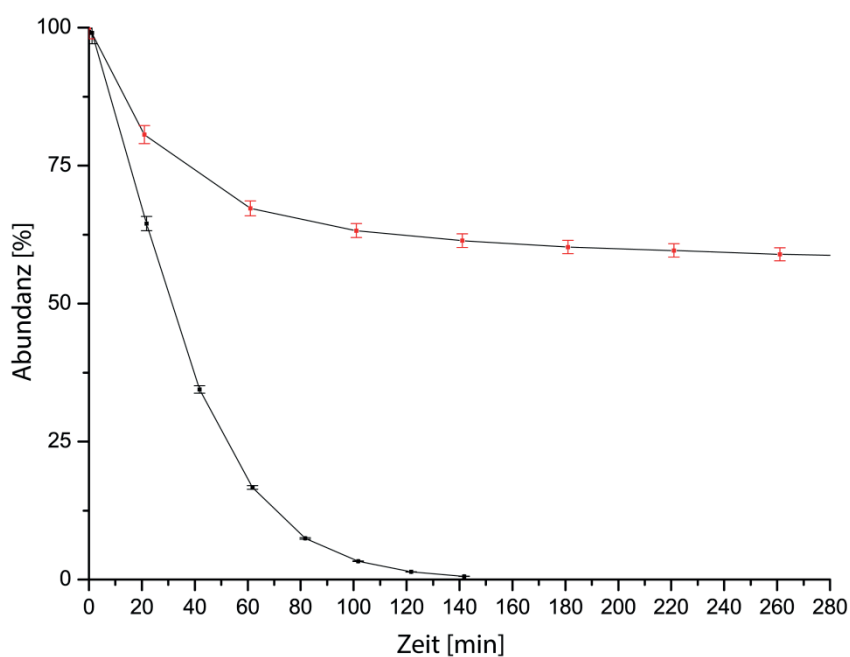
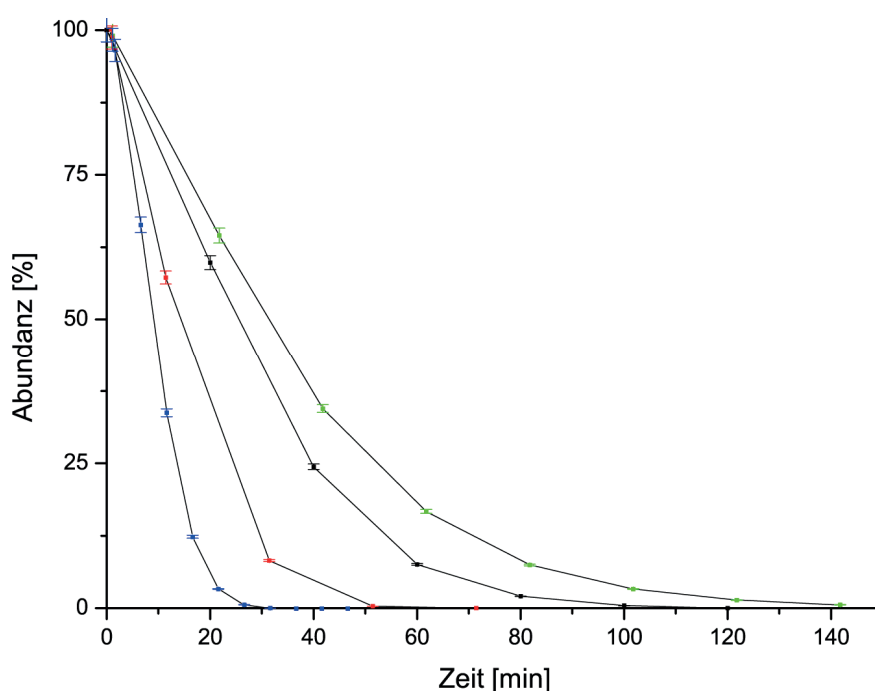


Abbildung 28: Die Hydrolysereaktion von  $\text{COF}_2$  (schwarz) und  $\text{COCl}_2$  (rot) mit Wasser in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1. Messfehler  $\pm 2\%$ . Messtemperatur  $22.2\text{ K}$ .



Abbildung 28 zeigt, dass die Hydrolysedauer von  $\text{COF}_2$  in einem stöchiometrischen Verhältnis mit Wasser 140 min beträgt. Die Reaktion von  $\text{COCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  läuft dagegen nicht vollständig ab bzw. besitzt ab  $t = 100$  min eine wesentlich verminderte Reaktionsgeschwindigkeit.

Darüber hinaus wurden Reaktion von  $\text{COF}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 1:2, 1:4 und mit einen deutlichen Überschuss von 1:1000 durchgeführt (Abbildung 29).



**Abbildung 29:** Die Hydrolysereaktion von  $\text{COF}_2$  in einem Verhältnis von 1:1 (grün), 1:2 (schwarz), 1:4 (rot) und 1:1000 (blau). Messfehler  $\pm 2\%$ . Messtemperatur 22.2 K.

Die Hydrolysereaktionen bei verschiedenen Verhältnissen zeigen, dass bei einem zunehmenden Überschuss an  $\text{H}_2\text{O}$  die Reaktionsdauer abnimmt und abhängig vom Verhältnis  $\text{COF}_2/\text{H}_2\text{O}$  ist.

Die Hydrolysegeschwindigkeit von Carbonylfluorid liegt bei allen durchgeführten Experimenten im Minutenbereich und ist im Gegensatz zu bisherigen Einschätzungen nicht spontan.

### 3.5. Zusammenfassung

Der feste Aggregatzustand von Carbonylfluorid wurde mittels Tieftemperatur-RAMAN-Spektroskopie und *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht.

Die schwingungsspektroskopische Studie der Verbindung zeigt eine zusätzliche Mode im RAMAN-Spektrum im Bereich der C-F-Schwingung bei einer Temperatur von 10 K. Diese Schwingung wird im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand nicht beobachtet. Weiterhin ist der Oberton  $2\nu_1$  im festen Aggregatzustand rotverschoben.

Die strukturelle Charakterisierung von  $\text{COF}_2$  wurde durch *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie durchgeführt. Dabei wurde die für den Transfer auf das Messgerät problematische Reaktivität der Verbindung durch eine geeignete instrumentelle Methode realisiert. Die Kristallstruktur zeigt  $\text{C}\cdots\text{O}$ -Kontakte zwischen den  $\text{COF}_2$ -Molekülen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Im Unterschied zu Phosgen wurden in der Festkörperstruktur von Carbonylfluorid keine Sauerstoff-Halogen-Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien beobachtet. Die quantenchemischen Berechnungen der elektrostatischen Potentiale von  $\text{COX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) konnten zeigen, dass die elektronenarmen Bereiche um das Kohlenstoffatom mit den elektronenreichen Bereichen um das Sauerstoffatom wechselwirken, was als Grundlage für  $\text{C}\cdots\text{O}$ -Interaktionen in beiden Molekülen anzusehen ist. Eine zusätzliche Anisotropie der Ladungsverteilung tritt nur um das Chloratom auf und führt zu  $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen. Auf Grundlage von *ab initio* berechneten Interaktionsenergien ist die  $\text{C}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung in  $\text{COF}_2$  als stärkste Wechselwirkung mit 44.2 kJ/mol zu benennen. Die  $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Interaktion ist mit 20.3 kJ/mol etwa halb so stark.

Darüber hinaus wurde die Hydrolyse von gasförmigen  $\text{COF}_2$  mittels *in situ* FT-IR- und Tieftemperatur  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Damit konnte die Reaktion von  $\text{COF}_2$  mit Wasserdampf und Eis charakterisiert werden.

Die Gasphasenexperimente zeigen, dass die Hydrolyse von Carbonylfluorid im stöchiometrischen Verhältnissen nicht wie erwartet spontan abläuft, sodass eine Detektion mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie möglich ist. Die Zersetzungsreaktion von Carbonylfluorid ist mit der verwendeten Apparatur nach 20 min doppelt so schnell wie die Hydrolyse von Carbonylchlorid.

Die Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen zeigten, dass eine merkliche Reaktion von  $\text{COF}_2$  mit Eis ab  $-40^\circ\text{C}$  einsetzt und widerlegt damit die Vermutung, dass die Hydrolyse nur stattfindet, wenn sich Carbonylfluorid in Wasser löst. Darüber hinaus wurde Trifluormethanol

als intermediäre Spezies bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  identifiziert sowie ein weiteres Zwischenprodukt. Quantenchemische Rechnungen weisen darauf hin, dass es sich bei diesem Hydrolyseprodukt um Fluorameisensäure handelt.

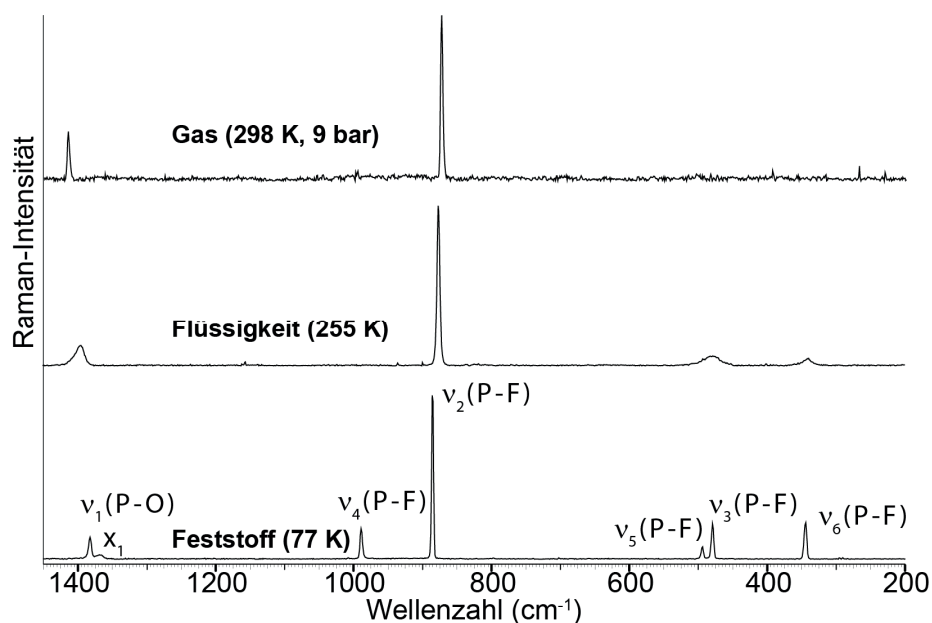
## 4. Struktur und Eigenschaften von Phosphorylfluorid

Spektroskopische und strukturelle Untersuchungen von Phosphorylfluorid ( $\text{POF}_3$ ) im festen Aggregatzustand sind in der Literatur nur wenig beschrieben. Die untersuchten Eigenschaften der Festphase beschränken sich auf IR-, IR-Matrix-Spektroskopie und kalorimetrische Messungen.<sup>69</sup> Die Strukturparameter des  $\text{POF}_3$ -Moleküls sind nur aus der Gasphasen-Elektronenbeugung bekannt.<sup>70</sup> SMITSKAMP, OLIE und GERDING berichten im festen Zustand über eine zusätzliche Bande im RAMAN-Spektrum der schwereren homologen  $\text{POCl}_3$  und  $\text{POBr}_3$ . Diese Bande kann nicht durch Kristallfeldaufspaltung, Kombinations- oder Obertöne der Grundschnwingungen erklärt werden. Die Aufspaltung der P-O-Valenzschwingung im RAMAN-Spektrum von festen  $\text{POCl}_3$  und  $\text{POBr}_3$  deutet auf intermolekulare Wechselwirkung hin. In der Kristallstruktur von Phosphorylbromid und Phosphorylchlorid bilden die Moleküle durch Halogen-Sauerstoff-Wechselwirkungen Ketten, welche auch als polymere Strukturen beschrieben wurden.<sup>71</sup>

Um den festen Aggregatzustand von Phosphorylfluorid auf potentielle zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu untersuchen, wurden die Methoden der Tieftemperatur-RAMAN-, RAMAN-Matrix-Spektroskopie und *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie angewendet. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit quantenchemischen Rechnungen verglichen.

### 4.1. RAMAN-Spektroskopie

Das RAMAN-Spektrum von Phosphorylfluorid wurde in allen drei Aggregatzuständen gemessen (Abbildung 30). Aufgrund der  $\text{C}_{3v}$ -Geometrie des  $\text{POF}_3$ -Moleküls werden neun RAMAN-aktive Grundschnwingungen ( $3A_1 + 3E$ ) erwartet.



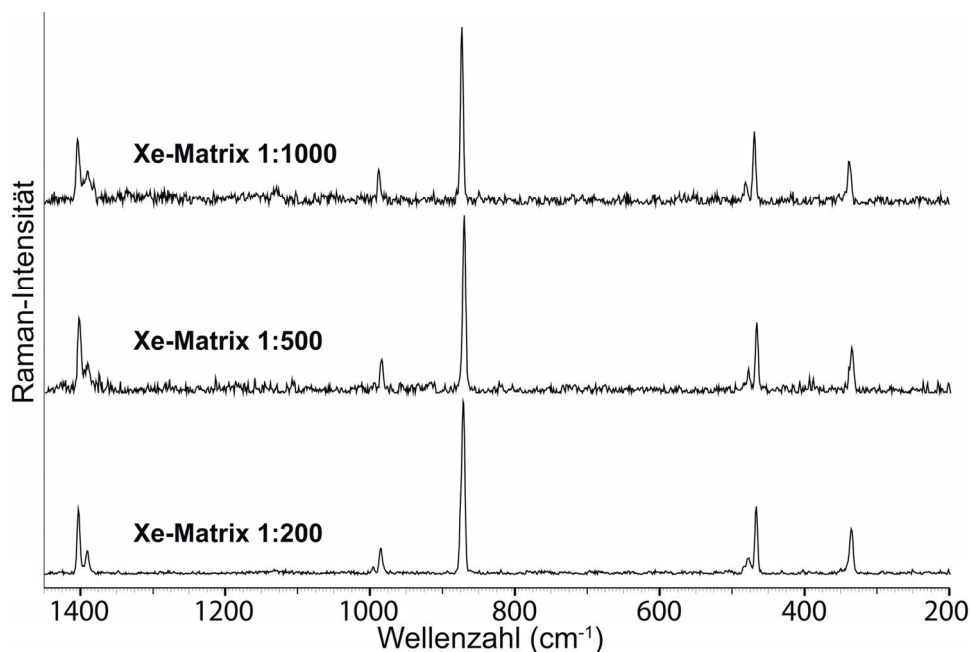
**Abbildung 30:** RAMAN-Spektrum von gasförmigem, flüssigem und festem  $\text{POF}_3$ . Anregungswellenlänge 514.5 nm.

Die RAMAN-Linien des flüssigen und gasförmigen  $\text{POF}_3$  stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Werten überein.<sup>21b, 72</sup> Das RAMAN-Spektrum der Phosphorylfluorid-Festphase zeigt eine zusätzliche Linie im Bereich der P-O-Valenzschwingung, analog zu den schwereren Phosphorylhalogeniden  $\text{POX}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ). Die zusätzliche Linie ist nur in der kondensierten Phase zu beobachten und stellt weder einen Oberton noch eine Kombinationsschwingung des  $\text{POF}_3$ -Moleküls dar (Tabelle 12).

Analog zu den schweren Homologen  $\text{POCl}_3$  und  $\text{POBr}_3$  kann die Ursache für die Aufspaltung der P-O-Valenzschwingung in zwischenmolekularen Wechselwirkungen gesucht werden. Um den Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen in der Festphase von Phosphorylfluorid zu belegen, wurde die Methode der Matrix-Isolationsspektroskopie angewandt. Damit ist es möglich,  $\text{POF}_3$  in unterschiedlichen Isolationsgraden spektroskopisch zu beschreiben. Hierbei wurde Phosphorylfluorid in Edelgasmatrices bei verschiedenen Verdünnungen spektroskopisch untersucht. Die Messungen wurden jeweils an Argon- und Xenon-Matrices durchgeführt. Die verwendete Apparatur ist in Kapitel D Abschnitt 5.2 näher beschrieben.

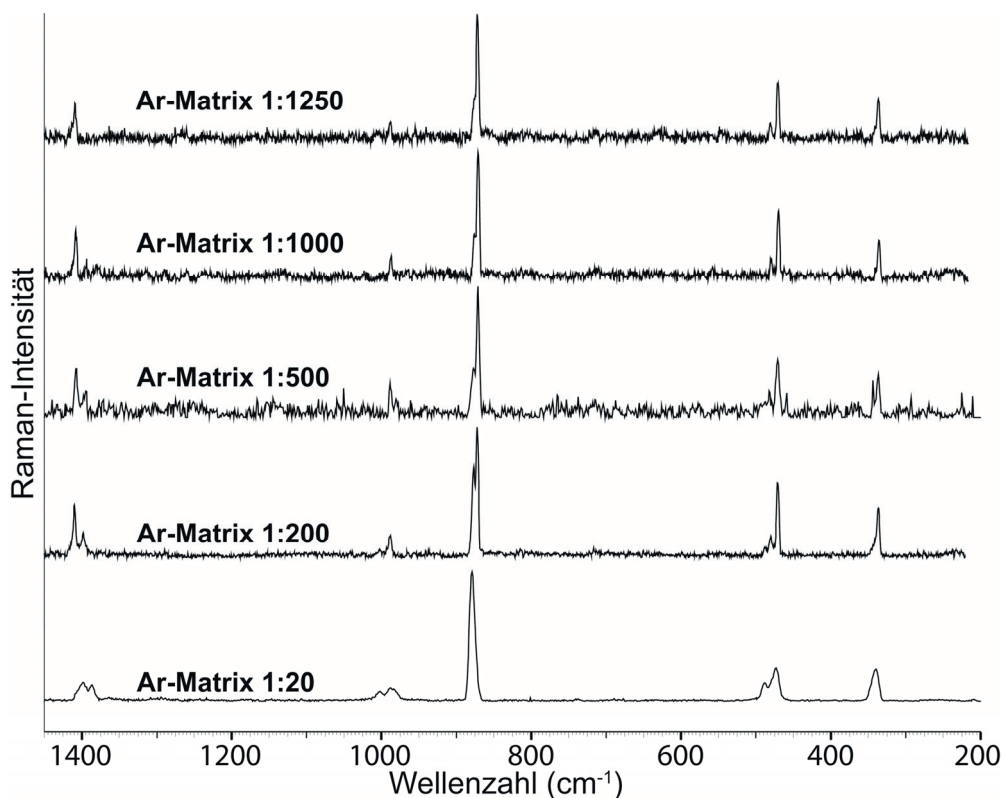
Matrix-isoliertes Phosphorylfluorid mit einem niedrigen Verdünnungsverhältnis von etwa 1:200 entspricht einer Situation ähnlich wie in einer Flüssigkeit. Im Gegensatz dazu kann eine hohe Verdünnung von etwa 1:1000 mit gasförmigem  $\text{POF}_3$  verglichen werden. Die intermolekularen Interaktionen der Moleküle verringern sich mit steigendem Verdünnungsverhältnis.

Das RAMAN-Matrix-Spektrum von  $\text{POF}_3$  in Xenon ist in Abbildung 31 dargestellt. Überraschenderweise ist bei einer Verdünnung von 1:1000 die zusätzliche Bande im RAMAN-Spektrum immer zu erkennen.



**Abbildung 31:** RAMAN-Matrix-Spektren von matrixisoliertem  $\text{POF}_3$  in Xenon bei unterschiedlichen Verdünnungsverhältnissen. Anregungswellenlänge 514.5 nm.

Das Wirtsgas Xenon kann mit Gastmolekülen wechselwirken und Strukturen stabilisieren. Dies ist nicht nur auf seine relativ große Polarisierbarkeit, sondern auch auf die relativ großen Zwischengitterplätze zurückzuführen.<sup>73</sup> Weiterhin können durch Interaktionen der Moleküle in der Gasphase oder durch die Mobilität der Moleküle auf der Kaltfläche Molekül-Aggregate gebildet und stabilisiert werden. Beim Auftreffen der Gasmoleküle mit hoher thermischer Energie auf die Kaltfläche kommt es zum Energieaustausch. In Argon wird von einem lokalen Energieaustausch und einer geringen Mobilität der Moleküle ausgegangen.<sup>73</sup> Dagegen kann in Xenon und Krypton eine theoretische Mobilität der verdampften Moleküle nach dem Auftreffen auf die Oberfläche von bis zu 40 Å erreicht werden. Um eine Stabilisierung von Oligomeren auszuschließen, wurde  $\text{POF}_3$  zusätzlich in Argon-Matrices isoliert (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** RAMAN-Matrix-Spektren von matrixisoliertem  $\text{POF}_3$  in Argon bei unterschiedlichen Verdünnungsverhältnissen. Anregungswellenlänge 532.1 nm bzw. 514.5 nm für Ar-Matrix 1:1000.

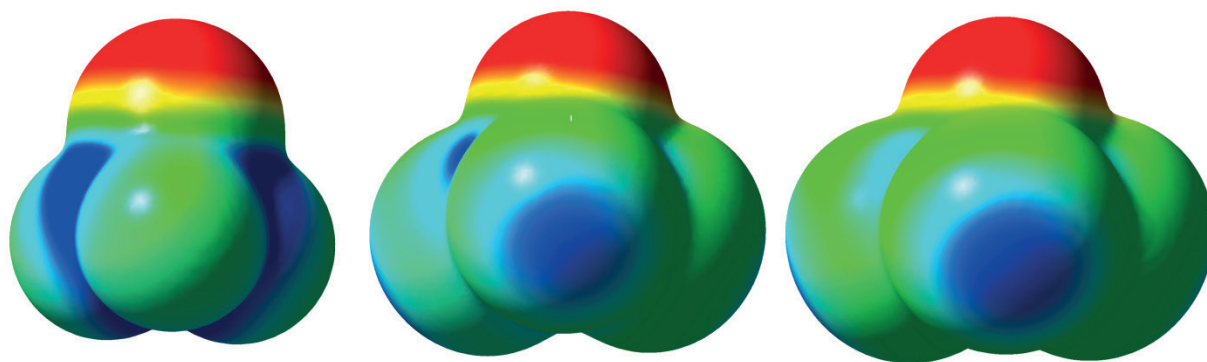
Die Isolierung von  $\text{POF}_3$  in Argon-Matrix zeigt ab einem Verdünnungsverhältnis von 1:200 eine zusätzliche Aufspaltung der symmetrischen und antisymmetrischen P-F-Schwingung. Neben den zwischenmolekularen Wechselwirkungen bei niedrigeren Verdünnungsverhältnissen ist eine Interaktion der Gastmoleküle mit den Matrixmolekülen möglich. Dieser Effekt wird in der Literatur als *site-splitting* beschrieben.<sup>74</sup> Dabei wird die isolierte Spezies in verschiedenen Zwischengitterplätzen des Matrix-Gases eingebettet. Die unterschiedlich gearteten Wechselwirkungen der  $\text{POF}_3$ -Moleküle mit dem Wirtsgitter führen zur Verschiebung der Schwingungen und können in einer Aufspaltung der RAMAN-Linien resultieren. Neben der zusätzlichen P-O-Valenzschwingung ist eine weitere Linie blauverschoben zur  $\nu_s(\text{P-F})$  Linie bei  $1002\text{ cm}^{-1}$  zu registrieren.

Im Gegensatz zu  $\text{POF}_3$  in Xenon-Matrix zeigen die RAMAN-Spektren in Argon-Matrices eine Abnahme der Intensität der zusätzlichen Bande im Bereich der P-O-Valenzschwingung. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Bande bei  $1002\text{ cm}^{-1}$ . Dieses impliziert eine Abnahme der intermolekularen Wechselwirkungen in Argon-Matrices mit zunehmender Verdünnung. Bei einem Matrix-Substrat-Verhältnis von über 1:1000 ist die zusätzliche Schwingung nicht mehr erkennbar. Die Isolierung von  $\text{POF}_3$  in verschiedenen Edelgasmatrices zeigt beispielhaft den

unterschiedlichen Einfluss der Wirtsgitteratome auf die Gastmoleküle. Die Schwingungen der Matrix-Spektren sind in Tabelle 12 Abschnitt 4.2 mit den Schwingungen von reinem  $\text{POF}_3$  in verschiedenen Aggregatzuständen vergleichend dargestellt.

## 4.2. Quantenchemische Rechnungen

Das Phosphorylfluorid und seine höheren homologen  $\text{POX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) wurden kürzlich in der Literatur von GALVÁN *et al.* quantenchemisch beschrieben.<sup>75</sup> Eine NBO-Analyse zeigt, dass in  $\text{POF}_3$  eine Hyperkonjugation zwischen  $\text{LP}(X) \rightarrow \sigma^* \text{P-O}$ -Orbitalen eine wichtige Rolle für die Stabilisierung des Moleküls in der Gasphase spielt. Bei den schwereren Homologen ist dagegen eine  $(\text{LP}) \text{O} \rightarrow \sigma^* \text{P-X}$  Orbitalinteraktion maßgeblich. Dies geht mit einer Stärkung der P-F-Bindung und einer Schwächung der P-O-Bindung im Falle des  $\text{POF}_3$  einher. Als Grundlage für intermolekulare Wechselwirkungen kann  $\text{POF}_3$  theoretisch gleichzeitig als Donor und Akzeptor von Elektronendichte fungieren. Dieser Ansatz wurde von OLIE *et al.* zur Erklärung der Molekülketten in der Kristallstruktur von  $\text{POBr}_3$  verwendet. Zur besseren Visualisierung der elektronenarmen bzw. elektronenreichen Bereiche von  $\text{POX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) wurde das elektrostatische Potential auf eine  $e \text{ Bohr}^{-3}$ -Hyperfläche abgebildet (Abbildung 33).



**Abbildung 33:** Farblich abgestufte Hyperfläche des elektrostatischen Potentials von  $\text{POF}_3$  (links),  $\text{POCl}_3$  (Mitte) und  $\text{POBr}_3$  (rechts) mit einer Farbskala von  $-0.035 \text{ a.u.}$  (rot) bis  $0.035 \text{ (blau)}$ . Isoval = 0.01.

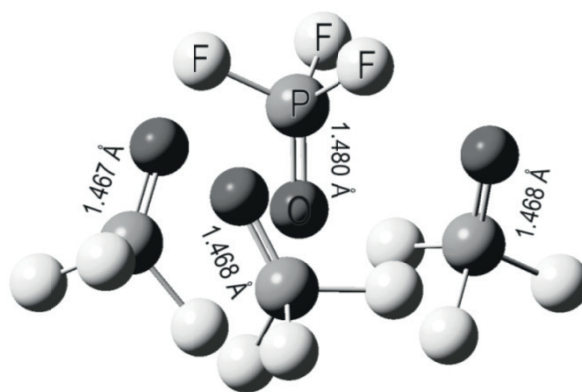
Die elektronreichen Bereiche sind bei allen Phosphorylhalogeniden um das Sauerstoffatom durch die rotgefärbte Hyperfläche zu erkennen. Die elektronenarmen Bereiche sind beim  $\text{POF}_3$  am Phosphoratom zwischen den Fluoratomen als blaue Hyperfläche sichtbar. Bei  $\text{POCl}_3$  und  $\text{POBr}_3$  nimmt der blaue Bereich aufgrund der Überlagerung der größer werdenden Elektronenwolke des Halogenatoms ab.

Weiterhin ist eine steigende Polarisierbarkeit der Halogenatome in Richtung der schwereren



Homologen durch die anisotrope Verteilung der Ladungsdichte um das Halogenatom gegeben. Im Gegensatz zum Fluoratom in  $\text{POF}_3$ , welches eine geringe Polarisierbarkeit zeigt, sind in  $\text{POCl}_3$  und  $\text{POBr}_3$  elektronenarme Bereiche in der Verlängerung der P-X-Bindung als blaue Hyperfläche zu erkennen. Damit wird in  $\text{POF}_3$  auf eine  $\text{P}\cdots\text{O}$ -Interaktion und in  $\text{POBr}_3$  eine  $\text{O}\cdots\text{X}$ -Interaktion als intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen hingewiesen. Die elektronenarmen Bereiche im  $\text{POCl}_3$  am Phosphor- und Chloratom ermöglichen beide Wechselwirkungsarten, wobei experimentell die  $\text{Cl}\cdots\text{O}$ -Interaktion favorisiert ist (vgl. Abschnitt 4.3).

Ausgehend von den beschriebenen intramolekularen Interaktionen durch die Donor-Akzeptor-Eigenschaften des  $\text{POF}_3$  Moleküls, wurde beispielhaft ein Phosphorylfluorid-Tetramer berechnet. Die Startgeometrie des Tetramers wurde aus der Kristallstruktur (vgl. Abschnitt 4.3) übernommen. Bei der Optimierung der Struktur spielen auch disperse Kräfte zwischen den Molekülen eine tragende Rolle. Das standardmäßig verwendete Funktional B3LYP hat keine Dispersionskorrektur implementiert, deshalb wurde ein Funktional aus der M06-Serie<sup>31</sup> gewählt. Die optimierte Struktur des Tetramers ist in Abbildung 34 wiedergegeben.

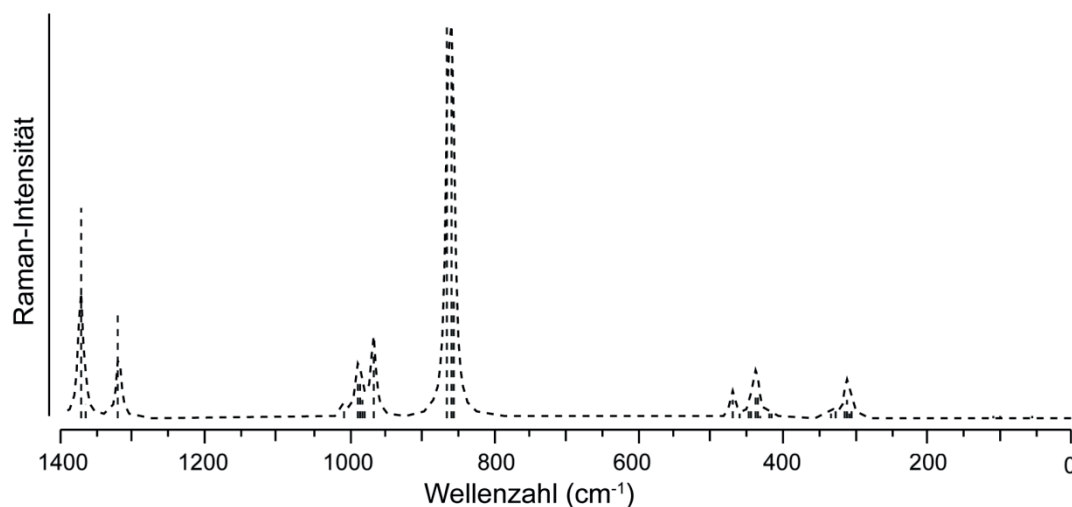


**Abbildung 34:** Optimierte Struktur eines  $\text{POF}_3$ -Tetramer, berechnet mit M06-2X/aug-cc-pVDZ und dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup>

Das zentrale  $\text{POF}_3$ -Molekül des Tetramers besitzt einen um  $0.012 \text{ \AA}$  größeren P-O-Bindungsabstand ( $1.480 \text{ \AA}$ ) als in den drei gleichseitig umgebenden  $\text{POF}_3$ -Molekülen. Die Phosphor-Sauerstoff-Bindung des zentralen Moleküls ist somit etwas schwächer.

Die Frequenzanalyse der optimierten Struktur des Tetramers ist in Abbildung 35 dargestellt. Das berechnete RAMAN-Spektrum zeigt zwei zusätzliche Linien bei  $1329 \text{ cm}^{-1}$  und  $997 \text{ cm}^{-1}$ , welche bei kleineren Wellenzahlen als die P-O-Valenzschwingungen bzw. der

antisymmetrischen P-F-Schwingung zu finden sind.



**Abbildung 35:** Berechnetes Raman-Spektrum eines  $\text{POF}_3$ -Tetramers berechnet mit M06-2X/ aug-cc-pVDZ und dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup>

Die zusätzliche Linie im Bereich der P-O-Valenzschwingung ist die  $\nu(\text{P-O})$  Mode des zentralen  $\text{POF}_3$ -Moleküls, und die weitere Mode bei  $997\text{ cm}^{-1}$  kann der antisymmetrischen P-F-Schwingung des zentralen  $\text{POF}_3$ -Moleküls zugeordnet werden. Das RAMAN-Matrix-Spektrum in Argon bei einer Verdünnung von 1:200 (Abbildung 32) zeigt ebenfalls dieses Aufspaltungsmuster. Damit entsprechen die Liniengruppen des berechneten Tetramers am besten dem RAMAN-Matrixspektrum bei einer Verdünnung von ca. 1:200. Dies impliziert, dass bei einer niedrigen Verdünnung oligomere Strukturen vorherrschen. Die quantenchemisch berechneten Moden sind den experimentellen Werten in Tabelle 12 gegenübergestellt.

**Tabelle 12:** Experimentelle und berechnete Frequenzen von  $\text{POF}_3$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

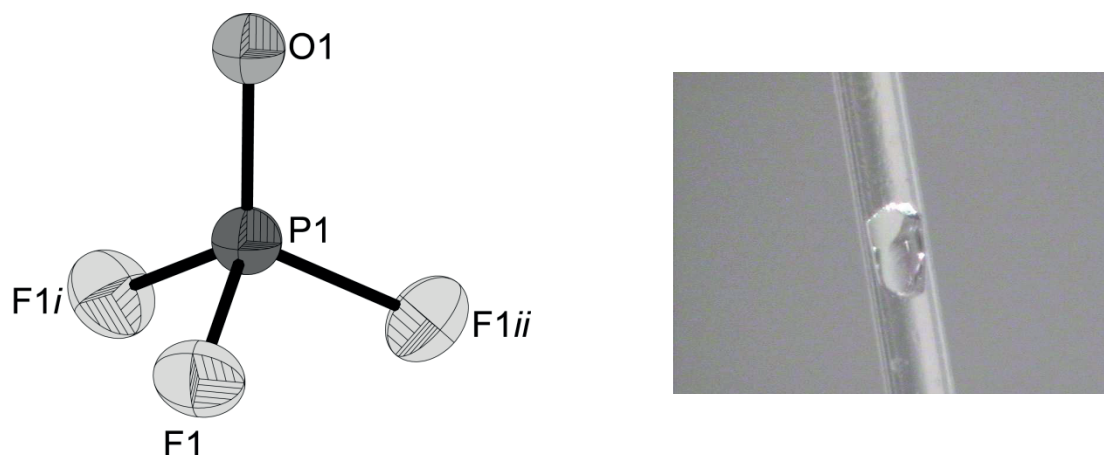
fest	flüssig	gasförmig	Matrix <sup>[a]</sup>		Tetramer <sup>[b]</sup>	Zuordnung
			Xenon	Argon		
1382	1394	1415	1403	1406	1382	$\nu_1(A_1)$ $\nu(\text{P-O})$
1368			1391	1394	1329	
					997	
989			985	988	973	$\nu_4(E)$ $\nu_{as}(\text{PF})$
886	876	873	871	876 <sup>[c]</sup>	869	$\nu_2(A_1)$ $\nu_s(\text{PF})$
				870 <sup>[c]</sup>		
493			479	482	473	$\nu_5(A_1)$ $\delta_{as}(\text{PF}_3)$
479	478		467	470	437	$\nu_3(A_1)$ $\delta_s(\text{PF}_3)$
344	339		336	336	311	$\nu_6(A_1)$ $\delta(\text{PF}_3)$

[a] RAMAN-Matrixspektrum in einem Verdünnungsverhältnis von 1:1000. [b] Die RAMAN-Frequenzen wurden mit M062X/ aug-cc-pVDZ und dem Programm *Gaussian09*<sup>22</sup> berechnet. Die Frequenzen sind mit einem empirischen Faktor von 1.008 skaliert. [c] *Site-splitting* von  $\nu_2$  in Argon-Matrix.

In Tabelle 12 ist weiterhin zu erkennen, dass die Schwingungen von  $\text{POF}_3$  in der Xenon-Matrix rotverschoben zu Moden in der Argon-Matrix sind. Die Verschiebung der Schwingungsmoden wird als Matrixeffekt in der Literatur beschrieben, wobei die Stärke des Effekts mit der Polarisierbarkeit des Matrixmaterials skaliert.<sup>74</sup> OZIN *et al.* erklärt den Matrixeffekt ähnlich einem nicht spezifischen Lösungsmittel-*Shift*.<sup>76</sup> Die Ursache für die höheren Wellenzahlen der  $\text{POF}_3$ -Grundschnungen in Argon ist damit durch eine geringere Wechselwirkung mit den Matrixmaterial erklärbar.

### 4.3. *In situ* Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Kristallstruktur von  $\text{POF}_3$  wurde durch *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie bestimmt. Der Einkristall wurde in einer Glaskapillare hergestellt.  $\text{POF}_3$  sublimiert bei einer Temperatur von  $-39.1^\circ\text{C}$ . Eine mehrmalige Wiederholung des Sublimationsprozesses bei  $-50^\circ\text{C}$  ergab einen für die Strukturanalyse geeigneten Einkristall. Die für das *in situ* Experiment verwendete Kapillare und die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von  $\text{POF}_3$  sind in Abbildung 36 zu sehen.



**Abbildung 36:** Asymmetrische Einheit von  $\text{POF}_3$  (links), thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrie  $i = 1-y, x-y, z$ ;  $ii = 1-x+y, 1-x, z$ .  $\text{POF}_3$  Einkristall in einer Kapillare (rechts).

Phosphorylfluorid kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P-3m1$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Phosphoratom ist tetraedisch von den Sauerstoffatom O1 und den Fluoratomen F1, F1i und F1ii umgeben. Der O-P-F Bindungswinkel beträgt  $116.4(7)^\circ$  und der F-P-F-Bindungswinkel beträgt  $101.8(7)^\circ$ .

Ein Vergleich der Bindungsabstände aus der Röntgenstrukturanalyse mit Abständen aus den Gasphasen-Elektronenbeugungsexperimenten zeigt, dass der P-F-Bindungsabstand mit  $1.524(3) \text{ \AA}$  um  $0.018 \text{ \AA}$  länger ist als in der Festkörperstruktur. Der P-O-Abstand ist dagegen vergleichbar. Damit führt das Kristallfeld zu einer Verkürzung der P-F-Bindungslänge.

In der Reihe der Phosphorylhalogenide  $\text{POX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br}$ ) sind theoretisch zwei gegenläufige Trends der P-O- und P-X-Bindungslängen zu erwarten. In Richtung der schwereren Homologen wird die P-O-Bindung kürzer und die P-X-Bindung länger. In Tabelle 13 sind die Strukturparameter der Phosphorylhalogenide gegenübergestellt. Die Abnahme des P-O-Bindungsabstandes ist experimentell nicht nachweisbar. Der P-O-Bindungsabstand in  $\text{POBr}_3$  besitzt eine vergleichbare Länge zum P-O-Bindungsabstand in  $\text{POCl}_3$ .

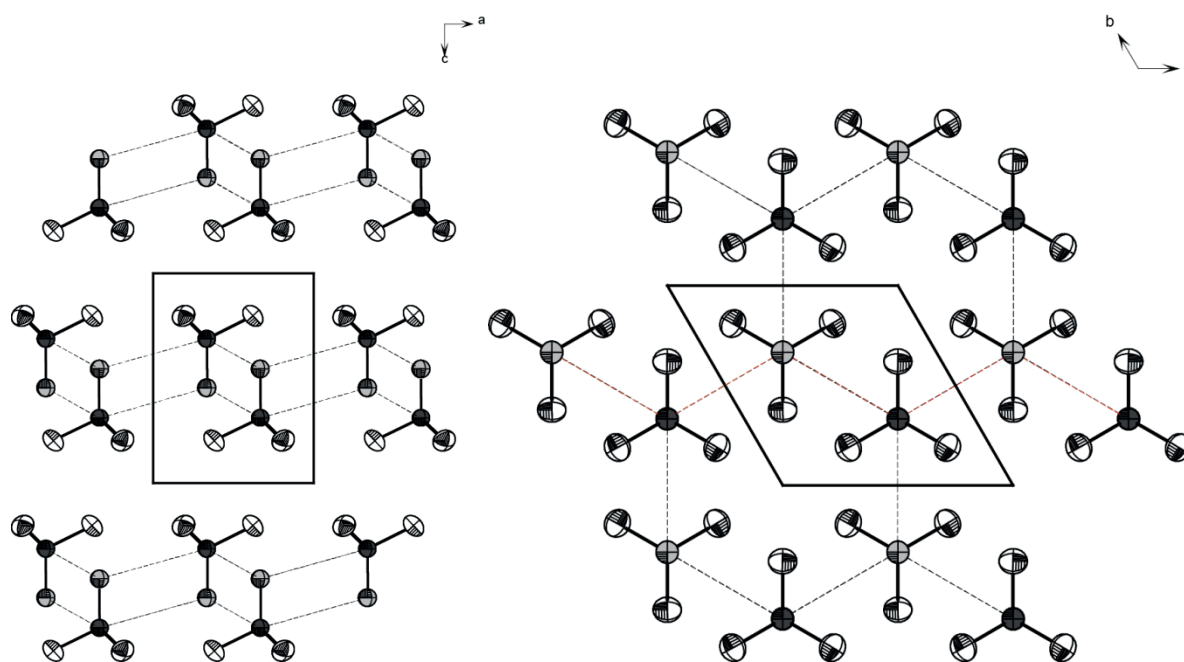
In der Kristallpackung von  $\text{POF}_3$  findet man ausschließlich Phosphor-Sauerstoff-Wechselwirkungen, welche unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegen, wohingegen in Phosphorylchlorid und Phosphorylbromid nur Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen und den Halogenen beobachtet werden. Die unterschiedlichen Wechselwirkungen in der Festphase von  $\text{POX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br}$ ) können zufriedenstellend mit der Größe und Polarisierung der Halogenatome erklärt werden (vgl. Abschnitt 4.2). Zugleich ist dies eine mögliche Erklärung dafür, dass entgegen der Annahme aus den quantenchemischen Berechnungen in der Gasphase<sup>75</sup> die P-O-Bindungslänge der schwereren

Homologen nicht kleiner wird.

**Tabelle 13:** Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] in  $\text{POX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ).

	$\text{POF}_3$	$\text{POCl}_3$ <sup>77</sup>	$\text{POBr}_3$ <sup>78</sup>
P-X	1.506(1)	1.972(10)	2.139(6)
P-O	1.428(2)	1.456(10)	1.442(18)
X-P-X	101.8(7)	103.1(3)	105.4(3)
P-O $\cdots$ X	-	3.053(11)	3.028(19)
P-O $\cdots$ P	3.248(1)	-	-

Abbildung 59 zeigt die Kristallpackung entlang der  $b$ - und  $c$ -Achse. Durch die Wechselwirkung zwischen dem Phosphor- und Sauerstoffatom wird eine zickzackförmige Kettenstruktur entlang der  $a$ -Achse gebildet. Ein Blick entlang der  $c$ -Achse zeigt, dass durch die kettenförmige Anordnung wabenartige Strukturen entstehen. Jedes  $\text{POF}_3$ -Molekül ist von drei weiteren um  $180^\circ$  verdrehten  $\text{POF}_3$ -Molekülen umgeben.



**Abbildung 37:** Kristallpackung von  $\text{POF}_3$  entlang der  $b$ -Achse (links) und  $c$ -Achse (rechts).

Der kürzeste  $\text{F}\cdots\text{O}$ - und  $\text{F}\cdots\text{F}$ -Abstand ist mit  $3.126(2) \text{ \AA}$  bzw. mit  $3.055(1) \text{ \AA}$  etwas länger als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien ( $2.99 \text{ \AA}$  und  $2.94 \text{ \AA}$ ).<sup>26</sup> Die Wechselwirkung zwischen Phosphor und Sauerstoff liegt mit einem Abstand von  $3.248(1) \text{ \AA}$  unterhalb der Summe des VAN-DER-WAALS-Radius von  $3.32 \text{ \AA}$ .<sup>26</sup>

#### 4.4. Zusammenfassung

Auf der Grundlage der in der Literatur beschriebenen zusätzlichen Bande in der Festphase der RAMAN-Spektren von  $\text{POCl}_3$  und  $\text{POBr}_3$ , wurde  $\text{POF}_3$  mittels RAMAN-, RAMAN-Matrix-Spektroskopie, *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie und quantenchemischen Rechnungen untersucht.

Die RAMAN-Spektren in verschiedenen Aggregatzuständen zeigen, dass die Aufspaltung der P-O-Valenzschwingung, ähnlich den schwereren Homologen  $\text{POCl}_3$  und  $\text{POBr}_3$ , nur im festen Aggregatzustand beobachtet wird.

Die Festkörperstruktur von  $\text{POF}_3$  offenbart P-O-Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Dabei ist jedes  $\text{POF}_3$ -Molekül von drei weiteren Molekülen umgeben. Phosphorylfluorid kristallisiert in einer triklinen Zelle, wobei alle Phosphorylfluorid-Moleküle eine einheitliche P-O-Bindungslänge aufweisen. Die zusätzliche Linie im Bereich der P-O-Valenzschwingung kann damit nicht durch verschiedene P-O-Bindungslängen von symmetrisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit erklärt werden. Eine Aufspaltung der Linie durch das Kristallfeld ist ebenfalls nicht möglich, da die P-O-Valenzschwingung nicht entartet ist. Schwingungsspektroskopisch ist eine Erklärung der zusätzlichen Linie im Bereich der P-O-Valenzschwingung durch einen Kombinationston der  $\nu(\text{P-O})$ -Mode und einer Gitterschwingung der  $\text{POF}_3$ -Moleküle möglich. Dies würde starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen voraussetzen.

Aus diesem Grund wurden RAMAN-Matrix-Experimente bei unterschiedlichen Verdünnungen durchgeführt, um den Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen zu beurteilen. Im RAMAN-Spektrum von  $\text{POF}_3$  in einer Xenon-Matrix ist keine Änderung der RAMAN-Linien auch bei hoher Verdünnung sichtbar. Dies impliziert eine Stabilisierung von oligomeren Strukturen, ähnlich einer berechneten tetrameren  $\text{POF}_3$ -Struktur. Die RAMAN-Spektren von Phosphorylfluorid in Argon-Matrix lassen eine Abnahme der Bandenintensität der zusätzlichen Mode bei größeren Verdünnungen erkennen. Dies legt nahe, dass die Ursache für die Bandenaufspaltung in zwischenmolekularen Interaktion gesehen werden kann.

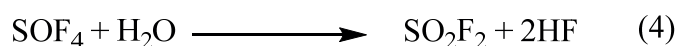
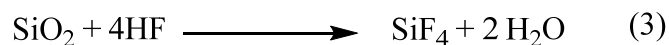
## 5. Kristallstruktur von $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$

Die Geometrieparameter von Schwefeloxiddtetrafluorid ( $\text{SOF}_4$ ) wurden in der Gasphase durch Elektronenbeugung (GED) und Mikrowellenspektroskopie experimentell beschrieben.<sup>79</sup> Die Ergebnisse lassen jedoch keine eindeutige Interpretation der Messergebnisse aufgrund von verschiedenen möglichen Strukturmodellen zu.<sup>79a, 80</sup> Um die Strukturparameter und die zwischenmolekularen Wechselwirkungen von  $\text{SOF}_4$  in der Festphase zu charakterisieren, wurde die Methode der *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie angewandt. Die Kristallstruktur von  $\text{SOF}_4$  konnte durch das verwendete Verfahren jedoch nicht erhalten werden. Stattdessen wurde ein Einkristall der Zusammensetzung  $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$  gezüchtet (Abbildung 38).



**Abbildung 38:** Kapillare mit  $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$  (Festphase) und einem Gemisch aus  $\text{SOF}_4$  und Abbauprodukten (Flüssigphase).

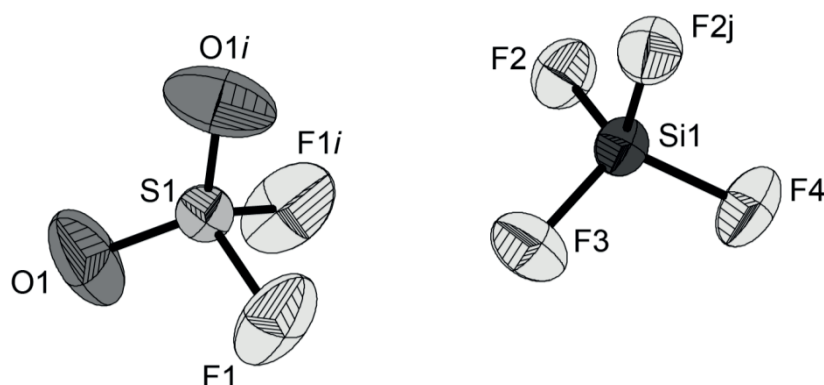
Dabei handelt es sich um ein Reaktionsprodukt von  $\text{SOF}_4$  mit dem  $\text{SiO}_2$  der Quarzkapillare. Katalytische Spuren von Fluorwasserstoff oder Wasser führen zur Zersetzung von  $\text{SOF}_4$  (Gleichung 3 und 4).





### 5.1. *In situ* Einkristallröntgenstrukturanalyse

Der Sulfurylfluorid-Siliziumtetrafluorid-Co-Kristall kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe *Pcbm* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 39 wiedergegeben.



**Abbildung 39:** Asymmetrische Einheit von  $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrie  $i = x, 0,5 - y, 1 - z$ ;  $j = x, y, 1,5 - z$ .

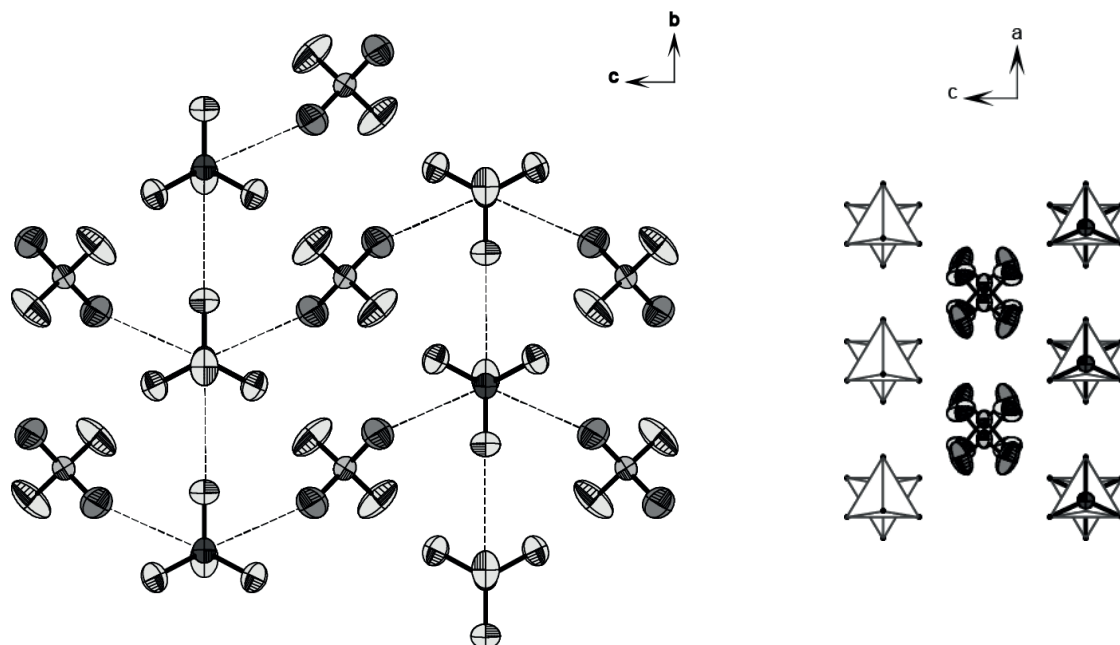
Das Schwefelatom ist verzerrt tetraedrisch von den Sauerstoffatom O1 bzw. O1*i* und den Fluoratomen F1 bzw. F1*i* umgeben. Der O-S-F-, F-S-F- und der O-S-O-Bindungswinkel betragen  $108.9(1)^\circ$ ,  $97.4(11)^\circ$  bzw.  $121.7(17)^\circ$ . Das von den Fluoratomen tetraedrisch umgebene Siliciumatom ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch von F2, F2*j*, F3 und F4 umgeben und zeigt drei unterschiedliche F-Si-F-Winkel mit  $108.32(7)^\circ$  (F4-F3),  $111.73(17)^\circ$  (F2-F4) und  $109.62(7)^\circ$  (F2-F3). In reinem  $\text{SiF}_4$  ist im Gegensatz dazu nur ein einheitlicher F-Si-F-Winkel von  $109.4^\circ$  erkennbar (Tabelle 14). Reines  $\text{SO}_2\text{F}_2$  zeigt ebenfalls leicht veränderte O-S-O- und F-S-F-Winkel (Tabelle 14).

Der Si-F3-Bindungsabstand ist mit  $1.496(3) \text{ \AA}$  etwas kleiner als die übrigen Si-F-Abstände ( $1.526(3) \text{ \AA}$ ) und damit deutlich kleiner als der Si-F-Abstand in der Festphase von reinem  $\text{SiF}_4$  mit  $1.540(6) \text{ \AA}$ . Das  $\text{SO}_2\text{F}_2$ -Molekül im Mischkristall zeigt ebenfalls eine Verkürzung der S-O- und S-F-Abstände um  $0.031 \text{ \AA}$  auf  $1.357(2) \text{ \AA}$  bzw. um  $0.018 \text{ \AA}$  auf  $1.496(2) \text{ \AA}$ . Die Verkürzung der S-O- und S-F-Bindungsabstände in  $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$  ist im Vergleich zu den Reinstoffen als Folge der Ausbildung von intermolekularen Kontakten zu beobachten.

Zwischen den  $\text{SiF}_4$ -Molekülen sind unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien die Kontakte Si1-F3 $\cdots$ Si mit  $3.239 \text{ \AA}$  und Si1-F4 $\cdots$ Si mit  $3.374 \text{ \AA}$  registrierbar. Damit sind die Abstände um  $0.331 \text{ \AA}$  bzw.  $0.196 \text{ \AA}$  kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Die



zwei unterschiedlichen Silicium-Fluor-Kontakte führen zu einem zweidimensionalen Netzwerk. Die Anordnung der so gebildeten Schichten aus  $\text{SiF}_4$ -Tetraeder ist in Abbildung 40 entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse dargestellt.



**Abbildung 40:** (Links) Kristallpackung  $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$  entlang der  $a$ -Achse, Wechselwirkungen unterhalb des VAN-DER-WAALS-Radius sind gestrichelt dargestellt; (rechts) Kristallpackung  $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$  entlang der  $b$ -Achse.

Die  $\text{SiF}_4$ -Tetraeder sind entlang der  $b$ -Achse jeweils um  $180^\circ$  gedreht. Zwischen den  $\text{SiF}_4$ -Schichten liegen die  $\text{SO}_2\text{F}_2$ -Moleküle, welche durch S-O...Si-Wechselwirkung mit dem  $\text{SiF}_4$ -Netzwerk verbunden sind. Der S1-O1...Si-Bindungsabstand beträgt  $3.239 \text{ \AA}$  und liegt damit  $0.333 \text{ \AA}$  unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 den quantenchemisch berechneten Werten und den Strukturparametern von reinem  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und  $\text{SiF}_4$  gegenübergestellt.

**Tabelle 14:** Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$  im Vergleich mit  $\text{SiF}_4$  und  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und quantenchemisch berechneten Werten.

	$\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$	$\text{SO}_2\text{F}_2$ <sup>81</sup>	$\text{SiF}_4$ <sup>82</sup>	$\text{SO}_2\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$ <sup>[a]</sup>
S-O	1.357(3)	1.386 (2)		1.410
S-F	1.496(2)	1.514(2)		1.544
Si-F	1.468(3) 1.526(3)		1.540(6)	1.544
O-S-O	121.7(2)	124.63 (11)		124.9
O-S-F	108.9(1)	107.60(12)		108.4
F-S-F	97.4(1)	98.62(13)		95.4
F-Si-F	111.7(2)(F2-F4) 109.6(7)(F2-F3) 108.3(7)(F4-F3)		109.47	110.9 109.3 108.8

[a] Berechnet mit der Methode M062X/aug-cc-pVTZ und dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup>

Im Vergleich zur Festphase von reinem  $\text{SiF}_4$  und  $\text{SO}_2\text{F}_2$  kommt es durch die Ausbildung des Mischkristallsystems zu einer schwachen Verzerrung der tetraedrischen Koordination von  $\text{SiF}_4$  und  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und einer Verkürzung der Si-F-, S-O- und S-F-Bindungsabstände. Die Verkürzung der Bindungsabstände der Si-F-Bindungen im Mischkristall geht mit der Verlängerung des intermolekularen Si-F $\cdots$ Si-Abstandes um 0.229 Å im Vergleich zur Festphase von reinem  $\text{SiF}_4$  einher.

Die quantenchemischen Berechnungen der Strukturparameter des Molekülpaars wurden ohne Berücksichtigung weiterer zwischenmolekularer Interaktionen durchgeführt. Aus diesem Grund überschätzen die theoretischen Bindungslängen etwas die experimentellen Werte. Nur für die O-S-O- und O-S-F-Bindungswinkel wurde eine bessere Übereinstimmung gefunden. Die Verkürzung der Bindungsabstände, die aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vorhanden ist, kann mit dem verwendeten Modell nicht abschließend auf diese Weise erklärt werden.

## 5.2. Zusammenfassung

Die Festphase des Mischkristalls  $\text{SiF}_4 \cdot \text{SO}_2\text{F}_2$  konnte durch Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert werden. Im Gegensatz zu den Festphasen der Reinstoffe sind das Schwefelatom und das Siliciumatom leicht verzerrt tetragonal umgeben. Die intramolekularen Bindungslängen sind im Mischkristallsystem kürzer als in  $\text{SiF}_4$  und  $\text{SO}_2\text{F}_2$ . Die Ursache für die Änderung der Bindungswinkel und -längen liegt in den zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Das  $\text{SiF}_4$ -Molekül bildet zwei unterschiedliche  $\text{Si-F} \cdots \text{Si}$ -Kontakte unterhalb des VAN-DER-WAALS-Radius aus, welche in einem zweidimensionalen Netzwerk resultieren. Die Kontakte sind länger als in der Festphase von reinem Siliciumtetrafluorid. Damit geht die Ausbildung des Mischkristallsystems mit einer Verkürzung der intramolekularen Si-F-Bindungen und einer Verlängerung der intermolekularen  $\text{Si-F} \cdots \text{Si}$ -Bindung im Vergleich zur  $\text{SiF}_4$ -Festphase einher.

Zwischen den zweidimensionalen Schichten aus  $\text{SiF}_4$ -Tetraedern befinden sich  $\text{SO}_2\text{F}_2$  Moleküle, welche über  $\text{S-O} \cdots \text{Si}$ -Kontakte mit dem Netzwerk verbunden sind. Das Sulfuryldifluorid im Mischkristallsystem zeigt ebenfalls eine Verkürzung der intermolekularen Bindungen gegenüber der Festphase des Reinstoffes. Die Verbindung der  $\text{SiF}_4$ -Schichten über die Kontakte der  $\text{SO}_2\text{F}_2$  Moleküle führt schließlich zur Ausbildung der dreidimensionalen Molekülpackung des Co-Kristalls.

Eine quantenchemische Berechnung der Strukturparameter des Molekülpaars ohne die genannten zwischenmolekularen Interaktionen führte damit zur leichten Überschätzung der experimentellen Werte. Nur für die O-S-O- und O-S-F-Bindungswinkel wurde eine bessere Übereinstimmung gefunden.

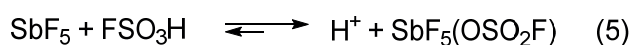
## 6 Reaktion von $\gamma$ -Butyrolacton in supersaurem Medium

Der Begriff Supersäure wurde von J. B. CONANT und N. F. HALL 1927 geprägt. Dabei beobachteten die Autoren eine Salzbildung verschiedener Ketone und Carbonylverbindungen in einer Lösung aus wasserfreier Schwefel- bzw. Perchlorsäure in Eisessig und nannten diese Lösung *superacid acid solutions*.<sup>83</sup> Mit der Definition des  $H_0$ -Wertes (Formel 1) durch L. P. HAMMET und A. DEYRUP 1932 wurde eine Quantifizierung der Säurestärke möglich.<sup>84</sup>

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{B}$$

Darüber hinaus konnten acide Verbindungen in Säuren und Supersäuren klassifiziert werden. Bei einem  $H_0$ -Wert kleiner  $-12$  wird die Substanz als Supersäure bezeichnet.<sup>85</sup>

Die ersten Meilensteine auf dem Gebiet der Supersäuren wurden von G. A. OLAH erzielt. Durch die Zugabe von Antimonpentafluorid zu Fluorsulfonsäure konnten OLAH *et al.* die Säurestärke auf das  $10^7$ - $10^{10}$ -fache von 100%-iger Schwefelsäure steigern und bezeichneten diese als *Magic Acid*.<sup>86</sup> Die Ursache für die Erhöhung der Säurestärke liegt in der Verschiebung des Protolysegleichgewichts der Fluorsulfonsäure (Gleichung 5).



Die maximale Acidität dieser binären supersauren Systeme liegt bei einem  $H_0$ -Wert von  $-27$ .<sup>87</sup> Damit konnten sehr schwache Basen und sogar gesättigte Kohlenwasserstoffe zur Reaktion gebracht werden.<sup>87</sup> Das stärkste momentan bekannte supersaure System ist eine Lösung aus Antimonpentafluorid und Fluorwasserstoff. Dieses System kann einen  $H_0$ -Wert von ca.  $-30$  erreichen.<sup>88</sup>

$\gamma$ -Butyrolacton (GBL) und seine Derivate sind aufgrund ihrer biologischen Aktivität eingehend untersucht.<sup>89</sup> Die Lactoneinheit ermöglicht eine große Anzahl an Derivatisierungen durch Spaltung des Ringsystems. Das prominenteste Beispiel ist die Hydrolyse von GBL zur psychoaktiven Substanz  $\gamma$ -Hydroxybuttersäure (GHB). Die Untersuchung der Reaktivität der Lactoneinheit und Stabilität des gesamten Ringsystems ist daher grundlegend von Interesse.

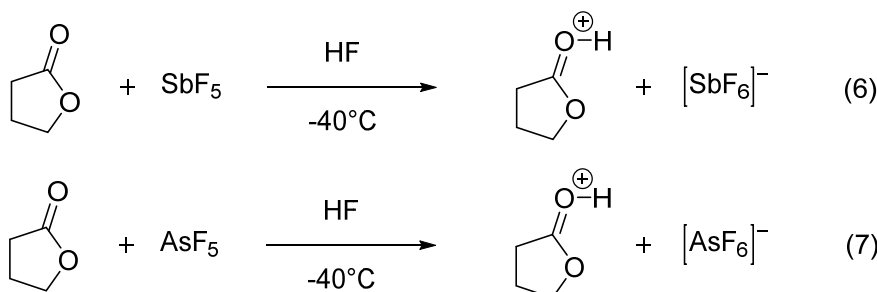
Der erste Reaktionsschritt der sauren Hydrolyse von GBL ist die Protonierung der Lactoneinheit. Die Untersuchung dieser instabilen Spezies wurde erstmals von OLAH *et al.* 1970 beschrieben.<sup>90</sup> Dabei wurde das Verhalten der Spezies in supersaurer Lösung  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$  durch NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Stabilität in Lösung bewertet.

Eine Isolierung der protonierten Substanz bei tiefen Temperaturen gelang jedoch nicht. Die Untersuchungen ergaben keine Hinweise auf eine Spaltung der Lactoneinheit in der flüssigen Phase.

Weiterführend soll im Folgenden  $\gamma$ -Butyrolacton in den supersauren Systemen HF/ SbF<sub>5</sub> und HF/ AsF<sub>5</sub> untersucht werden.

### 6.1. Darstellung von [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> [MF<sub>6</sub>]<sup>−</sup> (M = As, Sb)

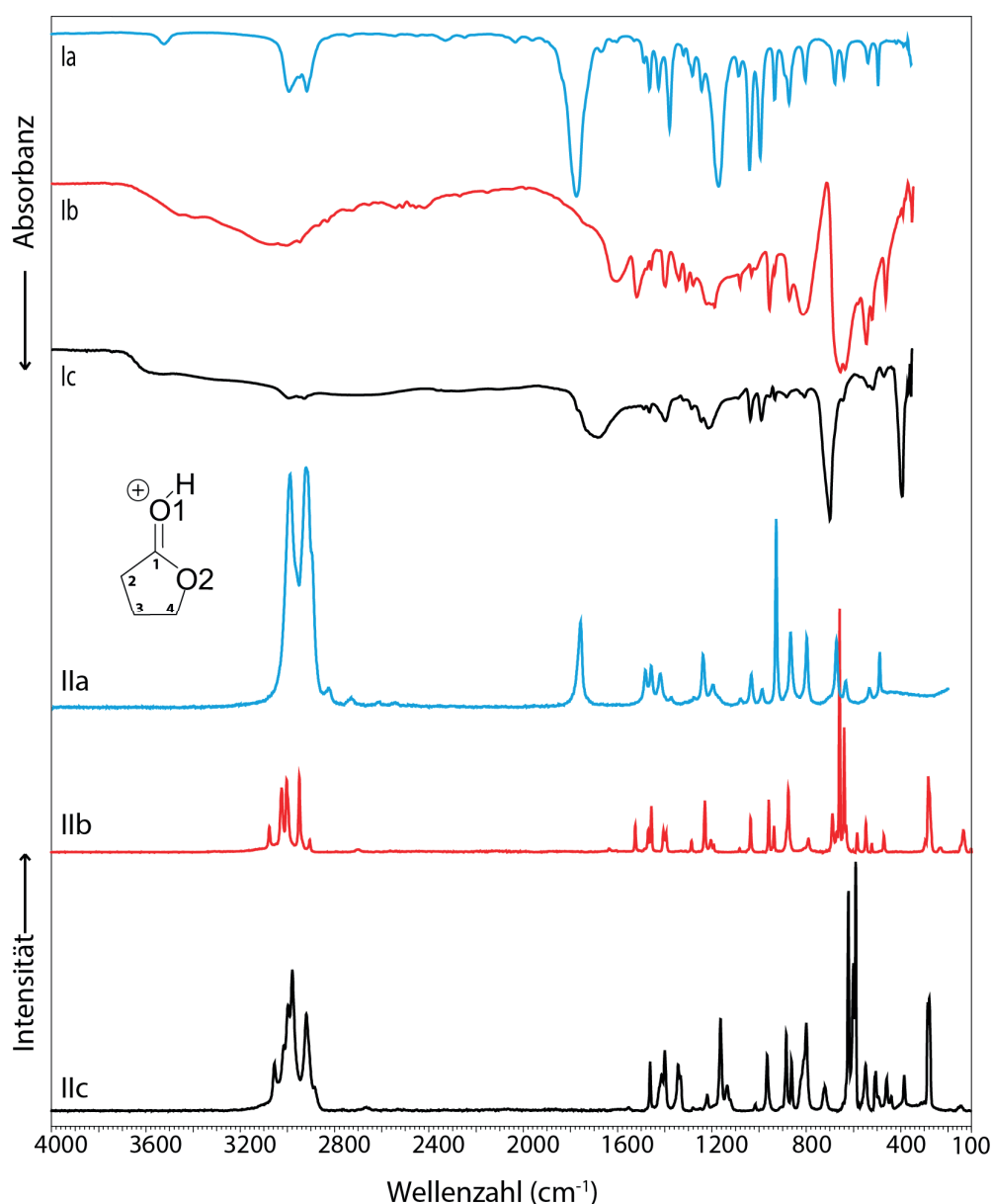
Die Salze [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>−</sup> (**1**) und [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>−</sup> (**2**) bilden sich quantitativ durch die Umsetzung von  $\gamma$ -Butyrolacton in den supersauren Systemen HF/ MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) gemäß Gleichung 6 und 7.



Fluorwasserstoff wird bei der Reaktion im Überschuss eingesetzt und dient sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktant. Die Reaktion von GBL in den supersauren Systemen findet bei einer Temperatur von  $-40^\circ\text{C}$  statt. Anschließend wird der überschüssige Fluorwasserstoff im Vakuum entfernt. Die protonierten Spezies kristallisieren als farblose Feststoffe aus. Die hydrolyseempfindlichen Salze sind bis zu einer Temperatur von  $-30^\circ\text{C}$  (**1**) bzw.  $-35^\circ\text{C}$  (**2**) beständig.

### 6.2. Schwingungsspektroskopie

Die schwingungsspektroskopische Charakterisierung des protonierten  $\gamma$ -Butyrolacton wurde mit Tieftemperatur-RAMAN- und IR-Spektroskopie durchgeführt. Die Schwingungsspektren der Produkte [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>−</sup>, [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>−</sup> und des Edukts C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> sind in Abbildung 41 gegenübergestellt.



**Abbildung 41:** Tieftemperatur-RAMAN- (unten) und IR-Spektren (oben) von [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (rot), [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>] (blau) und [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (schwarz).

Der Zuordnungsvorschlag wurde mit Hilfe von quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen, einem Vergleich mit dem Edukt, charakteristischen Gruppenfrequenzen<sup>91</sup> und mit Li<sup>+</sup>-GBL<sup>92</sup> erarbeitet. Protoniertes  $\gamma$ -Butyrolacton ist der Punktgruppe C<sub>1</sub> zuzuordnen, sodass 33 Grundschnwingungen erwartet werden. In Tabelle 15 ist die Zuordnung der experimentellen und theoretisch berechneten Schwingungen zusammengefasst.

Die Tieftemperatur-RAMAN- (IIc, IIb) und IR-Spektren (Ib, Ic) des Hexafluoridoantimonates (1) und Hexafluoridoarsenates (2) zeigen mehrere C-H-Valenzschwingungen im Bereich von 3000 cm<sup>-1</sup>. Dabei werden drei antisymmetrische und drei symmetrische C-H-Schwingungen

erwartet. Im Vergleich zum RAMAN-Spektrum des Hexafluoridoantimonates (IIb) sind im RAMAN-Spektrum des Hexafluoridoarsenates (IIc) alle 6 Schwingungen zu erkennen (Tabelle 15). Die drei antisymmetrischen C-H-Schwingungen sind bei 3078, 3039 und 3022  $\text{cm}^{-1}$  und drei symmetrischen C-H-Schwingungen bei 3004, 2946, 2912  $\text{cm}^{-1}$  zu finden.

Durch die Protonierung der Carbonylgruppe wird die C=O- bzw. C-O-Valenzschwingung stark beeinflusst. Das RAMAN-Spektrum des Hexafluoridoantimonates und Hexafluoridoarsenates zeigt eine deutliche Rotverschiebung der C=O-Valenzschwingung von 1762  $\text{cm}^{-1}$  zu 1526  $\text{cm}^{-1}$  und eine Blauverschiebung der C-O-Valenzschwingung von 1376  $\text{cm}^{-1}$  zu 1471  $\text{cm}^{-1}$ . Das Ringsystem besitzt zwei C-O-Gruppen, welche als OCO-Einheit miteinander gekoppelt sind. Damit führt die Blauverschiebung der C-O-Bande (C1-Atom) zu einer Rotverschiebung der C-O-Bande (C4-Atom) von 1159  $\text{cm}^{-1}$  auf 998  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 41).

Die OH-Valenzschwingung von protoniertem GBL kann spektroskopisch aufgrund ihrer geringen Intensität nicht registriert werden. Infolgedessen wurde die Protonierung von GBL mit Deuteriumfluorid durchgeführt und das Isotopomer charakterisiert. Nach der TELLER-REDLICH-Regel<sup>91</sup> ist die Schwingung um einen Faktor von ca.  $1/\sqrt{2}$  rotverschoben. In Abbildung 42 sind das Tieftemperatur-RAMAN und IR-Spektrum von isotopenmarkierten **2** zu sehen. Die Schwingungsmoden sind dem  $^1\text{H}$ -Isotopomeren GBL in Tabelle 16 gegenübergestellt.

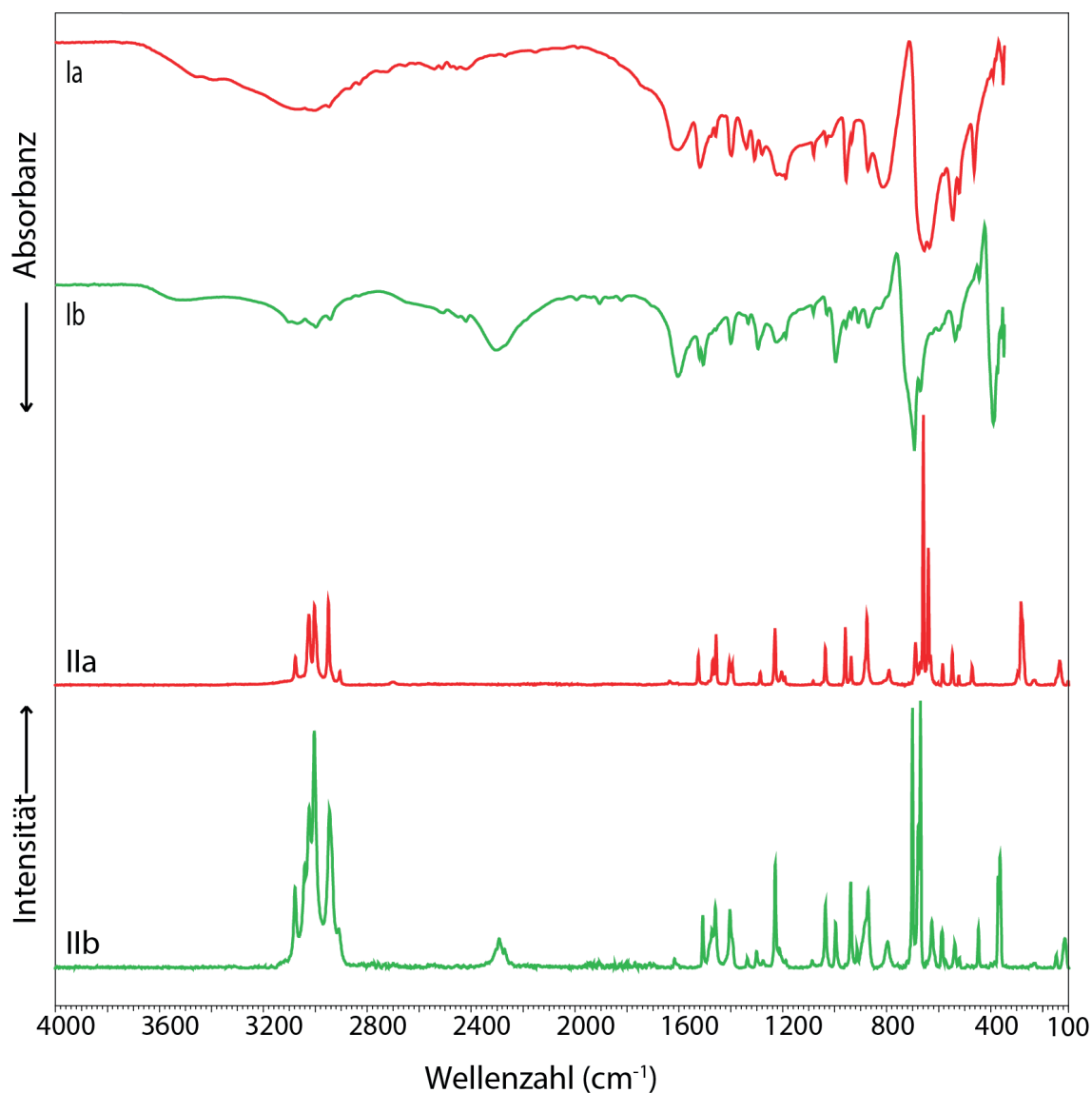
**Tabelle 15:** Experimentell und quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$  und  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{SbF}_6]^-$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$		$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$		$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^{+[\text{a}]}$	Zuordnungsvorschlag
Raman	IR	Raman	IR	Raman/IR	
				3567 (273/87)	$\nu_s(\text{OH})$
3078 (20)		3077 (10)	3078 m	3076 (1/49)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3039 (27)				3040 (1/51)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3022 (43)		3024 (26)		3018 (9/68)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3004 (57)	2995 m	3004 (29)	3005 m	2991 (1/88)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2946 (40)	2930 m	2950 (31)	2951 m	2974 (1/103)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2912 (12)		2905 (59)		2926 (17/111)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
	1684 s		1616 m		
1523 (25)		1526 (10)	1522 m	1575 (468/1)	$\nu(\text{C}_1\text{-O1})$
1476 (19)	1487 m	1471 (8)	1460 w	1496 (99/6)	$\nu(\text{C}_1\text{-O2})$
1463 (28)	1464 m	1458 (18)		1455 (7/4)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1408 (22)		1407 (8)	1400 m	1437 (8/5)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1398 (17)	1396 m	1396 (7)	1342 m	1383 (31/7)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
	1319 m		1311 m	1308 (15/1)	$\omega(\text{CH}_2)$
1287 (9)	1284 m	1288 (4)	1283 m	1277 (39/2)	$\omega(\text{CH}_2)$
1232 (38)	1244 m	1231 (21)	1227 m	1245 (19/1)	$\omega(\text{CH}_2)$
1204 (12)	1213 s	1206 (4)	1205 m	1194 (2/4)	$\tau(\text{CH}_2)$
1192 (7)		1194 (3)	1192 m	1180 (17/2)	$\tau(\text{CH}_2)$
				1152 (6/1)	$\tau(\text{CH}_2)$
1089 (5)	1088 m	1085 (1)	1084 w	1133 (51/1)	$\delta(\text{COH})$
1039 (24)	1036 m	1038 (14)	1036 w	1055 (.4/.2)	$\rho(\text{CH}_2)$
	989 m				
960 (32)	955 m	961 (21)	959 w	998 (10/3)	$\nu(\text{C}_4\text{-O}_2)$
938 (22)	932 m	939 (10)	937 w	911 (21/9)	$\nu(\text{C}_3\text{-C}_4)$
877 (36)	881 m	878 (25)	876 m	899 (58/3)	$\nu(\text{C}_1\text{-C}_2)$
	822 m		820 m	866 (30/7)	$\nu(\text{C}_2\text{-C}_3)$
799 (12)	806 m	793 (5)		840 (35/3)	$\rho(\text{CH}_2)$
				769 (22/3)	$\rho(\text{CH}_2)$
683 (60)		674 (8)		676 (120/1)	$\omega(\text{COH})$
631 (18)		633 (50)	639 vs	637 (7/5)	$\delta(\text{C-C-O})$
525 (8)	515 m	524 (3)	525 s	594 (12/3)	$\delta(\text{C-C-C})$
471 (17)		473 (7)	467 s	488 (10/1)	$\delta(\text{OCO})$ a. E.
403 (3)				411 (8/.4)	$\delta(\text{OCO})$ i. E.
238(3)				219 (3/.1)	$\delta(\text{C-C-O})$
153 (5)		137 (8)		155 (.1/.4)	$\delta(\text{C-C-C})$
723 (3)					
703 (88)		691(16)			
673 (100)	698 vs	661 (100)	658 vs		
		642 (50)			
589 (18)		587 (8)			
545 (15)	536 m		550 s		
375 (44)	392 m				
368 (45)					
		285 (31)			
		234 (2)			

 [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>

[a] Berechnet mit der Methode MP2/ aug-cc-pVTZ und mit dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup> RAMAN-Intensitäten sind in  $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ , einer Skala von 1 bis 100 und IR-Intensitäten in  $\text{km mol}^{-1}$  angegeben. Alle Frequenzen sind mit einen empirischen Faktor von 0.950 skaliert.





**Abbildung 42:** Tieftemperatur-RAMAN- (unten) und IR-Spektren (oben) von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (rot),  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{D}]^+ [\text{AsF}_6]^-$  (grün).

Im RAMAN- und IR-Spektrum ist die OD-Valenzschwingung bei  $2306 \text{ cm}^{-1}$  (IR) bzw.  $2292 \text{ cm}^{-1}$  (RAMAN) deutlich als breite Bande zu erkennen. Auf Grundlage der TELLER-REDLICH-Regel<sup>45</sup> würde somit eine OH-Valenzschwingung bei  $3260 \text{ cm}^{-1}$  theoretisch erwartet. Durch die Deuterierung ist ebenfalls die  $\delta(\text{COH})$ - und  $\omega(\text{COH})$ -Schwingung beeinflusst, sodass die  $\delta(\text{COD})$  bei  $801 \text{ cm}^{-1}$  und die  $\omega(\text{COH})$  bei  $538 \text{ cm}^{-1}$  zu finden sind (Tabelle 16).

**Tabelle 16:** Experimentell und quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{D}]^+ [\text{AsF}_6]^-$  in  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{D}]^+ \text{AsF}_6^-$ Raman	IR	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{D}]^{+[\text{a}]}$ Raman/IR	Zuordnungsvorschlag
3078 (34)	3072 m	3076 (1/49)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3040 (42)		3040 (1/51)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3023 (62)		3018 (9/68)	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
3004 (89)	3001 m	2990 (1/88)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2945 (61)	2945 m	2974 (1/103)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2909 (19)		2926 (16/112)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
	2511 m		
	2451 m		
	2422 m		
2293 (13)	2307 m	2528 (161/41)	$\nu_s(\text{OD})$
	1909 m		
1619 (11)	1607 s		
	1524 m		
1510 (26)	1510 s	1574 (474/1)	$\nu(\text{C}_1\text{-O}_1)$
1474 (24)		1473 (82/4)	$\nu(\text{C}_1\text{-O}_2)$
1462 (29)	1460 m	1454 (15/5)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1406 (28)	1404 m	1435 (5/6)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1338 (10)	1337 m	1383 (32/7)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1304 (12)		1307 (8/1)	$\omega(\text{CH}_2)$
1278 (9)	1298 m	1274 (31/2)	$\omega(\text{CH}_2)$
1231 (42)	1229 m	1239 (19/1)	$\omega(\text{CH}_2)$
1217 (13)			
1190 (9)	1192 m	1194 (3/5)	$\tau(\text{CH}_2)$
		1169 (10/2)	$\tau(\text{CH}_2)$
1089 (7)	1086 m	1149 (8/1)	$\tau(\text{CH}_2)$
1038 (27)	1034 m	1055 (1/.3)	$\rho(\text{CH}_2)$
1000 (21)	1001 s	1013 (3/5)	$\nu(\text{C}_4\text{-O}_2)$
941 (35)	960 m	986 (9/10)	$\nu(\text{C}_3\text{-O}_4)$
917 (12)	912 m	908 (3/3)	$\nu(\text{C}_2\text{-C}_3)$
874 (32)	876 m	867 (9/10)	$\nu(\text{C}_1\text{-C}_2)$
		847 (3/3)	$\rho(\text{CH}_2)$
799 (14)		801 (130/.2)	$\delta(\text{COD})$
		768 (23/3)	$\rho(\text{CH}_2)$
630 (23)		630 (6/3)	$\delta(\text{C-C-O})$
		613 (16/4)	$\delta(\text{C-C-O})$
541 (17)		538 (21/2)	$\omega(\text{COD})$
450 (29)	602 m	435 (36/.4)	$\delta(\text{OCO})$ a. E.
375 (46)	540 m	389 (9/1)	$\delta(\text{OCO})$ i. E.
234 (11)	447 w	219 (3/.1)	$\delta(\text{C-C-O})$
151 (17)	393 s	153 (.1/.4)	$\delta(\text{C-C-C})$
724 (3)			
704 (97)			
682 (56)	696 vs		
673 (100)			
593 (19)			
541 (17)	540 m		
523 (13)			
375(35)			
367 (52)	393 m		

}  $[\text{AsF}_6]^-$

[a] Berechnet mit der Methode MP2/ aug-cc-pVTZ und mit dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup> RAMAN-Intensitäten sind in  $\text{\AA}^4\mu^{-1}$ , einer Skala von 1 bis 100 und IR-Intensitäten in  $\text{km mol}^{-1}$  angegeben. Alle Frequenzen sind mit einem empirischen Faktor von 0.950 skaliert.

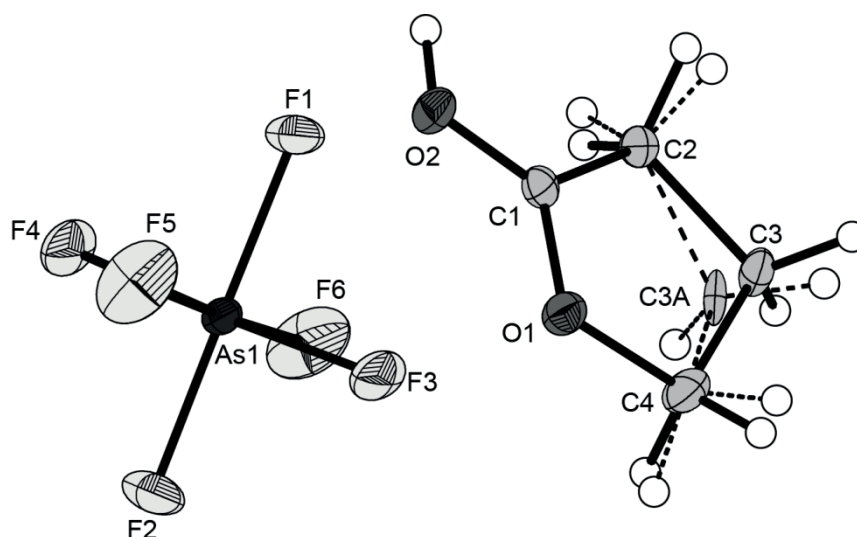
Die C-C-Valenzschwingungen des protonierten GBL können den experimentellen Schwingungen in dem Bereich von  $911 - 866 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Unterhalb von  $690 \text{ cm}^{-1}$  sind die Schwingungen des Ringsystems und die des Anions zu finden. Die Zuordnung der Deformationsschwingungen des Ringsystems ist durch die Kopplung der Moden problematisch. Der Zuordnungsvorschlag ist in Tabelle 16 dargestellt.

Das Hexafluoridoarsenat besitzt im Idealfall eine  $O_h$ -Symmetrie, wobei drei RAMAN-aktive und zwei IR-aktive Schwingungen erwartet werden. Weiterhin gilt das Alternativverbot. Für das  $[\text{AsF}_6]^-$ -Anion werden RAMAN-Linien bei 723, 703, 673, 589, 545, 374 und  $368 \text{ cm}^{-1}$  (Raman) bzw. 689, 536 und  $392 \text{ cm}^{-1}$  (IR) beobachtet, sodass von einer Erniedrigung der Symmetrie auf  $C_{4v}$  ausgegangen werden kann (Tabelle 15 und 16).

### 6.3. Röntgenstrukturanalyse

#### 6.3.1. Kristallstruktur von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$

Das Hexafluoridoarsenat des monoprotonierten  $\gamma$ -Butyrolacton (**1**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 43 wiedergegeben. Das C-3-Atom ist fehlgeordnet, wobei die Position C3 zu 67 % und die Position C3A zu 33 % besetzt werden.



**Abbildung 43:** Asymmetrische Einheit von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Infolge einer Protonierung wurden alle Bindungslängen des Kations verändert. Die Kristallstruktur des Hexafluoridoarsenates zeigt eine Verlängerung des Bindungsabstands der C-O-Doppelbindung um  $0.071 \text{ \AA}$  auf  $1.280(3) \text{ \AA}$  und eine Verringerung des

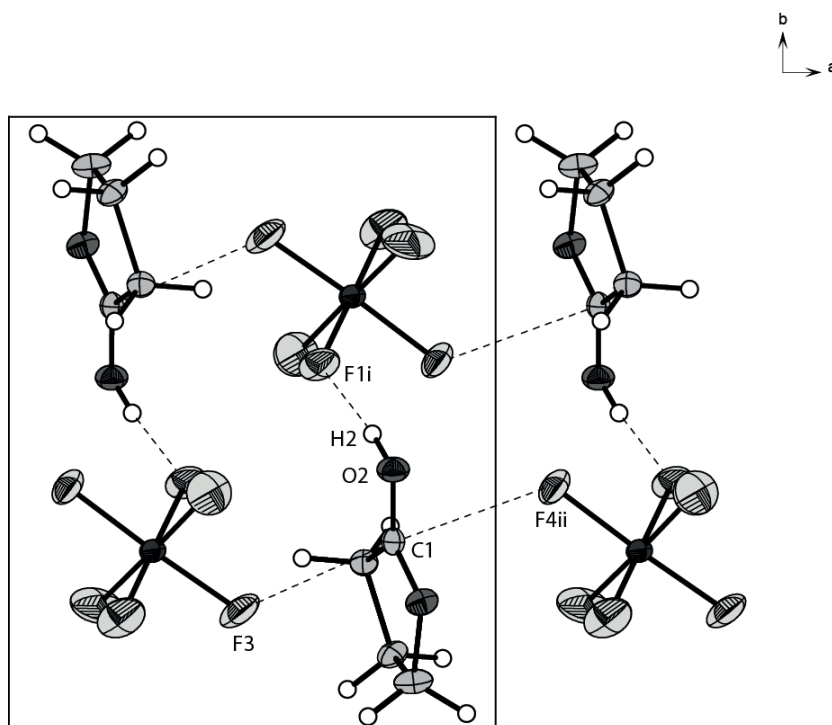
Bindungsabstands der C-O-Einfachbindung um 0.087 Å auf 1.273(3) Å im Vergleich zur unprotonierten Spezies.<sup>93</sup> Dies geht mit einer Bindungsschwächung der C=O-Doppelbindung und Bindungsstärkung der C-O-Einfachbindung einher (vgl. Kapitel 6.2).

In aliphatischen protonierten Estern ist eine vergleichbare Länge der Bindungsabstände ebenfalls nachweisbar. MINKWITZ *et al.* beschreiben in protonierten Ameisensäuremethylester einen C-O-Bindungsabstand von 1.260 Å und 1.264 Å.<sup>94</sup> Die C-O-Abstände in protoniertem GBL und Ameisensäureester liegen zwischen dem Bindungsabstand einer C-OH (1.35 Å) und einer C=O-Bindung (1.22 Å) einer vergleichbaren offenkettigen Säure.<sup>95</sup> Dies lässt den Schluss zu, dass der Bindungsgrad des protonierten Lactons zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt. Eine vollständige Gleichverteilung der Ladung über die Lactoneinheit bedingt ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes C1-Atom mit einem OCO-Winkel von 120°C und einen Torsionswinkel der C(OCO)-Einheit von 0°. Das Hexafluoridoarsensat weist einen OCO-Winkel von 116°C und C(OCO)-Torsionswinkel von 0.25° auf und impliziert damit eine nahezu vollständige delokalisierte Verteilung der Ladung.

Weiterhin werden infolge der Portionierung auch die C-C-Abstände des Lactonrings verändert. Der C1-C2- und der C3-C4-Abstand werden um 0.058 Å bzw. 0.028 Å verkürzt. Der C3-C2-Bindungsabstand erfährt dagegen eine Verlängerung um 0.014 Å.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des protonierten Moleküls sind in Tabelle 17 zusammengefasst und mit quantenchemisch berechneten Werten verglichen. Die experimentellen und theoretischen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung.

Die Wechselwirkungen zwischen den Anionen und Kationen sind in der Elementarzelle in Abbildung 44 dargestellt. Die stärkste Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem F1-Atom des [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anion und dem Sauerstoffatom O2 des GBL-Kations und liegt mit d(O-H...F) = 2.518 Å deutlich unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 2.99 Å.<sup>26</sup> Der O2-H2...F1i-Winkel beträgt 173.87(3)°.



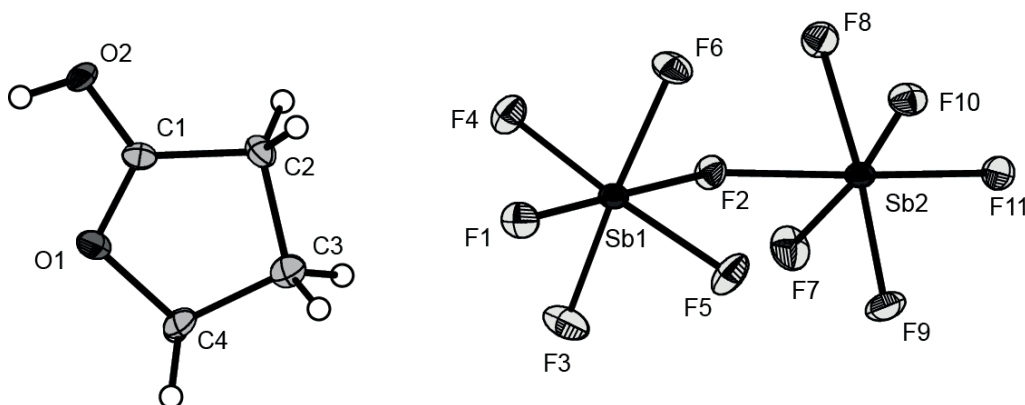
**Abbildung 44:** Elementarzelle von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$  entlang der  $c$ -Achse, Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gekennzeichnet. Symmetrie  $i = 1-x, 1-y, -z$ ,  $ii = 1+x, y, z$ .

Durch die Wechselwirkung des GBL-Kations mit dem F1-Atom des Anions ist diese As-F-Bindung mit 1.757 Å etwas länger als die übrigen As-F-Bindungen (1.709 Å bzw. 1.693 Å). Das  $[\text{AsF}_6]^-$ -Anion ist schwach oktaedrisch verzerrt, wobei die Winkel F3-As-F4 mit 177.2(8)°, F5-As-F6 mit 177.7(11)° und F1-As-F2 mit 179.3(9)° nur marginal von 180° abweichen.

Weiterhin lässt das C1-Atom des GBL-Kations mit den Fluoratomen F3 und F4ii einen Abstand von 2.875 Å bzw. 2.957 Å registrieren und liegt damit unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von 3.170 Å.<sup>26</sup> Damit bilden die  $[\text{AsF}_6]^-$ -Anionen und die GBL-Kationen kettenförmige Strukturen aus, welche durch die Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzt sind.

### 6.3.2. Kristallstruktur von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  (**2**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 45 gezeigt. Eine Fehlordnung liegt hier nicht vor (vgl. Abschnitt 6.3.1).



**Abbildung 45:** Asymmetrische Einheit von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im Vergleich zum Edukt ist der C1-O2-Bindungsabstand von 1.209(5) Å auf 1.277(11) Å verlängert und der C1-O1-Abstand von 1.360(5) auf 1.273(3) Å verkürzt.<sup>93</sup> Analog zu **1** liegt damit der C-O-Bindungsgrad zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.

Im Gegensatz zu **1** beträgt der OCO-Winkel des Unodecafluorodiantimonates 120.5° und der Torsionswinkel C(OCO) 0.04°. Dies impliziert eine vollständige Verteilung der Ladung über die OCO-Einheit und damit eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des C1-Atoms.

Die C3-C2- und die C4-C3-Bindungslängen entsprechen mit 1.529(13) Å und 1.549(7) Å den Bindungslängen des Edukts. Es konnte eine Verkürzung der Bindungslänge zwischen C1- und C2-Atom von 1.529(6) Å auf 1.479(12) Å festgestellt werden.

Die eckenverknüpften  $[\text{SbF}_6]$ -Einheiten des  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Anions sind schwach verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Sb1-F2- und die Sb2-F2-Bindung sind mit 2.016(5) Å und 2.032(5) Å länger als die Bindungen der nicht verbrückenden Sb-F-Bindungen des Anions. Der Sb1-F2-Sb2-Winkel entspricht 151.3(2)°. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .

	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^{+[\text{a}]}$
C <sub>4</sub> -O <sub>1</sub>	1.494(3)	1.499(10)	1.503
C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	1.521(8)	1.519(13)	1.534
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	1.543(8)	1.529(13)	1.523
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1.471(3)	1.479(12)	1.480
O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	1.280(3)	1.277(11)	1.274
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.273(3)	1.272(10)	1.280
M-F <sub>2</sub>	1.700(3)	2.032(5)	
M-F <sub>1</sub>	1.757(3)	1.860(5)	
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	109.33(19)	109.5(7)	108.7
C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	103.50(5)	105.5(7)	102.9
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	102.90(3)	101.6(7)	101.1
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	115.60(2)	116.0(8)	115.3
O <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	105.60(3)	104.4(7)	103.5
O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	116.00(2)	120.5(8)	121.2
O <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	128.30(2)	123.5(8)	123.6
C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	109.50(19)	110.0(9)	112.2
F <sub>eq</sub> -X-F <sub>eq</sub>	177.66(11) (F <sub>5</sub> -X-F <sub>6</sub> )	173.1(2) (F <sub>4</sub> -X <sub>1</sub> -F <sub>5</sub> )	
F <sub>eq</sub> -X-F <sub>eq</sub>	177.18(8)	178.2(2) (F <sub>1</sub> -X <sub>1</sub> -F <sub>2</sub> )	
F <sub>ax</sub> -X-F <sub>ax</sub>	179.30(9) (F <sub>1</sub> -X-F <sub>2</sub> )	172.9(2) (F <sub>9</sub> -X <sub>2</sub> -F <sub>8</sub> )	
X-F-X		151.3(3) (X <sub>1</sub> -F <sub>2</sub> -X <sub>2</sub> )	

[a] Berechnet mit MP2/ aug-cc-pVTZ und dem Programm *Gaussian09*.<sup>22</sup> X = Sb, As.

Die experimentellen Bindungslängen und -winkel stehen in guter Übereinstimmung mit den quantenchemisch berechneten Werten.

Die Kristallpackung entlang der *a*-Achse ist in Abbildung 46 gezeigt. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem O2i-Atom des GBL-Kations und F1 des  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Anions sind gestrichelt dargestellt. Der Abstand liegt mit  $d(\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}) = 2.674(9)$  Å unterhalb der Summe des VAN-DER-WAALS-Radius von 2.99 Å.<sup>26</sup> Der O2i-H $\cdots$ F1-Winkel beträgt 153.7(14)°. Darüber hinaus ist eine weitere Wechselwirkung des O2ii-Atoms des GBL-Kations mit dem Fluoratom F8 des Anions zu registrieren. Der Bindungsabstand liegt mit 2.381 Å ebenfalls unterhalb der Summe des VAN-DER-WAALS-Radius. Der O2ii-H $\cdots$ F8-Winkel beträgt 117.4°. Durch die Interaktion des Kations mit den Fluoratomen F8 und F1 der benachbarten Anionen bildet sich eine zickzack-förmige Kette aus.

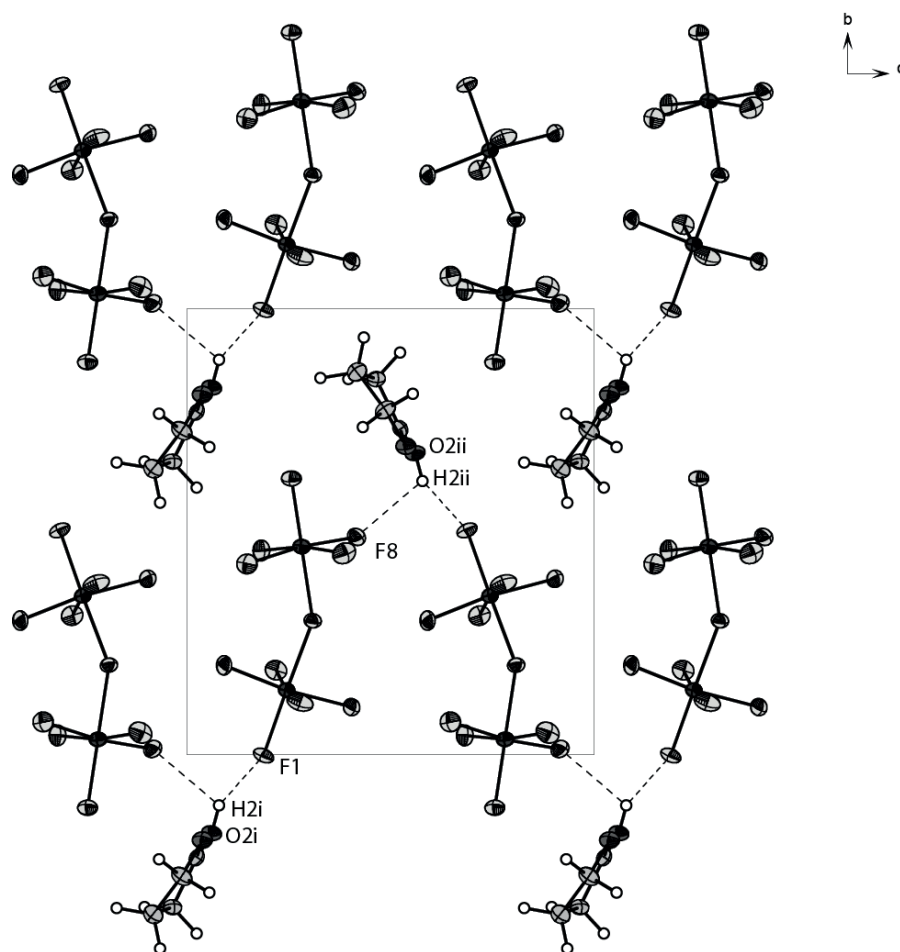


Abbildung 46: Kristallpackung von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . Symmetrie  $i = x, -0.5-y, 0.5+z$ ,  $ii = x, 1+y, z$ .

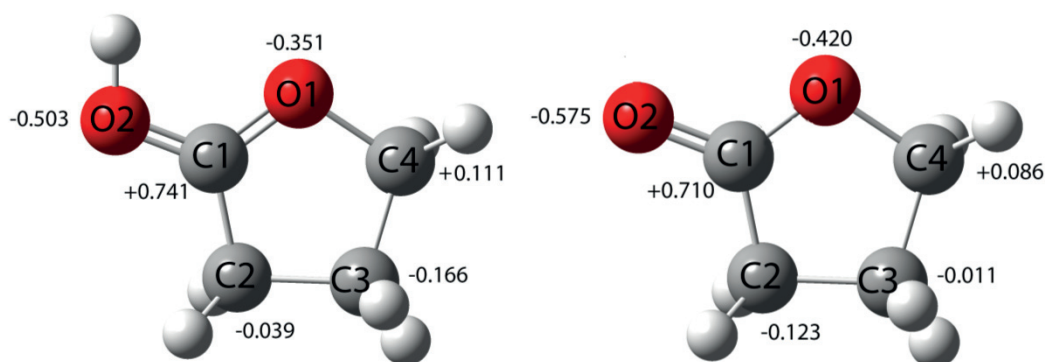
## 6.4. Quantenchemische Berechnungen

Mit der verwendeten quantenchemischen Rechenmethode MP2 konnten die experimentellen Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie (vgl. Kapitel 6.2) und der Kristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 6.3) gut beschrieben werden, sodass die Methode für weitere Berechnungen herangezogen wurde.

Im Folgenden wurde der Einfluss der Protonierung auf die Ladungsverteilung des GBL-Moleküls mittels Berechnung der ESP-Atomladung untersucht. Das protonierte GBL zeigt eine geringere ESP-Ladung an allen Kohlenstoffatomen außer am C3-Atom im Vergleich zur unprotonierten Spezies (Abbildung 47). Die Sauerstoffatome O1 und O2 gehen mit diesem Trend einher. Dabei verringert sich die Partialladung im protonierten GBL von O1 und O2 um +0.072 a.u. bzw. +0.069 a.u. Die Abnahme der ESP-Ladung beider Atome um vergleichbare Werte deutet auf eine Verteilung der positiven Ladung auf die gesamte Lactoneinheit und damit auf eine Delokalisierung hin.



Damit ist im protonierten GBL eine Abnahme der ESP-Ladung nicht nur der beiden Sauerstoffatome O1 und O2 sichtbar, sondern auch der benachbarten Kohlenstoffatome C2 und C4 und des Carbonylkohlenstoffatoms C1. Die Verringerung der Ladungsdichte steht mit experimentellen NMR-Untersuchungen im Einklang, welche eine Entschirmung des Carbonylkohlenstoffatoms und der benachbarten Kohlenstoffatome C3 und C4 beschreiben.<sup>96</sup>

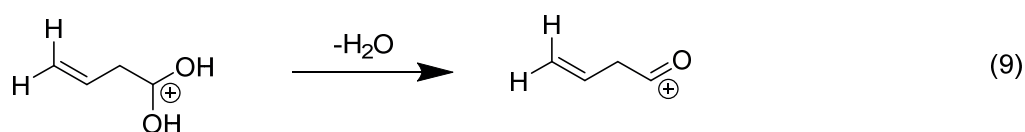
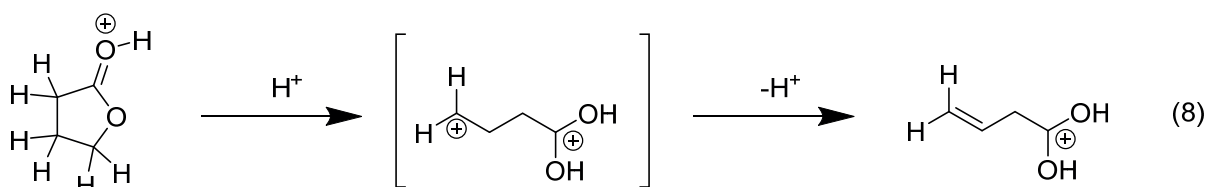


**Abbildung 47:** Änderung des ESP-Ladung von unprotoniertem und protoniertem GBL in a.u.

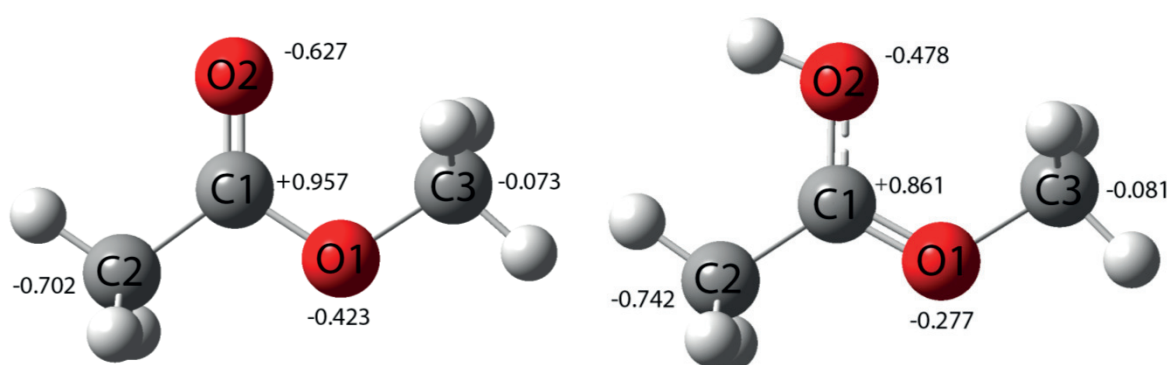
Die Portionierung von GBL zeigt eine Verteilung der positiven Ladung über einen großen Teil des Ringsystems durch eine Verringerung der ESP-Atomladung an. Durch die partiell positive Ladung auf das O1-Atom ist die Nucleophilie reduziert und eine Diprotonierung unwahrscheinlich. Auch durch die Verwendung eines Überschusses an Supersäure konnte kein experimenteller Nachweis einer Diprotonierung oder Zerfallsreaktion erbracht werden.

Bei Essigsäuremethylester ist in der Literatur eine Zerfallsreaktion bekannt. Die Reaktion wird über eine diprotonierte Zwischenstufe eingeleitet.<sup>97</sup>

Nach einem analogen Mechanismus müsste GBL zu protonierter Vinylessigsäure zerfallen (Gleichung 8 und 9).



Um den Effekt der Ladungsverteilung von GBL mit dem aliphatischen Ester vergleichen zu können, wurde die ESP-Ladung von Essigsäuremethylester und protoniertem Essigsäuremethylester berechnet und in Abbildung 48 wiedergegeben. Das in der Literatur beschriebene stabilste Isomer wurde als Ausgangspunkt für die Strukturoptimierung verwendet.<sup>97</sup>



**Abbildung 48:** Änderung des ESP-Ladung von unprotoniertem und protoniertem Essigsäuremethylester in a.u.

Die ESP-Ladungen der protonierten Spezies im Vergleich zur unprotonierten Spezies verringern sich am O1-Atom um +0.146 a.u. bzw. am O2-Atom um +0.149 a.u. Die vergleichbare Abnahme der Ladung weist auf eine Delokalisierung der Ladung hin. Dies wurde auch beim GBL beobachtet. Im Gegensatz dazu ist die Differenz der ESP-Werte beim offenkettigen System doppelt so groß. Weiterhin zeigt der Essigsäuremethylester eine Erhöhung der ESP-Ladung am C1-Carbonylatom um -0.096 a.u. Im Vergleich dazu zeigt GBL eine Verringerung der ESP-Ladung um +0.031 a.u und zusätzlich eine schwache Ladungszunahme der Nachbarkohlenstoffatome C2 und C3 von -0.042 a.u. bzw. 0.008 a.u.. Damit ist infolge der Protonierung des aliphatischen Esters eine relativ große Abnahme der ESP-Ladung begrenzt auf die Sauerstoffatome O1 und O2 zu registrieren, währenddessen bei GBL zusätzlich die ESP-Ladung an den Kohlenstoffatomen C1, C2 und C4 verringert wird. Damit impliziert die Ladungsberechnung eine bessere Verteilung der positiven Ladung über das Ringsystem von protoniertem GBL und eine damit einhergehende größere Stabilität im Vergleich zum protonierten aliphatischen Essigsäuremethylester.

## 6.5. Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $\gamma$ -Butyrolacton mit den supersauren Medien HF/ MF<sub>5</sub> (M = As, Sb) führt zur terminalen O-Protonierung. Der erhaltene farblose Feststoff wurde isoliert und mittels RAMAN- und FT-IR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und quantenchemischen Rechnungen charakterisiert. Die schwingungsspektroskopische Untersuchung zeigt anhand einer Rotverschiebung der C=O-Schwingung und einer Blauverschiebung der C-O-Bande eine Bindungsschwächung der Doppelbindung und Bindungsstärkung der Einfachbindung an. Dies geht mit einer Veränderung der Bindungsabstände in der Kristallstruktur des Hexafluoridoarsenates und des Unodecafluorodiantimonates einher. Dabei wird der C=O-Bindungsabstand vergrößert und der C-O-Bindungsabstand verkleinert.

Die Ergebnisse der quantenchemisch berechneten Ladungsverteilung zeigen, dass die Positivierung der ESP-Ladungen das gesamte Ringsystem mit Ausnahme des C3-Atoms erfasst. Zusätzlich ist eine Änderung der ESP-Ladungen der Sauerstoffatome um vergleichbare Werte sichtbar. Dies legt ebenfalls eine Delokalisierung der C-O-Doppelbindung nahe. Die verringerten Ladungsdichten der benachbarten Kohlenstoffatome C4 und C2 sind als Folge der Positivierung der Lactoneinheit zu sehen und stellen eine mögliche Ursache für die Stabilität des Ringsystems dar.

Des Weiteren bedingt die Delokalisierung der Ladung in der Lactoneinheit eine verringerte Basizität des Sauerstoffatoms O2. Eine Diprotonierung des Moleküls mit einem Überschuss an HF/ SbF<sub>5</sub> ist daher unwahrscheinlich und wurde auch experimentell nicht beobachtet.

## C Zusammenfassung

Am Anfang der Arbeiten stand die Entwicklung experimenteller Methoden zur Züchtung der Einkristalle bei tiefen Temperaturen. Die Charakterisierung des festen Aggregatzustands ausgewählter niedrigschmelzender Verbindungen wurde dann mittels *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie in einem Temperaturbereich von  $-39^{\circ}\text{C}$  bis  $-152^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die Züchtung geeigneter Einkristalle wurde durch Translation der Kapillare und Variation der Flussgeschwindigkeit des Kaltgasstroms erreicht. Mit der verwendeten Technik konnten zum einen schwer kristallisierbare Substanzen, wie das glasartig erstarrende 2,3,3,3-Tetrafluorpropen, und zum anderen korrosive Verbindungen mit hohen Dampfdrücken, wie das Carbonylfluorid, untersucht werden. Am Beispiel des Carbonylfluorides konnte außerdem gezeigt werden, dass sehr reaktive Substanzen mit einer geeigneten Präparationstechnik bei niedrigen Temperaturen kristallisiert werden können. Generell ist eine Verbesserung der Kristallisationstechnik durch die Automatisierung der Heizprozesse nicht zwingend notwendig, da jede Verbindung, bedingt durch ihre substanzspezifischen Parameter, individuell behandelt werden muss. Die Minimaltemperatur der verwendeten Kühleinheit ist mit 100 K angegeben. Dies ist zugleich das untere Temperaturlimit für Kristallisationsexperimente. Nur eine Verwendung von flüssigem Helium statt des Kältemittels Stickstoff würde den möglichen Temperaturbereich für weitere Experimente vergrößern.

Die *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie wurde an einer Reihe ausgewählter Verbindungen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

In den Festkörperstrukturen der Halogenfluormethane  $\text{CH}_2\text{FI}$  und  $\text{CH}_2\text{BrF}$  wurden neben den Fluor-Wasserstoff-Kontakten unterhalb der VAN-DER-WAALS-Radien Iod-Iod- und Brom-Brom-Kontakte beobachtet. Diese Wechselwirkungen gehen auf die Polarisierbarkeit der Halogenatome zurück. Die Polarisierung der Brom- und Iod-Atome wurde durch quantenchemisch berechnete elektrostatische Potentiale visualisiert. Darüber hinaus konnten farblich abgestufte Hyperflächen zwischen den Molekülen, die Bereiche der nicht-kovalenten Interaktion durch eine Auswertung des reduzierten Dichtegradienten der Elektronendichte sichtbar gemacht werden. Ein Vergleich mit dem leichteren Homologen  $\text{CH}_2\text{ClF}$  zeigt, dass die Stärke der Polarisierung in der Reihenfolge  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zunimmt. Eine Einschätzung der relativen Stärke der Halogen-Halogeninteraktionen in Bromfluormethan und Iodfluormethan

wurde durch einen Vergleich der berechneten Interaktionsenergien vorgenommen. Die berechneten Werte zeigen, dass die Halogen-Halogen-Wechselwirkungen in Fluoriodmethan stärker als in Bromfluormethan sind, wohingegen die Fluor-Wasserstoff-Interaktionen in Bromfluormethan stärker zu Tage treten als in Fluoriodmethan. Da die Wasserstoffbrückenbindungen mit den Halogeninteraktionen in Konkurrenz zueinander stehen, geht diese Aussage mit der Beobachtung einher, dass nur in der Kristallstruktur von Fluoriodmethan eine rechtwinklige Anordnung der Iod-Atome zueinander auftritt, was auf eine dominierende Rolle der Halogeninteraktion hinweist. Damit ist die Anordnung der Moleküle in der Kristallpackung von Fluoriodmethan ein Beispiel für den Effekt der Halogen-Halogen-Interaktionen.

Die Festphase des niedrig schmelzenden Fluorkohlenwasserstoffs 2,3,3,3-Tetrafluorpropen wurde unterhalb einer Temperatur von  $-152^{\circ}\text{C}$  auf strukturelle Besonderheiten mithilfe der *in situ* Kristallisationsmethode untersucht. In der Kristallpackung wurden keine intermolekulare Wechselwirkung unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien gefunden. Eine Analyse des reduzierten Dichtegradienten der Elektronendichte zeigt, dass die stärkste nicht-kovalente Wechselwirkung intermolekular zwischen Fluor und Wasserstoff vorliegt. Dies geht mit der Beobachtung einher, dass der Torsionswinkel der F-C-C-F-Gruppe  $0^{\circ}$  beträgt. Weiterhin ist ein niedriger Wert für die C-C-Valenzschwingung in den Schwingungsspektren von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen zu registrieren. Dieses läßt eine schwache C-C-Bindung vermuten. Eine Vergrößerung des C-C-Bindungsabstands wurde in der Kristallstruktur jedoch nicht registriert, daher kann der niedrige Wert der Valenzschwingung über eine Schwingungskopplung mit der benachbarten C-C-Doppelbindung erklärt werden.

Aufgrund der Brennbarkeit von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen wurden die Verbrennungsexperimente mit einer quantitativen Analyse der Zerfallsprodukte durchgeführt, wobei auch Carbonylfluorid identifiziert wurde. Aufgrund der Verwendung von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen als neues Kfz-Kältemittel ist die Charakterisierung von toxischen Verbrennungsprodukten sicherheitsrelevant. Unter der Annahme, dass Carbonylfluorid spontan in HF und  $\text{CO}_2$  zerfällt, sollte die Toxizität der Verbindung der von Fluorwasserstoff entsprechen. Aus der Laborpraxis ist jedoch bekannt, dass die Hydrolyse von  $\text{COF}_2$  nicht spontan verläuft. Daher wurden Hydrolysexperimente mit Wasser im gasförmigen und im festen Aggregatzustand durchgeführt und mittels *in situ* FT-IR-Spektroskopie und *in situ* Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie analysiert. Die schwingungsspektroskopischen Experimente zeigen, dass die Hydrolyse im aquimolarem Verhältnis auf einer Minutenskala

abläuft. Die Zersetzung von  $\text{COF}_2$  mit Wasser im festen Aggregatzustand findet im Gegensatz zu Literaturwerten schon bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  statt. Als intermediäre Zersetzungsprodukte konnten Trifluormethanol und Monofluorameisensäure identifiziert werden.

Darüber hinaus ist es gelungen, die Festphase von Carbonylfluorid durch Röntgendiffraktometrie zu charakterisieren. Die Kristallstrukturanalyse von  $\text{COF}_2$  zeigt ausschließlich Sauerstoff-Kohlenstoff-Kontakte unterhalb des VAN-DER-WAALS-Radien, im Unterschied zu Phosgen, bei welchem auch Halogen-Sauerstoff-Kontakte vorhanden sind. Mit der quantenchemischen Berechnung der elektrostatischen Potentiale konnte die anisotrope Ladungsverteilung um das Halogenatom visualisiert werden. Auf dieser Grundlage kann die Wechselwirkung der elektronenärmeren Bereiche des Halogenatoms mit elektronenreicheren Bereiche des Sauerstoffatoms erklärt werden. Die schlechte Polarisierbarkeit des Fluoratoms erklärt die fehlende Halogen-Sauerstoff-Wechselwirkung in der Kristallstruktur von  $\text{COF}_2$ .

Die Kristallstruktur von Phosphorylfluorid zeigt im Vergleich zu den höheren Homologen  $\text{POCl}_3$  und  $\text{POBr}_3$  ausschließlich  $\text{P}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien, wohingegen die höheren Homologen  $\text{O}\cdots\text{X}$ -Kontakte aufweisen. Durch die quantenchemisch berechneten elektrostatischen Potentiale wurde eine zunehmende anisotrope Polarisierung der Elektronendichte um das Halogenatom in Richtung der höheren Homologe visualisiert und damit eine Erklärung für die unterschiedlich gearteten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in  $\text{POX}_3$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) gegeben.

Im Ramanspektrum der Festphase von  $\text{POF}_3$  wird eine zusätzliche Bande im Bereich der P-O-Valenzschwingungen beobachtet, analog zu  $\text{POCl}_3$  und  $\text{POBr}_3$ , und konnte bislang in der Literatur nicht erklärt werden. Mithilfe der Raman-Matrix-Spektroskopie gelang es,  $\text{POF}_3$  in unterschiedlichen Aggregationsgraden spektroskopisch zu charakterisieren und damit die Ursache der zusätzlichen Bande auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen.

Bei der Untersuchung der Festphase eines Sulfurylfluorid-Siliciumtetrafluorid-Mischkristalls, konnte im Vergleich zu den literaturbekannten Strukturparametern der reinen Phasen eine Änderung der Bindungswinkel und -längen von Siliciumtetrafluorid und Sulfurylfluorid festgestellt werden. Die Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien führen zum Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerkes aus Schichten von  $\text{SiF}_4$ -Tetraedern und interkalierten  $\text{SO}_2\text{F}_2$ -Molekülen. Die intermolekularen Interaktionen im

Mischkristallssystem können als Ursache für die gegenseitige Verzerrung der SiF<sub>4</sub>- und SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Molekülstrukturen gesehen werden.

Protoniertes  $\gamma$ -Butyrolacton wurde als Hexafluoridoarsenat und Undecafluorodiantimonat isoliert und mittels Röntgendiffraktometrie, Schwingungsspektroskopie und quantenchemischen Rechnungen charakterisiert.

Die Berechnung der ESP-Ladung zeigt, dass die Protonierung des GBL-Moleküls die Elektronendichte an beiden Sauerstoffatomen um vergleichbare Werte vermindert und damit eine Delokalisierung der positiven Ladung vorherrscht. Die damit verringerte Nucleophilie der beiden Sauerstoffatome vermindert die Tendenz zur Diprotonierung, welche auch experimentell nicht beobachtet wurde. Darüber hinaus wird die ESP-Ladung an den Nachbarkohlenstoffatomen und am Carbonylkohlenstoffatom verringert. Im Gegensatz zu aliphatischen Systemen kann die Stabilisierung der positiven Ladung über einen großen Teil des Ringsystems erfolgen. Dieses weist auf eine höhere Stabilität und eine geringere Tendenz gegenüber Zerfallsreaktionen hin.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen der ausgewählten Moleküle ist die stärkste beschriebene Interaktion die Wasserstoffbrückenbindung des GBL's, wobei die Wasserstoffbrückenbindung zu den schwachen Wechselwirkungen zu zählen ist. Die Kristallstrukturanalysen der übrigen Verbindungen zeigen intermolekulare Abstände, welche geringfügig unterhalb bzw. oberhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien liegen, sodass die resultierenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen an der unteren Grenze der schwachen Wechselwirkungen eingeordnet wurden.

Schwache Wechselwirkungen besitzen eine große Bedeutung für Biologische Systeme und im Bereich der Pharmazie und Materialwissenschaft. Beispielhaft dafür ist die  $\sigma$ -hole-Bindung, welche auch in den untersuchten Festphasen gefunden wurde. Durch die Charakterisierung der zwischenmolekularen Interaktionen in den ausgewählten Kristallpackungen wurden neue Beispiele der schwachen Wechselwirkungen in schwer zugänglichen Festphasen von organischen und anorganischen Verbindungen gefunden.



## D Experimenteller Teil

### 1. Verwendete Chemikalien

Die Darstellung aller Ausgangsverbindungen wurde mit der SCHLENK-Technik durchgeführt. Die für die Synthesen benötigten Chemikalien sind in Tabelle 18 gelistet. Das verwendete Schutzgas (Stickstoff) wurde vor dem Gebrauch durch einen Trockenturm aus Glasrohren gefüllt mit Orangegel und Sicapent<sup>®</sup> geleitet.

**Tabelle 18: Verwendete Chemikalien.**

Bezeichnung	Formel	Gefahren	CAS-Nummer	Reinheit	Quelle
2,3,3,3-Tetrafluorpropen	$C_3F_4H_2$	F+	754-12-1		Honeywell
Antimotrifluorid	$SbF_3$	T,N	7783-56-4	p.A.	ABCR
Arsenpentafluorid	$AsF_5$	T,N	7784-46-3		
Antimonpentafluorid	$SbF_5$	N,C	7783-70-2	98%	ABCR
Schwefeloxotetrafluorid	$SOF_4$	T,C	13709-54-1	98%	
Brom	$Br_2$	T+,C,N	7726-95-6		Aldrich
$\gamma$ -Butyrolacton	$C_4H_6O_2$	Xn	99-48-0	p.A.	Aldrich
Cäsiumfluorid	$CsF$	T	13400-13-0		ABCR
Carbonylfluorid	$COF_2$	T,C	355-50-4	98%	ABCR
Deuteriumfluorid	DF	T+,C			
Fluor	$F_2$	T+,C	7782-41-4		Solvay
Fluorwasserstoff	HF	T+,C	7664-39-3		Linde
Iod	$I_2$	Xn,N	7553-56-2	z.S.	Merck
Natriumcitrat	$C_6H_5Na_3O_7$	-	68-04-02		Aldrich
Natrium-monofluoracetat	$Na(CH_2FCOO)$	T+	144-49-0	98%	
Phosphorylchlorid	$POCl_3$	C,T+	10025-87-3	z.S.	
Silbernitrat	$AgNO_3$	C,N	7761-88-8	99,9%	Fluka
Xenon	Xe	-	7440-63-3	99,99%	Messer

Für die Handhabung von gasförmigen, korrosiven und nicht korrosiven Verbindungen wurde die in Abschnitt 3 beschriebene Edelstahlvakuumlinie verwendet.

### 2. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

#### 2.1. Synthese von Phosphorylfluorid

Phosphorylchlorid (1.25 mol, 196.6 g) wurde zu Antimon(III)fluorid (1.82 mol, 326 g) in einen 1-Liter-Edelstahlreaktor, welcher auf eine Temperatur von  $-196^\circ\text{C}$  gekühlt wurde, kondensiert. Danach wurde die Reaktionsmischung langsam auf eine Temperatur von  $110 - 120^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Reaktion startet während des Heizvorgangs und führte zu einem



Druckanstieg im Reaktor auf 43 bar. Nach 3 Stunden wurde der Heizprozess beendet und der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Rohprodukt wurde in einem weiteren 1 L-Gefäß mit Antimon(III)fluorid (0.49 mol, 87 g) kondensiert. Der 1 L-Reaktor wurde nochmals auf 120°C erhitzt, um das verbliebene  $\text{POF}_3$  aus dem  $\text{SbCl}_3$  herauszulösen. Das gewonnene Rohprodukt wurde vereinigt und erneut auf 120 °C für 3 Stunden erhitzt. Die leicht flüchtigen Verunreinigungen  $\text{PF}_5$  und  $\text{HCl}$  wurden durch Evakuieren des Rohproduktes bis auf 100 mbar bei einer Temperatur von  $-70$  °C abgetrennt. Das Produkt konnte mit einer Reinheit von 98% und einer Ausbeute von 77% erhalten werden.

## 2.2. Synthese von Bromfluormethan

Die Synthese wurde analog zur Literatur<sup>98</sup> durchgeführt. Dabei wurde ein Überschuss an Silbernitrat (55 mmol, 9.4 g) zu einer wässrigen Lösung von Natriummonofluoracetat (50 mmol, 5g) gegeben. Die Mischung wurde auf 70°C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das unlösliche Silbersalz (7.9 g, 42.5 mmol) wurde filtriert und über Phosphorpentoxid getrocknet. Danach wurde das Silbersalz (4 g, 21 mmol) in einem geschlossenen Reaktor mit Brom (4.0 g, 25 mmol) von 50 °C auf 120 °C in 6 Stunden erhitzt. Das Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Es wurden 1.4 g der Verbindung mit einer Ausbeute von 62% erhalten.

## 2.3. Synthese von Fluoriodmethan

Die Synthese wurde analog zur Literatur<sup>98</sup> durchgeführt. Silbermonofluoracetat (4 g, 21 mmol) wurde mit Iod (4 g, 32 mmol) vermischt und anschließend auf eine Temperatur von 260 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Dabei wurden 1.8 g (11 mmol) Fluoriodmethan mit einer Ausbeute von 52% erhalten.

## 2.4. Synthese von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

In einem FEP-Reaktor wurden Antimonpentafluorid (216.74 mg, 1 mmol) und Fluorwasserstoff (~3 g, 15 mmol) bei einer Temperatur von  $-196$  °C kondensiert. Der Reaktor wurde auf 10°C erwärmt. Der dabei gebildeten Supersäure wurde bei einer Temperatur von  $-196$ °C  $\gamma$ -Butyrolacton (87 mg, 1 mmol) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf  $-40$  °C erwärmt und homogenisiert. Anschließend wurde der überschüssige Fluorwasserstoff bei  $-78$ °C im dynamischen Vakuum entfernt. Es bildeten sich farblose

hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis  $-30^{\circ}\text{C}$  beständig sind.

## 2.5. Synthese von $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{X}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ $[\text{X} = \text{H/ D}]$

In einem FEP-Reaktor wurden Arsenpentafluorid (255 mg, 1 mmol) und Fluor- bzw. Deuteriumwasserstoff (15 mmol) bei einer Temperatur von  $-196^{\circ}\text{C}$  kondensiert. Dieses Gemisch wurde auf  $10^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Der gebildeten Supersäure wurde dann bei einer Temperatur von  $-196^{\circ}\text{C}$   $\gamma$ -Butyrolacton (87 mg, 1 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf  $-40^{\circ}\text{C}$  erwärmt und homogenisiert. Anschließend wurde der überschüssige Fluorwasserstoff bei  $-78^{\circ}\text{C}$  im dynamischen Vakuum entfernt. Es bildeten sich hydrolyseempfindliche Kristalle, welche bis zu  $-35^{\circ}\text{C}$  beständig sind.

## 2.6. Aufreinigung von Carbonylfluorid

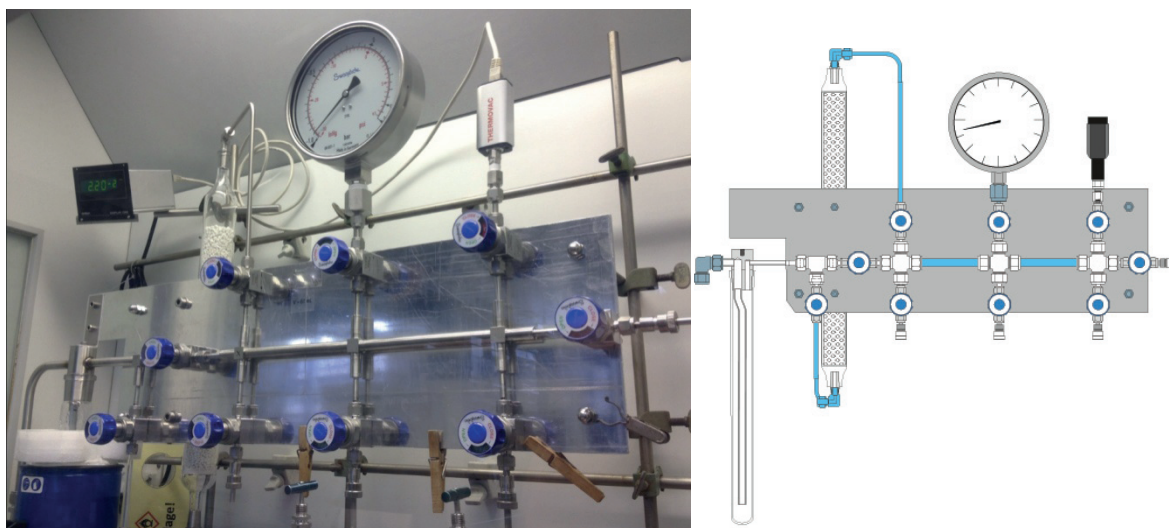
Für die Hydrolysexperimente und Einkristallzucht wurde hochreines Carbonylfluorid benötigt, welches frei von Kohlendioxid ist. Carbonylfluorid (33 g, 0.5 mol) mit einer Reinheit von 98% wurde zur Aufreinigung in einem 1L-Reaktionsgefäß mit wasserfreiem Cäsiumfluorid (76 g, 0.5 mol) kondensiert. Das Gemisch wurde auf  $200^{\circ}\text{C}$  erhitzt, um aus den Reaktanten Cäsiumtrifluormethanolat zu bilden. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden die gasförmigen Verunreinigungen im dynamischen Vakuum entfernt. Das entstandene Cäsiumsalz wurde dann bei einer Temperatur größer  $200^{\circ}\text{C}$  pyrolysiert. Das entstehende  $\text{COF}_2$  wurde in ein Vorratsgefäß kondensiert. Das gereinigte Produkt ist frei von  $\text{CO}_2$  und wurde in einer Ausbeute von 36% (0.18 mol) erhalten.

## 2.7. Versilbern der Kaltfläche des RAMAN-Matrix-Kryostaten

Die Kaltfläche des Matrix-Kryostaten stellt gleichzeitig eines der Reflexionsmedien des optischen Strahlengangs der Apparatur dar. Zum Verbessern der optischen Eigenschaften wurde die aus einem Kupferwürfel bestehende Kaltfläche versilbert. Dazu wurde das Verfahren der Tauchversilberung gewählt. Die hierzu verwendete Lösung ist eine ammoniakalische 0.3 M Silbernitratlösung mit 0.096 mol Natriumcitrat. Dabei wurde Ammoniak im Überschuss zugegeben, bis sich der entstehende Niederschlag wieder aufgelöst hatte. Die gereinigte und entfettete Kuperoberfläche wurde 5-10 min in die Reaktionslösung getaucht. Anschließend wurde die mit Wasser gewaschene Oberfläche mit Acrylpaste auf die erforderliche optische Qualität poliert.

### 3. Präparative Techniken zur Handhabung von temperaturlabilen binären supersauren Systemen

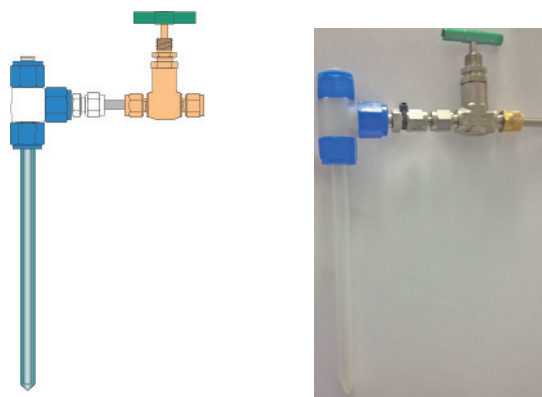
Zur Handhabung von flüchtigen, korrosiven Verbindungen wurde eine Vakuumlinie aus Edelstahl benutzt (Abbildung 49). Die Innenseite der Edelstahlrohre ist elektropoliert, um die Kontaktoberfläche zu minimieren und ein schnelleres Erreichen des Endvakuums zu ermöglichen. Das Manometer (-1 bis 0.5 bar) und die Membranventile besitzen eine Kontaktfläche aus Edelstahl bzw. Teflon, welche zum Arbeiten mit elementarem Fluor geeignet sind. Als Messgerät für den Druckbereich von 1 bis  $10^{-3}$  mbar wurde ein Wärmeleitfähigkeits-Vakuummeter (Thermovac®) verwendet. Die Linie ist durch eine Kühlfalle mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe verbunden.



**Abbildung 49:** Edelstahlvakuumlinie (links) und deren schematischer Aufbau (rechts).

Zur Passivierung und Trocknung des Systems wurde elementares Fluor eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit des Trockenmittels von etwa 10 min wurde die Linie nicht über die Kühlfalle evakuiert, sondern über einen am Hauptventil befindlichen Bypass. Dieser besteht aus einem Trockenrohr gefüllt mit Sodalime®. Damit wird überschüssiges Fluor aus dem System entfernt, ohne die Drehschieberpumpe zu beschädigen.

Reaktionen mit den binären Supersauren Systemen  $\text{HF/SbF}_5$  und  $\text{HF/AsF}_5$  wurden in einem FEP-Reaktor durchgeführt (Abbildung 50).



**Abbildung 50:** FEP-Reaktor zur Handhabung von binären Supersäuresystemen (rechts) und dessen schematischer Aufbau (links).

## 4. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenbeugung der beschriebenen Verbindungen wurde an einem Oxford Diffraction *XCalibur3* Diffraktometer mit einem Spellman Generator (50 kV, 50 mA) und einem Kappa CCD-Detektor durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurde eine Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) verwendet.

Die Messdaten wurden mit dem Programm *CrysAlis* CCD<sup>99</sup> gesammelt und mit *CrysAlis* RED<sup>100</sup> reduziert. Die erhaltenen Strukturen wurden mit der Software SHELXS<sup>101</sup> und SHELXL-97<sup>102</sup> verfeinert und anschließend mit dem Programm PLATON<sup>103</sup> überprüft. Die Programme zur Lösung und Überprüfung der Kristallstrukturen wurden als Bestandteil der *WinGX*-Suite<sup>104</sup> verwendet.

### 4.1. *In situ* Einkristallröntgendiffraktometrie

Niedrigschmelzende Verbindungen wurden über die in Abschnitt 3 beschriebene Vakuumlinie aus Edelstahl in eine Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0.1 mm kondensiert. Dabei wurde je nach Korrosivität der Substanz Borosilicat-, Soda- oder Quarzglas benutzt. Die Kapillare wurde an die Vakuumlinie mit Hilfe eines Adapters (Abbildung 51) angeschlossen. Der Adapter besteht aus einem Nadelventil, einem 3/8" PFA-T-Stück und einem 4 mm Svagelok® Anschluss. Die Kapillare wurde mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt, und anschließend wurde die zu analysierende Verbindung kondensiert. Die Kühleinheit besteht aus einer wärmeisolierten Quarzküvette. Die Kapillare wurde nach dem Transferieren der Substanz (ca. 0.08  $\mu\text{l}$ ) evakuiert und mit einem Mikrobrenner abgeschmolzen.



**Abbildung 51:** Vakuumlinienadapter für korrosive Gase (6 mm Svagelok® auf 0.1 mm Kapillare).

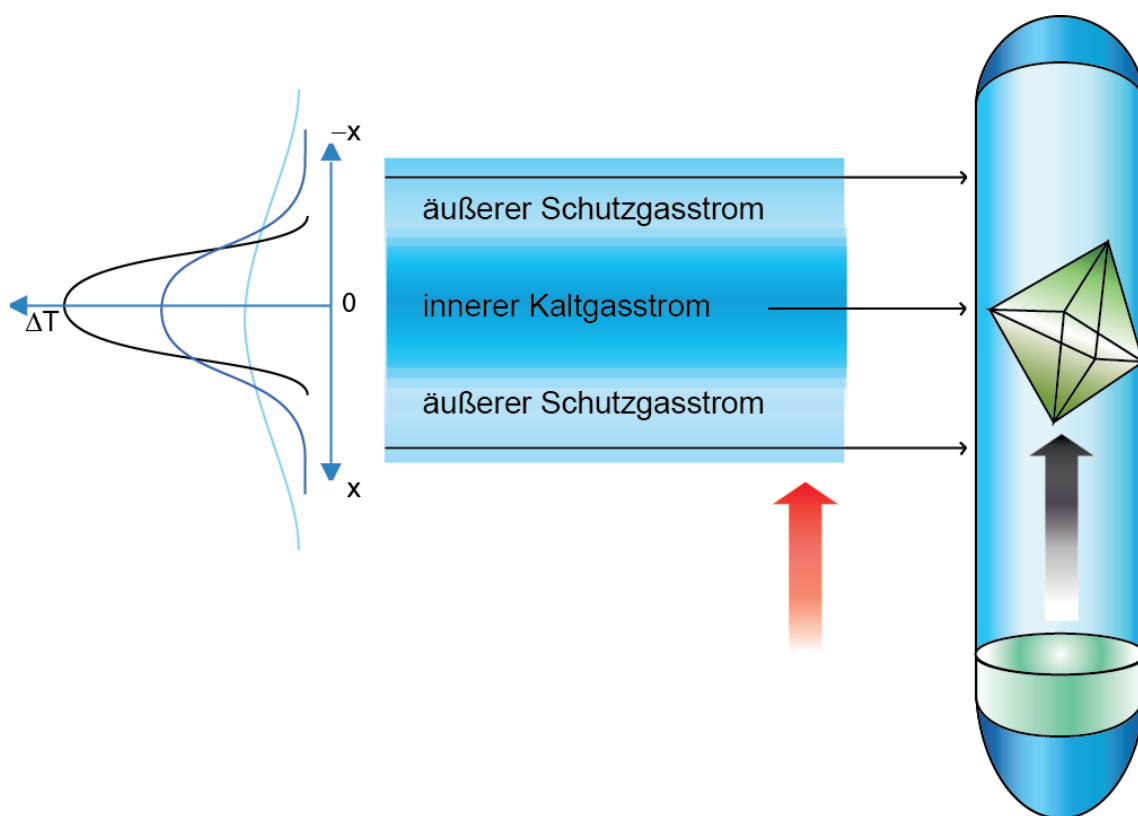
Aufgrund des begrenzt verfügbaren Platz über dem Goniometerkopf des Diffraktometers darf die Gesamtlänge der Kapillare von 1.5 cm nicht überschritten werden.

Bei flüchtigen und stark korrosiven Verbindungen ( $\text{COF}_2$  und  $\text{SOF}_4$ ) wurde Quarz als Kapillarenmaterial verwendet. Zusätzlich wurde die Kühlung der Kapillare während des Transports bei einer Temperatur von 77 K fortgeführt. Ohne diese Maßnahme war eine zunehmende Reaktion der Substanz mit dem Kapillarenmaterial zu beobachten.

Um die Chemikalienkompatibilität der *in situ* Methode für korrosive Verbindungen zu erhöhen, wurde mit Fluorpolymerkapillaren (FEP) experimentiert. Die Verformbarkeit der Kapillaren führte jedoch zu Schwingungen auf dem Diffraktometer während der Messung, welche durch den Stickstoffstrom der Kühleinheit verursacht wurden. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass Substanzen mit hohen Dampfdrücken über Stunden durch das dünnwandige Kapillarenmaterial hindurch permeieren. Damit ist das Verfahren nicht hinreichend für ein röntgendiffraktometrisches Experiment geeignet.

In Kapitel A Abschnitt 1 wurden verschiedene Techniken zur Züchtung eines Einkristalls aus einer polykristallinen Substanz beschrieben. Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen *in situ* Einkristallröntgendiffraktometrie-Experimente wurden durch Verschiebung des Kältestroms durchgeführt. Abbildung 51 zeigt das schematische Prinzip der

Einkristallzüchtung. Die Minimaltemperatur der Kühleinheit des Diffraktometers ist mit 100 K angegeben. Die Züchtung eines Einkristalls wurde durch die langsame Verschiebung des Kaltgasstroms auf den oberen Teil der Kapillare ermöglicht (roter Pfeil). Dabei wurde die polykristalline Substanz vom unteren Teil der Kapillare in den oberen Teil kondensiert (schwarzer Pfeil).



**Abbildung 52:** Schema der Einkristallzüchtung in einer Kapillare.

Der Kaltgasstrom besteht aus einem inneren Probegasstrom und einem äußeren Mantelgasstrom. Der innere Gasstrom besitzt die vorgegebene Temperatur, meist einige Grad unterhalb des Schmelzpunktes der jeweiligen Substanz. Der Mantelgasstrom hingegen besitzt eine Temperatur von 25°C und sorgt für den Ausschluss von Feuchtigkeit während des gesamten Experimentes.

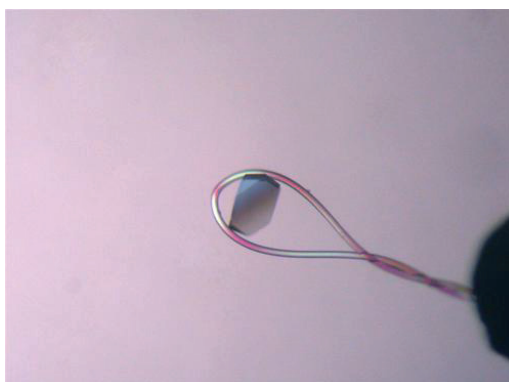
Die Geschwindigkeit des Kondensiervorgangs und des Kristallisationsvorgangs in x-Richtung ist durch den Temperaturgradienten zwischen Mantel- und Probegasstrom gegeben. Der Gradient wird durch die Wahl der Temperatur des inneren Kaltgasstroms und dem Verhältnis der beiden Gasströme bestimmt. In Abbildung 51 ist dies schematisch durch verschiedene Temperaturverteilungskurven in x-Richtung illustriert. Durch eine geeignete Wahl der Parameter konnten für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle generiert



werden.

## 4.2. Tieftemperatur-Einkristallröntgendiffraktometrie

Einkristalle von temperaturlabilen Substanzen wurden bei  $-60^{\circ}\text{C}$  in Fluorwasserstoff gezüchtet. Ionische Verbindungen besitzen generell einen sehr geringen Dampfdruck und können daher nicht kondensiert werden. Deshalb wurde ergänzend zur *in situ* Methode die Tieftemperatur-Einkristallröntgendiffraktometrie für temperaturlabile und hydrolyseempfindliche Salze angewendet. Die gezüchteten Kristalle wurden im gekühlten Schutzgasstrom ( $\text{N}_2$ ) an einem Polarisations-Stereomikroskop in einem Tieftemperatur-PFPE-Öl nach der Güte des Einkristalls ausgewählt. Der präferierte Kristall wurde mit einer Nylonschlinge (Abbildung 53) fixiert und auf das Diffraktometer transferiert. Der mögliche Temperaturbereich der Kristallisationsmethode ist durch die Viskosität des verwendeten PFPE-Öls und der Minimaltemperatur der Kühleinheit von 100 K beschränkt. Bei Temperaturen unterhalb von  $-60^{\circ}\text{C}$  besitzt das verwendete Öl eine verminderte Viskosität, was den Fixierprozess des Kristalls problematisch gestaltet. Damit ist eine Tieftemperatur-Einkristallröntgendiffraktometrie bis zu einer Temperatur von  $-60^{\circ}\text{C}$  durchführbar.



**Abbildung 53:** Kristall in einem Cryoloop™.

## 4.3. Pulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an einem STOE Stadi P (STOE Germany)-Gerät in DEBYE-Scherrer-Geometrie mit monochromatischer ( $\text{Ge } 111$ )  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung (154.046 pm) gemessen. Die Temperatur während der Messung betrug 100 K. Für die Auswertung und RIETVELD-Verfeinerung wurde das Programm TOPAS<sup>105</sup> benutzt.

## 5. Schwingungsspektroskopie

### 5.1. Raumtemperatur- und Tieftemperatur-RAMAN-Spektroskopie

FT-Ramanspektren wurden an einem MultiRam-Gerät der Firma Bruker vermessen. Als Laserquelle diente ein Nd:YAG-Laser mit der Wellenlänge von  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  und einer Maximalleistung von 1000 mW. Die Auflösung der Spektren betrug  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Die Akkumulationszeiten variierten abhängig vom Signal/Rauschverhältnis zwischen 5 min und 7 Stunden. Die Datenaquisition und Auswertung erfolgte mit dem Programm OPUS 6.5.

Für die Messung von hydrolyseempfindlichen und temperaturempfindlichen Verbindungen wurde eine spezielle Tieftemperatur-Schutzgas-Küvette aus Glas verwendet (Abbildung 54).

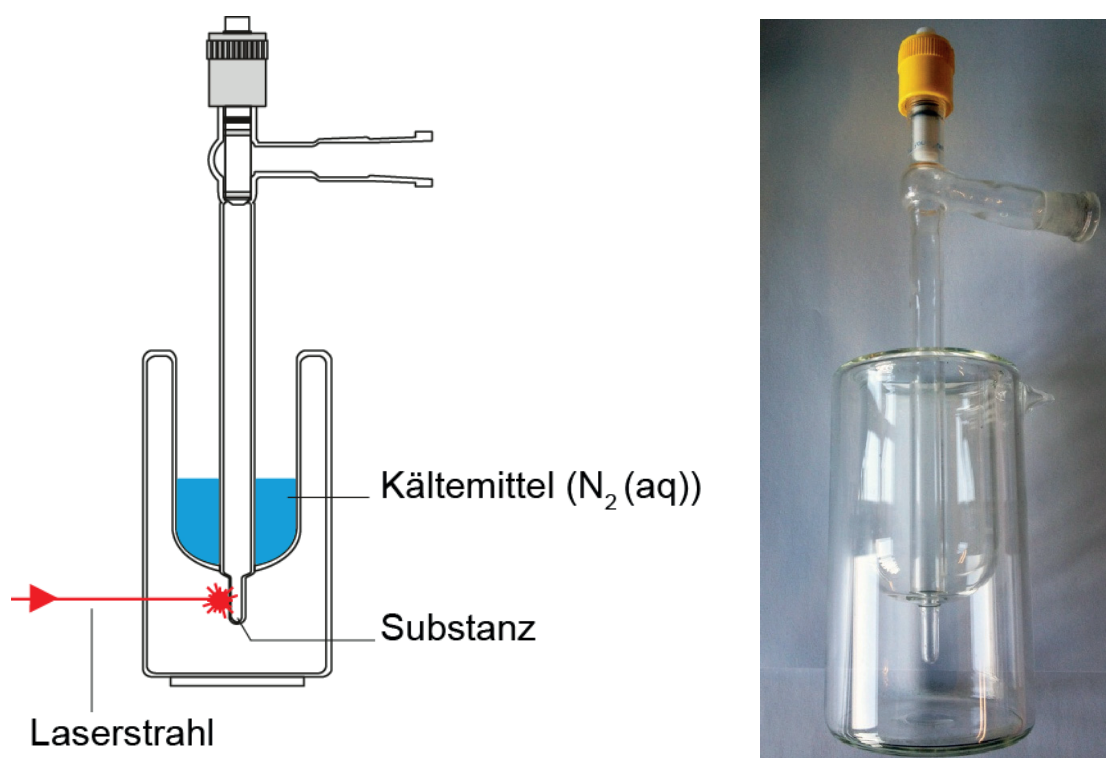


Abbildung 54: Tieftemperatur-RAMAN-Küvette mit Young®-Hahn. Foto (rechts) und Zeichnung (links).

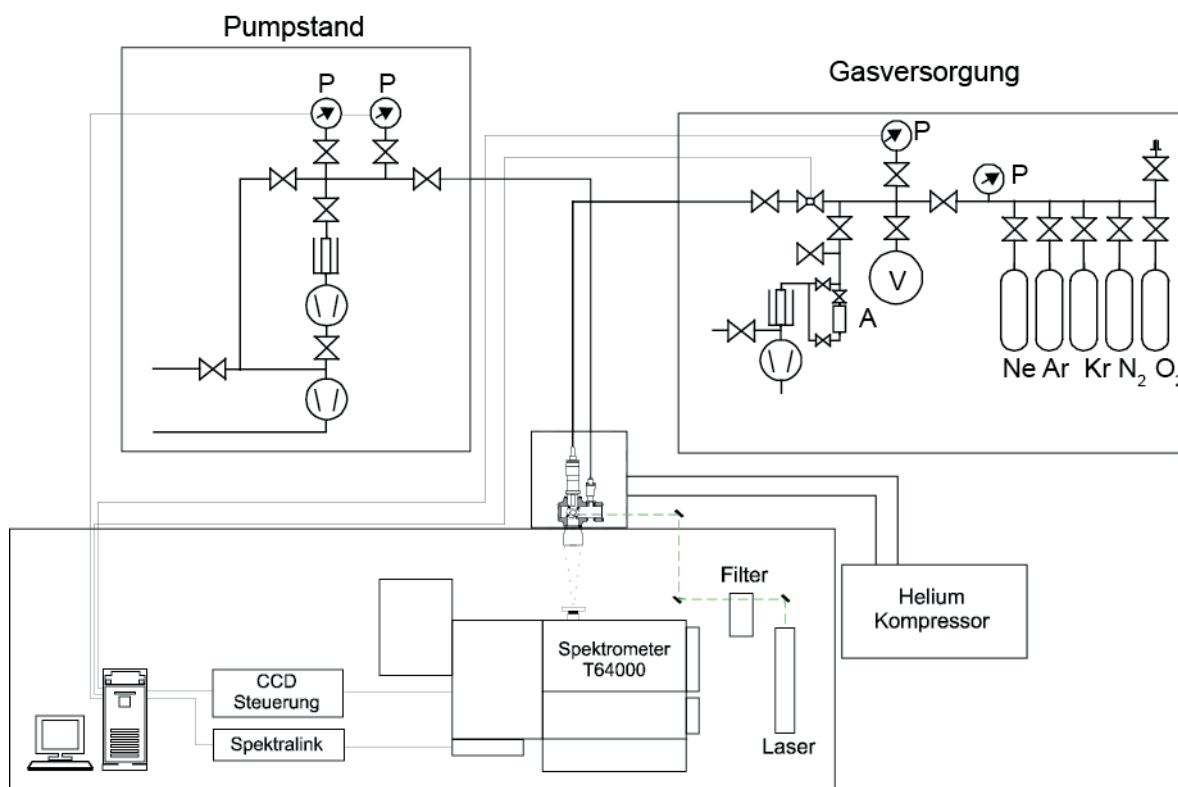
Die Küvette ermöglichte eine konstante Kühlung bei 77 K und einen Transfer der Substanz in die Meßzelle unter Verwendung der SCHLENK-Technik. Die Aufnahme der RAMAN-Spektren erfolgte in 180° Geometrie.

### 5.2. RAMAN-Matrix-Spektroskopie

Die Apparatur zur Aufnahme von RAMAN-Matrix-Spektren besteht aus vier Einheiten: einem Pumpstand, einer Gasversorgung, einem Kryostaten und dem RAMAN-Spektrometer.

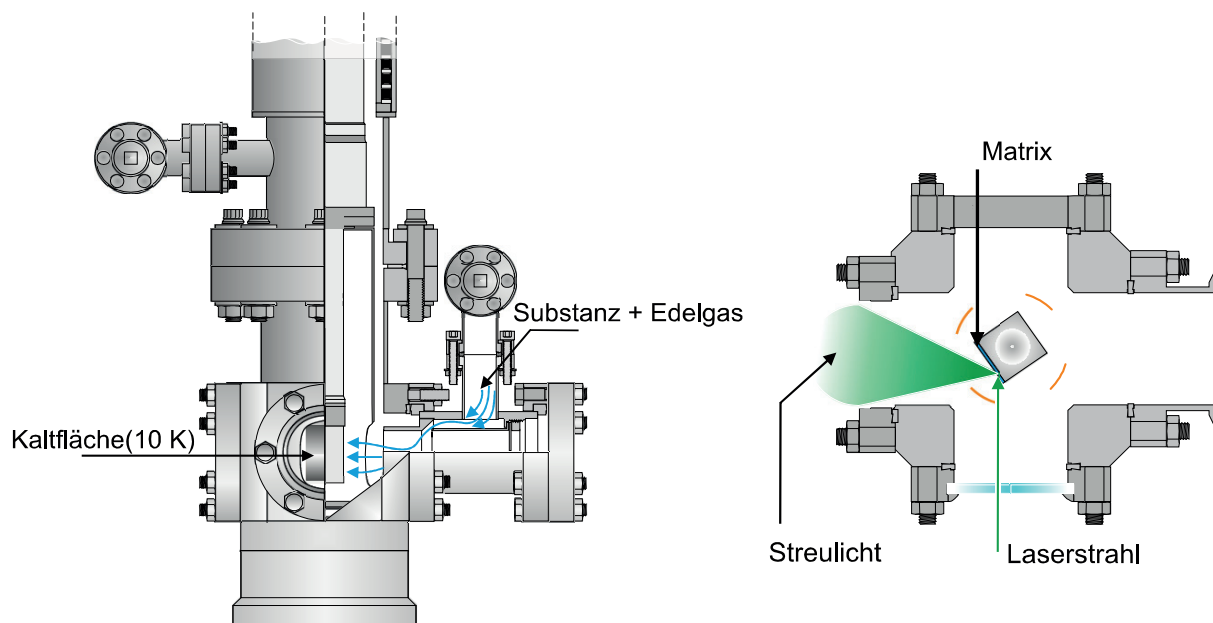


Schematisch sind die einzelnen Einheiten in Abbildung 55 wiedergegeben. Die Apparatur ist im Detail in der Literatur beschrieben<sup>106</sup>, sodass im Folgenden nur auf den grundlegenden Aufbau und auf die Weiterentwicklung spezieller Details eingegangen wird.



**Abbildung 55: Schematischer Aufbau der RAMAN-Matrix-Apparatur.**

Alle Experimente wurden mit einem Hochvakuum unter  $10^{-5}$  mbar durchgeführt. Dafür wurden eine Drehschieberpumpe und eine Öldiffusionspumpe eingesetzt. Die Kondensation der Matrixgas-Substrat-Mischungen wurde von der Gasversorgung (Abbildung 55) über eine Mischdüse auf die Kaltfläche des Kryostaten kondensiert. Der Kryostat mit Kaltfläche ist in Abbildung 56 detaillierter dargestellt. Als Material der Kaltfläche wurde Kupfer oder versilbertes Kupfer verwendet. Die Frontalansicht zeigt schematisch, wie das Gas auf die Kaltfläche trifft. Der geometrische Aufbau der Mischdüse ist für eine möglichst homogene Erzeugung eines Substanzfilms konzipiert. Gleichzeitig ist die Düse für eine Co-Kondensation einer weiteren Substanz ausgelegt. Für die beschriebenen Experimente wurde keine Co-Kondensation durchgeführt, deshalb soll die Methode nicht näher erläutert werden. Bei Untersuchung von reaktiven Gasen wurde die optisch polierte Kaltfläche durch Auftragen eines Schutzfilmes aus Edelgas mit einer Dicke von ca. 5-10  $\mu\text{m}$  vor einer Reaktion mit dem Substrat geschützt. Als Kondensationszeiten des Gasgemisches wurden je nach Verdünnung zwischen 1-3 Stunden gewählt, wobei ein Matrixfilm von 50-150  $\mu\text{m}$  entstand.



**Abbildung 56:** Detailansicht des Rezipienten in seitlichem Schnitt (links) und Draufsicht (rechts).

Die Kältefläche des Kryostaten ist drehbar gelagert, sodass nach der Kondensation der entsprechenden Substanzen durch Rotation des Kryostaten ein RAMAN-Spektrum in Reflexionsgeometrie aufgenommen werden kann. Die Geometrie des Messvorgangs ist in Abbildung 56 als Aufsicht dargestellt. KORNATH *et al.* beschreiben, dass optimale Ergebnisse mit einem Winkel von  $54^\circ$  erzielt werden. Zusätzlich ist durch den gewählten Winkel ein minimaler Wärmeeintrag durch den Anregungslaser gewährleistet.

Als Anregungslaser wurde ein Spectra Physics® *Stabilite* 2017  $\text{Ar}^+$ -Laser mit 514.5 nm und einer maximalen Leistung von 0.5 W bei einer Wellenlänge von 514.5 nm verwendet. Zusätzlich wurde ein Prämonochromator benutzt, um die Frequenzen des Argon-Plasmas auf die gewünschte Wellenlänge zu reduzieren. Dieser befindet sich im Strahlengang vor der Matrix-Probe. Das auf der Kältefläche generierte Streulicht wurde mit einer Linse (Nikon®) auf den lateralen Eingangspalt des Spektrometers fokussiert. Als Detektions- und Auswertungseinheit wurde ein *Instruments SA T64000* RAMAN-Spektrometer verwendet.

### 5.3. Erweiterung und Optimierung der RAMAN-Matrix-Apparatur

Die Erweiterung und Optimierung der RAMAN-Matrix-Apparatur bestand zum einen in der Verbesserung der Intensität des RAMAN-Signals und zum anderen in der Automatisierung und Überwachung des Kondensationsvorgangs. Die Intensitätssteigerung des RAMAN-Effektes wurde durch Erneuerung der Laserquellen und Verbesserung der optischen Eigenschaften der Kaltfläche erreicht. Das neue Lasersystem besteht aus einem Single-Mode Festkörper (DPSS) Laser Samba™ und Flamenco™ der Firma Cobolt mit einer Wellenlänge von 532 nm bzw. 660 nm und einer Leistung von 1.5 W bzw. 500 mW. Im Gegensatz zum standardmäßig eingesetzten  $\text{Ar}^+$ -Laser mit einer Linienbreite von 3GHz ist die native Linienbreite des DPSS-Lasers mit  $<1$  MHz geringer.

Weiterhin wurden die Reflektionseigenschaften der Kaltfläche durch Versilberung (Abschnitt 2.7) der Kupferkaltfläche verbessert. Die Reflektanz von Silber ist bei einer Wellenlänge von 532 nm und 514.5 nm deutlich höher als die Reflektanz von Kupfer (Abbildung 57).

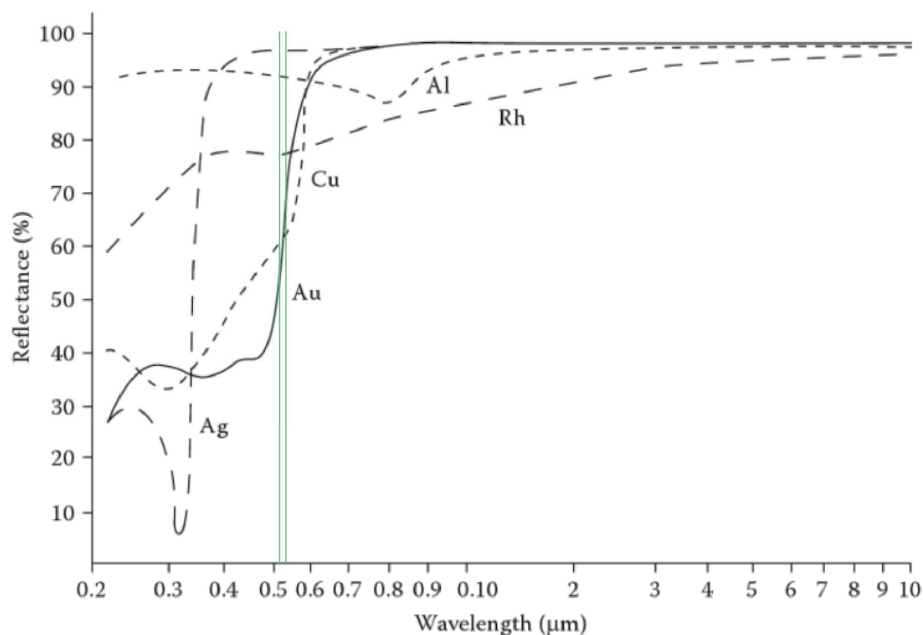
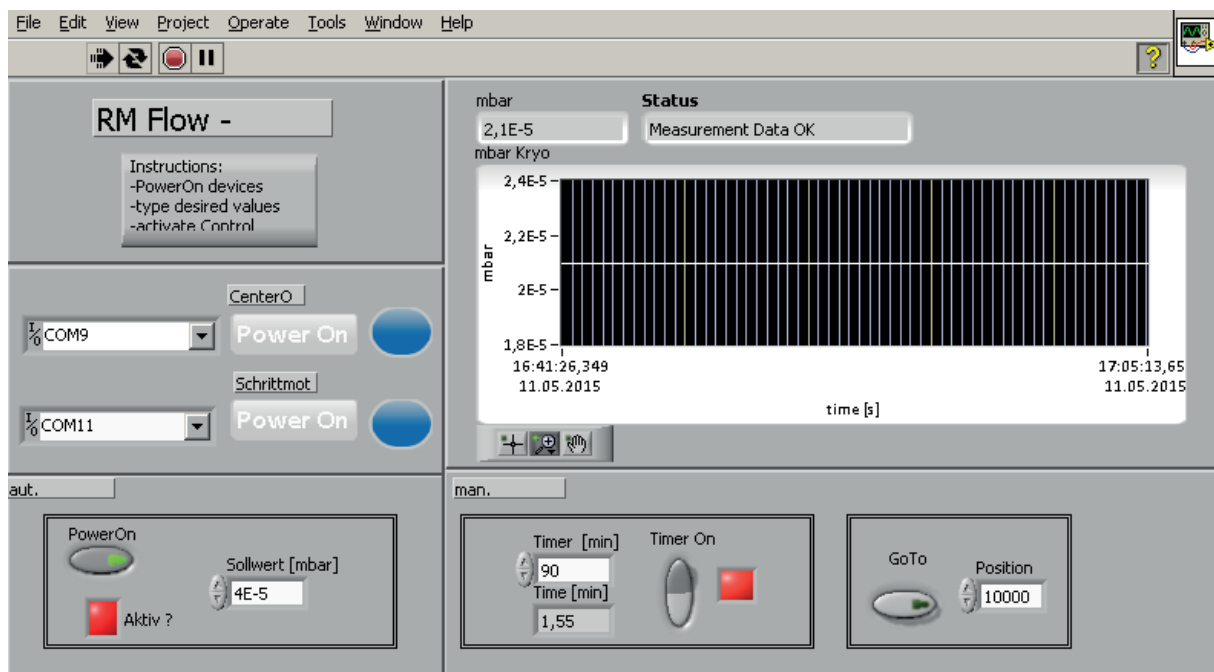


Abbildung 57: Reflektanz in Abhängigkeit der Wellenlänge.<sup>107</sup>

Zusätzlich wurde die Reproduzierbarkeit und die Matrix-Präparation durch das Automatisieren der Gaskondensation verbessert. Als Programmierplattform wurde das Softwarepaket *LABVIEW™* benutzt. Die Ansteuerungseinheit der Vakuumsensoren für den Fein- und Hochvakuumbereich war ein *CenterOne®* von Leybold. Die Auswertung am

Computer erfolgte mit der RS232-Schnittstelle, welche auf USB adaptiert wurde. Die Steuerung und Überwachung der Kondensationsbedingungen der Matrixgase wurde über ein schrittmotorgesteuertes (*TRINAMIC®*)-Nadelventil geregelt.

Die Kondensation des Gasgemischs aus dem Reservoir der Gasversorgung geht mit einer Verminderung des Vakuums in der Matrixapparatur einher. Der Kondensationsdruck ändert sich zeitlich und damit auch die Flussgeschwindigkeit. Um konstante Kondensationsbedingungen zu erzielen, wurde die zeitliche Abnahme des Drucks mittels schrittmotorgesteuertem Nadelventil kompensiert und automatisiert. Die Benutzeroberfläche des erstellten Programms ist in Abbildung 58 dargestellt.

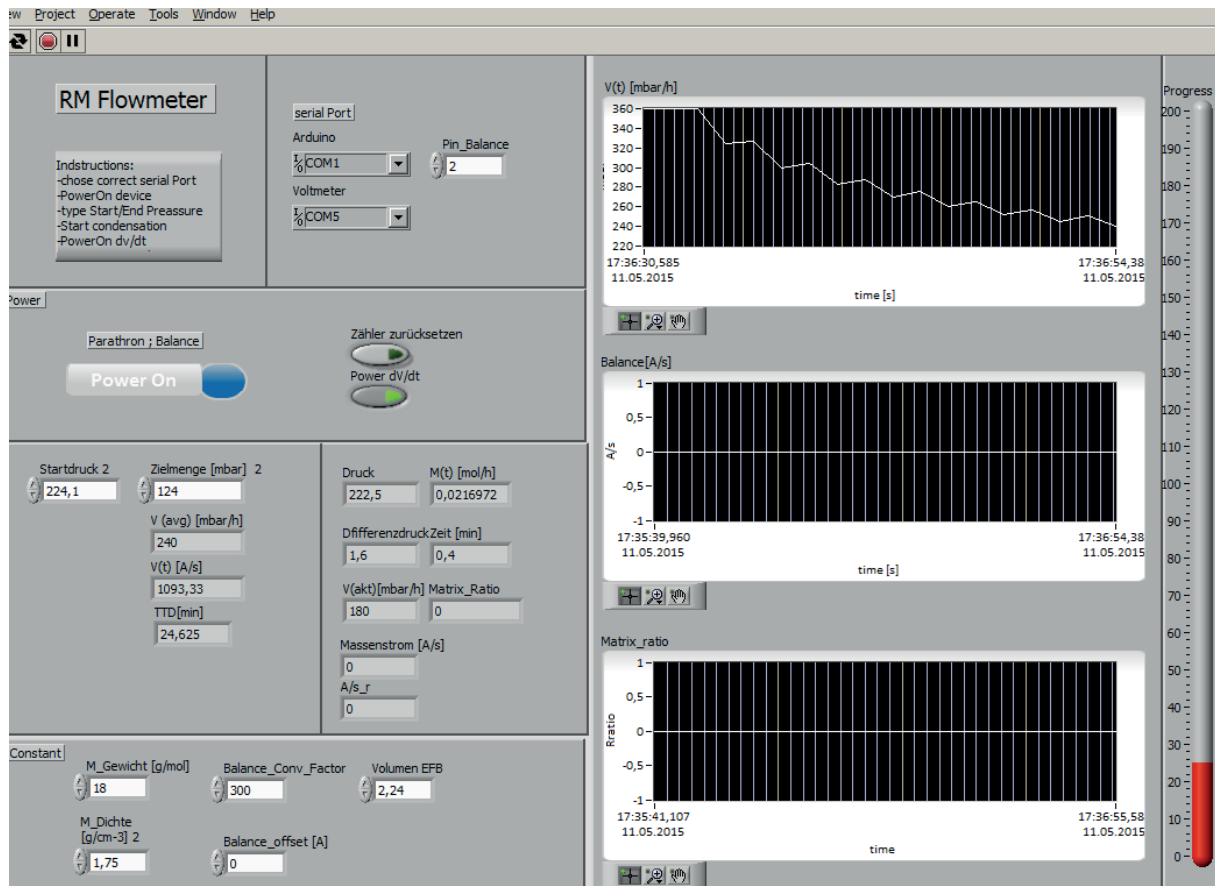


**Abbildung 58: Benutzeroberfläche der automatisierten Kondensationssteuerung.**

Die Werte des Drucksensors in der Matrixkammer sind in einem Diagramm zeitlich dargestellt. Die Konstatierung der Druckparameter ist manuell (Abbildung 58 rechts unten) oder automatisch (Abbildung 58 links unten) möglich. Die komplette Kondensation kann mittels der Timer-Funktion nach einer definierten Zeitperiode durch das Schließen des Nadelventils beendet werden.

Die Messung der Kondensationsrate wurde durch das Digitalisieren des Druckmessgerät MKS *Baratron®* ermöglicht. Das Druckmessgerät gibt einen Druck proportional zur Spannung aus, welche durch eine RS232-Schnittstelle (*Voltcraft®* V820) digitalisiert wurde. Die Errechnung der erforderlichen Parameter wurde mit einem weiteren Programm auf Basis

der *LABVIEW™*-Plattform realisiert. Die Benutzeroberfläche des Programms ist in Abbildung 59 zu sehen. Nach Eintragen des Start- und Zieldrucks wurde der Verlauf des Volumenstroms (mbar/h) zeitlich dargestellt bzw. wurde mit dem Programm RM Flow auf eine definierte Flussgeschwindigkeit eingestellt. Die benötigte Zeit bis zum Ende der Kondensation wurde ebenfalls berechnet und kann in die Timer-Funktion des Programms RM Flow eingegeben werden, um diese automatisiert zu beenden.



**Abbildung 59: Benutzeroberfläche des Durchfluss-Messprogramms.**

Neben der Darstellung des Matrix-Gasstroms ermöglicht das Programm zusätzlich die Digitalisierung des Massenstroms und stellt diesen zeitlich in einem Diagramm dar. Der Massenstrom wird dabei durch eine Quarzwaage gemessen. Für Experimente mit gleichzeitiger Co-Kondensation fester Substanzen werden beide Ströme gegeneinander aufgetragen. Im Fenster Matrix\_ratio (Abbildung 59 unten rechts) kann der zeitliche Verlauf des Substrat-Matrix-Verhältnisses beobachtet werden. Zudem kann durch eine angemessene Parameterregelung der beiden Ströme die Kondensation mit konstantem Matrix-Substrat-Verhältnis durchgeführt werden.

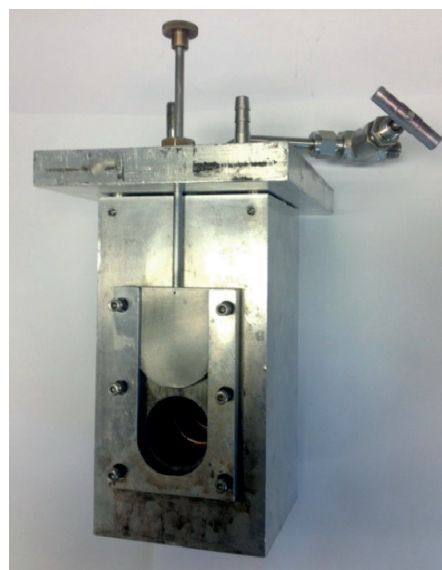
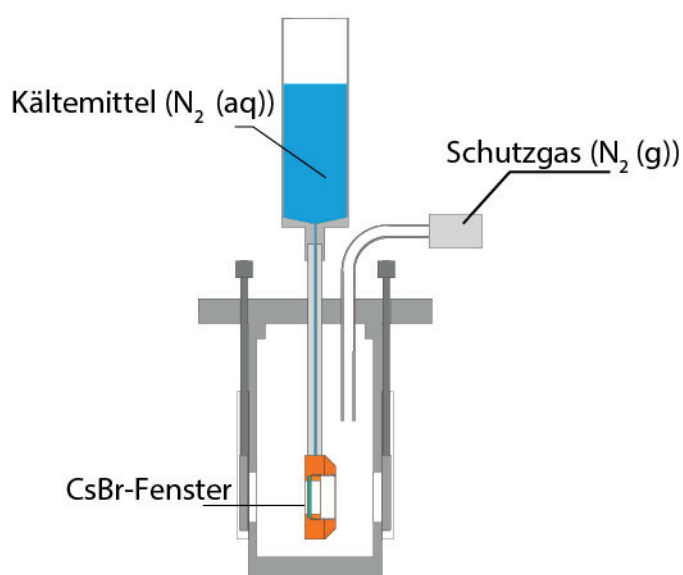
## 5.4. Raumtemperatur- und Tieftemperatur-FT-IR-Spektroskopie

Alle FT-IR-Spektren wurden an einem *Vertex*<sup>TM</sup> 80v der Firma Bruker aufgenommen. Als Programm zur Datenerfassung und Auswertung wurde die Software OPUS 6.5 benutzt. Die Probenmessung wurde unter Ausschluss von Luft mittels evakuierbarer Probenkammer durchgeführt. Gasphasenmessungen von nicht korrosiven Verbindungen wurden in einer Glasküvette (Abbildung 60) mit NaCl-Fenster durchgeführt. Die Messung von korrosiven Verbindungen oder *in situ* Reaktionen wurde in einer Edelstahlküvette mit Si-Fenster durchgeführt (Abbildung 60).



**Abbildung 60:** Gas-IR-Küvette aus Glas mit NaCl-Fenster (links) und Edelstahl mit Si-Fenster (rechts).

Für temperatursensitive, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Verbindungen wurde eine spezielle Tieftemperatur-IR-Messzelle<sup>108</sup> verwendet (Abbildung 61). Die Messtemperatur wird mittels flüssigem Stickstoff auf ca. -140°C gehalten.



**Abbildung 61:** Tieftemperatur-IR-Küvette. Zeichnung (links) und Foto (rechts).

Die Substanz wurde anschließend unter Schutzgas in die Zelle transferiert und auf ein gekühltes einkristallines CsBr-Fenster ( $\varnothing = 2.5$  cm) aufgebracht und mit einem gekühlten PTFE-Stößel verteilt.

### 5.5. *In situ* FT-IR-Spektroskopie

Die *in situ* FT-IR-Spektroskopie wurde mit der in Abbildung 62 dargestellten Messzelle durchgeführt. Zur Aufnahme der FT-IR-Spektren wurde die Messzelle in die evakuierbare Probenkammer des Gerätes *Vertex*<sup>TM</sup> 80v der Firma Bruker platziert.

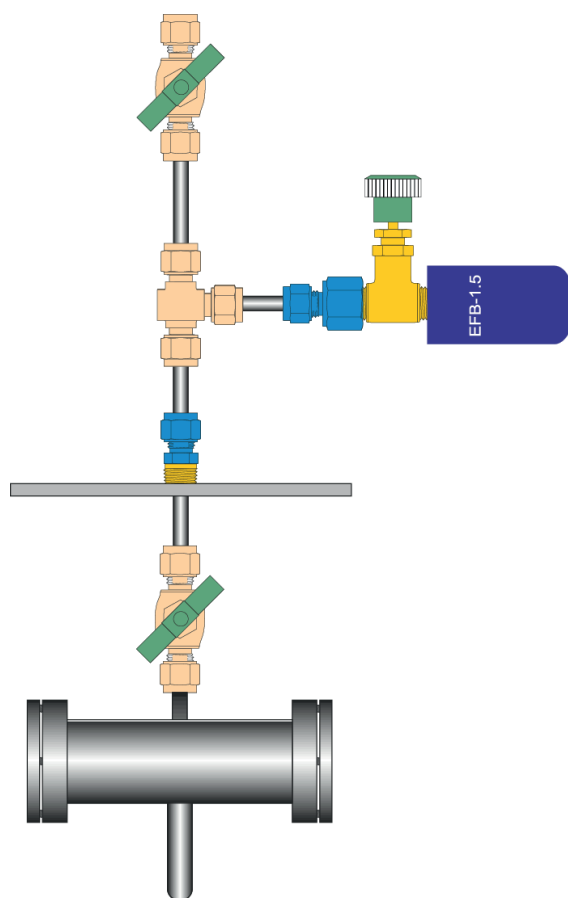


Abbildung 62: Schematischer Aufbau der IR-Messzelle für die *in situ* Reaktionen gasförmiger Verbindungen.

Die Apparatur ist für die Reaktion gasförmiger Komponenten vorgesehen und besteht aus Edelstahl und einen IR-Fenster aus einkristallinem Silizium. Daher ist die Apparatur für korrosive Substanzen wie Fluorwasserstoff oder Carbonylfluorid geeignet.

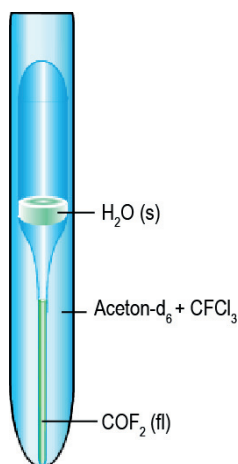
Die Aluminiumplatte oberhalb der Edelstahlzelle wurde zur Implementierung der Apparatur in die Probenkammer des evakuierbaren FT-IR-Spektrometers benötigt. Das Vorratsgefäß (EFB 1.5) befand sich außerhalb des Gerätes und konnte nach der Evakuierung des IR-Gerätes geöffnet werden. Damit ist es möglich, die Datenerfassung gleichzeitig mit der Reaktion zu starten. Die Spektren wurden sequenziell in einem definierten Zeitintervall aufgenommen.

### 5.6. Tieftemperatur *in situ* NMR-Spektroskopie

Alle NMR Spektren wurden an einem *Bruker Avance III HD* 400 Mhz NMR-Spektrometer ( $^{19}\text{F}$ ) in einem Temperaturbereich von  $-80^\circ\text{C}$  bis  $25^\circ\text{C}$  gemessen. Die Messfrequenz des  $^{19}\text{F}$ -Kerns betrug dabei standardmäßig 376.54751 Mhz. Die Proben wurden unter Stickstoffkühlung in einem 4 mm FEP-Reaktor transferiert und abgeschmolzen. Der



FEP-Reaktor wurde danach in ein mit  $d_6$ -Aceton und  $\text{CFCl}_3$  gefülltes 6 mm NMR-Rohr aus Glas geschoben. Das FEP-Material ist chemisch inert gegenüber den verwendeten korrosiven Substanzen und weist eine Druckbeständigkeit bis 60 bar auf. Der schematische Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 63 gezeigt.



**Abbildung 63:** NMR-Rohr mit Inlett aus FEP .

Der FEP-Reaktor ist im Bereich der Empfängerspule verjüngt, um zwischen dem Außen- und Innenrohr genügend Platz für Aceton- $d_6$  zur Verfügung zu stellen. Damit wird ein akzeptables Locksignal und eine ausreichende Signalqualität gewährleistet. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  ist in Bezug auf  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta = 0.00$  ppm) als externer Standard referenziert. Die Aufnahme der NMR wurde mit dem Programm *TOPSPIN®* v.3.2 und die Auswertung und Darstellung mit dem Programmpaket *ACD Spectrus Prozessor 2015 Pack 2* durchgeführt.

### 5.7. Verbrennungsexperimente

Für die Verbrennungsexperimente wurde ein Glasgefäß mit KF-Flansch und einer elektrischen Durchführung verwendet (Abbildung 64). An der elektrischen Durchführung ist ein Tantalfilament als Zündquelle angebracht. Die Verbindungen wurden mit einer Vakuumlinie aus Edelstahl in den Reaktor transferiert. Die Reaktion wurde durch schnelles elektrisches Aufheizen des Tantaldrahtes initiiert. Die Zersetzungsprodukte wurden anschließend in eine Gas-IR-Messzelle expandiert (Abschnitt 5.5) und mit einem Bruker *Vertex™* 80v FT-IR-Spektrometer analysiert.



Abbildung 64: Verbrennungsreaktor aus Glas mit elektrischer Durchföhrung und Tantalfilament.

## 6. Quantenchemische Rechenmethoden

Mit dem Programmpaket *Gaussian09* wurden Strukturoptimierungen, Frequenzanalysen und Ladungsberechnung durchgeföhrt.<sup>22</sup> Zur Darstellung der Strukturen und Modenzuordnung wurde das Programm GaussView® benutzt. Die verwendeten Funktionale umfassen die Post-HARTEE-FOCK-Verfahren CCSD(T)<sup>109</sup>, MP2<sup>110</sup> sowie das Dichtefunktional M06-2X<sup>111</sup>. Die Berechnung mit der CCSD(T)-Methode wurde aufgrund des hohen Rechenaufwands nur für kleine Systeme (Anzahl der Atome  $\leq 5$ ) durchgeföhrt. Für komplexere Systeme wurde die Dichtefunktionaltheorie<sup>112</sup> oder Störungsrechnungen (MP2-Methode)<sup>109</sup> verwendet. Die Wahl des Funktionals wurde nach der Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den experimentellen Werten getroffen. Zur Durchföhrung der quantenchemischen Rechnungen wurden die in Tabelle 19 dargestellten Ressourcen genutzt. Die Strukturoptimierung der Moleküle wurde mit dem BERNY-Algorithmus unter Verwendung von GEDIIS durchgeföhrt.<sup>113</sup> Die optimierten Molekül-Strukturen wurden mit der Schwingungsanalyse auf das Vorhandensein von ausschließlich positiven Schwingungen geprüf.

**Tabelle 19: Übersicht über die Rechencluster.**

Name	Nodes	Taktung	RAM
Cupclu3	28	AMD Dual Opteron 2.4 GHz	16 GB RAM/ Node 215 GB Scratch Disk/ Node
Cupclu4	5	Intel Core i7 (8 Core)	32 GB RAM/ Node 900 GB Scratch Disk/ Node
Cupclu	24	Intel Xeon(8 Core)	32 GB RAM/ Node

In Kapitel B Abschnitt 1.3 und 3.3 wurden zur Beschreibung der nicht kovalenten Wechselwirkungen Interaktionsenergien berechnet. Die Energien wurden mit der CP-Methode<sup>114</sup> (counterpoise) durchgeführt und sind BSSE (basis set superposition error) korrigiert.

Zusätzlich wurden nicht-kovalente Bindungen mit dem Program NCILOT<sup>29</sup> untersucht. Wie die meisten chemischen Eigenschaften kann auch die Charakterisierung der Bereiche von nicht-kovalenten Bindungen aus der Elektronendichte der Moleküle abgeleitet werden. JOHNSON *et al.* konnten durch Auftragung des reduzierten Gradienten  $s(\vec{r})$  der Elektronendichte gegen die Elektronendichte  $\rho$  Bereiche von nicht-kovalenten Interaktionen beschreiben.<sup>34, 35</sup> Die Berechnung des RDG (reduced density gradient) folgt nach Formel 2.

$$s(\vec{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})^{4/3}} \quad (2)$$

In den Bereichen der nicht-kovalenten Wechselwirkungen, welche Sattelpunkte der Elektronendichte beschreiben, nehmen  $\Delta\rho(\vec{r})$  und  $\Delta^2\rho(\vec{r})$  und damit auch der RDG den Wert 0 an.

Die Klassifizierung der Wechselwirkungen in repulsive, attraktive und schwache VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen wird durch eine Auswertung des Vorzeichens des zweitgrößten Eigenwerts der HESSE-Matrix erreicht. Der Berechnung des Eigenwerts  $\lambda_2$  folgt dabei Formel 3.<sup>34, 115</sup>

$$\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3) \quad (3)$$

Dabei gibt  $\lambda_2 < 0$  attraktive und  $\lambda_2 > 0$  repulsive Wechselwirkungen an.<sup>35</sup> Damit können durch eine Auftragung von  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  gegen den RDG Bereiche von nicht-kovalenter Wechselwirkung lokalisiert und klassifiziert werden. Die Bereiche nicht-kovalenter Wechselwirkung wurden mit den Programmen NCILOT und VMD dreidimensional dargestellt.

# E Anhang

## 1 Kristallographische Daten

**Tabelle 20: Kristallographische Daten von Phosphorylfluorid.**

Formel	POF <sub>3</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	103.97
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> - $\bar{3}m1$
Z	2
<i>a</i> [Å]	5.4159(2)
<i>b</i> [Å]	5.4159(2)
<i>c</i> [Å]	6.1301(5)
$\alpha$ [°]	90.0
$\beta$ [°]	90.0
$\gamma$ [°]	120.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	155.72(2)
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.217
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.25 x 0.12 x 0.1
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.767
<i>F</i> (000)	100
<i>T</i> [K]	173(2)
<i>hkl</i> Bereich	-7:6; -7:7; -7:6
gemessene Reflexe	523
unabhäng. Reflexe	159
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0210
Parameter	14
<i>R</i> ( <i>F</i> )/ <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup> (alle Reflexe)	0.0271/0.0613
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0253/0.0611
<i>S</i> (GooF) <sup>[c]</sup>	1.183
Rest-Dichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.177/-0.334
Gerät	Oxford XCalibur
Lösung/Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97
CCDC	952338

[a]  $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$ ; [b]  $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ ;  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  [c]  $\text{GoF} = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{1/2}$  (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter).

Tabelle 21: Kristallographische Daten von Carbonylfluorid.

Formel	COF <sub>2</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	66
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>Ia</i> -3d
Z	48
<i>a</i> [Å]	14.1250(6)
$\alpha$ [deg]	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2818.2(2)
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.876
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.08 x 0.10 x 0.15
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.250
F(000)	1536
T [K]	111(2)
hkl Bereich	-14:17; -16:17; -15:17
gemessene Reflexe	932
unabhäng. Reflexe	242
$R_{\text{int}}$	0.0273
Parameter	20
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0273/0.0573
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0216/0.8358
$S$ (GoF) <sup>[c]</sup>	1.140
Rest-Dichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.101/-0.101
Gerät	Oxford XCalibur
Lösung/ Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97

[a]  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ; [b]  $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum [w(F_o^2)]]^{1/2}}{P}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ ;  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  [c]  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$  ( $n$  = Anzahl der Reflexe;  $p$  = Anzahl der Parameter).

Tabelle 22: Kristallographische Daten von  $\text{SiF}_4 \cdot \text{SO}_2\text{F}_4$ .

Formel	$\text{F}_6\text{O}_2\text{SSi}$
Molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	206.15
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i>
Z	4
<i>a</i> [Å]	4.7440(10)
<i>b</i> [Å]	9.559(2)
<i>c</i> [Å]	14.024(4)
$\alpha$ [°]	90
$\rho_{\text{berechnet}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	2.153
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.12 x 0.15 x 0.30
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.765
<i>F</i> (000)	400
<i>T</i> [K]	134
<i>hkl</i> Bereich	–5:5; –11:10; –17:12
gemessene Reflexe	751
unabhäng. Reflexe	672
$R_{\text{int}}$	0.0462
Parameter	51
<i>R</i> ( <i>F</i> )/ <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup> (alle Reflexe)	0.0555/0.0400
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0431/0.1010
<i>S</i> (GooF) <sup>[c]</sup>	1.084
Rest-Dichte [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	0.337/–0.291
Gerät	Oxford XCalibur
Lösung/ Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97

[a]  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ; [b]  $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{[\sum w(F_o^2)]^{1/2}}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ ;  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  [c]  $\text{GoF} = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$  (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter).

Tabelle 23: Kristallographische Daten von CH<sub>2</sub>BrF.

Formel	CH <sub>2</sub> BrF
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	112.94
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I2/a</i>
Z	2
<i>a</i> [Å]	16.720(3)
<i>b</i> [Å]	4.2321(6)
<i>c</i> [Å]	18.677(4)
β [°]	113.56(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1211.4(6)
ρ <sub>berechnet</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2.477
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.25 x 0.12 x 0.10
λ <sub>MoKα</sub> [Å]	0.71073
μ [mm <sup>-1</sup> ]	13.292
F(000)	832
T [K]	115(2)
hkl Bereich	-20:14; -5:4; -17:23
gemessene Reflexe	2856
unabhäng. Reflexe	1192
R <sub>int</sub>	0.0325
Parameter	55
R(F)/wR(F <sup>2</sup> ) <sup>a</sup> (alle Reflexe)	0.0396/0.0518
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0134/0.0
S (GooF) <sup>[c]</sup>	0.921
Rest-Dichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.523/-0.365
Gerät	Oxford XCalibur
Lösung/ Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97
CCDC	1004462

[a]  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ; [b]  $wR_2 = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)]^{1/2}}{[\sum w(F_o^2)]^{1/2}}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ ;  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  [c]  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$  (n = Anzahl der Reflexe; p = Anzahl der Parameter).

Tabelle 24: Kristallographische Daten von CH<sub>2</sub>FI.

Formel	CH <sub>2</sub> FI
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	159.93
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Abm2</i>
Z	4
<i>a</i> [Å]	8.8664(10)
<i>b</i> [Å]	7.0889(7)
<i>c</i> [Å]	5.4675(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	343.56(6)
$\rho_{\text{berechnet}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	3.091
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.20 x 0.08 x 0.05
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	9.072
<i>F</i> (000)	280
<i>T</i> [K]	173(2)
<i>hkl</i> Bereich	-10:11; -9:9; -7:7
gemessene Reflexe	1586
unabhäng. Reflexe	428
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0801
Parameter	23
<i>R</i> ( <i>F</i> )/ <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup> (alle Reflexe)	0.0415/0.1040
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0678/0.0
<i>S</i> (Goof) <sup>[c]</sup>	1.088
Rest-Dichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.941/-0.760
Gerät	Oxford XCalibur
Lösung/ Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97
CCDC	1004463

[a]  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; [b]  $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ ;  $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$  [c]  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter).



**Tabelle 25: Kristallographische Daten von 2,3,3,3-Tetrafluorpropen.**

Einkristallröntgendiffraktometrie		Pulverdiffraktometrie	
Formel	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	Formula mass g mol <sup>-1</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>
Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	114.05		114.05
Kristallsystem	Monoklin	Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Z	4	Z	4
<i>a</i> [Å]	6.4246(14)	<i>a</i> [Å]	6.4166(2)
<i>b</i> [Å]	8.1536(14)	<i>b</i> [Å]	8.1466(3)
<i>c</i> [Å]	8.913(3)	<i>c</i> [Å]	8.8799(2)
β [°]	110.80(3)	β [deg]	110.82(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	436.46(17)	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	433.86
ρ <sub>berechnet</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.736	ρ <sub>berechnet</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.73(4)
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.19 x 0.13 x 0.12	lin. Abs. Koeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	20.6
λ <sub>Mokα</sub> [Å]	0.71073	λ <sub>CuKα</sub> [Å]	1.54056
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.222	monochromator	Ge (111)
F(000)	224	T [K]	100(2)
T [K]	100(2)	diffractometer	Stoe StadiP
hkl Bereich	-6:7; -10:9; -10:10	Detektor	linear PSD
gemessene Reflexe	2073	2θ-Bereich [°]	10-90
unabhäng. Reflexe	831	Datenpunkte	7920
R <sub>int</sub>	0.0308	Programm	TOPAS Academic
Parameter	64	Parameter	61
R(F)/wR(F <sup>2</sup> ) <sup>[a]</sup> (alle Reflexe)	0.1013/0.2253	Verfeinerung	Rietveld-Method
Wichtungschema <sup>[b]</sup>	0.1007/0.9377	Basislinienfunktion	Shifted Chebychev
<i>S</i> (GooF) <sup>[c]</sup>	1.103	R <sub>wp</sub>	0.0604
Rest-Dichte[e Å <sup>-3</sup> ]	0.371/-0.301	R <sub>p</sub>	0.04234
Gerät	Oxford XCalibur	χ <sup>2</sup>	1.335
Lösung/Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97		

[a]  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ; [b]  $wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum w(F_o^2)]^{1/2}}{P}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ ;  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  [c]  $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$  (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter).

Tabelle 26: Kristallographische Daten von  $C_4H_7AsF_6O_2$ .

Formel	$C_4H_7AsF_6O_2$
Molare Masse [ $g\ mol^{-1}$ ]	206.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
$a$ [Å]	8.2327(5)
$\alpha$ [deg]	9.7948(4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	10.8507(8)
$\rho_{berechnet}$ [ $g\ cm^{-3}$ ]	2.228
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.4 x 0.25 x 0.19
$\lambda_{MoK\alpha}$ [Å]	0.71073
$\mu$ [ $mm^{-1}$ ]	4.203
F(000)	536
T [K]	100(2)
hkl Bereich	-8:10; -11:2; -13:14
gemessene Reflexe	3644
unabhäng. Reflexe	1883
$R_{int}$	0.0187
Parameter	132
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0317/0.0680
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0356/0.2308
$S$ (Goof) <sup>[c]</sup>	1.058
Rest-Dichte [ $e\ Å^{-3}$ ]	0.548/-0.517
Gerät	Oxford XCalibur
Lösung/ Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97

v[a]  $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ ; [b]  $wR_2 = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)] / \sum [w(F_o^2)]^{1/2}}{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)]^{1/2}}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ ;  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  [c]  
GoF =  $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$  (n = Anzahl der Reflexe; p = Anzahl der Parameter).

Tabelle 27: Kristallographische Daten von  $C_4H_7F_{11}O_2Sb$ .

Formel	$C_4H_7F_{11}O_2Sb$
Molare Masse [ $g\ mol^{-1}$ ]	539.60
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Z	4
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	9.4348(7)
$\alpha$ [deg]	11.9396(9)
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	10.8729(9)
$\rho_{\text{berechnet}}$ [ $g\ cm^{-3}$ ]	2.926
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.38 x 0.28 x 0.23
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
$\mu$ [ $mm^{-1}$ ]	4.547
$F(000)$	992
T [K]	100(2)
hkl Bereich	-11:11; -9:14; -13:13
gemessene Reflexe	6412
unabhäng. Reflexe	2483
$R_{\text{int}}$	0.0374
Parameter	177
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.0437/0.1083
Wichtungsschema <sup>b</sup>	0.0582/6.8951
$S$ (GoF) <sup>[c]</sup>	1.086
Rest-Dichte [ $e\ \text{\AA}^{-3}$ ]	2.321/-1.788
Gerät	Oxford XCalibur
Lösung/ Verfeinerung	SHELXS-97/ SHELXL-97

[a]  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ; [b]  $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum [w(F_o^2)]]^{1/2}}{P}$ ;  $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ ;  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  [c]  $GoF = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$  (n = Anzahl der Reflexe; p = Anzahl der Parameter).

## 2 LABVIEW™-Fließdiagramme

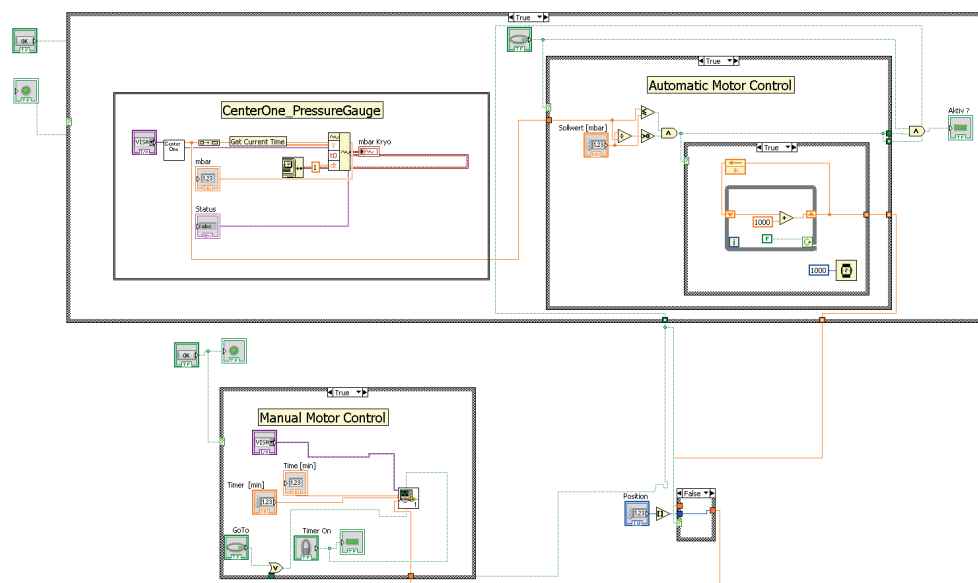


Abbildung 65: Fließdiagramm des Programms RM Flow.

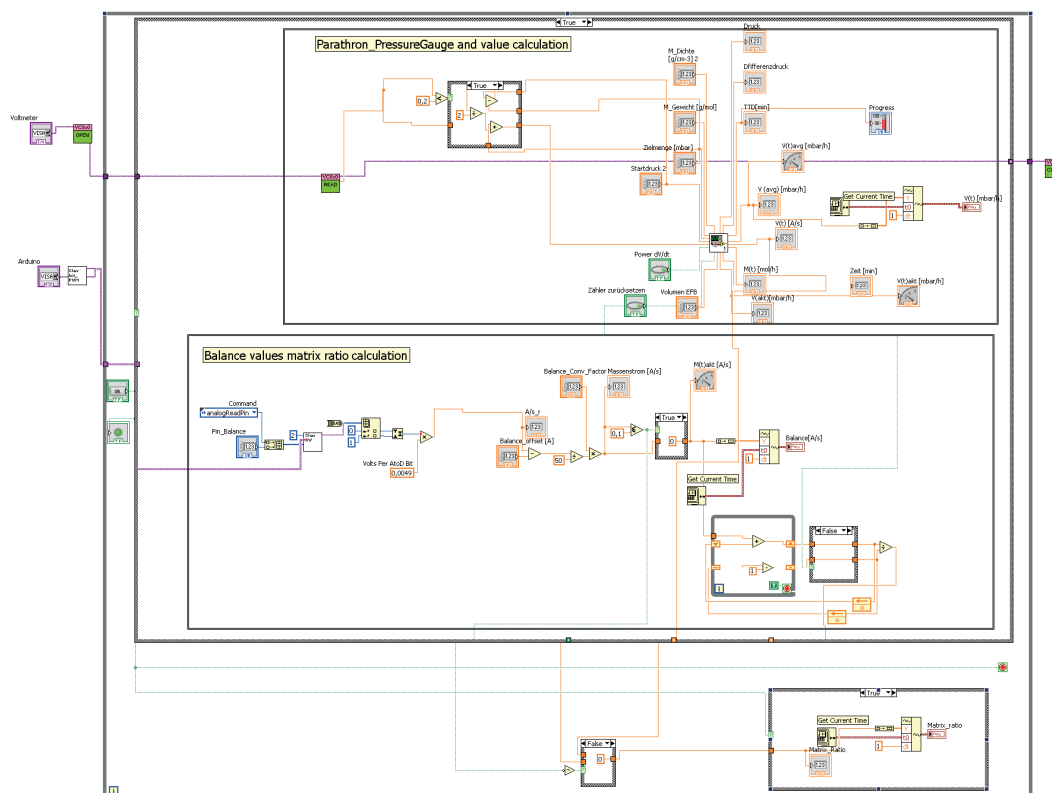


Abbildung 66: Fließdiagramm des Programms RM Flowmeter.

### 3 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: OPTISCHE (LINKS) <sup>4</sup> , ELEKTRISCHE (MITTE) <sup>12A</sup> UND <i>IN SITU</i> KRYO-KRISTALLISATION DURCH RELATIVBEWEGUNG DER KAPILLARE (RECHTS) <sup>11</sup> .....	2
ABBILDUNG 2: RAMAN-SPEKTREN VON BFM IM FLÜSSIGEN (IA), FESTEN (IB, IC) UND VON FIM IM FLÜSSIGEN (IIA) UND FESTEN (IIB, IIC) AGGREGATZUSTAND. DIE SPEKTREN VON FESTEM BFM UND FIM WURDEN BEI 77 K (IB, IIB) BZW. 10 K (IC, IIC) AUFGENOMMEN. ....	5
ABBILDUNG 3: ASYMMETRISCHE EINHEIT VON BROMFLUORMETHAN. THERMISCHE AUSLENKUNGSELLIPSOIDE MIT 50 % AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT.....	8
ABBILDUNG 4: DIE KRISTALLPACKUNG VON BROMFLUORMETHAN ENTLANG DER A-ACHSE. DIE BR···BR WECHSELWIRKUNGEN SIND MIT GESTRICHELTEN LINIEN GEKENNZEICHNET. THERMISCHE AUSLENKUNGSELLIPSOIDE STELLEN 50 % DER AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT DAR. DIE KANTEN DER ELEMENTARZELLE SIND ALS DURCHGEZOGENE LINIEN DARGESTELLT. SYMMETRIE I = -X, -0.5+Y, 0.5-Z; II = -X, 0.5+Y, 0.5-Z.....	9
ABBILDUNG 5: ASYMMETRISCHE EINHEIT VON FLUORIODMETHAN. THERMISCHE AUSLENKUNGSELLIPSOIDE STELLEN 50 % DER AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT DAR. ....	10
ABBILDUNG 6: DIE KRISTALLPACKUNG VON IODFLUORMETHAN ENTLANG DER B-ACHSE. DIE I···I-WECHSELWIRKUNGEN SIND MIT GESTRICHELTEN LINIEN GEKENNZEICHNET. THERMISCHE AUSLENKUNGSELLIPSOIDE STELLEN 50 % DER AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT DAR. DIE KANTEN DER ELEMENTARZELLE SIND ALS DURCHGEZOGENE LINIEN DARGESTELLT. ....	11
ABBILDUNG 7: ÜBER DIE KRISTALLPACKUNGEN IST EINE FARBLICH ABGESTUFTE HYPERFLÄCHE DES ELEKTRISCHEN POTENTIALS MIT EINER FARBSKALA VON -0.01 A.U. (ROT) BIS 0.01 A.U. (BLAU) GELEGT. ISOVAL. = 0.0004.....	13
ABBILDUNG 8: ÜBER DIE KRISTALLPACKUNGEN IST EINE FARBLICH ABGESTUFTE HYPERFLÄCHE DES ELEKTRISCHEN POTENTIALS MIT EINER FARBSKALA VON -0.01 A.U. (ROT) BIS 0.01 A.U. (BLAU) GELEGT. ISOVAL. = 0.0004.....	14
ABBILDUNG 9: VERGLEICH DER ELEKTROSTATISCHEN POTENTIALE VON CFM (LINKS), BFM (MITTE), FIM (RECHTS) MIT EINER FARBSKALA VON -0.01 A.U. (ROT) BIS 0.01 A.U. (BLAU). ISOVAL. = 0.0004.....	15
ABBILDUNG 10: RDG KONTURFLÄCHE VON BFM (LINKS) UND FIM (RECHTS).....	17
ABBILDUNG 11: FARBLICH ABGESTUFTE HYPERFLÄCHEN DES RDG ZWISCHEN BFM (LINKS) UND FIM (RECHTS), BERECHNET MIT DEM PROGRAMM NCIPLOT <sup>29</sup> . ISOWERT 0.35, FARBSKALA -1 A.U. - 1 A.U. <sup>36</sup> . DIE WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN DEN HALOGENATOMEN SIND DURCH GESTRICHELTE LINIEN HERVORGEHOBEN. ....	18
ABBILDUNG 12: DARSTELLUNG VON RDG GEGEN $\text{SIGN}(\lambda_2)P$ VON FIM UND BFM.....	18
ABBILDUNG 13: RAMAN-SPEKTRUM VON FESTEM (IIC, 100 K), FLÜSSIGEM (IIB, 130 K), GASFÖRMIGEM (IIA, 295 K) UND DAS GASPHASEN-IR-SPEKTRUM (IA) VON 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN.....	22
ABBILDUNG 14: ASYMMETRISCHE EINHEIT VON $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ , THERMISCHE AUSLENKUNGSELLIPSOIDE MIT 50 % AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT.....	26
ABBILDUNG 15: DIE KRISTALLPACKUNG VON 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN ENTLANG DER B-ACHSE, THERMISCHE AUSLENKUNGSELLIPSOIDE MIT 50 % AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT. ....	27
ABBILDUNG 16: PULVERDIFFRAKTOGRAMM VON 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN GEMESSEN (GEKREUZTE LINIE), BERECHNET (SCHWARZE LINIE), DIE POSITION DER BRAGG-REFLEXE UND DAS DIFFERENZPROFIL (HELLGRAUE LINE). DER BEREICH VON 27.4 – 28° IST VON DER BERECHNUNG AUSGENOMMEN.....	28
ABBILDUNG 17: DARSTELLUNG DER RDG-HYPERFLÄCHEN (LINKS) UND DES RDG-KONTURPLOT (RECHTS) VON 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN. ISOWERT = 0.6 A.U., FARBSKALA -1 A.U.(BLAU) - 1 A.U.(ROT). ....	30
ABBILDUNG 18: DARSTELLUNG DES RDG GEGEN $\text{SIGN}(\lambda_2)P$ MIT DEM PROGRAMM NCIPLOT. <sup>29</sup> .....	31
ABBILDUNG 19: FT-IR-SPEKTRUM VON 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN (SCHWARZ) UND DEN ZERSETZUNGS-PRODUKTEN DER VERBRENNUNG IN EINEM STÖCHIOMETRISCHEN VERHÄLTNIS (WEIßES GITTER) UND UNTERSTÖCHIOMETRISCHEN VERHÄLTNIS 1:2 (GRAU) SAUERSTOFF/ 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN. ....	32
ABBILDUNG 20: RAMAN-SPEKTRUM VON $\text{COF}_2$ BEI 77 K (IA), 10 K (IB) UND 10 K NACH KURZZEITIGEM TEMPERIEREN AUF 50 K (IC).....	36

ABBILDUNG 21: RÖNTGENSTRUKTUR DES $\text{COF}_2$ MOLEKÜLS, THERMISCHE AUSLENKUNGSSELLIPSOIDE MIT 50 % AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT. SYMMETRIE $I = 0.75-x, 0.25+z, 0.25+y$ . ....	38
ABBILDUNG 22: $\text{C}\cdots\text{O}$ -WECHSELWIRKUNG IM $\text{COF}_2$ KRISTALL. SYMMETRIECODE $J = 0.25+z, 0.75-y, 0.25-x$ ; $K = 0.25-z, 0.75-y, -0.25+x$ ; $L = 0.75-y, -0.25+x, 0.25-z$ ; $M = 0.25+y, 0.75-x, 0.75-z$ . ....	39
ABBILDUNG 23: VERGLEICH DER ELEKTROSTATISCHEN POTENTIALE VON $\text{COF}_2$ (LINKS) UND $\text{COCl}_2$ (RECHTS) MIT EINER FARBSKALA VON $-0.03$ A.U. (ROT) BIS $0.03$ A.U. (BLAU). ISOVAL. = 0.001. ....	41
ABBILDUNG 24: $^{19}\text{F}$ -NMR-SPEKTREN VON $0.9$ MMOL $\text{COF}_2$ IN EINEM STÖCHIOMETRISCHEN VERHÄLTNIS MIT $\text{H}_2\text{O}$ . TEMPERATURBEREICH VON $-80^\circ\text{C}$ BIS $20^\circ\text{C}$ . ....	43
ABBILDUNG 25: FT-IR-SPEKTREN VON WASSERFREIEM FLUORWASSERSTOFF IN EINEM DRUCKBEREICH VON $30 - 300$ MBAR. ....	44
ABBILDUNG 26: REAKTION VON $\text{COF}_2$ ( $34$ MMOL) MIT WASSER IN EINEM MOLAREN VERHÄLTNIS VON $1:1$ . ....	45
ABBILDUNG 27: REAKTION VON $\text{COCl}_2$ ( $33$ MMOL) MIT WASSER IN EINEM MOLAREN VERHÄLTNIS VON $1:1$ . ....	46
ABBILDUNG 28: DIE HYDROLYSEREAKTION VON $\text{COF}_2$ (SCHWARZ) UND $\text{COCl}_2$ (ROT) MIT WASSER IN EINEM STÖCHIOMETRISCHEN VERHÄLTNIS VON $1:1$ . MESSFEHLER $\pm 2\%$ . MESSTEMPERATUR $22.2$ K. ....	46
ABBILDUNG 29: DIE HYDROLYSEREAKTION VON $\text{COF}_2$ IN EINEM VERHÄLTNIS VON $1:1$ (GRÜN), $1:2$ (SCHWARZ), $1:4$ (ROT) UND $1:1000$ (BLAU). MESSFEHLER $\pm 2\%$ . MESSTEMPERATUR $22.2$ K. ....	47
ABBILDUNG 30: RAMAN-SPEKTRUM VON GASFÖRMIGEM, FLÜSSIGEM UND FESTEM $\text{POF}_3$ . EXPERIMENTELLE PARAMETER: $50\ \mu\text{M}$ SPALTWEITE, AUFLÖSUNG $0.25\ \text{cm}^{-1}$ , LASERLEISTUNG $250\ \text{mW}$ , ANREGUNGS- WELLENLÄNGE $514.5\ \text{nm}$ . ....	51
ABBILDUNG 31: RAMAN-MATRIX-SPEKTREN VON MATRIXISOLIERTEM $\text{POF}_3$ IN XENON BEI UNTERSCHIEDLICHEN VERDÜNNUNGSVERHÄLTNISSEN. ANREGUNGSWELLENLÄNGE $514.5\ \text{nm}$ . ....	52
ABBILDUNG 32: RAMAN-MATRIX-SPEKTREN VON MATRIXISOLIERTEM $\text{POF}_3$ IN ARGON BEI UNTERSCHIEDLICHEN VERDÜNNUNGSVERHÄLTNISSEN. ANREGUNGSWELLENLÄNGE $5321\ \text{nm}$ BZW. $514.5\ \text{nm}$ FÜR AR-MATRIX $1:1000$ . ....	53
ABBILDUNG 33: FARBLICH ABGESTUFTE HYPERFLÄCHE DES ELEKTROSTATISCHEN POTENTIALS VON $\text{POF}_3$ (LINKS), $\text{POCl}_3$ (MITTE) UND $\text{POBr}_3$ (RECHTS) MIT EINER FARBSKALA VON $-0.035$ A.U. (ROT). BIS $0.035$ (BLAU). ISOVAL = 0.01. ....	54
ABBILDUNG 34: OPTIMIERTE STRUKTUR EINES $\text{POF}_3$ -TETRAMER, BERECHNET MIT M06-2X/AUG-CC-PVDZ UND DEM PROGRAMM GAUSSIAN09. <sup>22</sup> ....	55
ABBILDUNG 35: BERECHNETES RAMAN-SPEKTRUM EINES $\text{POF}_3$ -TETRAMER MIT M06-2X/AUG-CC-PVDZ UND DEM PROGRAMM GAUSSIAN09. <sup>22</sup> ....	56
ABBILDUNG 36: ASYMMETRISCHE EINHEIT VON $\text{POF}_3$ (LINKS), THERMISCHE AUSLENKUNGSSELLIPSOIDE MIT 50 % AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT. SYMMETRIE $I = 1-y, x-y, z$ ; $II = 1-x+y, 1-x, z$ . $\text{POF}_3$ EINKRISTALL IN EINER KAPILLARE (RECHTS). ....	58
ABBILDUNG 37: KRISTALLPACKUNG VON $\text{POF}_3$ ENTLANG DER $b$ -ACHSE (LINKS) UND $c$ -ACHSE (RECHTS). ....	59
ABBILDUNG 38: KAPILLARE MIT $\text{SO}_2\text{F}_2\cdot\text{SiF}_4$ (FESTPHASE) UND EINEM GEMISCH AUS $\text{SOF}_4$ UND ABBAUPRODUKTEN (FLÜSSIGPHASE). ....	61
ABBILDUNG 39: ASYMMETRISCHE EINHEIT VON $\text{SO}_2\text{F}_2\cdot\text{SiF}_4$ , THERMISCHE AUSLENKUNGSSELLIPSOIDE MIT 50 % AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT. SYMMETRIE $I = x, 0.5-y, 1-z$ ; $J = x, y, 1.5-z$ . ....	62
ABBILDUNG 40: (LINKS) KRISTALLPACKUNG $\text{SO}_2\text{F}_2\cdot\text{SiF}_4$ ENTLANG DER $a$ -ACHSE, WECHSELWIRKUNGEN UNTERHALB DES VAN-DER-WAALS-RADIUS SIND GESTRICHELT DARGESTELLT; (RECHTS) KRISTALLPACKUNG $\text{SO}_2\text{F}_2\cdot\text{SiF}_4$ ENTLANG DER $b$ -ACHSE. ....	63
ABBILDUNG 41: TIEFTEMPORATUR-RAMAN- (UNTEN) UND IR-SPEKTREN (OBEN) VON $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (ROT), $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2]$ (BLAU) UND $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (SCHWARZ). ....	68
ABBILDUNG 42: TIEFTEMPORATUR-RAMAN- (UNTEN) UND IR-SPEKTREN (OBEN) VON $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (ROT), $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{D}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (GRÜN). ....	71
ABBILDUNG 43: ASYMMETRISCHE EINHEIT VON $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ , THERMISCHE AUSLENKUNGSSELLIPSOIDE MIT 50 % AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT. ....	73
ABBILDUNG 44: ELEMENTARZELLE VON $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ , WASSERSTOFFBRÜCKEN SIND ALS GESTRICHELTE LINIEN GEKENNZEICHNET. SYMMETRIE $I = 1-x, 1-y, -z$ , $II = 1+x, y, z$ . ....	75

ABBILDUNG 45: ASYMMETRISCHE EINHEIT VON $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+$ $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ , THERMISCHE AUSLENKUNGSELLIPSOIDE MIT 50 % AUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEIT.....	76
ABBILDUNG 46: KRISTALLPACKUNG VON $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+$ $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . SYMMETRIE I = x, -0.5-y, 0.5+z, II = x, 1+y, z. ....	78
ABBILDUNG 47: ÄNDERUNG DES ESP-LADUNG VON UNPROTONIERTEM UND PROTONIERTEM GBL IN A.U. ....	79
ABBILDUNG 48: ÄNDERUNG DES ESP-LADUNG VON UNPROTONIERTEM UND PROTONIERTEM ESSIGSÄUREMETHYLESTER IN A.U. ....	80
ABBILDUNG 49: EDELSTAHLVAKUUMLINIE (LINKS) UND DEREN SCHEMATISCHER AUFBAU (RECHTS).....	89
ABBILDUNG 50: FEP-REAKTOR ZUR HANDHABUNG VON BINÄREN SUPERSÄURESYSTEMEN (RECHTS) UND DESSEN SCHEMATISCHER AUFBAU (LINKS). ....	90
ABBILDUNG 51: VAKUUMLINIENADAPTER 6 MM SVAGELOK® AUF 0,1 MM KAPILLARE FÜR KORROSIVE GASE. ....	91
ABBILDUNG 52: SCHEMA DER EINKRISTALLZÜCHTUNG IN EINER KAPILLARE.....	92
ABBILDUNG 53: KRISTALL IN EINEM CRYOLOOP™ .....	93
ABBILDUNG 54: TIEFTEMPERATUR-RAMAN-KÜVETTE MIT YOUNG®-HAHN. FOTO (RECHTS) UND ZEICHNUNG (LINKS). ....	94
ABBILDUNG 55: SCHEMATISCHER AUFBAU DER RAMAN-MATRIX-APPARATUR. ....	95
ABBILDUNG 56: DETAILANSICHT DES REZIPIENTEN IN SEITLICHEM SCHNITT (LINKS) UND DRAUFSICHT (RECHTS).....	96
ABBILDUNG 57: REFLEKTANZ IN ABHÄNGIGKEIT DER WELLENLÄNGE. ....	97
ABBILDUNG 58: BENUTZEROBERFLÄCHE DER AUTOMATISIERTEN KONDENSATIONSSTEUERUNG. ....	98
ABBILDUNG 59: BENUTZEROBERFLÄCHE DES DURCHFLUSS-MESSPROGRAMMS.....	99
ABBILDUNG 60: GAS-IR-KÜVETTE AUS GLAS MIT NaCl-FENSTER (LINKS) UND EDELSTAHL MIT Si-FENSTER (RECHTS). ....	100
ABBILDUNG 61: TIEFTEMPERATUR-IR-KÜVETTE. ZEICHNUNG (LINKS) UND FOTO (RECHTS). ....	101
ABBILDUNG 62: SCHEMATISCHER AUFBAU DER IR-MESSZELLE FÜR DIE IN SITU DETEKTION VON REAKTIONEN MIT GASFÖRMIGEN VERBINDUNGEN. ....	102
ABBILDUNG 63: NMR-ROHR MIT INLETT AUS FEP . ....	103
ABBILDUNG 64: VERBRENNUNGSREAKTOR AUS GLAS MIT ELEKTRISCHER DURCHFÜHRUNG UND TANTALFILAMENT. ....	104
ABBILDUNG 65: FLIEßDIAGRAMM DES PROGRAMMS RM FLOW. ....	IX
ABBILDUNG 66: FLIEßDIAGRAMM DES PROGRAMMS RM FLOWMETER. ....	IX

## 4 Tabellenverzeichnis

TABELLE 1:	RAMAN-MODEN VON FLÜSSIGEM UND FESTEM BFM UND DEN BERECHNETEN SCHWINGUNGSFREQENZEN IN $\text{cm}^{-1}$ .	6
TABELLE 2:	RAMAN-MODEN VON FLÜSSIGEM UND FESTEM FIM UND DEN BERECHNETEN SCHWINGUNGSFREQENZEN IN $\text{cm}^{-1}$ ..	7
TABELLE 3:	EXPERIMENTELLE UND BERECHNETE BINDUNGSLÄNGEN [Å] UND WINKEL [°] VON BROMFLUORMETHAN.....	9
TABELLE 4:	BINDUNGSLÄNGEN [Å] UND -WINKEL [°] VON FIM.....	11
TABELLE 5:	INTERMOLEKULARE DISTANZEN VON CFM, BFM UND FIM IN Å.....	12
TABELLE 6:	VERGLEICH DER INTERAKTIONSENERGIEN [kJ/mol] VON FIM UND BFM UNTER VERWENDUNG VERSCHIEDENER FUNKTIONALE.....	16
TABELLE 7:	ZUORDNUNG DER GEMESSENEN UND BERECHNETEN SCHWINGUNGSFREQENZEN VON 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN.....	24
TABELLE 8:	EXPERIMENTELL UND QUANTENCHEMISCH BERECHNETE BINDUNGSLÄNGEN[Å] UND -WINKEL [°] VON 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN.....	26
TABELLE 9:	AUSGEWÄHLTE STRUKTURDATEN UND PARAMETER DER EINKRISTALL- UND PULVERDIFFRAKTOMETRIE VON 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN.....	29
TABELLE 10:	EXPERIMENTELLE UND BERECHNETE SCHWINGUNGSFREQENZEN VON $\text{COF}_2$ IN $\text{cm}^{-1}$ .....	37
TABELLE 11:	BINDUNGSABSTÄNDE [Å] UND -WINKEL [°] VON $\text{COF}_2$ UND $\text{COCl}_2$ .....	40
TABELLE 12:	EXPERIMENTELLE UND BERECHNETE FREQENZEN VON $\text{POF}_3$ IN $\text{cm}^{-1}$ .....	57
TABELLE 13:	BINDUNGSABSTÄNDE [Å] UND -WINKEL[°] IN $\text{POX}_3$ (X = F, Cl, Br).....	59
TABELLE 14:	BINDUNGSLÄNGEN [Å] UND -WINKEL [°] VON $\text{SO}_2\text{F}_2\cdot\text{SiF}_4$ IM VERGLEICH MIT $\text{SiF}_4$ UND $\text{SO}_2\text{F}_2$ UND QUANTENCHEMISCH BERECHNETEN WERTEN.....	64
TABELLE 15:	EXPERIMENTELL UND QUANTENCHEMISCH BERECHNETE SCHWINGUNGSFREQENZEN VON $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ UND $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ IN $\text{cm}^{-1}$ .....	70
TABELLE 16:	EXPERIMENTELL UND QUANTENCHEMISCH BERECHNETE SCHWINGUNGSFREQENZEN VON $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{D}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ IN $\text{cm}^{-1}$ .....	72
TABELLE 17:	AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN [Å] UND -WINKEL [°] VON $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ , $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .....	77
TABELLE 18:	VERWENDETE CHEMIKALIEN.....	86
TABELLE 19:	ÜBERSICHT ÜBER DIE RECHENCLUSTER.....	105
TABELLE 20:	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON PHOSPHORYLFLUORID.....	I
TABELLE 21:	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON CARBONYLFLUORID.....	II
TABELLE 22:	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON $\text{SiF}_4\cdot\text{SO}_2\text{F}_4$ .....	III
TABELLE 23:	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON $\text{CH}_2\text{BrF}$ .....	IV
TABELLE 24:	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON $\text{CH}_2\text{IF}$ .....	V
TABELLE 25:	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON 2,3,3,3-TETRAFLUORPROPEN.....	VI
TABELLE 26:	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON $\text{C}_4\text{H}_7\text{AsF}_6\text{O}_2$ .....	VII
TABELLE 27:	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON $\text{C}_4\text{H}_7\text{F}_{11}\text{O}_2\text{Sb}$ .....	VIII



## 5 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Name
$\delta$	Deformationsschwingung
$\rho$	Schaukelschwingung, Elektronendichte
$\tau$	Drehschwingung
$\nu$	Valenzschwingung
$\omega$	Wippschwingung
Å	Ångström
a.E	Schwingung außerhalb der Symmetrieebene
as	antisymmetrisch
BFM	Bromofluoromethan
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
CCD	Charge Coupled Device
d	Durchmesser
DF	Deuteriumfluorid
FEP	Perfluor-(Ethylen-Propylen)-Copolymer
fl	flüssig
FIM	Fluoriodomethan
FT	Fourier-Transformation
Exp.	Experimentell
g	gasförmig
GBL	$\gamma$ -Butyrolacton
GooF	Goodnes of fit
Hal	Halogen
HF	Fluorwasserstoff
i.E	Schwingung innerhalb der Symmetrieebene
IR	Infrarot
min	Minuten
NMR	Kernspinresonanz
s	fest
Z	Anzahl der Formeleinheiten in der Zelle
z.B.	zum Beispiel

## 6 Literaturverzeichnis

1. Bragg, W. L., The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1913**, *17*, 43-57.
2. (a) Veith, M.; Frank, W., Low-temperature x-ray structure techniques for the characterization of thermolabile molecules. *Chemical Reviews* **1988**, *88* (1), 81-92; (b) Stalke, D., Cryo crystal structure determination and application to intermediates. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27* (3), 171-178.
3. Howard, J. A. K.; Probert, M. R., Cutting-Edge Techniques Used for the Structural Investigation of Single Crystals. *Science* **2014**, *343* (6175), 1098-1102.
4. Boese, R.; Nussbaumer, M., Correlations, Transformations, and Interactions in Organic Crystal Chemistry. *International Union of Crystallography, Crystallographic Symposia, Oxford University Press* **1994**, *7*, 20-37.
5. Truter, M., Low-temperature X-ray diffraction: apparatus and techniques by R. Rudman. *Acta Crystallographica Section B* **1977**, *33* (11), 3623-3624.
6. Boese, R.; Blaser, D., A procedure for the selection and transferring of crystals at low temperatures to diffractometers. *Journal of Applied Crystallography* **1989**, *22* (4), 394-395.
7. Goettel, J. T.; Kostiuk, N.; Gerken, M., The Solid-State Structure of SF<sub>4</sub>: The Final Piece of the Puzzle. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (31), 8037-8040.
8. Boese, R., Special issue on In Situ Crystallization. In *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 2014; Vol. 229, p 595.
9. Kaufman, H. S.; Fankuchen, I., A Low Temperature Single Crystal X-Ray Diffraction Technique. *Review of Scientific Instruments* **1949**, *20* (10), 733-734.
10. Abrahams, S. C.; Collin, R. L.; Lipscomb, W. N.; Reed, T. B., Further Techniques in Single-Crystal X-Ray Diffraction Studies at Low Temperatures. *Review of Scientific Instruments* **1950**, *21* (4), 396-397.
11. van Nes, G. J. H.; van Bolhuis, F., Spherical crystals grown in situ for low-temperature X-ray work on volatile compounds. *Journal of Applied Crystallography* **1978**, *11* (3), 206.
12. (a) Simon, A.; Deiseroth, H. J.; Westerbeck, E.; Hillenkötter, B., Über Alkalimetallsuboxide. VIII. Untersuchungen zum Aufbau von Tetracäsiumoxid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1976**, *423* (3), 203-211; (b) A. K. Sing, S. R., *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **1964**, *60*, 20-24.
13. Kucher, M., Vom Keim zum Kristall- Über die Partikelbildung bei der Fällung von schwerlöslichen Stoffen. **2008**.
14. (a) Cerny, J.; Hobza, P., Non-covalent interactions in biomacromolecules. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9* (39), 5291-5303; (b) Hunter, C. A., Quantifying Intermolecular Interactions: Guidelines for the Molecular Recognition Toolbox. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (40), 5310-5324; (c) Philp, D.; Stoddart, J. F., Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35* (11), 1154-1196.
15. Bouzková, K.; Babinský, M.; Novosadová, L.; Marek, R., Intermolecular Interactions in Crystalline Theobromine as Reflected in Electron Deformation Density and <sup>13</sup>C NMR Chemical Shift Tensors. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9* (6), 2629-2638.
16. Politzer, P.; Murray, J. S., Halogen Bonding: An Interim Discussion. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (2), 278-294.
17. Wilcken, R.; Zimmermann, M. O.; Lange, A.; Joerger, A. C.; Boeckler, F. M., Principles and applications of halogen bonding in medicinal chemistry and chemical biology. *Journal of medicinal chemistry* **2013**, *56* (4), 1363-1388.
18. (a) Awwadi, F. F.; Willett, R. D.; Peterson, K. A.; Twamley, B., The Nature of Halogen...Halogen Synthons: Crystallographic and Theoretical Studies. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (35), 8952-8960; (b) Podsiadło, M.; Katrusiak, A., Isobaric and isochoric freezing of CH<sub>2</sub>BrCl and isostructural relations between CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>BrCl. Wiley-Blackwell: 2007; Vol. 63, pp 903-911; (c) Podsiadło, M.; Katrusiak, A., Isostructural relations in dihalomethanes and

- disproportionation of bromiodomethane. *CrystEngComm* **2008**, *10* (10), 1436-1442; (d) Joseph, P. J.; Sherod, W. D., A method for preparing fluticasone derivatives. Google Patents: 2003; (e) Leitao, E. P. T.; Turner, C. R. Method for monofluoromethylation of organic substrates to prepare biologically active organic compounds. WO2011151624A1, 2011.
19. (a) Cicerone, R. J.; Stolarski, R. S.; Walters, S., Stratospheric ozone destruction by man made chlorofluoromethanes. *Science* **1974**, *185* (4157), 1165-7; (b) Jadav, K. J.; Kambhampati, S.; Chitturi, T. R.; Thennati, R. Process for preparing fluticasone propionate from flumethasone. WO2004001369A2, 2003; (c) Barton, D. H. R.; Hesse, R. H.; Pechet, M. M.; Tewson, T. J., Synthesis of 12-fluoro-corticosteroids. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1973**, (0), 2365-2370.
  20. Binbrek, O. S.; Torrie, B. H.; Swainson, I. P., Neutron powder-profile study of chlorofluoromethane. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *C58* (11), o672-o674.
  21. (a) Delwaulle, M.-L.; François, F., Étude d'ensemble des spectres Raman des molécules pentatomiques tétraédriques. I. *J. Phys. Radium* **1946**, *7* (1), 15-32; (b) Francois, M. L. D. a. F., *Compt. Rend.* **1945**, (220), 817; (c) Pitzer, K. S.; Gelles, E., The Vibration Frequencies of the Halogenated Methanes and the Substitution Product Rule. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21* (5), 855-858.
  22. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian 09, Revision B.01. Wallingford CT, 2009.
  23. Kawaguchi, T.; Hijikigawa, M.; Hayafuji, Y.; Ikeda, M.; Fukushima, R.; Tomiie, Y., The Crystal Structures of Methyl Bromide and Methyl Iodide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1973**, *46* (1), 53-56.
  24. Kawaguchi, T.; Wakabayashi, A.; Matsumoto, M.; Takeuchi, T.; Watanabe, T., The Crystal Structures of Methylene Dibromide and Methylene Diiodide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1973**, *46* (1), 57-61.
  25. Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter: 1995.
  26. Bondi, A., van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68* (3), 441-451.
  27. Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T.,  $\sigma$ -Hole bonding: a physical interpretation. *Top Curr Chem* **2015**, *358*, 19-42.
  28. Esrafil, M.; Vakili, M.; Solimannejad, M., Characterization of halogen...halogen interactions in crystalline dihalomethane compounds (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>): a theoretical study. *J Mol Model* **2014**, *20* (2), 1-6.
  29. Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P.; Beratan, D. N.; Yang, W., NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7* (3), 625-632.
  30. (a) Clark, T.,  $\sigma$ -Holes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2013**, *3* (1), 13-20; (b) Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T., Halogen bonding and other  $\sigma$ -hole interactions: a perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (27), 11178-11189.
  31. Zhao, Y.; Truhlar, D. G., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, & Modeling* **2008**, *120* (1-3), 215-241.

32. Grimme, S., Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, 27 (15), 1787-1799.
33. (a) Roy, D.; Marianski, M.; Maitra, N. T.; Dannenberg, J. J., Comparison of some dispersion-corrected and traditional functionals with CCSD(T) and MP2 ab initio methods: Dispersion, induction, and basis set superposition error. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, 137 (13), 134109; (b) Řezáč, J.; Hobza, P., Describing Noncovalent Interactions beyond the Common Approximations: How Accurate Is the "Gold Standard," CCSD(T) at the Complete Basis Set Limit? *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, 9 (5), 2151-2155.
34. Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press: 1994.
35. Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W., Revealing Noncovalent Interactions. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (18), 6498-6506.
36. W. Humphrey, A. D., K. Schulten, VMD- Visual Molecular Dynamics. *J. molec. Graphics* **1996**, 14 (1), 33-38.
37. (a) Osterath, B., Die organische Fluorverbindung R1234yf soll Kältemittel in europäischen Autoklimaanlagen werden. *Nachrichten aus der Chemie* **2012**, 60, 732; (b) Trechow, P.; Pester, W., Klimaanlagen mit riskanter Füllung *VDI Nachrichten* **2012**, 2, 13.
38. Hodnebrog, Ø.; Etminan, M.; Fuglestad, J. S.; Marston, G.; Myhre, G.; Nielsen, C. J.; Shine, K. P.; Wallington, T. J., Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review. *Reviews of Geophysics* **2013**, 51 (2), 300-378.
39. Forster, P.; Ramaswamy, V.; Artaxo, P.; Berntsen, T.; Betts, R.; Fahey, D. W.; Haywood, J.; Lean, J.; Lowe, D. C.; Myhre, G.; Nganga, J.; Prinn, R.; Raga, G.; Schultz, M.; Van Dorland, R. *Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing*; Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom, 2007; pp 129-234.
40. Henne, A. L.; Waalkes, T. P., Fluorinated Derivatives of Propane and Propylene. VI. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68 (3), 496-497.
41. (a) Haszeldine, R. N.; Keen, D. W.; Tipping, A. E., Free-radical additions to unsaturated systems. Part XVII. Reaction of trifluoroiodomethane with mixtures of ethylene and vinyl fluoride and of ethylene and propene. *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1970**, (3), 414-421; (b) Haszeldine, R. N.; Steele, B. R., 420. Addition of free radicals to unsaturated systems. Part XIII. Direction of radical addition to chloro-1 : 1-difluoroethylene. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1957**, (0), 2193-2197; (c) Knunyants, I. L. K., M. P.; Mysov, E. I., Reactions of fluoro olefins. XIII. Catalytic hydrogenation of perfluoro olefins. *Seriya Khimicheskaya* **1960**, 1412-18; (d) Rausch, D. A., Preparation of 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene. Google Patents: 1961; (e) Stepanov, I. V. B., A. I.; Kunshenko, B. V.; Alekseeva, L. A.; Yagupol'skii, L. M., Reaction of hydroxyl and carbonyl compounds with sulfur tetrafluoride. IX. Reactions of aliphatic  $\beta$ -diketones with sulfur tetrafluoride. *From Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1983**, 19 (2), 273-9; (f) Eric Banks, R.; Barlow, M. G.; Nickkho-Amiry, M., Preparation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene from trifluoroacetylacetone and sulphur tetrafluoride. *Journal of Fluorine Chemistry* **1997**, 82 (2), 171-174; (g) Heard, G. L.; Holmes, B. E., 1,2-FCl Rearrangement as an Intermediate Step in the Unimolecular 1,3-HCl Elimination from Chlorofluoropropanes<sup>†</sup>. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105 (9), 1622-1625; (h) Pham, H. T.; Singh, R. R.; Thomas, R. H.; Wilson, D. P., Compositions containing flourine substituted olefins. Google Patents: 2005; (i) I. Sadayasu; K. Noboru, K. S., N. Masahiro, **1992**.
42. (a) Tanaka, K.; Higashi, Y. In *Thermophysical properties of 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO1234yf)*, Nippon Netsubussei Gakkai: 2008; pp D103/1-D103/3; (b) Ichikawa, H. In *Estimate basic thermodynamic properties and apply to HFO-1234yf*, Nippon Netsubussei Gakkai: 2008; pp D104/1-D104/3; (c) Di Nicola, C.; Di Nicola, G.; Pacetti, M.; Polonara, F.; Santori, G., P-V-T Behavior of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) in the Vapor Phase from (243 to 373) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, 55 (9), 3302-3306; (d) Tanaka, K.; Higashi, Y.; Akasaka, R., Measurements of the Isobaric Specific Heat Capacity and Density for HFO-1234yf in the Liquid State. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, 55 (2), 901-903; (e) Raabe, G.; Maginn, E. J., Molecular Modeling of the Vapor-Liquid Equilibrium



- Properties of the Alternative Refrigerant 2,3,3,3-Tetrafluoro-1-propene (HFO-1234yf). *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2009**, 1 (1), 93-96; (f) Akasaka, R.; Tanaka, K.; Higashi, Y., Thermodynamic property modeling for 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf). *International Journal of Refrigeration* **2010**, 33 (1), 52-60; (g) Brown, J. S.; Zilio, C.; Cavallini, A., Thermodynamic properties of eight fluorinated olefins. *International Journal of Refrigeration* **2010**, 33 (2), 235-241; (h) Yoshitake, M.; Matsuo, S.; Sotani, T. In *Density and speed of sound measurements of HFO1234yf*, Nippon Netsu Bussei Gakkai: 2009; pp yosh1/353-yosh1/355; (i) Yamaguchi, S.; Matsuo, S.; Sotani, T. In *Viscosity measurement of HFO1234yf by means of rolling-ball method*, Nippon Netsu Bussei Gakkai: 2009; pp ya1/350-ya1/352; (j) Park, K.-J.; Jung, D., Nucleate boiling heat transfer coefficients of R1234yf on plain and low fin surfaces. *Int. J. Refrig.* **2010**, 33 (3), 553-557; (k) Tanaka, K.; Higashi, Y., Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene). *Int. J. Refrig.* **2010**, 33 (3), 474-479; (l) Del Col, D.; Torresin, D.; Cavallini, A., Heat transfer and pressure drop during condensation of the low GWP refrigerant R1234yf. *International Journal of Refrigeration* **2010**, 33 (7), 1307-1318; (m) Yotsumoto, Y.; Sugitani, R.; Matsuo, S.; Sotani, T. In *Density measurements of binary mixtures for (HFO-1234yf + HFC-134a) system*, Nippon Netsu Bussei Gakkai Jimukyoku: 2010; pp yotsu1/1-yotsu1/3; (n) Fukushima, M. In *Measurements of vapor-liquid coexistence curves and critical parameters of HFO-1234yf(2,3,3,3-tetrafluoropropene)*, Nippon Netsu Bussei Gakkai Jimukyoku: 2010; pp fuku1/1-fuku1/3; (o) Kano, Y.; Kayukawa, Y.; Fujii, K.; Sato, H., Ideal-Gas Heat Capacity for 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf) Determined from Speed-of-Sound Measurements. *International Journal of Thermophysics* **2010**, 31 (11), 2051-2058; (p) Fedele, L.; Bobbo, S.; Groppo, F.; Brown, J. S.; Zilio, C., Saturated Pressure Measurements of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) for Reduced Temperatures Ranging from 0.67 to 0.93. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, 56 (5), 2608-2612; (q) Di, N. G.; Moglie, M., A generalized equation for the surface tension of refrigerants. *Int. J. Refrig.* **2011**, 34 (4), 1098-1108; (r) Richter, M.; McLinden, M. O.; Lemmon, E. W., Thermodynamic Properties of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf): Vapor Pressure and p–p–T Measurements and an Equation of State. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, 56 (7), 3254-3264; (s) Akasaka, R., New Fundamental Equations of State with a Common Functional Form for 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (R-1234yf) and trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (R-1234ze(E)). *International Journal of Thermophysics* **2011**, 32 (6), 1125-1147; (t) Perkins, R. A.; Huber, M. L., Measurement and Correlation of the Thermal Conductivity of 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (R1234ze(E)). *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, 56 (12), 4868-4874.
43. Brunelli, M.; Fitch, A. N., Crystal structures of hydrofluorocarbons from powder X-ray diffraction data: HFC-134a and HFC-152a. In *Zeitschrift für Kristallographie/International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystalline materials*, 2002; Vol. 217, p 395.
44. (a) Montanari, V.; DesMarteau, D. D., A novel synthesis of perhalogenated alkenes. *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57 (18), 5018-5019; (b) Nielsen, O. J.; Javadi, M. S.; Sulbaek Andersen, M. P.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Singh, R., Atmospheric chemistry of CF<sub>3</sub>CFCH<sub>2</sub>: Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions with Cl atoms, OH radicals, and O<sub>3</sub>. *Chemical Physics Letters* **2007**, 439 (1–3), 18-22; (c) Papadimitriou, V. C.; Talukdar, R. K.; Portmann, R. W.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B., CF<sub>3</sub>CF[double bond, length as m-dash]CH<sub>2</sub> and (Z)-CF<sub>3</sub>CF[double bond, length as m-dash]CHF: temperature dependent OH rate coefficients and global warming potentials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10 (6); (d) Skarmoutsos, I.; Hunt, P. A., Structural and Dynamic Properties of the New Alternative Refrigerant 2,3,3,3-Tetrafluoro-1-propene (HFO-1234yf) in the Liquid State. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114 (51), 17120-17127; (e) Marshall, M. D.; Leung, H. O.; Scheetz, B. Q.; Thaler, J. E.; Muentner, J. S., A chirped pulse Fourier transform microwave study of the refrigerant alternative 2,3,3,3-tetrafluoropropene. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2011**, 266 (1), 37-42.
45. Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K., *Schwingungsspektroskopie: eine Einführung*. Thieme:

- 1988.
46. Soltner, T.; Goetz, N. R.; Kornath, A., The Protonation of CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H: Preparation and Characterization of Trifluoromethyldihydroxyoxosulfonium Hexafluoroantimonate, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>+SbF<sub>6</sub>. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011 (20), 3076-3081.
  47. Brunelli, M.; Fitch, A. N., A glass capillary cell for in situ powder X-ray diffraction of condensed volatile compounds. Solid HCFC-123a and HCFC-124. *Journal of Synchrotron Radiation (Wiley-Blackwell)* **2003**, 10 (4), 337.
  48. Rietveld, H., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* **1967**, 22 (1), 151-152.
  49. (a) Takizawa, K.; Tokuhashi, K.; Kondo, S., Flammability assessment of CH<sub>2</sub>CFCF<sub>3</sub>: Comparison with fluoroalkenes and fluoroalkanes. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 172 (2-3), 1329-1338; (b) Minor, B. H.; Herrmann, D.; Gravell, R., Flammability characteristics of HFO-1234yf. *Process Safety Progress* **2010**, 29 (2), 150-154; (c) Koban, M. E.; Herrmann, D. D., Dispersion modeling of leaks of low global warming potential refrigerant HFO-1234yf in an automobile garage. *Process Safety Progress* **2011**, 30 (1), 27-34; (d) Kondo, S.; Takahashi, A.; Takizawa, K.; Tokuhashi, K., On the pressure dependence of flammability limits of CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and methane. *Fire Safety Journal* **2011**, 46 (5), 289-293.
  50. Papadimitriou, V. C.; Lazarou, Y. G.; Talukdar, R. K.; Burkholder, J. B., Atmospheric Chemistry of CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> and (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF: Cl and NO<sub>3</sub> Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 115 (2), 167-181.
  51. Søndergaard, R.; Nielsen, O. J.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Singh, R., Atmospheric chemistry of trans-CF<sub>3</sub>CHCHF: Kinetics of the gas-phase reactions with Cl atoms, OH radicals, and O<sub>3</sub>. *Chemical Physics Letters* **2007**, 443 (4-6), 199-204.
  52. Agency, U.-E. P., **30.10.2013**.
  53. Steinkopf, W.; Herold, J.,  ber die Darstellung von Thionylfluorid und  ber Versuche zur Darstellung von Carbonylfluorid. *Journal f r Praktische Chemie* **1920**, 101 (1-3), 79-81.
  54. (a) Carpenter, J. H., The microwave spectrum and structure of carbonyl fluoride. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1974**, 50 (1-3), 182-201; (b) Judge, R. H.; Moule, D. C., Analysis of the 254.7 nm absorption system of carbonyl fluoride. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, 78 (8), 4806-4810; (c) Pace, E. L.; Reno, M. A., Thermodynamic Properties of Carbonyl Fluoride from 12 K to Its Boiling Point. The Entropy from Molecular and Spectroscopic Data. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, 48 (3), 1231-1235.
  55. Nakata, M.; Kihari, K.; Fukuyama, C.; Wilkins, C. J.; Kuchitsu, K. In *Molecular structure determination of carbonyl fluoride by gas phase electron diffraction*, Chem. Soc. Japan: 1979; pp 140-1.
  56. M. Feller, K. L., C. Hohenstein, A. Kornath, Structure and Properties of 2,3,3,3-Tetrafluorpropene (HFO-1234yf). *Zeitschrift für Naturforschung* **2014**, 69b, 379-387.
  57. Uchimaru, T.; Tsuzuki, S.; Sugie, M.; Tokuhashi, K.; Sekiya, A., Ab initio study of the hydrolysis of carbonyl difluoride (CF<sub>2</sub>O): importance of an additional water molecule. *Chemical Physics Letters* **2004**, 396 (1-3), 110-116.
  58. Council, N. R., *Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals: Volume 18*. The National Academies Press: Washington, DC, 2014; p 178.
  59. (a) Woltz, P. J. H.; Jones, E. A., The Infra-Red and Raman Spectra of Carbonyl Fluoride. *The Journal of Chemical Physics* **1949**, 17 (5), 502-502; (b) Nielsen, A. H.; Burke, T. G.; Woltz, P. J. H.; Jones, E. A., The Infrared and Raman Spectra of F<sub>2</sub>CO, FClCO, and Cl<sub>2</sub>CO. *The Journal of Chemical Physics* **1952**, 20 (4), 596-604.
  60. Mallinson, P. D.; McKean, D. C.; Holloway, J. H.; Oxtan, I. A., Infrared spectra of carbonyl fluorides and general harmonic force field. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1975**, 31 (2), 143-159.
  61. Zaslow, B.; Atoji, M.; Lipscomb, W. N., The crystal structure of phosgene, COCl<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica* **1952**, 5 (6), 833-837.
  62. Laurie, V. W.; Pence, D. T.; Jackson, R. H., Microwave Spectrum, Structure, and Dipole Moment of Carbonyl Fluoride. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 37 (12), 2995-2999.

63. Ruff, O.; Miltschitzky, G., Das Kohlenoxyfluorid COF<sub>2</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1934**, 221 (2), 154-158.
64. De Bruyn, W. J.; Duan, S. X.; Shi, X. Q.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S.; Kolb, C. E., Tropospheric heterogeneous chemistry of haloacetyl and carbonyl halides. *Geophysical Research Letters* **1992**, 19 (19), 1939-1942.
65. Hanson, D. R.; Ravishankara, A. R., The loss of CF<sub>2</sub>O on ice, NAT, and sulfuric acid solutions. *Geophysical Research Letters* **1991**, 18 (9), 1699-1701.
66. de Bruyn, W. J.; Shorter, J. A.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S.; Kolb, C. E., Uptake of Haloacetyl and Carbonyl Halides by Water Surfaces. *Environmental Science & Technology* **1995**, 29 (5), 1179-1185.
67. Olah, G. A.; Burrichter, A.; Methew, T.; Vankar, Y. D.; Rasul, G.; Prakash, G. K. S., Preparation, NMR, and Ab Initio/IGLO/GIAO-MP2 Study of the Elusive Protonated Fluoroformic Acid and Fluorocarbonyl Cation. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36 (17), 1875-1877.
68. N. N. Greenwood, A. E., Chemistry of Elements 2nd ed. **1998**, (chapter 17).
69. (a) Lugez, C. L.; Irikura, K. K.; Jacox, M. E., Experimental and ab initio study of the infrared spectra of ionic species derived from PF<sub>5</sub>, PF<sub>3</sub>, and F<sub>3</sub>PO and trapped in solid neon. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 108 (20), 8381-8393; (b) Downs, A. J.; Gaskill, G. P.; Saville, S. B., Oxygen atom transfer in low-temperature matrixes. 1. Formation and characterization of matrix-isolated OMF<sub>3</sub> (M = P, As). *Inorganic Chemistry* **1982**, 21 (9), 3385-3393; (c) Pace, E. L.; Jepson, B. E., Thermodynamic Properties of Phosphoryl Fluoride from 12 to 240[degree]K. The Zero-Point Entropy of the Solid. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, 52 (2), 911-914.
70. Kuchitsu, K.; Moritani, T.; Morino, Y., Molecular structures of phosphoryl fluoride, phosphoryl chloride, and thiophosphoryl chloride studied by gas electron diffraction. *Inorganic Chemistry* **1971**, 10 (2), 344-350.
71. Olie, K.; Mijlhoff, F. C., The crystal structure of POBr<sub>3</sub> and intermolecular bonding. *Acta Crystallographica Section B* **1969**, 25 (5), 974-977.
72. Clark, R. J. H.; Rippon, D. M., The vapour phase Raman spectra, Raman band contour analyses, Coriolis constants, force constants, and values for thermodynamic functions of the symmetric top molecules POF<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub>, VOF<sub>3</sub>, VOCl<sub>3</sub>, PSCl<sub>3</sub> and FClO<sub>3</sub>. *Molecular Physics* **1974**, 28 (2), 305-319.
73. Almond, M. J.; Wiltshire, K. S., 2 Matrix isolation. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* **2001**, 97, 3-60.
74. Kornath, A.; Kaufmann, A.; Torheyden, M., Raman spectroscopic studies on matrix-isolated phosphorus molecules P<sub>4</sub> and P<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116 (Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 3323-3326.
75. Galván, J. E.; Gil, D. M.; Lanús, H. E.; Altabef, A. B., Theoretical study on the molecular structure and vibrational properties, NBO and HOMO–LUMO analysis of the POX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, I) series of molecules. *Journal of Molecular Structure* **2015**, 1081, 536-542.
76. (a) Ford, T. A.; Huber, H.; Klotzbuecher, W.; Moskovits, M.; Ozin, G. A., Direct synthesis with vanadium atoms. 1. Synthesis of hexacarbonylvanadium and dodecacarbonyldivanadium. *Inorganic Chemistry* **1976**, 15 (7), 1666-1669; (b) Hanlan, L. A.; Huber, H.; Kuendig, E. P.; McGarvey, B. R.; Ozin, G. A., Chemical synthesis using metal atoms. Matrix infrared, Raman, ultraviolet-visible, and electron spin resonance studies of the binary carbonyls of cobalt, Co(CO)<sub>n</sub> (where n = 1-4), and the distortion problem in tetracarbonylcobalt. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97 (24), 7054-7068.
77. Olie, K., The crystal structure of POCl<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica Section B* **1971**, 27 (7), 1459-1460.
78. Templeton, L. K.; Templeton, D. H., The crystal structure of POBr<sub>3</sub>: space group and refinement by least squares. *Acta Crystallographica Section B* **1971**, 27 (8), 1678-1679.
79. (a) Hedberg, L.; Hedberg, K., Thionyl tetrafluoride. Reanalysis of the molecular structure and resolution of the multiple model problem. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86 (5), 598-602; (b) Murty, K. S.

- R., Microwave spectrum and possible structures of thionyl tetrafluoride. *Bull. Natl. Inst. Sci. India* **1965**, No. 30, 73-83.
80. Hargittai, I., On the puzzle of the thionyl tetrafluoride (OSF<sub>4</sub>) structure. *J. Mol. Struct.* **1979**, 56 (2), 301-3.
  81. Mootz, D.; Merschenz-Quack, A., Structures of sulfonyl halides: SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>ClF and SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica Section C* **1988**, 44 (5), 924-925.
  82. (a) Mootz, D.; Korte, L., Fluorides and fluoro acids, VIII. A disordered solid phase of sulfur tetrafluoride and the crystal structures of products of its unintentional hydrolysis in glass apparatus, silicon tetrafluoride (redetermination), and thionyl fluoride. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1984**, 39B (10), 1295-9; (b) Atoji, M.; Lipscomb, W. N., The structure of SiF<sub>4</sub>. *Acta Crystallographica* **1954**, 7 (8-9), 597.
  83. Conant, J. B.; Hall, N. F., A STUDY OF SUPERACID SOLUTIONS. II. A CHEMICAL INVESTIGATION OF THE HYDROGEN-ION ACTIVITY OF ACETIC ACID SOLUTIONS. *Journal of the American Chemical Society* **1927**, 49 (12), 3062-3070.
  84. Hammett, L. P.; Deyrup, A. J., A SERIES OF SIMPLE BASIC INDICATORS. I. THE ACIDITY FUNCTIONS OF MIXTURES OF SULFURIC AND PERCHLORIC ACIDS WITH WATER<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society* **1932**, 54 (7), 2721-2739.
  85. Gillespie, R. J.; Peel, T. E.; Robinson, E. A., Hammett acidity function for some super acid systems. I. Systems H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HSO<sub>3</sub>F, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HSO<sub>3</sub>Cl, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HB(HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93 (20), 5083-5087.
  86. Califano, S., *Pathways to Modern Chemical Physics*. Springer Berlin Heidelberg: 2012.
  87. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; Molnar, A., *Superacid Chemistry*. Wiley: 2009.
  88. Alsfasser, R.; Riedel, E., *Moderne anorganische Chemie: mit CD-ROM*. de Gruyter: 2007.
  89. (a) Brown, H. C.; Kulkarni, S. V.; Racherla, U. S., Chiral Synthesis via Organoboranes. 39. A Facile Synthesis of .gamma.-Substituted-.gamma.-butyrolactones in Exceptionally High Enantiomeric Purity. *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, 59 (2), 365-369; (b) Donate, P. M.; Frederico, D.; da Silva, R.; Constantino, M. G.; Del Ponte, G.; Bonatto, P. S., Asymmetric synthesis of γ-butyrolactones by enantioselective hydrogenation of butenolides. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14 (20), 3253-3256; (c) Koch, S. S. C.; Chamberlin, A. R., Enantioselective preparation of .beta.-alkyl-.gamma.-butyrolactones from functionalized ketene dithioacetals. *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, 58 (10), 2725-2737; (d) Hoffmann, H. M. R.; Rabe, J., Synthesis and Biological Activity of α-Methylene-γ-butyrolactones. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1985**, 24 (2), 94-110.
  90. Olah, G. A.; Ku, A. T., Stable carbonium ions. CVIII. Protonated lactones and their cleavage reactions in fluorosulfuric acid-antimony pentafluoride solution. *The Journal of Organic Chemistry* **1970**, 35 (11), 3916-3922.
  91. Weidlein, J.; Dehnicke, K.; Müller, U., *Schwingungsspektroskopie: eine Einführung*. Georg Thieme Verlag: 1988.
  92. (a) Masia, M.; Rey, R., Computational Study of γ-Butyrolactone and Li+/γ-butyrolactone in Gas and Liquid Phases. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (46), 17992-18002; (b) McDermott, D. P., Vibrational assignments and normal-coordinate analyses of .gamma.-butyrolactone and 2-pyrrolidinones. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90 (12), 2569-2574.
  93. Papoular, R. J.; Allouchi, H.; Chagnes, A.; Dzyabchenko, A.; Carre, B.; Lemordant, D.; Agafonov, V., X-ray powder diffraction structure determination of [gamma]-butyrolactone at 180 K: phase-problem solution from the lattice energy minimization with two independent molecules. *Acta Crystallographica Section B* **2005**, 61 (3), 312-320.
  94. Minkwitz, R.; Neikes, F.; Rüttershoff, D., Reaktionen von Ameisensäuremethylester in den supersauren Systemen XF/MF<sub>5</sub> (X=H, D; M=As, Sb) und die Kristallstruktur von HC(OH)(OCH<sub>3</sub>)+AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2000**, 626 (10), 2203-2207.
  95. Strieter, F. J.; Templeton, D. H., Crystal structure of butyric acid. *Acta Crystallographica* **1962**, 15 (12), 1240-1244.



- 
96. Bégue, J. P.; Bonnet-Delpon, D., Cyclic oxonium salts:  $^{13}\text{C}$  magnetic resonance spectroscopy. The correlation of chemical shifts with the calculated charge density. *Organic Magnetic Resonance* **1980**, *14* (5), 349-355.
97. Olah, G. A.; Hartz, N.; Rasul, G.; Burrichter, A.; Prakash, G. K. S., Chemistry in Superacids. Part 18. Ester Cleavage in Superacid Media Involving Diprotonated Gitionic Carboxonium Dications. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (24), 6421-6427.
98. Haszeldine, R. N., 817. The reactions of metallic salts of acids with halogens. Part III. Some reactions of salts of fluorohalogenoacetates and of perfluoro-acids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1952**, (0), 4259-4268.
99. CrysAlisCCD, V. r.-.-C. N., *Oxford Diffraction Ltd* **2012**.
100. CrysAlisRED, V. r.-.-C. N., *Oxford Diffraction Ltd*. **2012**.
101. Sheldrick, G. M., SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution. *University of Göttingen (Germany)* **1997**.
102. Sheldrick, G. M., SHELXL-97, Programm for the Refinement of Crystal Structures. *University of Göttingen, Germany* **1997**.
103. Spek, A. L., PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool. *Utrecht University, Utrecht (The Netherlands)* **1999**.
104. Farrugia, L., WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32* (4), 837-838.
105. Coelho, A., TOPAS Academic Version 4.1 Technical Reference. Coelho Software: 2007.
106. Kornath, A., Multi-Channel Raman Matrix Isolation Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **1997**, *28* (1), 9-14.
107. W.M. Rohsenow, H. Choi, *Heat Mass and Momentum Transfer*, Prentice Hall, New York, **1961**.
108. Minkwitz, R.; Kornath, A.; Sawodny, W., Selenoniumhexafluoroantimonat,  $\text{H}_3\text{Se}+\text{SbF}_6^-$ . *Angewandte Chemie* **1992**, *104* (5), 648-649.
109. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K., Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87* (10), 5968-5975.
110. Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J., MP2 energy evaluation by direct methods. *Chemical Physics Letters* **1988**, *153* (6), 503-506.
111. Zhao, Y.; Truhlar, D., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account* **2008**, *120* (1-3), 215-241.
112. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136* (3B), B864-B871.
113. Li, X.; Frisch, M. J., Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, *2* (3), 835-839.
114. Boys, S. F.; Bernardi, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics* **1970**, *19* (4), 553-566.
115. Bader, R. F. W.; Essén, H., The characterization of atomic interactions. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80* (5), 1943-1960.