

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

Synthese von Dikationen in supersauren Systemen

Yvonne Morgenstern
aus Tuttlingen, Deutschland

2022

E r k l ä r u n g

Diese Dissertation wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Prof. Dr. A. Kornath betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 14.06.2022, Yvonne Morgenstern

Dissertation eingereicht am: 02.03.2022

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Kornath

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers

Mündliche Prüfung am: 28.04.2022

Etwas zu beginnen ist leicht, etwas zu Ende zu bringen ist schwierig.
(Walter Moers)

Danke

Ich bedanke mich bei Allen, die mich auf meinem Weg begleitet haben, mich durchweg unterstützt und ermutigt haben!

Andreas, Herr Prof. Klüfers, Conny, Gaby, Joe, Flo, Steffi, Chris, Domi, Karin, Christian, Julia, Can, Peter, Nedz, Sosena, Willi, Johannes, Martin, Johannes, Manu, Ines, Alex, Alan, Thomas, Jörg.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	V
1	Einleitung.....	16
1.1	Literatur.....	21
2	Motivation.....	23
2.1	Literatur.....	25
3	Zusammenfassung.....	26
3.1	Monomethylhydrazin.....	26
3.2	Glycin und seine Derivate.....	27
3.3	Hydroxylamin und Ethanolamin.....	29
3.4	Guanidin	31
4	Ergebnisse.....	33
4.1	Monomethylhydrazin.....	33
4.1.1	Darstellung	35
4.1.2	Charakterisierung	35
4.1.2.1	Schwingungsspektroskopie	35
4.1.2.2	Theoretische Berechnungen.....	44
4.1.3	Fazit.....	49
4.1.4	Experimenteller Teil	50
4.1.5	Literatur.....	51
4.2	Glycin und Glycinderivate	53
4.2.1	Einfach protoniertes Glycin	55
4.2.1.1	Darstellung	55
4.2.1.2	Charakterisierung	55
4.2.1.2.1	Schwingungsspektroskopie	55
4.2.1.2.2	Theoretische Berechnungen	61
4.2.1.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	64
4.2.1.3	Experimenteller Teil	67
4.2.2	Doppelt protoniertes Glycin.....	69
4.2.2.1	Darstellung	69
4.2.2.2	Charakterisierung	69

4.2.2.2.1	Schwingungsspektroskopie	69
4.2.2.2.2	Theoretische Berechnungen	74
4.2.2.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	79
4.2.2.3	Experimenteller Teil	85
4.2.3	Einfach protoniertes Glycinnitril	87
4.2.3.1	Darstellung	87
4.2.3.2	Charakterisierung	87
4.2.3.2.1	Schwingungsspektroskopie	87
4.2.3.2.2	Theoretische Berechnungen	93
4.2.3.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	95
4.2.3.3	Experimenteller Teil	98
4.2.4	Diprotoniertes Glycinnitril	100
4.2.4.1	Darstellung	100
4.2.4.2	Charakterisierung	100
4.2.4.2.1	Schwingungsspektroskopie	100
4.2.4.2.2	Theoretische Berechnungen	104
4.2.4.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	110
4.2.4.3	Experimenteller Teil	113
4.2.5	Einfach protonierter Glycinmethylester	115
4.2.5.1	Darstellung	115
4.2.5.2	Charakterisierung	115
4.2.5.2.1	Schwingungsspektroskopie	115
4.2.5.2.2	Theoretische Berechnungen	123
4.2.5.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	128
4.2.5.3	Experimenteller Teil	132
4.2.6	Diprotonierter Glycinmethylester	134
4.2.6.1	Darstellung	134
4.2.6.2	Charakterisierung	134

4.2.6.2.1	Schwingungsspektroskopie	134
4.2.6.2.2	Theoretische Berechnungen	140
4.2.6.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	145
4.2.6.3	Experimenteller Teil	149
4.2.7	Vergleich der Glycin-Derivate	151
4.2.8	Fazit	155
4.2.9	Literatur	158
4.3	Hydroxylamin und Ethanolamin in Supersäuren	162
4.3.1	Protoniertes Hydroxylamin	166
4.3.1.1	Darstellung	166
4.3.1.2	Charakterisierung	166
4.3.1.2.1	Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie	166
4.3.1.2.2	Theoretische Berechnungen	172
4.3.1.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	177
4.3.1.2.4	Experimenteller Teil	181
4.3.2	Protoniertes Ethanolamin	183
4.3.2.1	Darstellung	183
4.3.2.2	Charakterisierung	183
4.3.2.2.1	Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie	183
4.3.2.2.2	Theoretische Berechnungen	189
4.3.2.2.3	Experimenteller Teil	193
4.3.3	Doppelt Protoniertes Ethanolamin	194
4.3.3.1	Darstellung	194
4.3.3.2	Charakterisierung	194
4.3.3.2.1	Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie	194
4.3.3.2.2	Theoretische Berechnungen	199
4.3.3.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	202
4.3.3.2.4	Experimenteller Teil	206
4.3.4	Fazit	208

4.3.5	Literatur.....	210
4.4	Doppelt protoniertes Guanidin	214
4.4.1	Einleitung	214
4.4.2	Darstellung	215
4.4.3	Charakterisierung	215
4.4.3.1	Schwingungsspektroskopie	215
4.4.3.2	Theoretische Berechnungen	219
4.4.3.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	221
4.4.4	Fazit.....	233
4.4.5	Experimenteller Teil	235
4.4.6	Literatur.....	238
5	Experimentelles	240
5.1	Handhabung von binären, supersauren Systemen	240
5.2	Chemikalien.....	241
5.3	Methoden zur Charakterisierung.....	242
1.1.1	Infrarotspektroskopie	242
1.1.2	Raman-Spektroskopie	242
1.1.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse	242
1.1.4	Theoretische Berechnungen	243
5.4	Literatur.....	244
6	Anhang	245
6.1	Publikationen.....	245
6.2	Konferenzbeiträge.....	246

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektroskopie von H_2NNHCH_3 (a) und (h), $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$ (b) und (g), $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$ (c) und (f) und $\text{D}_3\text{NND}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman; Bande mit einem Stern (*) markiert weist auf Wasser aufgrund der Messmethode hin.	36
Abbildung 2: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel.	45
Abbildung 3: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}$ und $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel.	46
Abbildung 4: Darstellung von Konformer 1 mit C_1 -Symmetrie (oben, beide Strukturen sind energetisch gleich) und Konformer 2 mit C_s -Symmetrie (unten) mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.	47
Abbildung 5: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOH}$ (a) und (h), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOD}[\text{AsF}_6]$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.	56
Abbildung 6: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd).	61
Abbildung 7: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis (oben, links), auf B3YP/6-311G++(3df,3pd)-Basis (oben, rechts) und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+ \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis (unten).	62
Abbildung 8: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	64
Abbildung 9: Darstellung der interionischen Kontakte in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$, (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrioperationen: : $i = x, -y, 0.5+z$; $ii = x, -y, -0.5+z$; $iii = -0.5+x, -0.5+y, -1+z$; $iv = -1+x, -y, -1.5+z$; $v = -0.5+x, -0.5-y, -0.5+z$	66
Abbildung 10: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOH}$ (a) und (h), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$ (c) und (f) und	

ND ₃ (CH ₂)C(OD) ₂ [AsF ₆] ₂ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.....	70
Abbildung 11: Quantenchemisch berechnete Struktur von [NH ₃ (CH ₂)C(OH) ₂] ²⁺ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd).....	74
Abbildung 12: Quantenchemisch berechnete Struktur von [NH ₃ (CH ₂)C(OH) ₂] ²⁺ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis (oben, links), auf B3YP/6-311G++(3df,3pd)-Basis (oben, rechts) und von [NH ₃ (CH ₂)C(OH) ₂] ²⁺ ·5HF auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis (unten).	75
Abbildung 13: Ausschnitt der berechneten Strukturen [NH ₃ (CH ₂)COOH] ²⁺ ·5HF und [NH ₃ (CH ₂)C(OH) ₂] ²⁺ ·5HF mit den (O)-H···F und O-(H)···F-Abständen der Wasserstoffbrückenbindungen.	77
Abbildung 14: Asymmetrische Einheit von NH ₃ (CH ₂)C(OH) ₂ [AsF ₆] ₂ mit ausgewählten interionischen Kontakten, dargestellt als gestrichelte Linien (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	79
Abbildung 15: Darstellung der interionischen Kontakte um das Kation in der Kristallstruktur von NH ₃ (CH ₂)C(OH) ₂ [AsF ₆] ₂ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Auslenkungswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt.; Symmetrieoperationen: : <i>i</i> = <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , -0.5+ <i>z</i> ; <i>ii</i> = -0.5+ <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>iii</i> = 0.5- <i>x</i> , 0.5+ <i>y</i> , <i>z</i> ; <i>iv</i> = - <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i>	82
Abbildung 16: Darstellung der interionischen Kontakte entlang der <i>ab</i> -Ebene in der Kristallstruktur von NH ₃ (CH ₂)C(OH) ₂ [AsF ₆] ₂ , Blickrichtung entlang der <i>c</i> -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrieoperationen: <i>i</i> = <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , -0.5+ <i>z</i> ; <i>ii</i> = -0.5+ <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>iii</i> = 0.5- <i>x</i> , 0.5+ <i>y</i> , <i>z</i> ; <i>iv</i> = - <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>v</i> = -0.5+ <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>vi</i> = <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , 0.5+ <i>z</i> ; <i>vii</i> = 0.5+ <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>viii</i> = - <i>x</i> , 2- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>ix</i> = -0.5- <i>x</i> , 0.5+ <i>y</i> , <i>z</i> ; <i>x</i> = 0.5- <i>x</i> , -0.5+ <i>y</i> , <i>z</i>	83
Abbildung 17: Darstellung der interionischen Kontakte entlang der <i>a</i> -Achse in der Kristallstruktur von NH ₃ (CH ₂)C(OH) ₂ [AsF ₆] ₂ , Blickrichtung entlang der <i>b</i> -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrieoperationen: <i>i</i> = <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , -0.5+ <i>z</i> ; <i>ii</i> = -0.5+ <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>iii</i> = 0.5- <i>x</i> , 0.5+ <i>y</i> , <i>z</i> ; <i>iv</i> = - <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>v</i> = -0.5+ <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>vi</i> = <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , 0.5+ <i>z</i> ; <i>vii</i> = 0.5+ <i>x</i> , 1.5- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>viii</i> = - <i>x</i> , 2- <i>y</i> , 1- <i>z</i> ; <i>ix</i> = -0.5- <i>x</i> , 0.5+ <i>y</i> , <i>z</i> ; <i>x</i> = 0.5- <i>x</i> , -0.5+ <i>y</i> , <i>z</i>	84

Abbildung 18: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ (a) und (f), $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ (b) und (e) und $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ (c) und (d); von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]\text{Cl}$ (g); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e), (f) und (g) FT-Raman.....	88
Abbildung 19: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+\cdot 3\text{HF}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.....	93
Abbildung 20: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	95
Abbildung 21: Darstellung der interionischen Kontakte in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ in Richtung der <i>a</i> -Achse mit Blickrichtung entlang der <i>c</i> -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Symmetrieeoperationen: <i>i</i> = <i>x</i> , 1+ <i>y</i> , <i>z</i> ; <i>ii</i> = 2- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , - <i>z</i> ; <i>iii</i> = 1- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , - <i>z</i>	97
Abbildung 22: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$ (a) und (f), $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ (b) und (e) und $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$ (c) und (d); von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]\text{Cl}$ (g); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e), (f) und (g) FT-Raman.....	101
Abbildung 23: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.....	104
Abbildung 24: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) (oben, links), unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) (oben, rechts) und von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) (unten) mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.....	105
Abbildung 25: Quantenchemische Berechnung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd), zusammen mit den N-(H)···F- und den (N)-H···F- Abständen.....	107
Abbildung 26: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2\cdot \text{HF}$ mit ausgewählten interionische Kontakten, dargestellt als gestrichelte Linien (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	110
Abbildung 27: Darstellung interionischer Kontakte in $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2\cdot \text{HF}$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); <i>i</i> = 1/2- <i>x</i> , 1- <i>y</i> , 1/2+ <i>z</i> ; <i>ii</i> = - <i>x</i> , 1/2+ <i>y</i> , 1/2- <i>z</i> ; <i>iii</i> = 1/2+ <i>x</i> , 3/2- <i>y</i> , - <i>z</i> ; <i>iv</i> = <i>x</i> , 1+ <i>y</i> , <i>z</i> ; <i>v</i> = 1/2- <i>x</i> , 1/2+ <i>y</i> , <i>z</i>	112
Abbildung 28: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOMe}\cdot \text{HCl}$ (a) aus der Literatur ^[137] , $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ (c) und (f)	

und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f) und (g) FT-Raman.....	117
Abbildung 29: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln.....	123
Abbildung 30: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) (links) und B3LYP/6-311G++(3df,3pd) (rechts) mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln.	124
Abbildung 31: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ (oben) und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ (unten) unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln; das dritte HF-Molekül wurde für die Übersichtlichkeit etwas aufgehehlt.....	125
Abbildung 32: Darstellung der berechneten Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ zusammen mit den N-(H)···F- und den (N)-H···F-Abständen in [\AA] der Wasserstoffbrückenbindungen.	127
Abbildung 33: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ mit ausgewählten interionischen Kontakten, dargestellt als gestrichelte Linien (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	128
Abbildung 34: Darstellung der interionischen Kontakte in $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrieoperationen: $i = -x, 1-y, 1-z$; $ii = 1+x, y, z$; $iii = 1-x, -y, 1-z$; $iv = x, 1+y, z$	130
Abbildung 35: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ (a) und (h); $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{CODOMe}[\text{AsF}_6]_2$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.....	135
Abbildung 36: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd).....	140
Abbildung 37: Quantenchemisch berechnete Struktur von von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis, mit den berechneten N-(H)···F-, (N)-H···F-, O-(H)···F- und (O)-H···F-Abständen in [\AA].....	142
Abbildung 38: Berechnungen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3pd,3df)-Basis (links) und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-	

311G++(3df,3pd)-Basis (rechts), zusammen mit ausgewählten Bindungslängen in [Å] du Bindungswinkeln in [°].	144
Abbildung 39: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$ mit ausgewählten interionischen Kontakten, dargestellt in gestrichelten Linien (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).....	145
Abbildung 40: Darstellung des Glycinmethylester Monokations (links), 1.5-fach protonierten Glycinmethylesters (Mitte) (halbe Protonierung angedeutet mit gestrichelter Umrandung des entsprechenden Protons) und des Dikations von Glycinmethylester (rechts) mit den jeweiligen CO-Bindungslängen der Carboxylgruppe.	147
Abbildung 41: Darstellung der interionischen Kontakte in der <i>a</i> - und <i>b</i> -Achse in $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Blickrichtung entlang der <i>c</i> -Achse; Symmetrieoperationen: <i>i</i> = 2− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i> ; <i>ii</i> = 1− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , − <i>z</i> ; <i>iii</i> = −1+ <i>x</i> , <i>y</i> , −1+ <i>z</i> ; <i>iv</i> = 3− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , 1− <i>z</i> ; <i>v</i> = 1+ <i>x</i> , <i>y</i> , 1+ <i>z</i> ; <i>vi</i> = 1+ <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> ; <i>vii</i> = −2+ <i>x</i> , <i>y</i> , −1+ <i>z</i> ; <i>viii</i> = 2− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i> ; <i>ix</i> = 3− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i>	148
Abbildung 42: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]^+ \cdot 5\text{HF}$ (A, oben, links), ein Ausschnitt aus der quantenchemisch berechneten Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ (B, oben, rechts), quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ (C, unten, links) und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ (D, unten, rechts) mit ausgewählten N-(H)···F- und O-(H)···F-Abständen.	153
Abbildung 43: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ (a) und (h), $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ (b) und (g), $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ (c) und (f), und $\text{ND}_3\text{OD}[\text{SbF}_6]$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.	169
Abbildung 44: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) zusammen mit der berechneten N-O-Bindungslänge.	172
Abbildung 45: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) zusammen mit der berechneten NO-Bindungslänge.....	173
Abbildung 46: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{OH}_2]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) zusammen mit der berechneten N-O-Bindungslänge.	174
Abbildung 47: Ausgewählte quantenchemisch berechnete Molekülorbitale (HOMO−1, HOMO, LUMO, LUMO+1) von $[\text{H}_3\text{NNH}_2]^+$, $[\text{H}_3\text{NOH}]^+$, $[\text{H}_3\text{NOH}_2]^{2+}$ und $[\text{H}_3\text{NNH}_3]^{2+}$ in der Gasphase, zusammen mit den berechneten Energien und den Energielücken zwischen den jeweiligen Orbitalen HOMO und LUMO.	175

Abbildung 48: Vergleich der Grenzorbitale (HOMO) von Hydrazinium(1+) (I) und Hydroxylammonium(1+) (II).	176
Abbildung 49: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_5]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	177
Abbildung 50: Darstellung der interionischen Abstände entlang der <i>c</i> -Achse in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Symmetrieoperationen: $i = x, y, -1+z$; $ii = 1+x, y, -1+z$; $iii = 1-x, -y, 1-z$; $iv = -x, -y, 1-z$; $v = 1-x, 1-y, 1-z$; $vi = -x, 1-y, 1-z$	179
Abbildung 51: Darstellung der interionischen Abstände entlang der <i>a</i> und <i>b</i> -Achse in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$, Blickrichtung entlang der <i>c</i> -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Symmetrieoperationen: $i = x, y, -1+z$; $ii = 1+x, y, -1+z$; $iii = 1-x, -y, 1-z$; $iv = -x, -y, 1-z$; $v = 1-x, 1-y, 1-z$; $vi = -x, 1-y, 1-z$	180
Abbildung 52: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (a) und (h), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}[\text{AsF}_6]$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.	184
Abbildung 53: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.	189
Abbildung 54: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) (links), und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) (rechts) zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.	190
Abbildung 55: Struktur des berechneten $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit den N-(H)···F- und (N)-H···F-Abständen und dem O-(H)···F- und (O)-H···F-Abstand.	192
Abbildung 56: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$ (a) und (h), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}_2[\text{AsF}_6]_2$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.	195
Abbildung 57: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd), zusammen mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln.	199

Abbildung 58: Berechnete O-(H)···F-, (O)-H···F-, N-(H)···F- und (N)-H···F-Abstände im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.	200
Abbildung 59: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ mit ausgewählten interionischen Kontakten; (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	202
Abbildung 60: Darstellung der interionischen Kontakte entlang der <i>a</i> - und <i>b</i> -Achse in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$, Blickrichtung entlang der <i>c</i> -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrioperationen: <i>i</i> = 1+x, y, z; <i>ii</i> = 1+x, -1+y, z; <i>iii</i> = 1-x, -y, 1-z; <i>iv</i> = -1+x, y, z; <i>v</i> = x, -1+y, z; <i>vi</i> = 2-x, -y, 1-z; <i>vii</i> = 3-x, -1-y, -z.	204
Abbildung 61: Darstellung der interionischen Kontakte entlang der <i>c</i> -Achse in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$, Blickrichtung entlang der <i>b</i> -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrioperationen: <i>i</i> = 1+x, y, z; <i>ii</i> = 1+x, -1+y, z; <i>iii</i> = 1-x, -y, 1-z; <i>iv</i> = -1+x, y, z; <i>v</i> = x, -1+y, z; <i>vi</i> = 2-x, -y, 1-z; <i>vii</i> = 3-x, -1-y, -z.	205
Abbildung 62: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{AsF}_6]_2$ (a) und (f), $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2$ (b) und (e), $\text{C}(\text{ND}_2)_2(\text{ND}_3)[\text{AsF}_6]_2$ (c) und (d), und $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$ (g); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e), (f) und (g) FT-Raman.	216
Abbildung 63: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln.	219
Abbildung 64: Ausgewählte berechnete besetzte Molekülorbitale von Guanidin (I), Guanidinium(1+) (II) und Guanidinium(2+) auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Niveau. ^[228]	221
Abbildung 65: Asymmetrische Einheit von $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$ (5) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	222
Abbildung 66: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot \text{HF}$ (6) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	223
Abbildung 67: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot 2\text{HF}$ (7) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).	223
Abbildung 68: Darstellung der interionischen Kontakte in $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$ (5) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien abgebildet; Symmetrioperationen: <i>i</i> = -x,	

0.5+y, 0.5-z; <i>ii</i> = x, 0.5-y, -0.5+z; <i>iii</i> = -0.5+x, y, 0.5-z; <i>iv</i> = 0.5-x, 1-y, -0.5+z; <i>v</i> = 0.5-x, -0.5+y, z.	225
Abbildung 69: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot \text{HF}$ (6) mit Blick entlang der <i>b</i> -Achse.	226
Abbildung 70: Interionische Kontakte in der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot \text{HF}$ (6) entlang der <i>a</i> und <i>b</i> -Achse; Blick entlang der <i>c</i> -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien abgebildet; Symmetrieoperationen: <i>i</i> = -x, -y, z; <i>ii</i> = -0.5+y, 0.5+x, -0.5+z; <i>iii</i> = -0.5-x, 0.5+y, z; <i>iv</i> = -0.5+x, 0.5-y, z; <i>v</i> = 0.5+x, 0.5-y, z.	226
Abbildung 71: Interionische Kontakte in der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot \text{HF}$ (6) entlang der <i>b</i> und <i>c</i> -Achse; Blick entlang der <i>a</i> -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien abgebildet; Symmetrieoperationen: <i>i</i> = -x, -y, z; <i>ii</i> = -0.5+y, 0.5+x, -0.5+z; <i>iii</i> = -0.5-x, 0.5+y, z; <i>iv</i> = -0.5+x, 0.5-y, z; <i>v</i> = 0.5+x, 0.5-y, z; <i>vi</i> = -x, 1-y, z; <i>vii</i> = 0.5-y, 0.5-x, -0.5+z.	227
Abbildung 72: Interionische Kontakte in der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot 2[\text{HF}]$ (7) entlang der <i>a</i> und <i>b</i> -Achse Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien abgebildet; Symmetrieoperationen: <i>i</i> = -x, y, 1+z; <i>ii</i> = x, y, 1+z; <i>iii</i> = -x, 1-y, 1-z; <i>iv</i> = x, -1+y, 1+z; <i>v</i> = 1+x, -1+y, 1+z; <i>vi</i> = 1-x, 1-y, 1-z; <i>vii</i> = 1+x, y, 1+z.	228
Abbildung 73: Kation mit über interionische Kontakte verbundenen, benachbarten Anionen von $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); <i>i</i> = -y, 1+x-y, z; <i>ii</i> = -1-x+y, -x, z; <i>iii</i> = -1+x, y, z; <i>iv</i> = -1-x+y, 1-x, z; <i>v</i> = -y, x-y, z; <i>vi</i> = -1+x, -1+y, z; <i>vii</i> = -x+y, 1-x, z; <i>viii</i> = 1-y, 1+x-y, z.	230
Abbildung 74: Darstellung der Elementarzelle von $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{SbF}_6]$	231

Schemaverzeichnis

Schema 1: Beispiele von Strukturen für <i>gitonische</i> Superelektrophile und <i>distonische</i> Superelektrophile	18
Schema 2: Beispiel einer superelektrophilen Spezies mit vier positiven Ladungen.....	20
Schema 3: Struktur von Monomethylhydrazin	23
Schema 4: Struktur von Hydroxylamin und Ethanolamin	23
Schema 5: Struktur von Glycin, Glycinnitril und Glycinmethylester	24
Schema 6: Struktur von Guanidin und Guanidinium(1+)	24
Schema 7: Darstellung der Strukturen von Hydrazin (links), Monomethylhydrazin (MMH, mitte-links), Symmetrischem Dimethylhydrazin (SDMH, mitte-rechts) und Unsymmetrischem Dimethylhydrazin (UDMH, rechts).....	33
Schema 8: Struktur von Glycin.	53
Schema 9: Struktur von <i>N</i> -protoniertem <i>N</i> -Hydroxyacetamid (I), <i>N</i> -protoniertem <i>O</i> -Acetylhydroxylamin (II) und <i>O</i> -protoniertem <i>O</i> -Acetylhydroxylamin (III).....	54
Schema 10: Mesomere Grenzstrukturen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$	80
Schema 11: Mesomere Grenzstrukturen des Zwitterions Glycin.....	81
Schema 12: Reaktion von Cyclohexanon zu ϵ -Caprolactam.	162
Schema 13: Abgekürzte Reaktion von <i>N</i> -Phenylhydroxylamin zu Aminobiphenyl mit dem Dikation als mögliches Zwischenprodukt.	163
Schema 14: Bekannte und hypothetische Protonierungsgrade von Hydrazin (A), Hydroxylamin (B) und Wasserstoffperoxid (C).....	164
Schema 15: Darstellung von diprotoniertem Ethylendiamin (D), diprotoniertem Ethanolamin (E) und diprotoniertem Ethandiol (F).....	165
Schema 16: Vergleich der C-N-Bindungslängen in [Å] von Guanidin (links) mit dem Guanidinium(1+)-Kation (Mitte) und dem Guanidinium(2+)-Kation (rechts).....	231
Schema 17: Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen des Guanidinium(1+)-Kations....	232

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $A_3\text{NNA}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[A_3\text{NNA}_2\text{CH}_3]^{2+}$ ($A = \text{H}, \text{D}$).....	38
Tabelle 2: Vergleich der quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen des Dikations mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen und des freien Dikations.....	40
Tabelle 3: Vergleich der experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von MMH mit bekannten Schwingungsfrequenzen von MMH aus der Literatur.	41
Tabelle 4: Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des Monokations mit C_1 - und C_s -Symmetrie mit den berechneten Schwingungsfrequenzen des Dikations [cm^{-1}]. ..	42
Tabelle 5: Ausgewählte Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{H}_2\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{NO}_3]$ und $\text{H}_2\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{N}_3]$ aus der Literatur ^[51, 60, 71] und Zuordnung zu den berechneten Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] beider Konformere C_1 und C_s	43
Tabelle 6: Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der Konformere des Monokations.....	47
Tabelle 7: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOA}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ und berechnete Schwingungsfrequenzen in [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+ \cdot 5\text{HF}$	59
Tabelle 8: Ausgewählte Schwingungsfrequenzen von $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$ und Schwingungsfrequenzen bekannter Glycin(1+)-Kationen aus der Literatur.....	60
Tabelle 9: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+ \cdot 5\text{HF}]$ und $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+]$ auf B3LYP/6-311++(3df,3pd)-Basis sowie $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+]$ auf PBE1PBE/6-311++(3df,3pd)-Basis.	63
Tabelle 10: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkeln [$^\circ$] von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ sowie experimentelle interionische Kontakte in [Å]; Symmetrioperationen: $i = x, -y, 0.5+z$; $ii = x, -y, -0.5+z$; $iii = -0.5+x, -0.5+y, -1+z$; $iv = -1+x, -y, -1.5+z$; $v = -0.5+x, -0.5-y, -0.5+z$	65
Tabelle 11: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen und Bindungswinkel von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ und den bekannten Strukturen $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{InF}_6]$ und $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH})_2[\text{C}_4\text{O}_4]$ aus der Literatur im Vergleich.....	65
Tabelle 12: Strukturdaten von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$	68
Tabelle 13: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OA})_2[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$ und berechnete Schwingungsfrequenzen in [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$	73

Tabelle 14: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, auf B3YP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.....	76
Tabelle 15: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{OH})_2]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, auf B3YP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.	78
Tabelle 16: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$ sowie experimentelle interionische Kontakte in [Å], Symmetrioperationen: $i = x, 1.5-y, -0.5+z$; $ii = -0.5+x, 1.5-y, 1-z$; $iii = 0.5-x, 0.5+y, z$; $iv = -x, 1-y, 1-z$	80
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel bekannter Strukturen von Glycin aus der Literatur in [Å].	81
Tabelle 18: Strukturdaten von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$	86
Tabelle 19: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{CN}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{CN}[\text{SbF}_6]$ und berechnete Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{CN}]^+$	91
Tabelle 20: Experimentelle Schwingungsfrequenzen (IR (Gasphase) und Raman) von $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ aus der Literatur, von $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} \cdot \text{HCl}$ (Ra) und von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$, zusammen mit jeweiliger Zuordnung. ^[126]	92
Tabelle 21: Vergleich der quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ ($A = \text{H}, \text{D}$) mit $[\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+3\text{HF}$	94
Tabelle 22: Ausgewählte experimentell und quantenchemisch berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ sowie experimentell ermittelte interionische Kontakte in [Å]; Symmetrioperationen: $i = x, 1+y, z$; $ii = 2-x, 1-y, -z$; $iii = 1-x, 1-y, -z$. 96	96
Tabelle 23: Ausgewählte experimentell und quantenchemisch berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$, im Vergleich zu $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]\text{Cl}^{[124]}$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{BF}_4]^{[129]}$ und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{ClO}_4]^{[130]}$ aus der Literatur.	96
Tabelle 24: Strukturdaten von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$	99
Tabelle 25: Beobachtete Schwingungsfrequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CNA}[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ und berechnete Schwingungsfrequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$	103
Tabelle 26: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit jeweiliger Zuordnung.	106

Tabelle 27: Quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis sowie die entsprechenden deuterierten berechneten Spezies, zusammen mit den experimentellen Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$ und $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$ mit Zuordnung	108
Tabelle 28: Quantenchemische Berechnung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd), B3LYP/aug-cc-pVTZ- und wb97xd/aug-cc-pVTZ-Basis inklusive Zuordnung	109
Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2\cdot \text{HF}$ sowie interionische Kontakte [\AA].....	111
Tabelle 30: Strukturdaten von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2\cdot \text{HF}$	114
Tabelle 31: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+\cdot 3\text{HF}$ ($A = \text{H}, \text{D}$).	121
Tabelle 32: Ausgewählte experimentelle Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ mit Zuordnung und dem Edukt $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}\cdot \text{HCl}$ aus der Literatur mit ggf. jeweiligen Zuordnungen. ^[137-139]	122
Tabelle 33: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+\cdot 3\text{HF}$ und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit jeweiliger Zuordnung	126
Tabelle 34: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ sowie experimentelle interionische Kontakte [\AA]; Symmetrioperationen: $i = -x, 1-y, 1-z$; $ii = 1+x, y, z$; $iii = 1-x, -y, 1-z$; $iv = x, 1+y, z$	129
Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des experimentell ermittelten $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ und von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOMe}\cdot \text{HCl}$ aus der Literatur. ^[138]	131
Tabelle 36: Strukturdaten von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$	133
Tabelle 37: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{SbF}_6]_2$ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OA})\text{OMe}]^{2+}$ ($A = \text{H}, \text{D}$)..	139
Tabelle 38: Ausgewählte berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, zusammen mit den	

experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$, und deren Zuordnungen.	141
Tabelle 39: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd) und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit jeweiligen Zuordnungen.....	143
Tabelle 40: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$ sowie experimentelle interionische Kontakte [\AA]; Symmetrieoperationen: $i = 2-x, 2-y, 1-z$; $ii = 1-x, 2-y, -z$; $iii = -1+x, y, -1+z$; $iv = 3-x, 1-y, 1-z$; $v = 1+x, y, 1+z$; $vi = 1+x, y, z$; $vii = -2+x, y, -1+z$; $viii = 2-x, 1-y, -z$;	146
Tabelle 41: Strukturdaten von $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$	150
Tabelle 42: Ausgewählte experimentelle Schwingungsfrequenzen der $[\text{AsF}_6]^-$ -Salze der protonierten und diprotonierten Glycin-Derivate.....	151
Tabelle 43: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NA}_3\text{OA}[\text{SbF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NA}_3\text{OA}]^+$ ($A = \text{H}, \text{D}$)......	170
Tabelle 44: Experimentelle Schwingungsfrequenzen aus der Literatur, zusammen mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen des eingesetzten Edukts $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und der berechneten Schwingungsfrequenzen des $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ Kations mit jeweiligen Zuordnungen. ^[173, 175]	171
Tabelle 45: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$, $[\text{NH}_3\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] für $[\text{NH}_3\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ mit Skalierungsfaktor 0.96.	174
Tabelle 46: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen in [\AA] und Winkel in [$^\circ$] sowie interionische Abstände in [\AA] von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_5]$; Symmetrieoperationen: $i = x, y, -1+z$; $ii = 1+x, y, -1+z$; $iii = 1-x, -y, 1-z$; $iv = -x, -y, 1-z$; $v = 1-x, 1-y, 1-z$; $vi = -x, 1-y, 1-z$	177
Tabelle 47: Ausgewählte bekannte N-O-Bindungslängen in [\AA] aus der Literatur.	178
Tabelle 48: Strukturdaten von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$	182
Tabelle 49: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NA}_3(\text{CH}_2)_2\text{OA}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$, berechnete Schwingungsfrequenzen in [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NA}_3(\text{CH}_2)_2\text{OA}]^+ \cdot 4\text{HF}$ ($A = \text{H}, \text{D}$), und	

experimentell Raman-Schwingungsfrequenzen von Ethanolamin-Hydrochlorid aus der Literatur.....	187
Tabelle 50: Ausgewählte experimentelle Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$ von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$	188
Tabelle 51: Quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.....	191
Tabelle 52: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $\text{NA}_3(\text{CH}_2)_2\text{OA}_2[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ und berechnete Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$	198
Tabelle 53: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}\cdot 5\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit jeweiliger Zuordnung.....	201
Tabelle 54: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen in $[\text{Å}]$ und Winkel in $[\text{°}]$ von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ sowie experimentelle interionische Kontakte in $[\text{Å}]$	203
Tabelle 55: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen in $[\text{Å}]$ und Winkel in $[\text{°}]$ von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ sowie ausgewählte experimentelle Bindungslängen in $[\text{Å}]$ und Winkel in $[\text{°}]$ aus der Literatur. ^[204-207]	203
Tabelle 56: Strukturdaten von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]_2$	207
Tabelle 57: Beobachtete Schwingungsfrequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $\text{C}(\text{NA}_3)(\text{NA}_2)_2[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{C}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)_2[\text{SbF}_6]_2$ und berechnete Schwingungsfrequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $[\text{C}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)_2]^{2+}$	218
Tabelle 58: Vergleich der Schwingungsfrequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ der Streckschwingungen des CN_3 -Gerüsts von Guanidin, Guanidinium(1+) und Guanidinium(2+). ^[217]	219
Tabelle 59: Ausgewählte Bindungslängen $[\text{Å}]$ und Winkel $[\text{°}]$ der Strukturen $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2\cdot \text{HF}$ (5), $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]\cdot \text{HF}$ (6), und $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]\cdot 2\text{HF}$ (7).....	224
Tabelle 60: Strukturdaten von $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{SbF}_6]$, $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2\cdot \text{HF}$, $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]\cdot \text{HF}$ und $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]\cdot 2\text{HF}$	237
Tabelle 61: Auflistung der verwendeten Chemikalien.....	241

Abkürzungsverzeichnis

br	breit
calc.	quantenchemisch berechnet
ϕ_{innen}	Innendurchmesser
äq	äquivalente Anteile
DFT	Dichtefunktionaltheorie
exp.	Experimentell
Fa.	Firma
FEP	Perfluor- (Ethylen-Propylen-) Kunststoff
FT	Fourier-Transformation
h	Stunde
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
IR	Infrarot
Lit.	Literatur
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	mittel (medium)
MMH	Monomethylhydrazin
n. b.	nicht beobachtet
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
NTO	Distickstofftetroxid (N_2O_4)
PFA	Perfluor-Alkoxy Copolymer
PTFE	Polytetrafluorethylen
Ra	Raman
rt	Raumtemperatur
s	stark (strong)
SDMH	Symmetrisches Methylhydrazin
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
u. a.	unter anderem
UDMH	Unsymmetrisches Dimethylhydrazin
v	sehr (very)
w	schwach (weak)

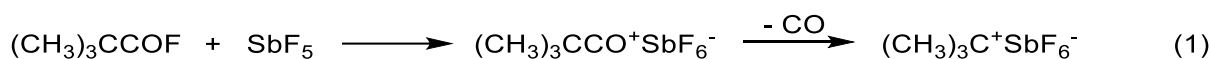
1 Einleitung

Geschichte der Carbokationen

Elektrophile und deren Gegenspieler, die Nucleophile, sind wichtige Bausteine bei der Diskussion von Reaktionen. Zunächst wurden polare Reagenzien von *Lapworth* in die beiden Kategorien „kationoid“ und „anionoid“ eingeteilt. ^[1] Kurze Zeit später führte *Ingold* die Begriffe „elektrophil“ und „nucleophil“ ein. ^[2-3] Er bezieht sich dabei auf die Arbeiten von *Brønsted* und *Lowry*, welche nicht nur das Säure-Base-Konzept von *Arrhenius* weiterentwickelten, sondern die Begrifflichkeiten „basisch“ und „nucleophil“ miteinander verbanden. Nachdem *Arrhenius* Säuren als Wasserstoffverbindungen definierte, die ein Proton (H^+) abgeben und dem Hydroxidion (OH^-) basische Eigenschaften zuordnete, erweiterten *Brønsted* und *Lowry* die Theorie unabhängig voneinander, aber fast zur gleichen Zeit, indem sie Säuren und Basen als Protonendonatoren und Protonenakzeptoren beschrieben. Dabei wird das Verhalten von Ammoniak auf seine Eigenschaft als Base, oder allgemeiner auf seine Eigenschaft als Nucleophil zurückgeführt und nicht, weil es sich „wie ein Anion“ verhält. ^[4-7] Die Säure-Base-Theorie wurde noch im gleichen Jahr von *Lewis* ergänzt, der Säuren als Elektronenpaar-Akzeptoren und Basen als Elektronenpaar-Donatoren definierte. ^[8-9] Mit dieser Definition wurde die Säure-Base-Theorie nun nicht mehr nur auf Wasserstoffverbindungen beschränkt. Eine wichtige Gruppe aus der Kategorie Elektrophile sind die Carbokationen. Bereits 1901 gelang sowohl *Norris*, als auch *Kehrmann* und *Wentzel* unabhängig voneinander die Synthese von Carbokationen. Dabei wurde sowohl bei der Reaktion von farblosem Triphenylmethylalkohol in konzentrierter Schwefelsäure eine kräftige Gelbfärbung der Reaktionslösung als auch bei der Reaktion von Triphenylmethylchlorid mit Aluminium und Zinnchloriden die Bildung von orangefarbenen Komplexen beobachtet. ^[10-12] *V. Baeyer* schlug erstmals nach seiner Zusammenarbeit mit *Villiger* einen Zusammenhang zwischen der Farbgebung und einer Salzbildung vor. ^[13-14]

In den 20er Jahren erkannte *Meerwein* schließlich bei der Untersuchung der Wagner-Umlagerung von Camphen-Hydrochlorid zu Isobornylchlorid eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhter Dielektrizitätskonstante des Lösemittels und entwickelte damit das Konzept eines kationischen Zwischenprodukts. ^[15] Nachdem die Existenz dieser Zwischenstufen zunächst kritisch betrachtet wurde, entwickelten sich in den 30er Jahren neue Konzepte nucleophiler Substitutionsreaktionen in der organischen Chemie, wie zum Beispiel die S_N1 und $E1$ Reaktion, bei denen das gebildete Carbokation den

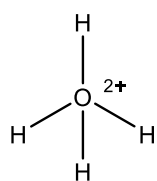
geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt. ^[16] Doch auch bei weiteren Untersuchungen an Carbokationen galten sie für lange Zeit nur als kurzlebig und instabil. ^[17-18] Erst *Olah* gelang in den 60er Jahren ein Durchbruch bei der Stabilisierung von Carbokationen und anderen starken Elektrophilen. Er bemerkte, dass zur Stabilisierung von starken Elektrophilen eine Umgebung mit sehr geringer Nukleophilie notwendig ist. So machte er sich die besonderen Eigenschaften der Supersäuren zu Nutze. ^[19-20] Während der Untersuchung von Acylfluoriden mit Lewis-Säurefluoriden, wie zum Beispiel AsF₅ oder SbF₅, gelang ihm die erste Synthese eines langlebigen Alkyl-Carbokations in Lösung. Er beobachtete eine Abspaltung von Kohlenmonoxid von *t*-Butyloxocarboniumhexafluoridoantimonat in Schwefeldioxid und das gebildete Trimethylcarbonium-Kation konnte mittels NMR-Spektroskopie identifiziert werden (Gleichung 1). ^[21-23]



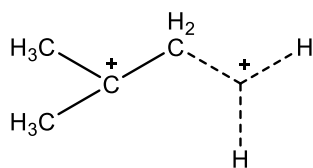
Von Elektrophilen zu Superelektrophilen

Der erste Vorschlag für die Definition von Superelektrophilen war, dass es sich um „formal zweifach positiv geladene Elektrophile handelt, die weitaus reaktiver sind als die analogen Monokationen in aprotischen oder üblich sauren Medien“. ^[24] Später wurden Superelektrophile klassifiziert und auch auf höher geladene Ionen erweitert. Sie können in zwei grundlegende Kategorien eingeteilt werden, in *gitonische* und *distonische* Superelektrophile. Dabei können *gitonische* Superelektrophile weiter nach dem Abstand der positiven Ladungen innerhalb des Ions eingeteilt werden. Bei einem *geminalen* Superelektrophil sind die positiven Ladungen an einem einzigen Atom lokalisiert, während die Ladungen beim *vicinalen* System an direkt benachbarten Atomen lokalisiert sind. Dazu können auch hypervalente Spezies zählen, wie das protosolvatisierte *tert*-Butylkation. Eine weitere Unterkategorie stellen die *1,3-Dikationischen* Systeme dar, in dem die positiven Ladungen durch ein dazwischen liegendes Kohlenstoff- oder Heteroatom getrennt werden. Bei *distonischen* Superelektrophilen sind die positiven Ladungen hingegen von mehr als einem Kohlenstoff- oder Heteroatom getrennt. ^[25-27] Ein paar Beispiele für *gitonische* und *distonische* Superelektrophile sind in Schema 1 aufgezeigt.

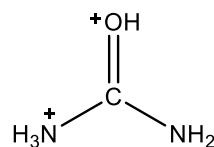
Gitonische Superelektrophile



geminal

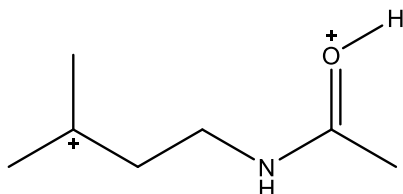


vicinal



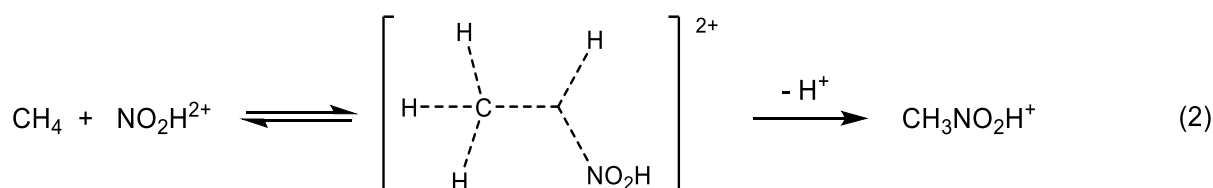
1,3-dikationisch

Distonische Superelektrophile



Schema 1: Beispiele von Strukturen für *gitonische* Superelektrophile und *distonische* Superelektrophile

Eines der ersten Beispiele, an dem die Aktivierung eines Elektrophils gezeigt werden konnte, war das Nitronium-Ion (NO_2^+) in den siebziger Jahren. Bei der Untersuchung von NO_2BF_4 und NO_2PF_6 , welche in aprotischen Medien keine Reaktion mit Methan eingehen, fiel auf, dass in supersauren Medien eine Reaktion mit Methan stattfindet und Nitromethan dabei entsteht. Dies wies auf eine Bildung des Dikations NO_2H^{2+} hin (Gleichung 2). Später konnte das Dikation in der Gasphase durch Elektronenstoß-Massenspektroskopie identifiziert und somit bestätigt werden. [24-25, 28-30]



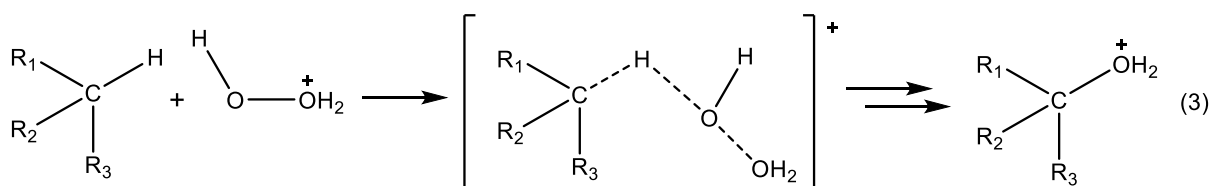
Zusammengefasst ist ein Ion in der Lage eine Reaktion mit einem extrem schwachen Nukleophil einzugehen. Genau diese Art von Aktivierung kann als Superelektrophilie betrachtet werden.

Neue Reaktionsmöglichkeiten mittels Superelektrophile

Zusammenfassend kann man festhalten, dass Elektrophile im Allgemeinen bei der Reaktion von geeigneten Vorstufen mit Brönsted- oder Lewis-Säuren gebildet werden. Diese können in seltenen Fällen isoliert werden, reagieren allerdings in den meisten Fällen direkt weiter mit dem

Nukleophil. Superelektrophile Reagenzien hingegen werden normalerweise in stark sauren Systemen *in situ* erzeugt.

Die Aktivierung von Elektrophilen wurde 2006 von *Shi* et al. mittels quantenchemischer Berechnungen betrachtet. Er untersuchte dabei die Hydroxylierung von Alkanen mit Wasserstoffperoxid (HOOH). Eine Reaktion, die zuvor bereits von *Olah* untersucht worden war. ^[31] Hierbei findet eine elektrophile Aktivierung statt, indem Wasserstoffperoxid protoniert wird. Bei Betrachtung der Grenzorbitale (HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital)/LUMO (niedrigstes nicht besetztes Molekülorbital)) beobachtet man eine Absenkung der Energie des LUMO von HOOH₂⁺, verglichen mit dem LUMO des Neutramoleküls HOOH. Nun ist dessen Energie sehr ähnlich zur Energie des HOMO eines Alkans, in diesem Beispiel Methan, Ethan, Propan und Isobutan. Die Hydroxylierung der Alkane mit HOOH₂⁺ erfordert somit kaum Aktivierungsenergie. Dies ermöglicht eine Reaktion sogar bei sehr geringen Temperaturen von -78°C (Gleichung 3).

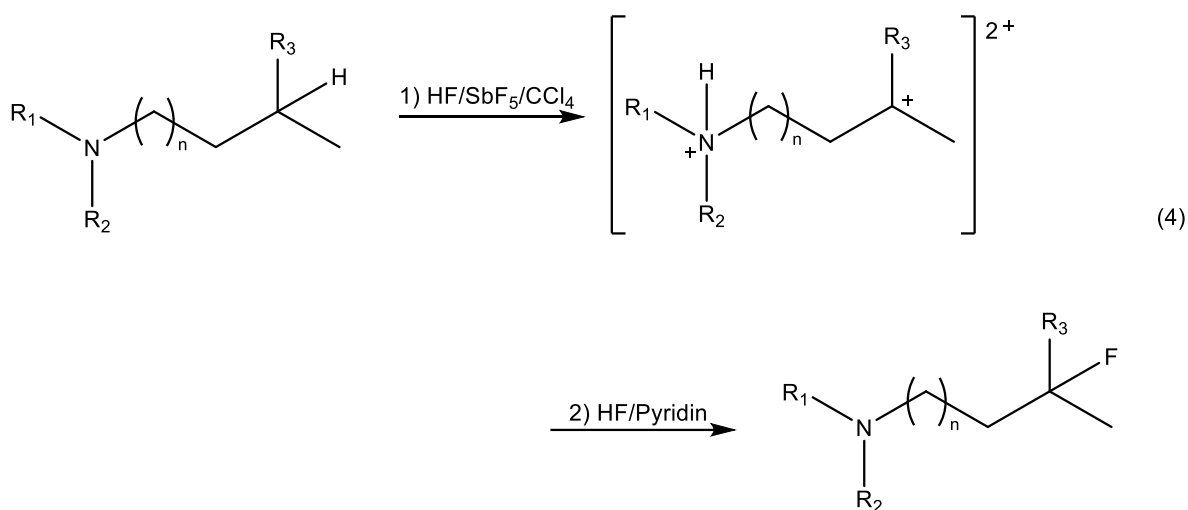


Die Energie des LUMO des neutralen HOOH ist wesentlich höher, wodurch ebenfalls die Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Alkans und dem LUMO von neutralem HOOH wesentlich größer ist. Hier wird folglich keine Reaktion unter Normalbedingungen beobachtet. ^[32]

Diese Art von selektiver Funktionalisierung von sp³-C-H-Bindungen sind in der organischen Chemie von besonderem Interesse und stellen weiterhin eine besondere Herausforderung dar. So werden aktuell die Funktionalisierung von superelektrophil aktivierten sp³-C-H-Bindungen vor allem auf dem Forschungsgebiet der supersauren Medien weiterentwickelt. ^[26, 33]

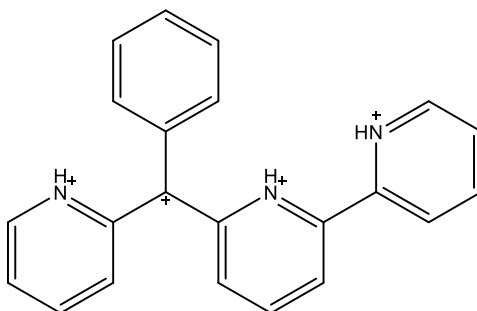
Beispielsweise befasst sich die Arbeitsgruppe von *S. Thibaudeau* momentan mit der selektiven Funktionalisierung von inaktiven sp³-C-H-Bindungen. Da fluoridierte Amine eine besondere Rolle in der Arzneimittelforschung spielen, liegt das besondere Interesse auf der Fluorierung von Stickstoff-enthaltenden Verbindungen. ^[34] Eine seiner aktuellsten Arbeiten beschäftigt sich mit der Fluorierung von aliphatischen Aminen mittels CCl₄ in einem hochprozentigen

supersauren System zur elektrophilen Aktivierung. Der superelektrophile Charakter der Ammonium-Carbenium Spezies erlaubt bei niedrigen Temperaturen eine selektive Fluorierung (Gleichung 4).



Der superelektrophile Charakter des Ammonium-Carbenium Dikations wird zukünftig auch für weitere Variabilität des Reaktionsprozesses genutzt werden können. ^[34]

Während es sich bei *Thibaudeaus* superelektrophilen Spezies meist um Dikationen oder Trikationen handelt, nutzt *Klumpp* vor allem aromatische Systeme, um noch höhere Kationen zu generieren. ^[35]



Schema 2: Beispiel einer superelektrophilen Spezies mit vier positiven Ladungen.

Durch die Grundlagenforschung, die vor 40 Jahren mit *Olah* begann, haben sich für die industrielle Produktion bereits einige Spezialanwendungen ergeben. So hat sich beispielsweise in der jüngsten Zeit der Syntheseweg von Methansulfonamin aus leicht verfügbarem Methan und Schwefeltrioxid als ideal herausgestellt für eine Produktion großer Mengen, der sowohl hochselektiv und besonders ökonomisch ist. ^[36]

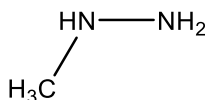
1.1 Literatur

- [1] A. Lapworth, *Nature* **1925**, 115, 625.
- [2] C. K. Ingold, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1933**, 1120.
- [3] C. K. Ingold, *Chemical Reviews* **1934**, 15, 225.
- [4] T. M. Lowry, *Journal of the Society of Chemical Industry* **1923**, 42, 43.
- [5] J. N. Brönsted, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1923**, 42, 718.
- [6] S. Arrhenius, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 1U*, **1887**, p. 631.
- [7] G. B. Kauffman, *Journal of Chemical Education* **1988**, 65, 28.
- [8] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, Incorporated, **1923**.
- [9] W. B. Jensen, *Chemical Reviews* **1978**, 78, 1.
- [10] J. Norris, W. Sanders, *Am. Chem. J* **1901**, 25, 54.
- [11] J. Norris, *Am Chem J* **1901**, 25, 117.
- [12] F. Kehrman, F. Wentzel, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1901**, 34, 3815.
- [13] A. Baeyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1905**, 38, 569.
- [14] A. Baeyer, V. Villiger, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1902**, 35, 1189.
- [15] H. Meerwein, K. van Emster, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1922**, 55, 2500.
- [16] C. K. Ingold, *Structure and mechanism in organic chemistry, Vol. 1*, Cornell University Press Ithaca, NY, **1969**.
- [17] F. Whitmore, *Chemical & Engineering News* **1948**, 26, 668.
- [18] F. C. Whitmore, *Journal of the American Chemical Society* **1932**, 54, 3274.
- [19] G. A. Olah, *Chemical & Engineering News Archive* **1967**, 45, 76.
- [20] G. A. Olah, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1973**, 12, 173.
- [21] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi, E. B. Baker, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84, 2733.
- [22] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien, E. B. Baker, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 1328.
- [23] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 1360.
- [24] G. A. Olah, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, 32, 767.
- [25] G. A. Olah, D. A. Klumpp, *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37, 211.

- [26] G. A. Olah, D. A. Klumpp, *Superelectrophiles and Their Chemistry*, Wiley, **2008**.
- [27] D. A. Klumpp, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2011**, 7, 346.
- [28] G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, D. A. Forsyth, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, 2928.
- [29] G. Olah, G. S. Prakash, P. Donald, K. B. Loker, K. Lammertsma, *Research on chemical intermediates* **1989**, 12, 141.
- [30] T. Weiske, W. Koch, H. Schwarz, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 6312.
- [31] G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, 17, 909.
- [32] H. Shi, Y. Wang, Z. Zhang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 258, 35.
- [33] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, A. Molnar, *Superacid Chemistry*, Wiley, **2009**.
- [34] M. Artault, N. Mokhtari, T. Cantin, A. Martin-Mingot, S. Thibaudeau, *Chemical Communications* **2020**, 56, 5905.
- [35] S. H. Kennedy, M. Gasonoo, D. A. Klumpp, *Beilstein journal of organic chemistry* **2019**, 15, 1515.
- [36] C. Díaz-Urrutia, T. Ott, *Science* **2019**, 363, 1326.

2 Motivation

In dieser Arbeit wird das Verhalten von Molekülen, die mindestens eine Aminogruppe enthalten, in supersauren Systemen untersucht. Dabei wird ein besonderer Fokus auf die Möglichkeit zur Diprotonierung der Moleküle gelegt. Ausgangspunkt ist hierbei die Suche nach Dikationen mit benachbarter positiver Ladung, wie schon im bereits bekannten Hydrazin. [37-38] So wird zunächst das Verhalten in supersaurem Medium vom methylierten Hydrazinderivat Monomethylhydrazin in den Fokus gestellt, nachdem das unsymmetrische Dimethylhydrazin bereits im Arbeitskreis *Kornath* untersucht worden ist. [39]



Schema 3: Struktur von Monomethylhydrazin

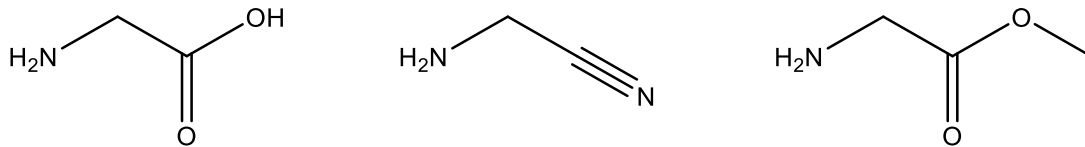
Von hier aus wirft es die Frage nach dem Reaktionsverhalten in supersaurem Medium auf, wenn ein Stickstoff- durch ein Sauerstoffatom ausgetauscht wird. Somit wird sich hier ebenfalls mit der möglichen Diprotonierung von Hydroxylamin befasst. Da es noch nicht viele Untersuchungen zu Molekülen mit einer Aminogruppe und einer Hydroxylgruppe gibt, wird hier zusätzlich das Verhalten in Supersäure im Allgemeinen betrachtet. Darauf aufbauend wird sich auf die Diprotonierung von Ethanolamin konzentriert, da dies als distonisches Superelektrophil stabiler vermutet wird als das vicinal gitonische Superelektrophil Hydroxylamin.



Schema 4: Struktur von Hydroxylamin und Ethanolamin

Ausgehend vom Ethanolamin bestehen weitere Möglichkeiten, die funktionellen Gruppen zu variieren, wodurch man schnell auf das Glycin stößt, der einfachsten Aminosäure. Doch auch in diesem Fall ergeben sich weitere Möglichkeit die Säuregruppe zu variieren. Dies eröffnet,

vor allem bei der Charakterisierung mittels Schwingungsspektroskopie, die Option gut auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufgrund der funktionalen Gruppen der Derivate einzugehen.



Schema 5: Struktur von Glycin, Glycinnitril und Glycinmethylester

Aufbauend auf den Ergebnissen der Untersuchungen von Hydrazin und seinen Derivaten legt sich der Fokus im letzten Teil, bei der Suche nach vicinalen gitonischen Superelektrophilen, auf stickstoffreichere Verbindungen wie Guanidin. Guanidin und Guanidinium(1+) war seit den 70er Jahren bereits mehrfach im Fokus von Untersuchungen aufgrund der außerordentlichen Stabilität in protonierter Form als Guanidinium(1+) im Gegensatz zum neutralen Guanidin. ^[40-49] Isoliertes Guanidinium(2+) war bisher jedoch nicht bekannt.



Schema 6: Struktur von Guanidin und Guanidinium(1+)

2.1 Literatur

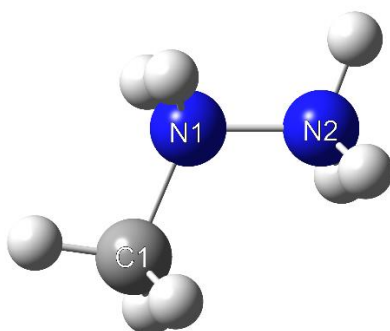
- [37] R. W. G. Wyckoff, *Am. J. Sci.* **1922**, 5, 15.
- [38] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 1632.
- [39] Y. Morgenstern, Master thesis, **2014**.
- [40] P. Kollman, J. McKelvey, P. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1640.
- [41] J. Klein, A. Medlik, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 275.
- [42] J. Klein, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2733.
- [43] I. Agranat, A. Skancke, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 867.
- [44] T. Ohwada, A. Itai, T. Ohta, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7036.
- [45] P. Gund, *J. Chem. Educ.* **1972**, 49, 100.
- [46] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2362.
- [47] R. Caminiti, A. Pieretti, L. Bencivenni, F. Ramondo, N. Sanna, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10928.
- [48] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4177.
- [49] K. Sakai, N. Akiyama, M. Mizota, K. Yokokawa, Y. Yokoyama, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, 59, m408.

3 Zusammenfassung

3.1 Monomethylhydrazin

In dieser Arbeit wurde das Verhalten von Monomethylhydrazin (MMH) in den supersauren Systemen HF/AsF₅ und HF/SbF₅ beschrieben. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 zu 1 von MMH zu AsF₅ oder SbF₅ konnte kein stabiler Feststoff isoliert werden. Bei Verwendung eines Verhältnisses von 1 zu 2 von Edukt zu Lewisäure konnten die Salze H₃NNH₂CH₃[AsF₆]₂ und H₃NNH₂CH₃[SbF₆]₂ erhalten werden, die mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht wurden. Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte mithilfe quantenchemischer Berechnung des freien Dikations [H₃NNH₂CH₃]²⁺. Die Struktur [H₃NNH₂CH₃]²⁺·5HF, bei dem die Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall simuliert werden, wurde mit der Methode B3LYP und gleichem Basissatz wie das freie Dikation ebenfalls quantenchemisch berechnet. Dabei wird eine sehr gute Vergleichbarkeit der Bindungslängen und Bindungswinkel zum freien Dikation mit der DFT-Hybridmethode PBE1PBE beobachtet. Schwingungsspektroskopisch erweist es sich nicht als Vorteil gegenüber der Berechnung des freien Dikations, da die NH-Valenzschwingungen im [H₃NNH₂CH₃]²⁺·5HF in der Berechnung unterschätzt werden und im Frequenzbereich der CH-Valenzschwingungen vorausgesagt werden. Da die CH-Valenzschwingungen durch ihre hohe Intensität vor allem im den Raman-Spektren gut identifiziert werden können, sind sowohl die NH-Valenzschwingungen als auch die CH-Valenzschwingungen gut identifizierbar.

Zusätzlich zur quantenchemischen Berechnung des Dikations, dessen Struktur im Folgenden dargestellt ist, wurde eine quantenchemische Berechnung des Monokations in der Gasphasenstruktur vorgenommen. So konnten Ergebnisse aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen aus der Literatur für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der Salze H₃NNH₂CH₃[AsF₆]₂ und H₃NNH₂CH₃[SbF₆]₂ herangezogen werden.



Struktur des berechneten Dikations: diprotoniertes MMH

Der Vergleich der Schwingungsfrequenzen des einfach protonierten MMH aus der Literatur mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen von $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{MF}_6]_2$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) zeigt deutliche Unterschiede, welches ein deutlicher Hinweis auf ein Vorliegen von diprotoniertem Monomethylhydrazin ist.

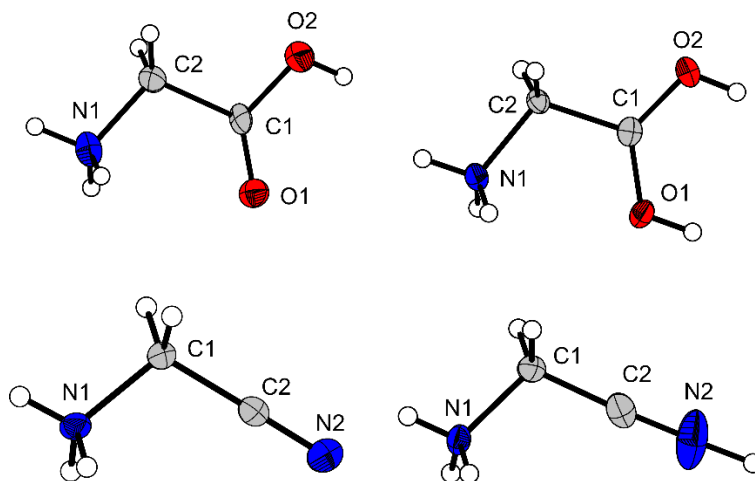
3.2 Glycin und seine Derivate

Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten der einfachsten natürlichen Aminosäure Glycin und zwei seiner Derivate, in den supersauren Systemen HF/AsF_5 und HF/SbF_5 . Es konnten Salze von einfach und zweifach protoniertem Glycin, als auch von Glycinnitril und Glycinmethylester isoliert werden. Um Salze der diprotonierten Spezies zu erhalten, wurde die doppelte Menge der Lewisäure Arsenpentafluorid bzw. Antimonpentafluorid im Vergleich zum eingesetzten Edukt verwendet. Die Salze $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{COH})_2[\text{AsF}_6]_2$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{COH})_2[\text{SbF}_6]_2$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$ und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert.

Dafür wurden quantenchemische Berechnungen von den freien Kationen, als auch von den Kationen mit angerechneten HF-Molekülen durchgeführt, welche die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Kristalls simulieren sollen. Zusätzlich zu den freien Kationen wurden Berechnungen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+ \cdot 5\text{HF}$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{CN}]^+ \cdot 3\text{HF}$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{COH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ und

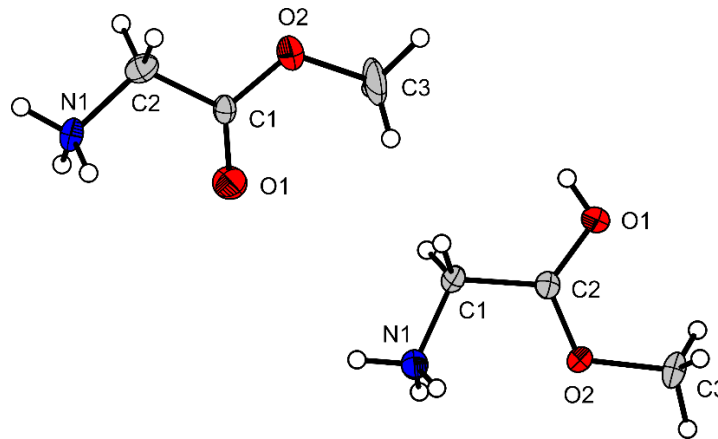
$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{COH})\text{COMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ durchgeführt. Im Falle der Monokationen wird eine Verbesserung der berechneten Schwingungsfrequenzen der NH-, OH-Valenzschwingungen sowie der CO-Valenzschwingung der Doppelbindung beobachtet, verglichen mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen. Im Falle der Dikationen werden die NH- und OH-Valenzschwingungen teilweise zu niedrig eingeschätzt. Es wird ein Zusammenhang zwischen dem berechneten N-(H)···F- bzw. O-(H)···F-Abstand und der berechneten NH- bzw. OH-Schwingungsfrequenz festgestellt.

Außerdem wurden die Salze des einfach und zweifach protonierten Glycins und Glycinnitrils $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{COH})_2[\text{AsF}_6]_2$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$ mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen, dessen Kationen im Folgenden dargestellt werden:



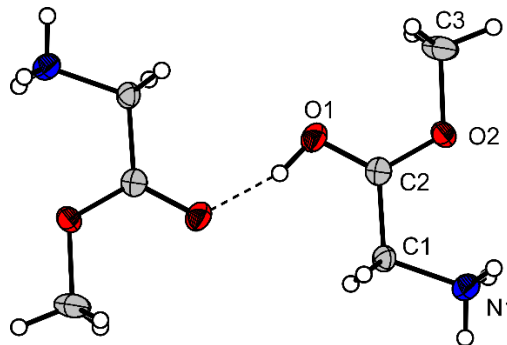
Strukturen der Kationen: monoprotoniertes Glycin (links oben), diprotoniertes Glycin (rechts oben), diprotoniertes Glycinnitril (links unten), diprotoniertes Glycinnitril (rechts unten)

Zusätzlich gelang die Einkristallröntgenstrukturanalyse des einfach protonierten Glycinmethylester $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$. Der zweifach protonierte Glycinmethylester konnte ebenfalls mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die Strukturen des Glycinmethylester-Monokations und das Dikation sind im Folgenden dargestellt:



Strukturen der Kationen: monoprotonierter Glycinmethylester (links), diprotonierter Glycinmethylester (rechts)

In der Kristallstruktur des diprotonierten Glycinmethylesters ist ein co-kristallisiertes eineinhalbfach protoniertes Kation enthalten, welches sich ein Proton mit einem benachbarten Kation über die jeweilige Carbonylgruppe teilt:



Struktur des Kations: eineinhalbfach protonierter Glycinmethylester mit Nachbar-Kation

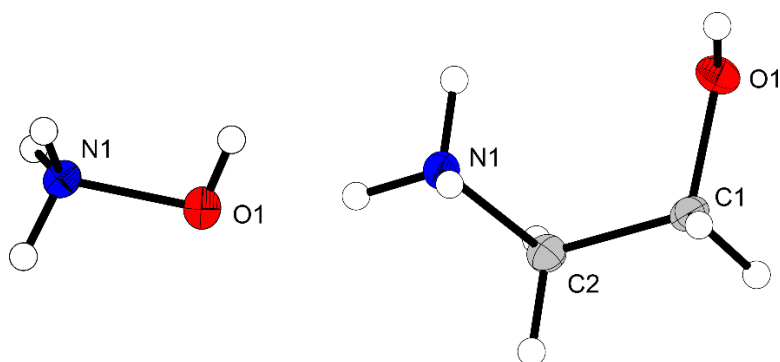
3.3 Hydroxylamin und Ethanolamin

Bei der Umsetzung von Hydroxylamin-Hydrochlorid in supersauren Medien konnte auch bei einem großen Überschuss von Supersäure kein zweifach protoniertes Hydroxylamin erhalten werden. Es konnten erstmalig bisher unbekannte Salze des einfach protonierten Hydroxylamins $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_5]$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_5]$ isoliert und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Für eine verbesserte Vergleichbarkeit der Schwingungsfrequenzen wurde eine quantenchemische Berechnung von $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ durchgeführt. Zusätzlich wurde ein

mögliches Dikation quantenchemisch berechnet und mittels Betrachtung der Grenzorbitale die Existenz eines solchen nicht ausgeschlossen.

Des Weiteren wurde das Hexafluoridoantimonat auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.

Bei einem erhöhten Abstand der funktionalen Gruppen, wie bei Ethanolamin, ist ein anderes Verhalten in Supersäure zu beobachten. Bei der Reaktion in den supersauren Medien HF/AsF₅ und HF/SbF₅ konnten sowohl Salze des einfach protonierten Ethanolamins NH₃(CH₂)₂OH[AsF₅] und NH₃(CH₂)₂OH[SbF₅] sowie Salze des zweifach protonierten Ethanolamins NH₃(CH₂)₂OH₂[AsF₅]₂ bzw. NH₃(CH₂)₂OH₂[SbF₅]₂ bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 zu 2 von Ethanolamin zu Arsenpentafluorid bzw. Antimonpentafluorid, erhalten werden. Neben der schwingungsspektroskopischen Charakterisierung wurde das diprotonierte Ethanolamin auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt. Das Monokation des Hydroxylamins sowie das Dikation des Ethanolamins sind im Folgenden dargestellt:



Strukturen der Kationen: protoniertes Hydroxylamin (links), diprotoniertes Ethanolamin (rechts)

Schwingungsspektroskopisch sind deutliche Unterschiede zwischen dem Monokation und dem Dikation zu beobachten. Der signifikanteste Unterschied ist die deutliche Rotverschiebung der CO-Valenzschwingung, die auf eine deutliche Verlängerung des CO-Bindungsabstands hinweist. Dieser wurde auch in der Kristallstruktur nachgewiesen.

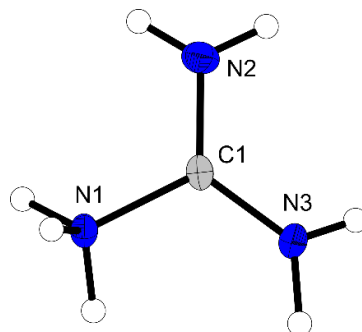
Wie schon in den quantenchemischen Berechnungen der Glycin(1+)- und Glycin(2+)-Derivate zu beobachten, konnte auch hier beobachtet werden, dass eine Berechnung mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen beim Monokation des Ethanolamins zu einer verbesserten

Vergleichbarkeit der Schwingungsfrequenzen mit den experimentell erhaltenen Schwingungsfrequenzen führt, während sich für das Dikation die quantenchemische Berechnung des freien Dikations von Vorteil erweist.

3.4 Guanidin

In dieser Arbeit gelang die Isolierung von diprotoniertem Guanidin, welche schwingungsspektroskopisch belegt wurde. Alleine anhand der CN-Valenzschwingungen können gut die Unterschiede zwischen den Schwingungsfrequenzen von neutralem Guanidin, des Guanidinium(1+)-Kations und des Guanidinium(2+)-Kations beobachtet werden.

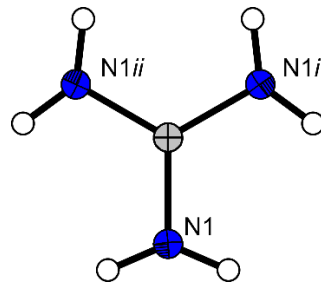
Außerdem wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Salze $C(NH_2)_2(NH_3)[SbF_6]_2 \cdot HF$, $(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot HF$ und $(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot 2HF$ erhalten. Dabei ist die Unabhängigkeit der Struktur der Kationen von den Anionen auffallend. Außerdem fällt der verlängerte CN-Bindungsabstand der CN-Einfachbindung auf, verglichen mit den CN-Einfachbindungen im neutralen Guanidin. Das Guanidinium(2+)-Kation ist im Folgenden dargestellt:



Struktur des Kations: diprotoniertes Guanidin

Zum Vergleich wurde ebenfalls eine Einkristallröntgenstrukturanalyse des einfach protonierten Guanidins des Salzes $C(NH_2)_3[SbF_6]$ diskutiert. Dabei liegt die Besonderheit in der hohen Kristallsymmetrie, welche in bekannten Kristallstrukturen von Guanidin(1+)-Salzen bisher noch nicht beobachtet werden konnte. Bei den theoretischen Berechnungen des nackten Guanidinium(1+)-Kations wurden zwei Minima mit sehr kleinem energetischem Unterschied festgestellt, wobei das globale Minimum keine planare Struktur des Guanidinium(1+)-Kations zeigt. Zusammen mit den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse gilt eine planare

Struktur als wahrscheinlich, da das Kation sehr gleichmäßig von Wasserstoffbrückenbindungen umgeben wird. Es wird deutlich, dass die hohe Stabilität des Guanidinium(1+)-Kations nicht nur allein aus der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder aufgrund der Delokalisation der Elektronen über das gesamte Kation herrührt, sondern vor allem aus der Kombination aus beidem. Das Guanidinium(1+)-Monokation ist im Folgenden dargestellt:

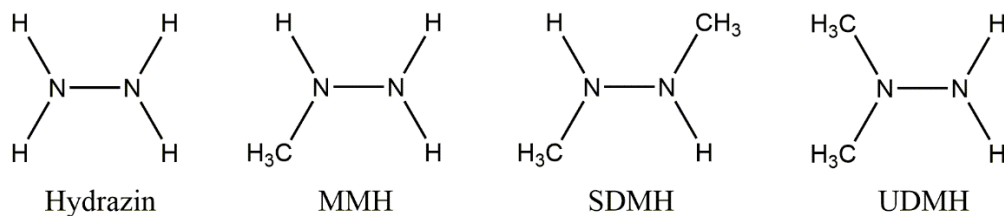


Struktur des Kations: monoprotoniertes Guanidin

4 Ergebnisse

4.1 Monomethylhydrazin

Methylierte Hydrazine, wie Monomethylhydrazin und unsymmetrisches Dimethylhydrazin werden immer noch als flüssige, in Kombination mit Distickstofftetroxid (N_2O_4), hypergole Raketentreibstoffe verwendet. ^[50-52] Bei einem hypergolen Treibstoff reagieren bzw. zünden die Komponenten, die meist aus einem Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel bestehen, bei Berührung sofort und manchmal auch explosionsartig. ^[53]



Schema 7: Darstellung der Strukturen von Hydrazin (links), Monomethylhydrazin (MMH, mitte-links), Symmetrischem Dimethylhydrazin (SDMH, mitte-rechts) und Unsymmetrischem Dimethylhydrazin (UDMH, rechts).

Ihr Vorteil gegenüber nicht-methyliertem Hydrazin ist die höhere Verbrennungswärme. ^[54-55] Aktuelle Forschung mit MMH beschäftigt sich beispielsweise mit dessen Handhabung in der Nutzung als Treibstoff. Dabei wird das MMH geliert und die Verbrennung mit unterschiedlichen Kombinationen von MMH und dem Geliertmittel sowie die Verbrennungsmechanismen untersucht. ^[56-57] Des Weiteren ist der Mechanismus der Zersetzung des binären Systems MMH/ N_2O_4 weiterhin ungeklärt und wird vor allem theoretisch untersucht. ^[55, 58-59]

Für das monoprotonierte Monomethylhydrazin sind bereits einige Salze bekannt. So gibt es bereits eine Kristallstruktur des Methylhydraziniumazids, des Methylhydraziniumnitrats, des Methylhydraziniumpicrats und des Methylhydraziniumtrifluoracetats. ^[51, 60-62] Durch den induktiven Effekt der Methylgruppe wird die Protonierung dabei am mittleren Stickstoffatom erwartet, welches die Ergebnisse auch bestätigten.

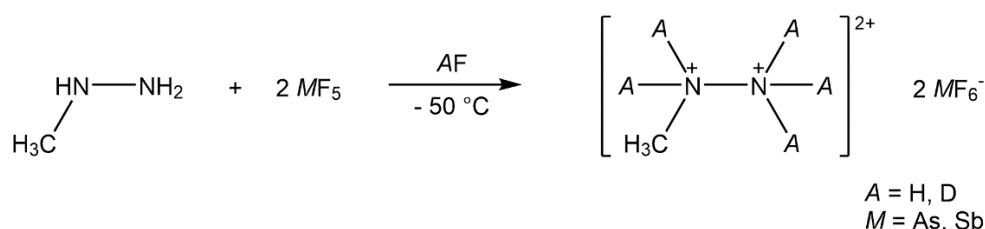
Das Hydrazinium(2+)-Dikation ist schon lange bekannt. Die Monoprotonierung erfolgt schon in verdünnter, wässriger Lösung. Für die Diprotonierung hingegen sind starke Säuren unabdingbar. ^[63] Bereits im Jahr 1887 wurde das Sulfat und Dihydrochlorid des Dikations

synthetisiert. ^[38] 1922 berichtete *Wyckoff* erstmals von seinen kristallographischen Untersuchungen des Dihydrochlorids. ^[37] Hydrazin ist mit einem pK_b Wert von 6.05 eine schwächere Base als Ammoniak ($pK_b = 4.75$). ^[63-65] Im Gegensatz zu Ammoniak wird die Basizität beim Hydrazin durch Methylierung geschwächt. Für das Monomethylhydrazin bedeutet es aber nur eine leichte Schwächung der Basizität ($pK_b = 6.15$), während sich diese bei mehrfacher Methylierung (zum Beispiel unsymmetrisches Dimethylhydrazin: $pK_b = 6.88$) deutlich bemerkbar macht. ^[64-67]

Nach einer umfangreichen Untersuchung des unsymmetrischen Dimethylhydrazins im Arbeitskreis *Kornath*, stellte sich nun auch beim Monomethylhydrazin die Frage, ob eine Bildung und Isolierung des Dikations in supersauren Systemen möglich ist. ^[39]

4.1.1 Darstellung

Durch die Umsetzung von Monomethylhydrazin (MMH) in den supersauren Systemen HF/MF₅ werden die Salze A₃NNA₂CH₃[AsF₆]₂ (A = H, D) und H₃NNH₂CH₃[SbF₆]₂, bei einem Stoffmengenverhältnis von Monomethylhydrazin zu AsF₅ bzw. SbF₅ von 1:2 quantitativ nach folgender Gleichung erhalten:



Fluorwasserstoff oder Deuteriumfluorid wird sowohl als Lösemittel im Überschuss, als auch als Reagenz verwendet und nach erfolgter Reaktion über Nacht im dynamischen Vakuum wieder entfernt. Es fallen die luft- und hydrolyseempfindlichen Salze A₃NNA₂CH₃[AsF₆]₂ (A = H, D) und H₃NNH₂CH₃[SbF₆]₂ aus, die bei Raumtemperatur stabil sind. Bei einem Stoffmengenverhältnis von MMH zu AsF₅ bzw. SbF₅ von 1:1 konnte kein kristalliner, stabiler Feststoff erhalten werden.

4.1.2 Charakterisierung

4.1.2.1 Schwingungsspektroskopie

Die Salze H₃NNH₂CH₃[AsF₆]₂, D₃NND₂CH₃[AsF₆]₂ und H₃NNH₂CH₃[SbF₆]₂ wurden schwingungsspektroskopisch untersucht. In Abbildung 1 sind die IR- und Raman-Spektren der Salze H₃NNH₂CH₃[AsF₆]₂, H₃NNH₂CH₃[SbF₆]₂, D₃NND₂CH₃[AsF₆]₂ sowie des Edukts MMH dargestellt. Die Zuordnung erfolgte mittels Vergleiches der Spektren mit charakteristischen Gruppenfrequenzen, den Schwingungsfrequenzen des Edukts MMH und mit den quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen. Die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen und die Werte aus der quantenchemischen Berechnung des Kations [H₃NNH₂CH₃]²⁺ sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zusätzlich wurde zum Vergleich eine Berechnung des Dikations mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen als [H₃NNH₂CH₃]²⁺·5HF durchgeführt. Eine vergleichende

Aufstellung der berechneten Schwingungsfrequenzen ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Für die Zuordnung der experimentellen Schwingungsfrequenzen wurde die Berechnung des freien Dikations verwendet.

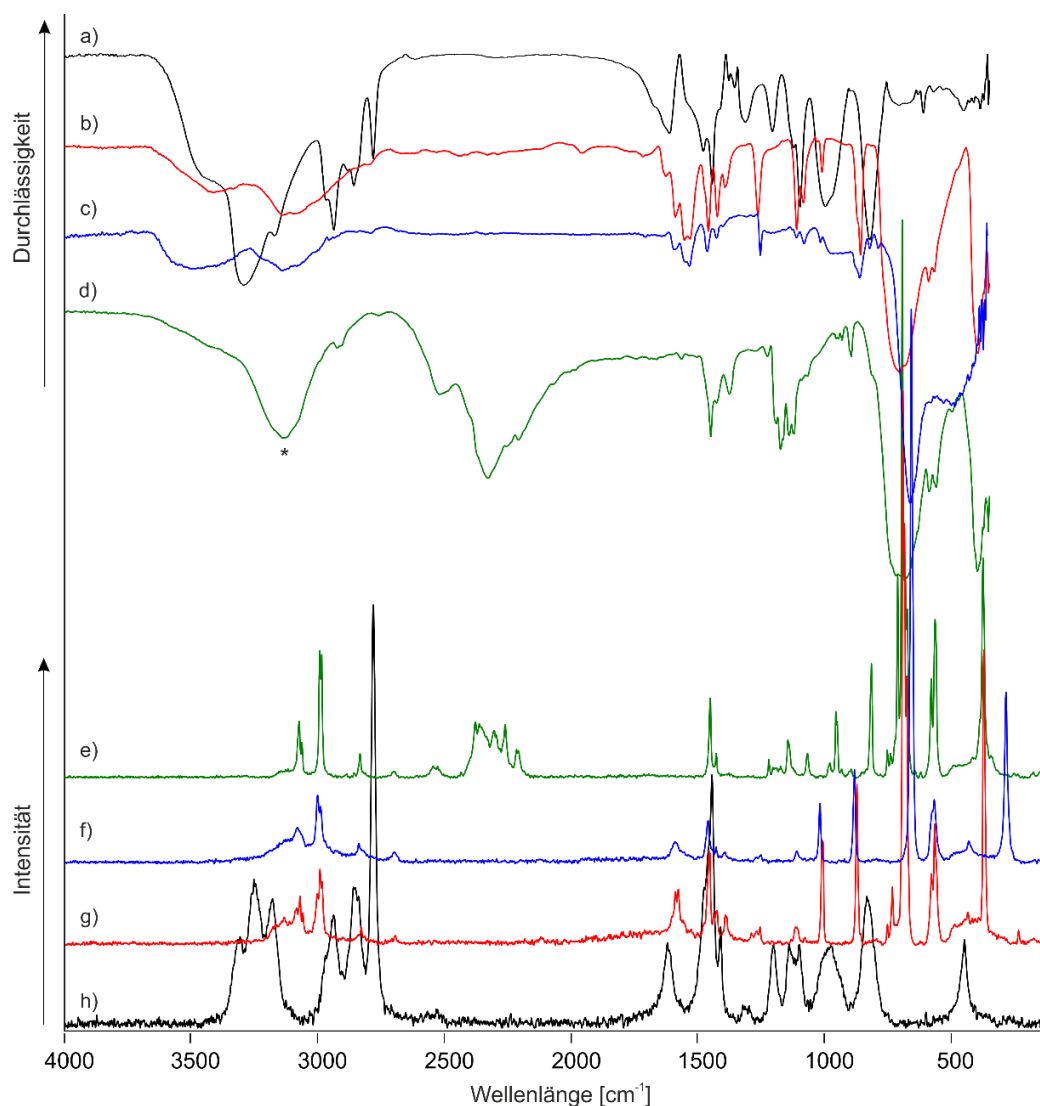


Abbildung 1: Tiefemperatur-FT-Schwingungsspektroskopie von H_2NNHCH_3 (a) und (h), $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$ (b) und (g), $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$ (c) und (f) und $\text{D}_3\text{NND}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman; Bande mit einem Stern (*) markiert weist auf Wasser aufgrund der Messmethode hin.

Für das $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}$ Dikation mit C_s -Symmetrie sind $16A'$ und $11A''$ Schwingungen zu erwarten, die alle IR- und Raman-aktiv sind.

In den IR-Spektren des $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$ und des $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]$ können die NH_3 -Valenzschwingungen, die bei einer Frequenz von 3380 , 3364 und 3336 cm^{-1} berechnet wurden, durch eine sehr breite, flache Bande bei 3414 cm^{-1} ($\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$) bzw. 3404 cm^{-1} ($\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]$) nicht genau aufgeschlüsselt und zugeordnet werden. Auch für die symmetrischen NH_3 -Valenzschwingungen lässt sich in den IR-Spektren nur eine sehr breite

Bande bei 3140 cm^{-1} beobachten, die mit der Bande überlagert, die der antisymmetrischen CH_3 -Streckschwingung zugeordnet wird ($\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$: $\nu_{\text{as}} = 3085\text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_{\text{as}} = 3075\text{ cm}^{-1}$ (Ra), ($\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$: $\nu_{\text{as}} = 3085\text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_{\text{as}} = 3084\text{ cm}^{-1}$ (Ra).

Die symmetrischen CH_3 -Valenzschwingung sind nur in den Raman-Spektren bei 2996 cm^{-1} ($\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$) bzw. 3004 cm^{-1} ($\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$) zu sehen. Die Blauverschiebung der CH_3 -Streckschwingungen, verglichen mit den CH_3 -Streckschwingungen des Edukts aus der Literatur (IR: $\nu(\text{CH}_3) = 2963\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3) = 2937\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3) = 2784\text{ cm}^{-1}$, Ra: $\nu(\text{CH}_3) = 2962\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3) = 2938\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3) = 2782\text{ cm}^{-1}$) weist auf eine Erhöhung der Ladung des Teilchens hin. ^[68] Auf diesen Trend wird im Folgenden unter Zuhilfenahme von Schwingungsspektren des Monokations aus der Literatur noch näher eingegangen.

Die NH_3 - und NH_2 -Deformationsschwingungen sind zwischen 1530 und 1630 cm^{-1} zu beobachten, während die CH_3 -Deformationsschwingungen zwischen 1420 und 1465 cm^{-1} zu beobachten sind. Die Schwingungsmoden bei 1009 cm^{-1} (IR, $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$), 1013 cm^{-1} (Ra, $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$), 1016 cm^{-1} (IR, $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$) und 1020 cm^{-1} (Ra, $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$) werden den NN-Valenzschwingung und die CN-Valenzschwingung werden den Schwingungsmoden zwischen 855 und 890 cm^{-1} zugeordnet, wobei die IR-Banden (857 cm^{-1} ($\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$), 861 cm^{-1} ($\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$)) eine kleine Schulter aufweisen.

Für beide Anionen $[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$ mit idealer oktaedrischer Geometrie werden insgesamt fünf Schwingungsmoden erwartet. Dem $[\text{AsF}_6]^-$ -Anion werden die IR-Banden 699 , 684 , 589 , 566 , 396 cm^{-1} und die Raman-Linien 734 , 693 , 679 , 581 , 567 und 374 cm^{-1} zugeordnet. Da dem Anion weit mehr als fünf Schwingungsmoden zugeordnet werden, ist von einer Symmetrierniedrigung des Anions auszugehen. Für das $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion wird mit den IR-Banden 662 und 485 cm^{-1} und den Raman-Linien 658 , 568 und 285 cm^{-1} eine ideale oktaedrische Geometrie detektiert.

Um die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse zu unterstützen, wurde mittels Überschusses an Deuteriumfluorid statt Fluorwasserstoff, das $\text{D}_3\text{NND}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$ synthetisiert und ebenfalls schwingungsspektroskopisch untersucht. Der geschätzte Deuterierungsgrad liegt hier bei $0,96$. Während in den IR- und Raman-Spektren der protonierten Spezies die NH-Streckschwingungen nur schlecht beobachtet werden können, ist im Spektrum der deuterierten Spezies eine Reihe NH-Streckschwingungen zu sehen, wobei die Raman-Linien größtenteils eine Aufspaltung in zwei Linien zeigen. Die Rotverschiebung um

den Faktor $\sqrt{2}$ der Schwingungsfrequenzen der symmetrischen ND₃-Schwingungen können gut mit der Teller-Redlich-Regel für einen H/D-Isotopenaustausch eingeschätzt werden. Die CH₃-Streckschwingungen werden durch die Protonierung nicht beeinflusst. Die Streckschwingungen des NNC-Gerüsts treten rotverschoben im Bereich zwischen 750 und 960 cm⁻¹ auf. Die Deformationsschwingungen werden mithilfe der theoretischen Berechnungen zugeordnet.

Tabelle 1: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für A₃NNA₂CH₃[AsF₆]₂ (A = H, D) und H₃NNH₂CH₃[SbF₆]₂ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für [A₃NNA₂CH₃]²⁺ (A = H, D).

[H ₃ NNH ₂ CH ₃] ²⁺ calc. ^{a)} (IR/Ra)	H ₃ NNH ₂ CH ₃ [AsF ₆] ₂		H ₃ NNH ₂ CH ₃ [SbF ₆] ₂		[D ₃ NND ₂ CH ₃] ²⁺ calc. ^{a)} (IR/Ra)	D ₃ NND ₂ CH ₃ [AsF ₆] ₂	Zuordnung ^{b)}			
	IR	Ra	IR	Ra	IR	IR	Ra			
3380 (373/7)					2501 (60/13)	2520 (w)	2546 (2), 2528 (1)	<i>v</i> ₁₇	A ^{''}	<i>v</i> _{as} (NA ₂)
3364 (61/26)	3414 (w, br)		3402 (w, br)		2489 (148/4)	2329 (s)	2380 (10), 2364 (2)	<i>v</i> ₁₈	A ^{''}	<i>v</i> _{as} (NA ₃)
3360 (272/21)					2484 (148/4)		2305 (3), 2297 (1)	<i>v</i> ₁	A [']	<i>v</i> _{as} (NA ₃)
3336 (95/75)		3182 (1)			2420 (75/31)	2258 (m)	2262 (5)	<i>v</i> ₂	A [']	<i>v</i> _s (NA ₂)
3293 (175/49)	3140 (w, br)	3137 (2)	3140 (vw, br)		2360 (84/26)	2210 (m)	2217 (3), 2210 (1)	<i>v</i> ₃	A [']	<i>v</i> _s (NA ₃)
3186 (13/25)	3095 (w, br)	3087 (1)	3085 (vw, br)	3084 (4, br)	3186 (16/23)		3076 (9)	<i>v</i> ₁₉	A ^{''}	<i>v</i> _{as} (CH ₃)
3165 (30/34)		3075 (7)			3165 (31/34)		3064 (3)	<i>v</i> ₄	A [']	<i>v</i> _{as} (CH ₃)
3058 (39/123)		3006 (1), 2996 (14), 2988 (1)		3004 (12), 2992 (1)	3058 (37/124)		2994 (22), 2987 (4)	<i>v</i> ₅	A [']	<i>v</i> _s (CH ₃)
		2832 (3)		2841 (2)			2835 (4)	<i>v</i> _{9†}		
		2696 (2)		2702 (1)				<i>v</i> ₁₁		
								<i>v</i> ₁₂		
1662 (10/6)					1177 (11/3)	1191 (m)	1197 (1)	<i>v</i> ₆	A [']	δ (NA ₂), δ _{as} (NA ₃)
1632 (73/4)	1627 (vw)	1630 (1)	1630 (vw)		1166 (27/2)	1174 (m)	1173 (1)	<i>v</i> ₂₀	A ^{''}	δ _{as} (NA ₃)
1621 (112/0.4)	1590 (w)	1592 (2)	1585 (w, br)	1591 (3, br)	1163 (45/1)	1141 (m)	1145 (6)	<i>v</i> ₇	A [']	δ _{as} (NA ₃), δ (NA ₂)
1590 (128/1)	1554 (w), 1532 (w)		1529 (m)		1208 (49/1)	1205 (m)	1204 (1)	<i>v</i> ₈	A [']	δ _s (NA ₃)
1481 (37/3)	1456 (w)	1457 (17)	1463 (w)	1462 (7)	1468 (19/3)	1449 (m)	1452 (14)	<i>v</i> ₉	A [']	δ _{as} (CH ₃)
1469 (31/6)		1440 (1)			1466 (32/4)			<i>v</i> ₂₁	A ^{''}	δ _{as} (CH ₃)
1457 (16/0.2)	1423 (w)	1428 (3)	1427 (w)	1431 (1)	1447 (7/2)	1427 (w)	1428 (3)	<i>v</i> ₁₀	A [']	δ _s (CH ₃)
1439 (5/1)					1092 (2/1)		1067 (4)	<i>v</i> ₂₂	A ^{''}	τ (NA ₂)
1437 (5/3)	1393 (vw)	1394 (4)		1395 (1)	1150 (2/1)	1121 (m)		<i>v</i> ₁₁	A [']	α (NA ₂), δ _{as} (CH ₃)
1276 (3/1)		1292 (1)			1204 (1/1)			<i>v</i> ₂₃	A ^{''}	ρ (NA ₂), ρ (CH ₃), ρ (NA ₃), ρ (CH ₃), δ (NNC)
1269 (18/1)	1263 (w)	1258 (3)	1254 (w)	1253 (2)	1233 (6/3)	1226 (vw)	1220 (3)	<i>v</i> ₁₂	A [']	ρ (CH ₃), ρ (NA ₃)
1091 (33/2)	1109 (w)	1112 (1, br)	1110 (w)	1111 (2)	880 (11/1)	894 (vw)	895 (1)	<i>v</i> ₁₃	A [']	ρ (CH ₃), ρ (NA ₃)
1082 (11/0.01)	1083 (m)	1079 (1)	1081 (m)		826 (0.3/0.2)		814 (19)	<i>v</i> ₂₄	A ^{''}	ρ (CH ₃), ρ (NA ₃), τ (NA ₂)
985 (4/1)	1009 (w)	1013 (18, br)	1016 (m)	1020 (11)	930 (4/9)	954 (vw), 946 (vw), 931 (vw)	955 (11)	<i>v</i> ₁₄	A [']	ν (NN)
843 (29/0.02)					658 (12/0.01)			<i>v</i> ₂₅	A ^{''}	ρ (NA ₂)
823 (10/5)	857 (m, br)	875 (45)	861 (m, br), 822 (w), 788 (w)	883 (17)	771 (9/5)		752 (3)	<i>v</i> ₁₅	A [']	ν (NC)
385 (4/1)	446 (w)	438 (2)	428 (m)	432 (3)	355 (3/1)	496 (w)	372 (s)	<i>v</i> ₁₆	A [']	δ (NNC)
260 (0.01/0.02)		258 (1)			244 (0.01/0.01)			<i>v</i> ₂₆	A ^{''}	τ (NA ₃), τ (CH ₃)
201 (0.01/0.01)					154 (1/0.01)			<i>v</i> ₂₇	A ^{''}	τ (NA ₃), τ (CH ₃)
		734 (8)					711 (25)			
	699 (vs, br)	693 (100)				700 (vs)	693 (100)			[AsF ₆] ⁻
	684 (vs)	679 (11)				677 (vs)	673 (5)			[AsF ₆] ⁻
	589 (m)	581 (4)				588 (s)	578 (9)			[AsF ₆] ⁻
	566 (m)	567 (18)				559 (s)	563 (27)			[AsF ₆] ⁻
	394 (s, br)	374 (46)				396 (s)	373 (37)			[AsF ₆] ⁻
			662 (vs)	658 (100)						[SbF ₆] ⁻
			485 (s)	568 (8)						[SbF ₆] ⁻
				285 (29)						[SbF ₆] ⁻

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; b) A = H, D;

Da bei der Berechnung von freien Kationen die NH-Valenzschwingungen häufig überschätzt werden, wurde hier zum Vergleich zusätzlich eine Berechnung einer Einheit $[[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+} \cdot 5\text{HF}]$ durchgeführt. Da dies mit der Hybridmethode B3LYP durchgeführt wurde, wurde das freie Dikation zusätzlich mit der Hybridmethode B3LYP und gleichem Basissatz 6-311G++(3df,3pd) berechnet, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Dennoch ist hier kein signifikanter Unterschied zu beobachten. Die folgenden Berechnungen freier Kationen wurden daher weiter mit Methode PBE1PBE durchgeführt.

Auffallend bei der Berechnung des Dikations mit angerechneten HF-Molekülen ist, dass für die NH-Valenzschwingungen nun wesentlich geringere Schwingungsfrequenzen vorausgesagt werden. Somit liegen sie genau in dem Bereich, in den auch die antisymmetrischen CH-Valenzschwingungen berechnet werden. Während in den experimentellen Spektren die NH-Valenzschwingungen nur sehr schwach auftreten, sind die CH-Valenzschwingungen in den Raman-Spektren dennoch sehr deutlich zu beobachten, welches die Zuordnung hier erleichtert. Somit ist in diesem Fall ein Vorteil der Berechnung des Dikations mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen nicht gegeben.

Tabelle 2: Vergleich der quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen des Dikations mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen und des freien Dikations.

[H ₃ NNH ₂ CH ₃] ²⁺ ·5HF B3LYP/6-311G++(3df,3pd)	H ₃ NNH ₂ CH ₃ ²⁺ B3LYP/6-311G++(3df,3pd)	H ₃ NNH ₂ CH ₃ ²⁺ PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)	Zuordnungen
3172 (1251/42)	3341 (334/9)	3380 (373/7)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$
3149 (3997/79)	3324 (87/25)	3364 (61/26)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3140 (1211/37)	3318 (268/21)	3360 (272/21)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3181 (254/180)	3300 (90/79)	3336 (95/75)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$
3108 (378/59)	3256 (173/51)	3293 (175/49)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
3188 (242/8)	3169 (11/25)	3186 (13/25)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3169 (21/64)	3145 (28/36)	3165 (30/34)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3071 (18/115)	3044 (38/125)	3058 (39/123)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1686 (2/3)	1658 (10/7)	1662 (10/6)	$\delta(\text{NA}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1663 (20/2)	1631 (73/4)	1632 (73/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1645 (32/0.2)	1619 (111/1)	1621 (112/0.4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$, $\delta(\text{NA}_2)$
1627 (60/0.2)	1585 (122/1)	1590 (128/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1528 (29/1)			$\omega(\text{NA}_2)$, $\rho(\text{CH}_3)$
1487 (7/2)	1481 (32/3)	1481 (37/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1484 (7/2)	1471 (27/6)	1469 (31/6)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1459 (4/2)	1459 (16/0.2)	1457 (16/0.2)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1498 (6/4)	1430 (7/1)	1439 (5/1)	$\tau(\text{NA}_2)$
	1439 (6/3)	1437 (5/3)	$\omega(\text{NA}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1316 (10/1)	1270 (2/1)	1276 (3/1)	$\rho(\text{NA}_2)$, $\rho(\text{CH}_3)$
1322 (24/1)	1259 (15/1)	1269 (18/1)	$\rho(\text{NA}_3)$, $\rho(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{NNC})$
1137 (23/1)	1086 (33/1)	1091 (33/2)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NA}_3)$
1148 (14/0.1)	1077 (11/0.01)	1082 (11/0.01)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NA}_3)$, $\tau(\text{NA}_2)$
991 (4/7)	926 (1/14)	985 (4/1)	$\nu(\text{NN})$
921 (32/0.1)	838 (28/0.03)	843 (29/0.02)	$\rho(\text{NA}_2)$
854 (8/7)	773 (12/4)	823 (10/5)	$\nu(\text{NC})$
439 (75/2)	376 (3/2)	385 (4/1)	$\delta(\text{NNC})$
442 (2/0.2)			$\tau(\text{NA}_3)$
208 (11/1)			$\tau(\text{CH}_3)$
	255 (0.01/0.03)	260 (0.01/0.02)	$\tau(\text{NA}_3)$, $\tau(\text{CH}_3)$
	204 (1/0.001)	201 (0.01/0.01)	$\tau(\text{NA}_3)$, $\tau(\text{CH}_3)$

Die Schwingungsfrequenzen des Edukts MMH wurden mit bereits bekannten Schwingungsfrequenzen aus der Literatur verglichen und sind in guter Übereinstimmung. ^[69] In Tabelle 3 werden Schwingungsfrequenzen der Literatur mit der entsprechenden Zuordnung sowie die experimentell ermittelten IR- und Raman-Frequenzen aufgeführt. Dabei bestehen die Raman-Spektren von *Bureau* aus einer Untersuchung der Verschiebung der Schwingungsfrequenzen (innerhalb von 200 bis 1600 cm⁻¹) in Abhängigkeit von der Konzentration von MMH in Wasser. ^[70] Es fällt auf, dass vor allem die Schwingungsmoden, welche die Streckschwingungen des NNC-Gerüsts beschreiben, in Abhängigkeit von der Konzentration eine große Varianz haben und somit die Zuordnung erschweren. Diese erstreckt sich von 860 cm⁻¹ bis 1033 cm⁻¹ bei einer MMH-Konzentration von 5% in Wasser bis 820 cm⁻¹ bis 983 cm⁻¹ bei reinem MMH. Dies lässt sich auch in den experimentell ermittelten Spektren von MMH beobachten, in denen die IR-Banden und Raman-Linien sehr breit sind und somit

nur zwei IR-Banden bei 997 cm^{-1} und 820 cm^{-1} und zwei Raman-Linien bei 974 cm^{-1} und 833 cm^{-1} zu beobachten sind.

Tabelle 3: Vergleich der experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von MMH mit bekannten Schwingungsfrequenzen von MMH aus der Literatur.

H ₂ NNHCH ₃ (flüssig)		Zuordnung ^{a)}		H ₂ NNHCH ₃ (in Wasser)		Zuordnung ^{a)}		H ₂ NNHCH ₃ (flüssig)	
IR (1969) ^[69]	Ra (1969) ^[69]			Ra (1992) 100% ^[70]	Ra (1992) 5% ^[70]			IR (exp.)	Ra (exp.)
	3316 (67)	ν_1	$\nu(\text{N-H})$						
	3304 (65)	ν_2	$\nu(\text{N-H})$						3309 (22)
3250 (br)	3258 (75)	ν_3	$\nu(\text{N-H})$					3295/3175 (br)	3255 (35)
2963 (s)	2962 (70)	ν_4	$\nu(\text{C-H})$					3175 (br)	3182 (14)
2937 (s)	2938 (100)	ν_5	$\nu(\text{C-H})$					2939 (vs)	2941 (18)
2858 (s)	2852 (65)	$\nu_9 + \nu_7$ ρ						2860 (s)	2863 (23)
2784 (s)	2782 (83)	ν_6	$\nu(\text{C-H})$					2784 (s)	2784 (100)
1608 (s)	1622 (20)	ν_7	$\delta(\text{NH}_2)$	1617	1624	$\delta(\text{NH}_2)$		1613 (m)	1622 (18)
1472 (m)	1469 (25)	ν_8	$\delta(\text{CH}_3)$	1475	1477	$\delta(\text{CH}_3)$		1479 (m)	
1438 (s)	1445 (35)	ν_9	$\delta(\text{CH}_3)$	1444	1451	$\delta(\text{CH}_3)$		1445 (s)	1446 (60)
1411 (w)	1412 (21)	ν_{10}	$\delta(\text{CH}_3)$	1414	1419	$\delta(\text{CH}_3)$		1378 (vw)	1412 (10)
1295 (m)	1305 (14)	ν_{11}	$\omega(\text{NH}_2)$	1303	1315	$\omega(\text{NH}_2)$		1314 (m)	1300 (2)
1194 (m)	1200 (18)	ν_{12}	$\omega(\text{NH}_2)$	1198	1215	$\omega(\text{NH}_3)$		1207 (m)	1204 (16)
	1137 (18)	ν_{13}	$\rho(\text{CH}_3)$	1136	1146	$\delta(\text{N-H})$			1141 (17)
1120 (s)	1122 (18)	ν_{14}	$\delta(\text{N-H})$	1118	1130	Kombination		1122 (m)	
1094 (s)	1104 (18)	ν_{15}	Streckschwingung Gerüst	1102	1098	$\delta(\text{N-H})$		1098 (s)	
		ν_{16}	Streckschwingung Gerüst	983	1033	Streckschwingung Gerüst (MMH Dimer) + $\rho(\text{NH}_2)$		997 (s, br)	974 (16, (br))
985 (s)	992 (18)					Streckschwingung Gerüst (MMH n-Hydrat)			
		ν_{17}	$\rho(\text{NH}_2)$	937	977	Streckschwingung Gerüst + Deformationsschwingung			
950 (s)	930 (18)					$\delta(\text{N-H})$		820 (vs)	833 (31)
813 (s)	821 (18)	ν_{18}	$\delta(\text{N-H})$	820	860				
445 (m)	447(14)	ν_{19}	$\delta(\text{NNC})$	445	460	$\delta(\text{NNC})$		448	448 (21)
	363 (9)	ν_{20}	$\tau(\text{NH}_2)$			$\tau(\text{CH}_3)$			390 (2)
	259 (10)	ν_{21}	$\tau(\text{CH}_3)$						254 (2)

Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong, Raman-Aktivität in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen; a) Zuordnung laut Literaturquellen^[69-70].

Weiterhin können die Spektren der Salze des zweifach protonierten MMH mit bekannten Schwingungsfrequenzen von Salzen einfach protonierten MMH aus der Literatur verglichen werden. ^[51, 60] Dafür wurden zunächst die berechneten Schwingungsfrequenzen des Monokations und Dikations verglichen, welches in Tabelle 4 gezeigt ist.

Tabelle 4: Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des Monokations mit C_1 - und C_s -Symmetrie mit den berechneten Schwingungsfrequenzen des Dikations [cm^{-1}].

$[\text{H}_2\text{NNH}_2\text{CH}_3]^+$ C_1 -Symmetrie calc. ^{a)} (IR/Ra)	Zuordnung	$[\text{H}_2\text{NNH}_2\text{CH}_3]^+$ C_s -Symmetrie calc. ^{a)} (IR/Ra)	Zuordnung	$[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	Zuordnung
3602 (57/30)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3604 (61/20)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3380 (373/7)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3507 (46/82)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3510 (41/62)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3364 (61/26)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3478 (82/49)	$\nu(\text{NH})$	3483 (95/29)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3360 (272/21)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3394 (37/75)	$\nu(\text{NH})$	3445 (62/79)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3336 (95/75)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
				3293 (175/49)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
3209 (3/31)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3198 (0.5/28)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3186 (13/25)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3193 (1/35)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3186 (1/41)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3165 (30/34)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3091 (1/127)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	3084 (1/133)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	3058 (39/123)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1679 (38/3)	$\delta(\text{NH}_2)$	1692 (5/4)	$\delta(\text{NH}_2)$	1662 (10/6)	$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1667 (44/5)	$\delta(\text{NH}_2)$	1658 (82/2)	$\delta(\text{NH}_2)$	1632 (73/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
				1621 (112/0.4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$, $\delta(\text{NH}_2)$
				1590 (128/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1499 (27/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1496 (11/1))	$\tau(\text{NH}_2)$	1481 (37/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1490 (21/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\tau(\text{NH}_2)$	1492 (23/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1469 (31/6)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1484 (16/5)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1485 (16/7)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		
1453 (3/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1454 (4/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1457 (16/0.2)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1404 (2/2)	$\tau(\text{NH}_2)$	1441 (19/1)	$\omega(\text{NH}_2)$	1439 (5/1)	$\tau(\text{NH}_2)$
1349 (4/1)	$\tau(\text{NH}_2)$	1336 (0.4/0.3)	$\tau(\text{NH}_2)$	1437 (5/3)	$\omega(\text{NH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1208 (6/1)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NH}_2)$	1225 (11/2)	$\rho(\text{CH}_3)$	1276 (3/1)	$\rho(\text{NH}_2)$, $\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NH}_3)$, $\rho(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{NNC})$
				1269 (18/1)	
1162 (6/4)	$\nu(\text{NN})$, $\rho(\text{CH}_3)$	1119 (0.03/0.03)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\tau(\text{NH}_2)$	1091 (33/2)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NH}_3)$
				1082 (11/0.01)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NH}_3)$, $\tau(\text{NH}_2)$
1095 (22/1)	$\nu_{\text{as}}(\text{NNC})$, $\rho(\text{CH}_3)$	1091 (21/2)	$\nu_{\text{as}}(\text{NNC})$, $\rho(\text{CH}_3)$	985 (4/1)	$\nu(\text{NN})$
949 (47/3)	$\nu(\text{CN})$	968 (82/4)	$\nu(\text{CN})$	843 (29/0.02)	$\rho(\text{NH}_2)$
901 (4/5)	$\nu_{\text{s}}(\text{NNC})$	870 (63/7)	$\nu_{\text{s}}(\text{NNC})$	823 (10/5)	$\nu(\text{NC})$
869 (67/1)	$\rho(\text{NH}_2)$	842 (14/0.01)	$\rho(\text{NH}_2)$		
426 (10/1)	$\delta(\text{NNC})$	413 (6/2)	$\delta(\text{NNC})$	385 (4/1)	$\delta(\text{NNC})$
281 (23/0.2)	$\tau(\text{NH}_2)$, $\tau(\text{CH}_3)$	281 (53/0.2)	$\tau(\text{NH}_2)$, $\tau(\text{CH}_3)$	260 (0.01/0.02)	$\tau(\text{NH}_3)$, $\tau(\text{CH}_3)$
231 (22/0.04)	$\tau(\text{NH}_2)$, $\tau(\text{CH}_3)$	232 (12/0.1)	$\tau(\text{NH}_2)$, $\tau(\text{CH}_3)$	201 (0.01/0.01)	$\tau(\text{NH}_3)$, $\tau(\text{CH}_3)$

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [$\text{Å}^4/\mu$] bzw. in relativen [%].

Für das Monokation werden zwei Konformationen berücksichtigt. Für das Monokation $[\text{H}_2\text{NNH}_2\text{CH}_3]^+$ wird in einem Fall C_1 -Symmetrie mit 24 Grundschrwingungen vorausgesagt, im anderen Fall C_s -Symmetrie mit 14A' und 10A'' Schwingungsmoden, die alle IR- und Raman-aktiv sind. Eine genauere Diskussion folgt in Abschnitt 4.1.2.2 (Theoretische Berechnungen).

Dabei wird ein sichtbarer Unterschied vor allem in der geringeren Anzahl der Deformationsschwingungen um 1600 cm^{-1} erwartet, die NH-Deformationsschwingungen zugeordnet werden können. Im Monokation werden zwei NH_2 -Deformationsschwingungen vorausgesagt, während die Rechnung des Dikations zwei kombinierte Deformationsschwingungen der NH_2 - und der NH_3 -Gruppe ($\delta(\text{NH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$: 1662 cm^{-1} , 1621 cm^{-1}) voraussagt. Des Weiteren wird eine weitere antisymmetrische ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3) = 1632 \text{ cm}^{-1}$) und eine symmetrische ($\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3) = 1590 \text{ cm}^{-1}$) NH_3 -Deformationsschwingung berechnet. In den Spektren des Monomethylhydrazins, des

Monokations und des Dikations sind für die CH₃-Deformationsschwingungen eher geringe Unterschiede zu erwarten. In der Berechnung des Monokations mit C₁-Symmetrie wird neben der NN-Valenzschwingung (1162 cm⁻¹) und der CN-Valenzschwingung (949 cm⁻¹) noch zwei weitere Valenzschwingungen des NNC-Gerüsts ($\nu_{\text{as}}(\text{NNC}) = 1095 \text{ cm}^{-1}$ (in Kombination mit $\rho(\text{CH}_3)$), $\nu_{\text{s}}(\text{NNC}) = 901 \text{ cm}^{-1}$) prognostiziert. Die Berechnung des Monokations mit C_s-Symmetrie sieht zwei NNC-Valenzschwingungen ($\nu_{\text{as}}(\text{NNC}) = 1091 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NNC}) = 870 \text{ cm}^{-1}$) und eine CN-Valenzschwingung ($\nu(\text{CN}) = 968 \text{ cm}^{-1}$) vor. Hingegen die Berechnung des Dikations sieht nur eine NN-Valenzschwingung ($\nu(\text{NN}) = 985 \text{ cm}^{-1}$) und eine CN-Valenzschwingung ($\nu(\text{CN}) = 823 \text{ cm}^{-1}$) vor. In folgender Tabelle 5 ist eine Auswahl der Schwingungsfrequenzen für das Monokation aus der Literatur, mit einer provisorischen Zuordnung der Schwingungen mithilfe der theoretischen Berechnung, wiedergegeben.^[51, 60, 71]

Tabelle 5: Ausgewählte Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] von H₂NNH₂CH₃[NO₃] und H₂NNH₂CH₃[N₃] aus der Literatur^[51, 60, 71] und Zuordnung zu den berechneten Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] beider Konformere C₁ und C_s.

H ₂ NNH ₂ CH ₃ [NO ₃]		H ₂ NNH ₂ CH ₃ [N ₃]		[H ₂ NNH ₂ CH ₃] ⁺ C ₁	Zuordnung	[H ₂ NNH ₂ CH ₃] ⁺ C _s	Zuordnung
IR (Lit.) ^[51]	Ra (Lit.) ^[51]	IR (Lit.) ^[60]	Ra (Lit.) ^[60]	calc. a) (IR/Ra)		calc. a) (IR/Ra)	
3443 (m)		3355 (m)		3602 (57/30)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3604 (61/20)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
		3290 (m)		3507 (46/82)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3510 (41/62)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3202 (s)	3198 (w)	3202 (s)	3164 (w)	3478 (82/49)	$\nu(\text{NH})$	3483 (95/29)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3121 (s)		3121 (s)		3394 (37/75)	$\nu(\text{NH})$	3445 (62/79)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
3033 (m)	3040 (w)	3033 (m)	3018 (m)	3209 (3/31)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3198 (0.5/28)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
				3193 (1/35)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3186 (1/41)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2975 (s)	2978 (w)	2974 (s)	2953 (s)	3091 (1/127)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	3084 (1/133)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1605 (m)		1605 (m)		1679 (38/3)	$\delta(\text{NH}_2)$	1692 (5/4)	$\delta(\text{NH}_2)$
		1591 (m)		1667 (44/5)	$\delta(\text{NH}_2)$	1658 (82/2)	$\delta(\text{NH}_2)$
1486 (m)	1482 (w)	1486 (m)		1499 (27/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1496 (11/1)	$\tau(\text{NH}_2)$
				1490 (21/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1492 (23/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1454 (w)	1454 (w)	1459 (w)	1484 (16/5)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1485 (16/7)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1417 (w)	1402 (w)		1453 (3/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1454 (4/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
				1404 (2/2)	$\tau(\text{NH}_2)$	1441 (19/1)	$\omega(\text{NH}_2)$
1247 (m)			1290 (w)	1349 (4/1)	$\tau(\text{NH}_2)$	1336 (0.4/0.3)	$\tau(\text{NH}_2)$
1149 (w), 1119 (m)	1127 (w)	1112 (s)		1208 (6/1)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NH}_2)$	1225 (11/2)	$\rho(\text{CH}_3)$
				1162 (6/4)	$\nu(\text{NN})$, $\rho(\text{CH}_3)$	1119 (0.03/0.03)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\tau(\text{NH}_2)$
1009 (m)	1009 (w)	1009 (s)	1013 (w)	1095 (22/1)	$\nu_{\text{as}}(\text{NNC})$, $\rho(\text{CH}_3)$	1091 (21/2)	$\nu_{\text{as}}(\text{NNC})$, $\rho(\text{CH}_3)$
933 (m)		934 (s)		949 (47/3)	$\nu(\text{CN})$	968 (82/4)	$\nu(\text{CN})$
890 (w)	895 (m)	890 (m)	877 (w)	901 (4/5)	$\nu_{\text{s}}(\text{NNC})$,	870 (63/7)	$\nu_{\text{s}}(\text{NNC})$
		802 (w)		869 (67/1)	$\rho(\text{NH}_2)$	842 (14/0.01)	$\rho(\text{NH}_2)$
427 (m)		427 (m)		426 (10/1)	$\delta(\text{NNC})$	413 (6/2)	$\delta(\text{NNC})$
			253 (w)	281 (23/0.2)	$\tau(\text{NH}_2)$, $\tau(\text{CH}_3)$	281 (53/0.2)	$\tau(\text{NH}_2)$, $\tau(\text{CH}_3)$
			181 (m)	231 (22/0.04)	$\tau(\text{NH}_2)$, $\tau(\text{CH}_3)$	232 (12/0.1)	$\tau(\text{NH}_2)$, $\tau(\text{CH}_3)$

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. in relativen [%]; bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong.

Dabei ist eine deutliche Blauverschiebung der CH₃-Valenzschwingungen ([H₂NNH₂CH₃][NO₃]: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 3033 \text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 3040 \text{ cm}^{-1}$ (Ra), [H₂NNH₂CH₃][N₃]: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 3033 \text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 3018 \text{ cm}^{-1}$ (Ra)) gegenüber denen des Edukts MMH (IR: $\nu(\text{CH}_3) = 2963 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3) = 2937 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3) = 2784 \text{ cm}^{-1}$, Ra:

$\nu(\text{CH}_3) = 2962 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3) = 2938 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3) = 2782 \text{ cm}^{-1}$) erkennbar, während wiederum eine Rotverschiebung im Vergleich zu den Salzen des Dikations ($(\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 3095 \text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 3075 \text{ cm}^{-1}$ (Ra) $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 2996 \text{ cm}^{-1}$ (Ra), $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 3085 \text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 3004 \text{ cm}^{-1}$ (Ra)) beobachtet werden kann. Wie durch die Berechnung erwartet, ist in den Spektren der Salze des Dikations, verglichen mit den Spektren der Salze des Monokations, eine größere Anzahl an NH-Deformationsschwingungen zu beobachten, welches ein weiterer Hinweis über das Vorliegen eines MMH-Dikations ist.

Bei den Gerüstschwingungen lassen sich nur leichte Unterschiede zwischen den Spektren des Edukts MMH, den Werten der Spektren des Monokations und der Spektren des Dikations, beobachten. Während in den experimentell ermittelten Spektren von MMH zwei Schwingungsmoden zu beobachten sind ($\nu(\text{NN}) = 997$ (IR)/ 974 cm^{-1} (Ra) und $\nu(\text{CN}) = 820$ (IR)/ 833 cm^{-1} (Ra)), wobei die IR-Bande bei 997 cm^{-1} und die Raman-Linie bei 974 cm^{-1} sehr breit sind, sodass eine darunterliegende Bande bzw. Linie nicht identifiziert werden kann, können die Schwingungsfrequenzen des Monomethylhydrazinium Nitrats bei 1009 cm^{-1} (IR, Ra), 933 cm^{-1} (IR) und 890 cm^{-1} (IR) bzw. 895 cm^{-1} (Ra) den Streckschwingungen des Gerüsts zugeordnet werden. In den Schwingungsspektren des Dikations kann keine Schwingungsmode um 930 cm^{-1} beobachtet werden und die zweite beobachtbare Schwingungsmode der Gerüstschwingungen tritt leicht rotverschoben auf ($\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{AsF}_6]_2$: $\nu(\text{NN}) = 857 \text{ cm}^{-1}$ (IR), 875 cm^{-1} (Ra), $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{SbF}_6]_2$: 861 cm^{-1} (IR), 883 cm^{-1} (Ra)) verglichen mit der des Monokations.

4.1.2.2 Theoretische Berechnungen

Es wurde sowohl die Struktur des freien Dikations $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}$, als auch zum Vergleich die Struktur des freien Monokations $[\text{H}_2\text{NNH}_2\text{CH}_3]^+$ quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet. Es wurde jeweils eine Strukturoptimierung und eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen IR- und Raman-Aktivitäten durchgeführt.

Der Vergleich der experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen von $\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3[\text{MF}_6]_2$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) mit den Werten aus der quantenchemischen Berechnung des Dikations $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}$ zeigt überwiegend eine gute Übereinstimmung. Zur Unterstützung der

schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ist die Gasphasenstruktur gut geeignet. Eine Darstellung der Gasphasenstruktur mit den berechneten Werten für die Bindungslängen und den Bindungswinkel des NNC-Gerüsts ist in Abbildung 2 zu sehen.

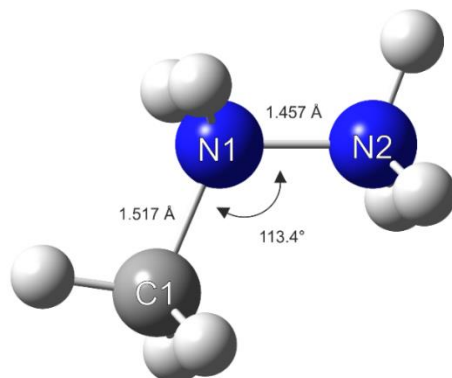


Abbildung 2: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel.

In der quantenchemischen Berechnung des freien Dikations sind die Schwingungsfrequenzen der NH_2 -Valenzschwingungen um bis zu 150 cm^{-1} überschätzt, welches auf Festkörpereffekte zurückzuführen ist, die in der Gasphasenstruktur nicht berücksichtigt werden. Wie schon in Kapitel 4.1.2.1 diskutiert, wurde zusätzlich eine Berechnung des Dikations mit angerechneten HF-Molekülen durchgeführt, welche die Wasserstoffbrückenbindungen simulieren. Diese Technik stellt sich in weiteren Beispielen der Arbeit als nützlich heraus, und hat sich auch in weiteren Beispielen des Arbeitskreises *Kornath* bewährt. [72-74]

Damit werden vor allem die Schwingungsfrequenzen der NH-Valenzschwingungen beeinflusst, die wesentlich niedrigere Werte aufweisen als beim freien Dikation. In diesem Fall ist hier im Vergleich zu den berechneten Schwingungsfrequenzen des freien Dikations kein Vorteil zu erkennen, da einige NH-Valenzschwingungen somit zu niedrig berechnet werden.

Auch hier wird vergleichend die Gasphasenstruktur des freien Dikations auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet und die Struktur mit angerechneten HF-Molekülen, zusammen mit den Werten für die ausgewählten Bindungslängen und dem Bindungswinkel dargestellt (Abbildung 3).

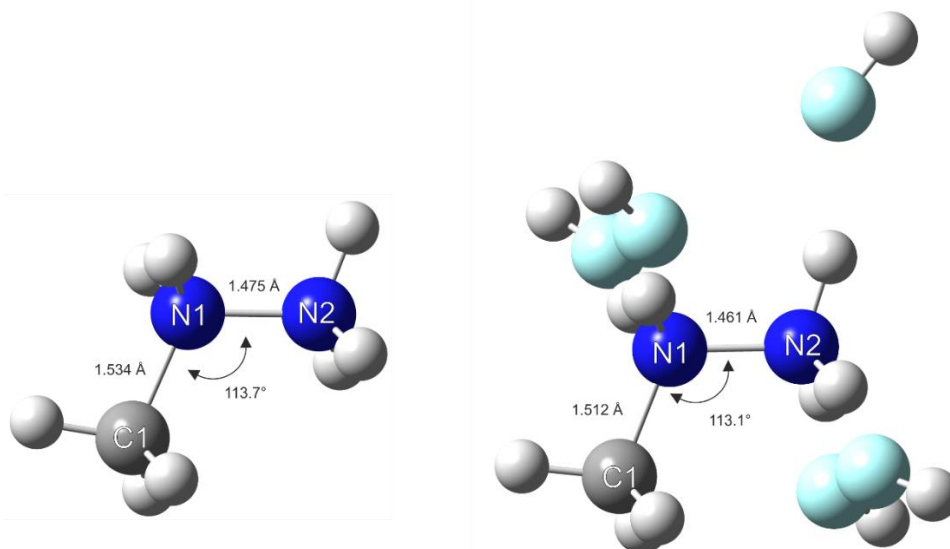


Abbildung 3: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}$ und $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}\cdot 5\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel.

Bei Vergleich des freien Dikations mit der berechneten Struktur von $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}\cdot 5\text{HF}$ sind kleine Unterschiede zu beobachten. Dabei wird die CN-Bindungslänge des freien Kations um 0.022 \AA und die NN-Bindungslänge des freien Kations um 0.014 \AA höher berechnet als die entsprechenden Bindungslängen des Kations mit den fünf HF-Molekülen in der Umgebung. Werden allerdings die Bindungslängen der Berechnung des freien Dikations auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit der Berechnung des $[\text{H}_3\text{NNH}_2\text{CH}_3]^{2+}\cdot 5\text{HF}$ verglichen, lässt sich hier eine höhere Übereinstimmung beobachten. In diesem Fall sind die Differenzen der CN- und NN-Bindungslängen nur 0.04 \AA .

Die erhaltenen experimentellen Schwingungsspektren wurden zusätzlich mit Schwingungsspektren des Monokations aus der Literatur verglichen. Zum Monokation wurde ebenfalls eine quantenchemische Berechnung auf PBE1PBE//6-311G++(3df,3pd)-Basis durchgeführt.

Für das Monokation $[\text{H}_2\text{NNH}_2\text{CH}_3]^+$ wurden zwei mögliche, stabile Konformationen berechnet. Beide Konformationen werden in den bekannten Kristallstrukturen vorgeschlagen. ^[51, 60-62] Dennoch kann die Position der Wasserstoffatome durch die Einkristallröntgenstrukturanalysen nicht eindeutig belegt werden. Im Folgenden wird das Monokation mit C_1 -Symmetrie Konformer 1, und das Monokation mit C_s -Symmetrie Konformer 2 benannt. Eine Darstellung der Gasphasenstrukturen beider Konformere mit den berechneten Werten für die Bindungslängen und den Bindungswinkel des NNC Gerüsts, ist in Abbildung 4 zu sehen. Wie dort zu sehen ist, besteht das hier benannte Konformer 1 aus zwei Enantiomeren, die

energetisch und schwingungsspektroskopisch nicht unterscheidbar sind. Die berechneten Schwingungsmoden mit den dazugehörigen Zuordnungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

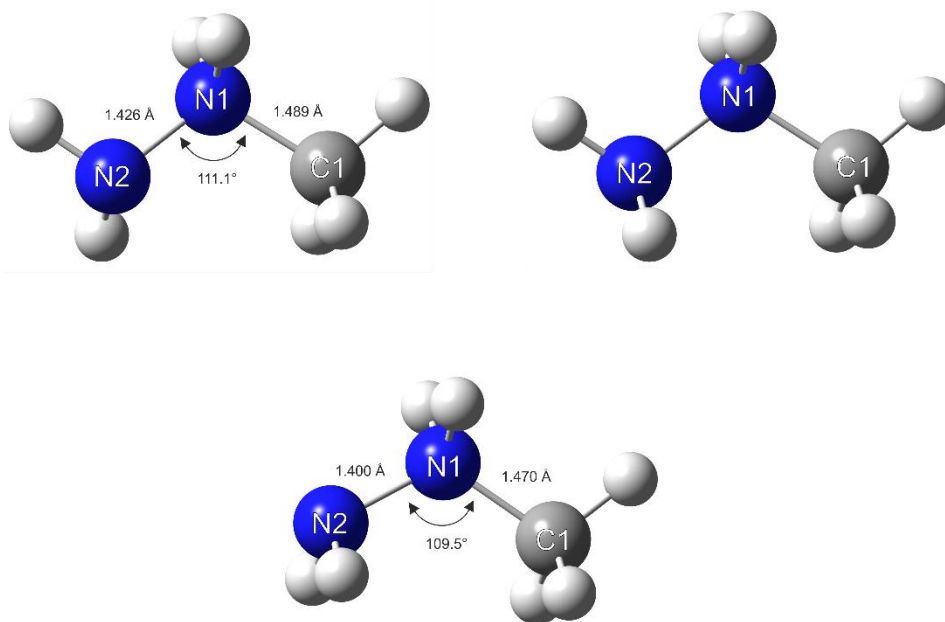


Abbildung 4: Darstellung von Konformer 1 mit C_1 -Symmetrie (oben, beide Strukturen sind energetisch gleich) und Konformer 2 mit C_s -Symmetrie (unten) mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Tabelle 6: Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der Konformere des Monokations.

$[H_2NNH_2CH_3]^+$ C_1 calc. ^{a)} (IR/Ra)	Zuordnung	$[H_2NNH_2CH_3]^+$ C_s calc. ^{a)} (IR/Ra)	Zuordnung
3602 (57/30)	$\nu_{as}(NH_2)$	3604 (61/20)	ν_{15} A''
3507 (46/82)	$\nu_s(NH_2)$	3510 (41/62)	ν_1 A'
3478 (82/49)	$\nu(NH)$	3483 (95/29)	ν_{16} A''
3394 (37/75)	$\nu(NH)$	3445 (62/79)	ν_2 A'
3209 (3/31)	$\nu_{as}(CH_3)$	3198 (0.5/28)	ν_{17} A''
3193 (1/35)	$\nu_{as}(CH_3)$	3186 (1/41)	ν_3 A'
3091 (1/127)	$\nu_s(CH_3)$	3084 (1/133)	ν_4 A'
1679 (38/3)	$\delta(NH_2)$	1692 (5/4)	ν_5 A'
1667 (44/5)	$\delta(NH_2)$	1658 (82/2)	ν_6 A'
1499 (27/3)	$\delta_{as}(CH_3)$	1496 (11/1)	ν_{18} A''
1490 (21/2)	$\delta_{as}(CH_3), \tau(NH_2)$	1492 (23/4)	ν_7 A'
1484 (16/5)	$\delta_{as}(CH_3)$	1485 (16/7)	ν_{19} A''
1453 (3/1)	$\delta_s(CH_3)$	1454 (4/1)	ν_8 A'
1404 (2/2)	$\tau(NH_2)$	1441 (19/1)	ν_9 A'
1349 (4/1)	$\tau(NH_2)$	1336 (0.4/0.3)	ν_{20} A''
1208 (6/1)	$\rho(CH_3), \rho(NH_2)$	1225 (11/2)	ν_{10} A'
1162 (6/4)	$\nu(NN), \rho(CH_3)$	1119 (0.03/0.03)	ν_{21} A''
1095 (22/1)	$\nu_{as}(NNC), \rho(CH_3)$	1091 (21/2)	ν_{11} A'
949 (47/3)	$\nu(CN)$	968 (82/4)	ν_{12} A'
901 (4/5)	$\nu_s(NNC)$	870 (63/7)	ν_{13} A'
869 (67/1)	$\rho(NH_2)$	842 (14/0.01)	ν_{22} A''
426 (10/1)	$\delta(NNC)$	413 (6/2)	ν_{14} A'
281 (23/0.2)	$\tau(NH_2), \tau(CH_3)$	281 (53/0.2)	ν_{23} A''
231 (22/0.04)	$\tau(NH_2), \tau(CH_3)$	232 (12/0.1)	ν_{24} A''
			ν_{15} A''
			ν_1 A'
			ν_{16} A''
			ν_2 A'
			ν_{17} A''
			ν_3 A'
			ν_4 A'
			ν_5 A'
			ν_6 A'
			ν_{18} A''
			ν_7 A'
			ν_{19} A''
			ν_8 A'
			ν_9 A'
			ν_{20} A''
			ν_{10} A'
			ν_{21} A''
			ν_{11} A'
			ν_{12} A'
			ν_{13} A'
			ν_{22} A''
			ν_{14} A'
			ν_{23} A''
			ν_{24} A''

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [$\text{\AA}^4/\mu$].

Während für das Konformer 2 jeweils eine antisymmetrische und eine symmetrische NH₂-Streckschwingung berechnet wird, schwingen die beiden Protonen der mittleren NH₂-Gruppe des Konformers 1 unabhängig voneinander. Des Weiteren ist für das Konformer 2 oberhalb der CH₃-Deformationsschwingungen eine NH₂-Torsionsschwingung ($\tau(\text{NH}_2) = 1496 \text{ cm}^{-1}$) berechnet, die in Konformer 1 in Kombination mit einer antisymmetrischen CH₃-Deformationsschwingung ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\tau(\text{NH}_2) = 1490 \text{ cm}^{-1}$) in Erscheinung tritt. Der signifikante Unterschied der Schwingungsmoden der berechneten Strukturen ist in den Streckschwingungen des Gerüsts zu sehen. Wie bereits diskutiert, werden dabei für das Konformer 1 vier Streckschwingungen ($\nu(\text{NN}) = 1162 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{NNC}) = 1095 \text{ cm}^{-1}$ (in Kombination mit $\rho(\text{CH}_3)$), $\nu(\text{CN}) = 949 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{NNC}) = 901 \text{ cm}^{-1}$) des Gerüsts und für Konformer 2 nur drei ($\nu_{\text{as}}(\text{NNC}) = 1091 \text{ cm}^{-1}$ (in Kombination mit $\rho(\text{CH}_3)$), $\nu(\text{CN}) = 968 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{NNC}) = 870 \text{ cm}^{-1}$) Streckschwingungen vorausgesagt. Mit den vorliegenden Ergebnissen können allerdings beide Konformationen in Betracht gezogen werden.

4.1.3 Fazit

Monomethylhydrazin wurde in den supersauren Systemen AF/AsF_5 ($A = H, D$), und HF/SbF_5 umgesetzt. Es wurden die Salze des zweifach protonierten Monomethylhydrazins $H_3NNH_2CH_3[AsF_6]_2$, $D_3NND_2CH_3[AsF_6]_2$ und $H_3NNH_2CH_3[SbF_6]_2$ erhalten, die sich als raumtemperaturstabil erwiesen. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 wurde kein stabiler, messbarer Feststoff erhalten. Die Salze wurden mittels Raman- und Infrarotspektroskopie charakterisiert. Um die Schwingungsfrequenzen zuzuordnen, wurde zusätzlich eine Gasphasenstruktur des Dikations $[H_3NNH_2CH_3]^{2+}$ quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) Niveau berechnet. Des Weiteren wurden die experimentell ermittelten Schwingungsspektren von MMH mit Schwingungsspektren und deren Zuordnung des Edukts Monomethylhydrazin aus der Literatur verglichen. Da bei der Berechnung des freien Dikations oft die NH-Valenzschwingungen überschätzt werden, wurde eine weitere Berechnung von $[H_3NNH_2CH_3]^{2+} \cdot 5HF$ mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt, mithilfe von angerechneten HF-Molekülen. Im Fall von diprotonierten MMH unterschätzt diese Methode die NH-Valenzschwingungen dennoch zu stark und bietet keine Vorteile im Vergleich zu der Berechnung der freien Gasphasenstruktur. Zusätzlich wurde ein Vergleich zu Salzen einfach protonierten Monomethylhydrazins aus der Literatur durchgeführt. Da nur die Schwingungsfrequenzen vorliegen und keine schwingungsspektroskopische Untersuchung mit Zuordnung in den Literaturquellen durchgeführt wurde, wurde ebenfalls eine quantenchemische Berechnung der Gasphasenstruktur des Monokations $[H_2NNH_2CH_3]^+$ und eine Zuordnung durchgeführt. Für das Monokation können zwei stabile Konformationen vorliegen, die ebenfalls in den Kristallstrukturen des Monomethylhydrazinium Nitrats und Monomethylhydrazinium Azids vorgeschlagen werden. Die Bestimmung des Konformerentyps kann auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht entschlüsselt werden. Dennoch kann bei den synthetisierten Salzen $H_3NNH_2CH_3[AsF_6]_2$, $D_3NND_2CH_3[AsF_6]_2$ und $H_3NNH_2CH_3[SbF_6]_2$ beim Vergleich der Schwingungsfrequenzen mit denen des Monomethylhydrazins und des Monokations, vom Vorliegen eines Dikations ausgegangen werden.

4.1.4 Experimenteller Teil

Synthese von $A_3NNA_2CH_3[AsF_6]_2$ ($A = H, D$)

Zunächst wird bei -196 °C Arsenpentafluorid (AsF_5) (2 mmol, 340 mg) und ein Überschuss an wasserfreiem Fluorwasserstoff (2 mL) oder Deuteriumfluorid (2 mL) über eine Edelstahl-Vakuum-Linie in einen FEP-Reaktor ein kondensiert. Das supersaure System wird bei Mischen der Komponenten bei 10 °C gebildet und der Reaktor wird erneut auf -196 °C gekühlt. Monomethylhydrazin (1 mmol, 46 mg) wird unter Schutzgas zugegeben, der Reaktionsinhalt für mindestens fünf Minuten auf -50 °C erwärmt und durch Mischen zur Reaktion gebracht. Anschließend wird der Reaktor mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt und der überschüssige Fluorwasserstoff oder Deuteriumfluorid im dynamischen Vakuum über Nacht entfernt. Es werden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bei Raumtemperatur beständig sind.

Synthese von $H_3NNH_2CH_3[SbF_6]_2$

Über eine Glas-Vakuum-Linie wird zunächst Antimonpentafluorid (SbF_5) (2 mmol, 440 mg) in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert. Anschließend wird wasserfreier Fluorwasserstoff über eine Edelstahl-Vakuum-Linie (2 mL) im Überschuss kondensiert, die Komponenten bei 10 °C durchmischt und so die Supersäure gebildet. Nach erneutem Kühlen auf -196 °C mittels flüssigen Stickstoffs (N_2) wird Monomethylhydrazin (1 mmol, 46 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für mindestens fünf Minuten auf -50 °C erwärmt, durch Mischen zur Reaktion gebracht und anschließend mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt und es werden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis Raumtemperatur beständig sind.

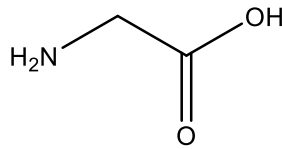
4.1.5 Literatur

- [37] R. W. G. Wyckoff, *Am. J. Sci.* **1922**, 5, 15.
- [38] T. Curtius, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1887**, 20, 1632.
- [39] Y. Morgenstern, Master thesis, **2014**.
- [50] G. A. Eiceman, M. R. Salazar, M. R. Rodriguez, T. F. Limero, S. W. Beck, J. H. Cross, R. Young, J. T. James, *Analytical Chemistry* **1993**, 65, 1696.
- [51] O. d. Bonn, A. Hammerl, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Piotrowski, H. Zewen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, 627, 2011.
- [52] I. Frank, A. Hammerl, T. M. Klapötke, C. Nonnenberg, H. Zewen, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2005**, 30, 44.
- [53] T. M. Klapötke, *Chemie der hochenergetischen Materialien*, De Gruyter, **2009**.
- [54] T. M. Klapötke, C. M. Rienacker, H. Zewen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, 628, 2372.
- [55] S. Wang, S. T. Thynell, *Journal of Energetic Materials* **2017**, 35, 148.
- [56] R. Arnold, P. H. Santos, M. deRidder, O. Campanella, W. Anderson, *Comparison of Monomethylhydrazine/Hydroxypropylcellulose and Hydrocarbon/Silica Gels*, **2010**.
- [57] Y. Solomon, S. J. DeFini, T. L. Pourpoint, W. E. Anderson, *Journal of Propulsion and Power* **2013**, 29, 79.
- [58] H. Sun, G. L. Vaghjani, C. K. Law, *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, 124, 3747.
- [59] P. Diévar, L. Catoire, *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, 124, 6214.
- [60] A. Hammerl, G. Holl, K. Hübler, M. Kaiser, Thomas M. Klapötke, P. Mayer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2001, 755.
- [61] X.-G. Mu, X.-J. Wang, Y. Zhang, X. Gou, X. Li, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2011**, 67, o3378.
- [62] V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, *Acta Crystallographica Section C* **1985**, 41, 734.
- [63] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Vol. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, pp. 675.
- [64] R. Andree, K. H. Büchel, K. Doser, L. Ellinghaus, A. Engel, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry Vol. E 16a, 4th Edition Supplement: Organic N Compounds I*, Thieme, **2014**.
- [65] H. K. Hall, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79, 5441.
- [66] R. L. Hinman, *Journal of Organic Chemistry* **1958**, 23, 1587.

- [67] F. E. Condon, R. T. Reece, D. G. Shapiro, D. C. Thakkar, T. B. Goldstein, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1974**, 1112.
- [68] U. M. J. Weidlein, K. Dehnicke, in *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [69] J. R. Durig, W. C. Harris, D. W. Wertz, *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *50*, 1449.
- [70] J. C. Bureau, T. El Widadi, Z. Sassi, M. Diot, M. T. Cohen-Adad, M. Ferriol, A. Laachach, *Journal of Alloys and Compounds* **1992**, *188*, 272.
- [71] R. Kato, J. Rolfe, *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47*, 1901.
- [72] M. C. Bayer, C. Jessen, A. J. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2020**, *646*, 333.
- [73] N. R. Goetz, J. A. H. Axhausen, T. Soltner, C. Rotter, A. J. Kornath, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5517.
- [74] J. Axhausen, C. Ritter, K. Lux, A. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 65.

4.2 Glycin und Glycinderivate

Glycin (Schema 8) ist die kleinste Aminosäure und ist damit der einfachste Vertreter der biologisch wichtigen Proteinbausteine.

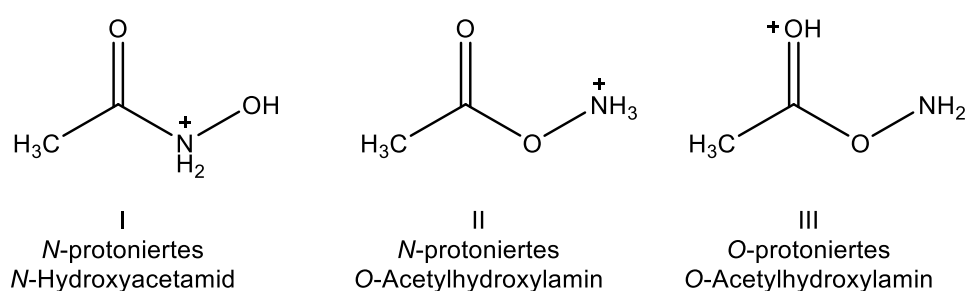


Schema 8: Struktur von Glycin.

Neben der Funktionalität in der Bildung von Proteinen ist es beispielsweise auch wichtig für das Zentralnervensystem. Vor allem im Rückenmark und Hirnstamm hat es wichtige Funktionen als inhibitorischer Neurotransmitter. Glycin bindet an den Glycin-Rezeptor, reguliert durch Bindung an Strychnin, in der postsynaptischen Membran der Folgezelle. Damit wird der liganden-gesteuerte Anionenkanal des Glycin-Rezeptors geöffnet und Chlorid-Anionen können in postsynaptisches Zytoplasma gelangen. ^[75-77] Glycin ist aber nicht nur ein inhibitorischer Neurotransmitter, sondern ebenfalls als exzitatorischer Neurotransmitter bekannt. Dabei bindet Glycin als Co-Agonist zusammen mit Glutamat an NMDA-Rezeptoren (*N*-Methyl-D-Aspartat Rezeptoren), welche als Kanal für Calcium-Ionen dienen und zusätzlich durch Magnesium-Ionen reguliert werden. ^[75, 78-81] Die Aktivierung der NMDA-Rezeptoren soll das Lernen und Erinnerungen fördern, doch mit einer fehlerhaften Aktivierung der NMDA-Rezeptoren stehen gleichzeitig verschiedenen Krankheiten in Verbindung, wie zum Beispiel Schizophrenie oder Alzheimer. ^[79, 82-83]

Glycin als kleinste und einfachste Aminosäure ist ebenfalls im Fokus bei der Suche nach organischen großen Molekülen im interstellaren Raum. Nachdem bereits seit 25 Jahren nach interstellarem Glycin gesucht wurde, nahm *Kuan* 2003 an, dass ihm die Identifizierung gelungen ist. ^[84-95] Die Zuordnung der Spektrallinien ließen allerdings Zweifel an den Ergebnissen aufkommen. ^[96] Später wurde aber flüchtiges Glycin, zusammen mit Methylamin und Ethylamin in der Umgebung des Kometen 67P/Churyumov-Gerasimenko mittels Massenspektrometrie nachgewiesen. ^[97] Außerdem konnte 2008 Glycinnitril in der größten Molekülwolke in der Nähe des galaktischen Zentrums Sagittarius B2 gefunden werden. ^[98] Da Glycin nach der Strecker-Synthese synthetisiert werden kann, fungiert Glycinnitril dabei als Vorstufe von Glycin. ^[99-102] Damit kann auch eine Hydrolyse zu Glycin nicht ausgeschlossen

werden. Dennoch lassen Berechnungen vermuten, dass die Energiebarriere dafür möglicherweise zu hoch ist. ^[101] Da noch keine effizienten Synthesewege für Aminosäuren unter interstellaren Bedingungen gefunden wurden, bekamen exotherme Ionen-Molekül-Reaktionen eine höhere Bedeutung bei der Synthese von interstellaren Molekülen, da diese Prozesse eine wesentlich niedrigere Aktivierungsbarriere besitzen. ^[103] Somit ist es zum Beispiel gelungen, protoniertes Glycin aus protoniertem Hydroxylamin und Essigsäure zu synthetisieren, was sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht wurde. ^[104-105] Auf dieser Grundlage wurden weitere theoretische Untersuchungen gemacht, welche sich auf die häufigsten Produkte konzentrierte (Schema 9). ^[106-107]



Schema 9: Struktur von *N*-protoniertem *N*-Hydroxyacetamid (I), *N*-protoniertem *O*-Acetylhydroxylamin (II) und *O*-protoniertem *O*-Acetylhydroxylamin (III).

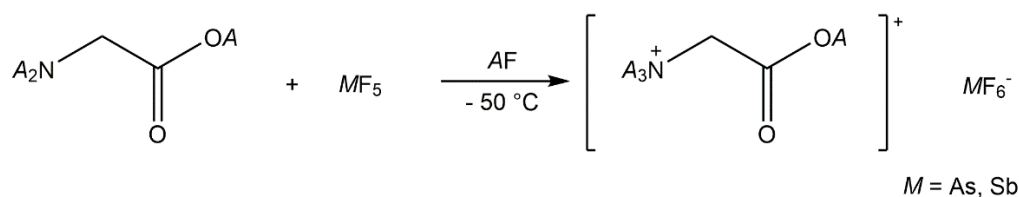
Die Produkte II und III sind das Ergebnis der Reaktion von einfach protoniertem Hydroxylamin $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ mit Essigsäure. Produkt I kann nur mittels Reaktion eines energiereicheren Hydroxylammonium-Monokations $[\text{NH}_2\text{OH}_2]^+$ entstehen, wodurch keine Energiebarriere überwunden werden muss. Somit wäre dies das wahrscheinlichste Isomer, welches unter interstellaren Bedingungen gebildet werden kann.

Glycin kristallisiert in drei polymorphen Formen, von denen das α -Glycin am stabilsten ist. Bereits 1939 wurde die Kristallstruktur von *Albrecht* und *Corey* gelöst. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen konnten Rückschlüsse auf die Positionen der Wasserstoffe getroffen werden und somit das Vorliegen des Glycins als Zwitterion angenommen werden. ^[108] Eine Isolierung eines diprotonierten Glycins ist nicht bekannt. Des Weiteren soll das Verhalten von Glycin in Supersäure untersucht werden, wenn die funktionale Gruppe der Carbonsäure chemisch modifiziert wird.

4.2.1 Einfach protoniertes Glycin

4.2.1.1 Darstellung

Die Salze von protoniertem Glycin $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOA}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ werden quantitativ aus Glycin in den supersauren Systemen AF/AsF_5 ($A = \text{H}, \text{D}$) und HF/SbF_5 bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$, laut folgender Gleichung, gebildet:



Der im Überschuss eingesetzte Fluorwasserstoff wird nach erfolgter Umsetzung über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Es kristallisieren temperatur- und hydrolyseempfindliche Salze $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOA}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ aus, die bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

4.2.1.2 Charakterisierung

4.2.1.2.1 Schwingungsspektroskopie

Die Salze $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$, $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOD}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. In Abbildung 5 sind die IR- und Raman-Spektren, zusammen mit den IR- und Raman-Spektren des Edukts Glycin dargestellt. Die Zuordnung erfolgte mittels Vergleich der Spektren mit den quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen und den Schwingungsfrequenzen des Edukts Glycin sowie mittels Vergleich mit bekannten Schwingungsspektren von Glycin- und Glycin(1+)-Salzen.^[109-111] Die quantenchemische Berechnung wurde mit angerechneten HF-Molekülen durchgeführt, welches im Falle des Monokations zu einer verbesserten Vergleichbarkeit der Schwingungsfrequenzen führt, nicht nur im Fall der NH-Valenzschwingungen.

Die beobachteten Schwingungsfrequenzen werden, zusammen mit den Schwingungsfrequenzen des quantenchemisch berechneten Kations $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+$ in Tabelle 7 zusammengefasst. Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen des Kations aus $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$, zusammen mit Schwingungsfrequenzen bekannter Glycin(1+)-Kationen aus der Literatur und den jeweiligen Zuordnungen ist in Tabelle 8 zusammengefasst. Die hohe Übereinstimmung zeigt ein Vorliegen des Glycin(1+)-Kations.

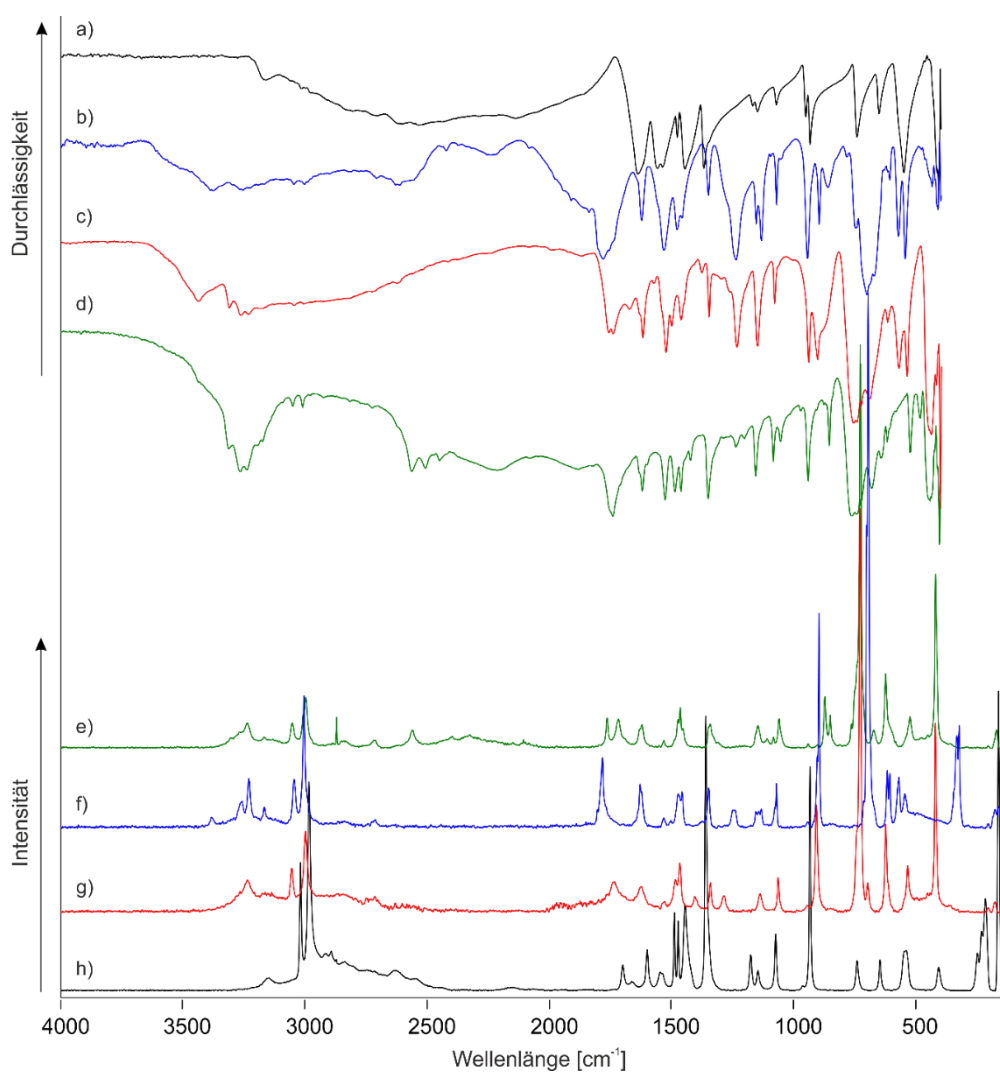


Abbildung 5: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOH}$ (a) und (h), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOD}[\text{AsF}_6]$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.

Für das $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+ \cdot 5\text{HF}$ Kation mit C_s -Symmetrie werden 27 Grundschnwingungen vorausgesagt, die alle IR- und Raman-aktiv sind.

In den IR-Spektren werden die Schwingungsfrequenzen bei 3434 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$) bzw. $3382\text{ cm}^{-1}/3370\text{ cm}^{-1}$ ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$) der OH-Valenzschwingung zugeordnet, welche im Edukt nicht zu beobachten ist. Die Schwingungen zwischen 3220 und 3340 cm^{-1} können den NH-Valenzschwingungen zugeordnet werden, welche verglichen mit der beobachteten NH-Valenzschwingung des Edukts (3150 cm^{-1} (IR), 3138 cm^{-1} (Ra)) blauverschoben auftreten. Auch bei den CH_2 -Valenzschwingungen ist gegenüber des Edukts ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3007\text{ cm}^{-1}$ (Ra), $\nu_{\text{s}} = 2972\text{ cm}^{-1}$) eine leichte Blauverschiebung zu erkennen ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3036\text{ cm}^{-1}$ (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$), $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3040\text{ cm}^{-1}$ (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$), $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3035\text{ cm}^{-1}$ (IR, Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 2997\text{ cm}^{-1}$ (IR, Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 2992\text{ cm}^{-1}$ (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 2994\text{ cm}^{-1}$ (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$)).

Dies ist nicht nur auf die erhöhte Teilchenladung verglichen mit dem Neutalmolekül zurückzuführen, da der größte Einfluss der CH_2 -Valenzschwingungen von der Ionisierung der benachbarten Aminogruppe abhängt, wie *Bykov et. al.* 2008 zeigten.^[68, 112] Die hohen CH-Valenzschwingungen des Edukts schließen auf ein Vorliegen von Glycin als Zwitterion. Somit ist der Einfluss auf die CH-Valenzschwingungen ebenfalls von einer protonierten Aminogruppe geprägt. Die Blauverschiebung zeigt somit einen gleichzeitigen Einfluss der Anionen bzw. von Kristalleffekten auf die CH_2 -Valenzschwingungen. Gleichzeitig kann schon alleine an den CH_2 -Valenzschwingungen die Planarität des Glycin(1+)-Gerüsts bestätigt werden. *Bykov* zeigte ebenfalls, dass die Differenz der antisymmetrischen und symmetrischen CH_2 -Valenzschwingungen bei einem Torsionswinkel von ca. 5° einen kleineren Wert zeigt als bei einem Torsionswinkel von etwa 20° . Bei einer hier beobachteten Differenz der antisymmetrischen und symmetrischen CH_2 -Valenzschwingungen von ungefähr 40 cm^{-1} beim $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$ und beim $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ kann damit von einer annähernd planaren Struktur des Gerüsts ausgegangen werden. Dies wird in der Kristallstruktur bestätigt.

Die Valenzschwingung der C=O-Doppelbindung kann den Schwingungsfrequenzen bei $1711/1729\text{ cm}^{-1}$ (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$), 1748 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$), $1727/1753\text{ cm}^{-1}$ (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$) bzw. 1756 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$) zugeordnet werden, welches im typischen Bereich für eine $\nu(\text{CO})$ -Schwingung einer Carbonsäuregruppe liegt.^[68] Die Aufspaltung weist auf Wasserstoffbrückenbindungen an der Carbonsäuregruppe hin.^[68, 113]

Zwischen 1100 und 1640 cm^{-1} sind eine Reihe NH_3 - und CH_2 -Deformationsschwingungen zu beobachten. Verglichen mit den Edukt-Spektren neu zu beobachten ist die Schwingungsfrequenz bei 1198 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$), 1206 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$), 1200 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$) bzw. 1215 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$), die eine Kombination aus der COH-Deformationsschwingung und der CO-Valenzschwingung der CO-Einfachbindung beschreibt. Auf die CN-Valenzschwingung hat die Protonierung keinen Einfluss (1041 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$), 1040/1026 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$), 1032 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$) bzw. 1033 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$). Die Valenzschwingung der CC-Einfachbindung liegt im typischen Bereich um 860 cm^{-1} .

Für die Anionen $[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$ mit ideal oktaedrischer Geometrie sind jeweils fünf Schwingungsmoden zu erwarten. Für das $[\text{AsF}_6]^-$ -Anion werden die IR-Banden bei 682, 572, 400 und 370 cm^{-1} und die Raman-Linien bei 699, 684, 581 und 373 cm^{-1} zugeordnet. Dem $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion werden die IR-Banden bei 657, 563 und 362 cm^{-1} sowie die Raman-Linien bei 653, 574, 563, 285 und 276 cm^{-1} zugeordnet. Da für beide Anionen mehr als fünf Schwingungen zugeordnet werden, wird für die Anionen eine Symmetrierniedrigung angenommen.

Die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse wurden durch Synthese und schwingungsspektroskopischer Untersuchung der deuterierten Spezies $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOD}[\text{AsF}_6]$ mit einem geschätzten Deuterierungsgrad von über 0.90, unterstützt. Dabei wird die Schwingungsmoden bei 2546 cm^{-1} (IR) bzw. 2544 cm^{-1} (Ra) der OD-Valenzschwingung zugeordnet, da die Rotverschiebung zur OH-Valenzschwingung in den protonierten Spezies in guter Übereinstimmung mit der Teller-Redlich-Regel für einen H/D-Isotopenaustausch ist. Dies gilt auch für die beobachteten ND_3 -Valenzschwingungen, die allerdings nur sehr schwach bei 2489 cm^{-1} (IR), 2429 cm^{-1} (IR) und 2307 cm^{-1} (Ra) auftreten. Die CH_2 -Valenzschwingungen werden durch die Deuterierung nicht beeinflusst. Die Valenzschwingung der CO-Bindung der Carbonsäuregruppe (1709 cm^{-1} (IR), 1736/1685 cm^{-1} (Ra)) sowie die CN-Valenzschwingung (1014 cm^{-1} (IR), 1023 cm^{-1} (Ra)) zeigen durch die Deuterierung eine leichte Rotverschiebung. Die experimentellen Schwingungsfrequenzen wurden durch den Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen der quantenchemischen Berechnung in folgender Tabelle zugeordnet.

Tabelle 7: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für NA₃(CH₂)COO[AsF₆] (A = H, D) und NH₃(CH₂)COOH[SbF₆] und berechnete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für [NH₃(CH₂)COOH]⁺·5HF.

[H ₃ N(CH ₂)COOH] ⁺ ·5HF calc. ^{a)} (IR/Ra)	H ₃ N(CH ₂)COOH[AsF ₆] IR	Ra	H ₃ N(CH ₂)COOH[SbF ₆] IR	Ra	[D ₃ N(CH ₂)COOH] ⁺ ·5HF calc. ^{a)} (IR/Ra)	D ₃ N(CH ₂)COO[AsF ₆] IR	Ra	Zuordnung ^{b)} neu
3445 (351/129)	3434 (m)		3382 (m), 3370 (m)	3377 (1)	2514 (301/48)	2546 (m)	2544 (4)	ν(OA)
3417 (369/54)	3304 (m)	3302 (1)	3339 (m)	3331 (1)	2522 (147/31)	2489 (w)		ν _{as} (NA ₃)
3391 (445/59)	3256 (m)	3257 (1)	3260 (m), 3246 (m)	3251 (2)	2497 (258/22)	2429 (w)		ν _{as} (NA ₃)
3333 (243/104)	3225 (m)	3230 (4)	3225 (m), 3216 (m)	3223 (9)	2394 (99/63)		2307 (3)	ν _s (NA ₃)
	3181 (vw)	3165 (1)	3183 (m), 3160 (m)	3159 (3)				
3155 (4/40)	3036 (w)	3040 (3)	3035 (m)	3035 (7)	3155 (6/38)	3038 (w)	3043 (4)	ν _{as} (CH ₂)
3102 (8/105)	2997 (w)	2997 (9)	2992 (m)	2994 (25)	3103 (7/101)	2997 (w)	2986 (12)	ν _s (CH ₂)
	2711 (w)	2700 (1)	2692 (m)	2698 (1)		2707 (vw)	2704 (2)	δ _{as} (NA ₃)+ν(CN)
	2607 (w)		2613 (m), 2595 (m)			2602 (vw) ^{c)}		ν(COO)+ν(CC)
	2396 (w)		2403 (w)					δ(CH ₂), δ _s (NA ₃)+δ(NA ₃), ρ(CH ₂)
	2214 (w)		2216 (w)					2(δ(NA ₃), τ(CH ₂))
	1897 (vw)		1885 (m)					ν(CN)+ν(CC)
	1843 (w)		1811 (m)					ν(CN)+δ(NA ₃), ρ(CH ₂)
1771 (275/10)	1729 (s), 1711 (s)	1748 (3)	1753 (s) 1727 (s)	1756 (13)	1757 (286/11)	1709 (m)	1736 (7), 1685(5)	ν(COO)
1673 (50/2)	1643 (m)	1604 (1)		1600 (8)	1200 (29/1)			δ _{as} (NA ₃)
1657 (39/4)	1588 (s)	1592 (7)	1592 (m)	1593 (1)	1188 (19/2)	1117 (m)	1110 (5)	δ _{as} (NA ₃)
	1542 (w)	1570 (1)						
1572 (113/0.3)	1491 (s)	1500 (2)	1499 (s)	1501 (2)	1212 (39/1)	1163 (w)		δ _s (NA ₃)
1484 (50/5)	1468 (m)	1456 (1)		1471 (1)	1450 (107/1)	1452 (m)	1442 (1)	α(CH ₂), δ(COH)
1475 (46/4)	1429 (m)	1433 (9), 1416 (2)	1445 (m), 1425 (m)	1442 (2), 1425 (7)	1477 (20/6)			δ(CH ₂)
1385 (3/2)	1343 (w)	1344 (1)			1324 (113/3)			α(CH ₂), δ(COH)
1347 (8/2)	1313 (m)	1314 (7)	1315 (m)	1315 (7)	1297 (6/4)	1314 (m)	1308 (6)	τ(CH ₂)
1270 (217/3)	1198 (s)	1206 (2)	1200 (s)	1215 (3)	1084 (42/5)	1044 (m)	1046 (2)	δ(COA), ν(CO)
1146 (24/1)	1112 (s)	1116 (4)	1117 (m)	1119 (1)	949 (6/1)	899 (m)	902 (1)	δ(NA ₃)
1143 (6/1)		1104 (1)	1096 (m)	1097 (3)	785 (34/0.4)	811 (m)	833 (12), 810 (5)	τ(CH ₂), ρ(NA ₂)
1029 (12/2)	1041 (m)	1040 (6), 1026 (2)	1032 (m)	1033 (8)	1002 (5/2)	1014 (w)	1023 (7)	ν(CN)
930 (48/0.4)	899 (s)	900 (1)	904 (s)	904 (1)	1066 (2/0.06)			δ(NA ₃), ρ(CH ₂)
868 (22/9)	863 (s)	864 (26)	856 (m)	857 (40)	771 (50/5)	719 (vs)	723 (2)	ν(CC)
842 (147/0.3)	714 (vs)		704 (m)		688 (128/0.2)	635 (m)	629(3)	δ(COA) _{oop}
657 (31/2)	650 (s)			659 (2)	616 (20/2)	597 (m)		δ(CCO), δ(CCO)
574 (14/0.4)	524 (s)	524 (2)	527 (m)	526 (9)	527 (9/0.3)	476 (m)	479 (6)	ρ(CH ₂), δ(COA) _{oop}
492 (40/2)	491 (s)	500 (5), 489 (2)	499 (m)	501 (4)	466 (39/2)	435 (w)		δ(CCO), δ(CCO)
349 (89/1)					316 (160/1)			τ(NH ₃)
308 (89/0.3)		122 (8)		126 (2)	282 (135/0.5)			δ(CCN)
287 (265/1)				110 (4)	255 (150/1)		120 (5)	τ(NH ₃)
		699 (5)				699 (vs)		[AsF ₆] ⁻
	682 (vs)	684 (100)				680 (s)	685 (100)	[AsF ₆] ⁻
	572 (m)	581 (14)				571 (w)	580 (17)	[AsF ₆] ⁻
	400 (vs)					394 (s)		[AsF ₆] ⁻
	370 (m)	373 (42)				388 (m)	373 (43)	[AsF ₆] ⁻
			657 (vs)	653 (100)				[SbF ₆] ⁻
			563 (w)	574 (11), 563 (5)				[SbF ₆] ⁻
			362 (w)	285 (5), 276 (19)				[SbF ₆] ⁻

a) Berechnungen mit B3LYP/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; b) A = H, D; Frequenzen mit zugeordnetem c) werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

Tabelle 8: Ausgewählte Schwingungsfrequenzen von $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$ und Schwingungsfrequenzen bekannter Glycin(1+)-Kationen aus der Literatur.

$\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$	Zuordnung	$\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)\text{COOH Dimer}^{[110]}$	Zuordnung ^[110]	$\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)\text{COO HCl} \mid \text{H}_2\text{O}^{[109, 112]}$	Zuordnung ^[109, 112]
3434 (m)	$\nu(\text{OH})$	3439 (vs)	$\nu(\text{OH})$		
3304 (m)	3302 (1) $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3196 (s)	3209 (m), 3165 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	
3256 (m)	3257 (1) $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3003 (vs)	3020 (m)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	
3225 (m)	3230 (4) $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$				
3181 (vw)	3165 (1)				
3036 (w)	3040 (3) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$		3001 (vs)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2997 (w)	2997 (9) $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$		2968 (vs)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1729 (s), 1711 (s)	1748 (3) $\nu(\text{COO})$	1745 (vs)	1737 (m), 1717 (w)	$\nu(\text{COO})$	1738 (m) $\nu(\text{C=O}),$ $\tilde{\delta}_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1643 (m)	1604 (1) $\tilde{\delta}_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1625 (m)	1601 (w)	$\tilde{\delta}_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	$\tilde{\delta}_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1588 (s)	1592 (7) $\tilde{\delta}_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1594 (m)	1585 (m)	$\tilde{\delta}_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	
1491 (s)	1500 (2) $\tilde{\delta}_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1486 (s)	1494 (m)	$\tilde{\delta}_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	
1468 (m)	1456 (1) $\omega(\text{CH}_2), \tilde{\alpha}(\text{COH})$	1437 (s),	1445 (w)	$\nu(\text{CO}),$ $\omega(\text{CH}_2), \nu(\text{CC})$	
1429 (m)	1433 (9), 1416 (2) $\tilde{\delta}_{\text{s}}(\text{NH}_3), \tilde{\alpha}(\text{CH}_2)$	1421 (s)	1421 (m)	$\tilde{\alpha}(\text{CH}_2)$	1437 (m) $\tilde{\alpha}(\text{CH}_2)$
1343 (w)	1344 (1) $\omega(\text{CH}_2), \tilde{\alpha}(\text{COH})$	1332 (m)	1342 (w)	$\omega(\text{CH}_2), \tilde{\alpha}(\text{COH})$	1323 (w) $\tau(\text{CH}_2)$
1313 (m)	1314 (7) $\tau(\text{CH}_2)$	1313 (w)	1315 (m)	$\tau(\text{CH}_2), \rho(\text{NH}_3)$	
1198 (s)	1206 (2) $\tilde{\alpha}(\text{COH}), \nu(\text{CO})$	1254 (s), 1216 (s)	1219 (m)	$\tilde{\alpha}(\text{COH}),$ $\nu(\text{CO})$	1265 (w) $\tilde{\alpha}(\text{COH}),$ $\nu(\text{CO})$
1112 (s)	1116 (4) $\tilde{\alpha}(\text{NH}_3)$	1115 (w)	1125 (w)	$\tilde{\alpha}(\text{NH}_3), \tau(\text{CH}_2)$	1138 (w) $\tau(\text{CH}_2),$ $\omega(\text{CH}_2)$
	1104 (1) $\tau(\text{CH}_2), \rho(\text{NH}_3)$	1103 (m)	1108 (m)	$\rho(\text{NH}_3),$ $\omega(\text{CH}_2)$	
1041 (m)	1040 (6), 1026 (2) $\nu(\text{CN})$	1040 (w), 1027 (w)	1047 (m)	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$	1045 (m) $\nu(\text{CN})$
899 (s)	900 (1) $\tilde{\alpha}(\text{NH}_3), \rho(\text{CH}_2)$	912 (sh), 900 (m)	904 (m)	$\tilde{\alpha}(\text{NH}_3), \rho(\text{CH}_2)$	
863 (s)	864 (26) $\nu(\text{CC})$	870 (w), 857 (w)		$\nu(\text{CC})$	875 (s) $\nu(\text{CC})$
714 (vs)	$\rho(\text{CH}_2),$ $\tilde{\alpha}(\text{COH})_{\text{oop}}$	804 (w)		$\tau(\text{CO})$	
650 (s)	$\tilde{\alpha}(\text{OCO}), \tilde{\alpha}(\text{CCO})$	675 (w), 640 (w)	637 (m)	$\tilde{\alpha}(\text{OCO})$	658 (vw) $\tilde{\alpha}(\text{OCO}),$ $\rho(\text{CH}_2)$
524 (s)	524 (2) $\rho(\text{CH}_2),$ $\tilde{\alpha}(\text{COH})_{\text{oop}}$		571 (w)	$\omega(\text{OCO})$	
491 (s)	500 (5), 489 (2) $\tilde{\alpha}(\text{CCO}),$ $\tilde{\alpha}(\text{OCO})$ $\tilde{\alpha}(\text{CCN})$	496 (w)	498 (m) 296 (m)	$\tilde{\alpha}(\text{CCO}),$ $\tilde{\alpha}(\text{OCO})$ $\tilde{\alpha}(\text{CCN})$	504 (w) $\tilde{\alpha}(\text{CCO}),$ $\nu(\text{CC})$

4.2.1.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Strukturoptimierung des freien Kations $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+$ erfolgte zunächst mit der DFT-Methode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G++(3df,3pd). Die Struktur des berechneten Kations, zusammen mit den ausgewählten Bindungswinkeln und Bindungslängen ist in Abbildung 6 dargestellt.

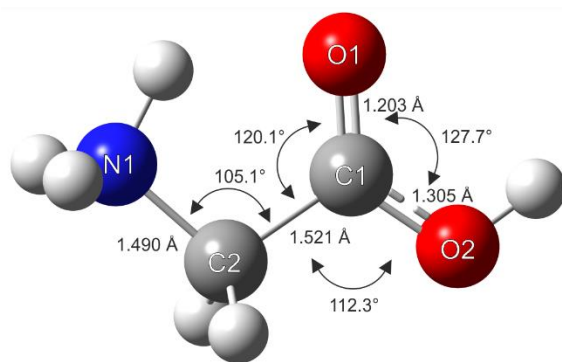


Abbildung 6: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd).

Eine Berechnung der Struktur mit simulierten Wasserstoffbrücken, die durch fünf angereicherte HF-Moleküle simuliert werden, hat sich aus mehreren Gründen als nützlich erwiesen. Beim freien Kation wird die Aminogruppe in der Berechnung so gedreht, dass ein H-Atom der Aminogruppe eine starke Wechselwirkung mit dem nicht protonierten Carbonyl-Sauerstoff eingeht. Dadurch werden sowohl die Bindungswinkel als auch die Schwingungsfrequenzen der NH-Valenzschwingung beeinflusst. Eine der NH-Valenzschwingungen wird dadurch sehr rotverschoben bei 3105 cm^{-1} berechnet. Die restlichen NH-Valenzschwingungen sind um 200 cm^{-1} von der Rechnung überschätzt sowie auch die OH-Valenzschwingung um 300 cm^{-1} von der Rechnung überschätzt wird.

Somit wurde eine weitere Berechnung mit simulierten Wasserstoffbrücken durchgeführt. Dafür wurde die DFT-Methode B3LYP und der Basissatz 6-311G++(3df,3pd) verwendet. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde das freie Kation zusätzlich ebenfalls auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet. In Abbildung 7 sind alle drei berechneten Kationen, zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln dargestellt.

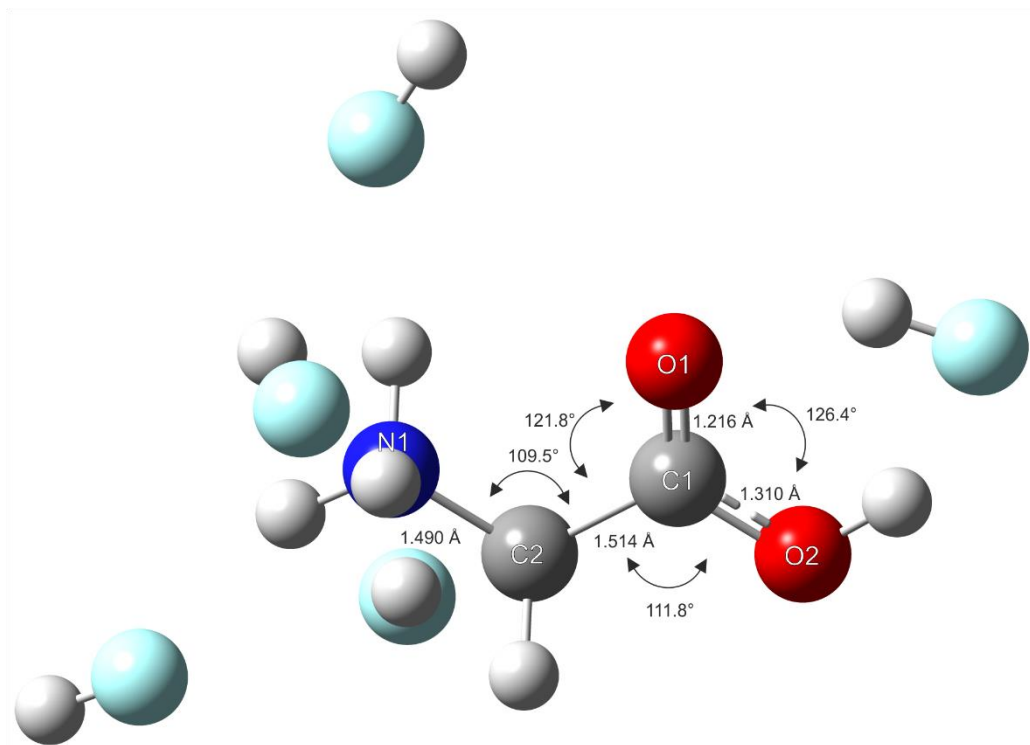
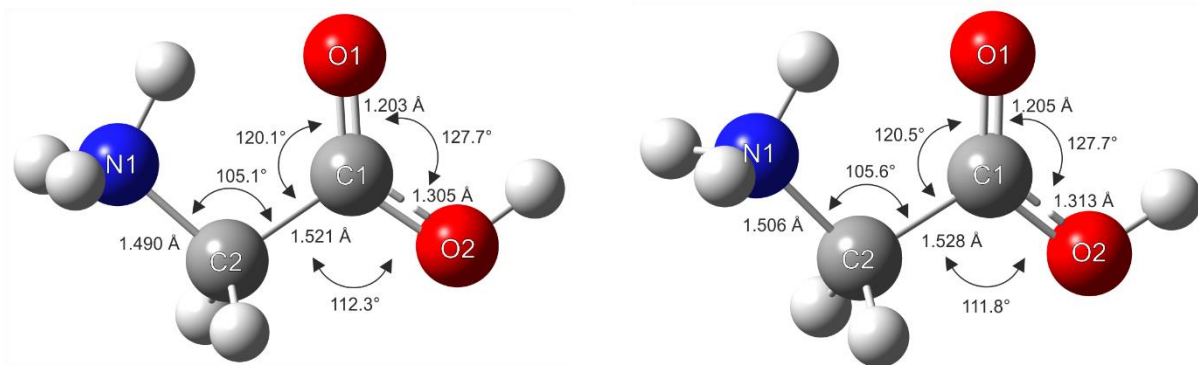


Abbildung 7: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis (oben, links), auf B3YP/6-311G++(3df,3pd)-Basis (oben, rechts) und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+\cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis (unten).

Dabei ist vor allem auffallend, dass die Aminogruppe im Gegensatz zum freien Kation nicht auf Deckung mit dem unprotonierten Carbonyl-Sauerstoff steht. Damit wird vor allem der Winkel N1-C2-C1 beeinflusst und liegt um ca. 4° höher als im freien Kation.

Während das freie Kation in der Berechnung beinahe eine planare Geometrie aufweist, liegt es in der berechneten Struktur von $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+\cdot 5\text{HF}$ ähnlich wie in der Kristallstruktur vor, mit den Torsionswinkeln 4.4° und -176.0° .

Zusammengefasst sind die Bindungslängen und Bindungswinkel der berechneten Struktur von $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+ \cdot 5\text{HF}$ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, welches nochmal in Kapitel 4.2.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse zusammengefasst wird.

Die Schwingungsfrequenzen der Aminogruppe werden durch zwei Faktoren beeinflusst. Im freien Kation steht die Aminogruppe auf Deckung mit dem Carbonyl-Sauerstoff. Damit erhalten wir eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden funktionalen Gruppen, bzw. aufgrund der Wechselwirkung wird im freien Kation nicht die trans-Stellung bevorzugt. Bei der Berechnung von $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+ \cdot 5\text{HF}$ entfällt die intramolekulare Wechselwirkung des Protons der Aminogruppe mit dem Carbonyl-Sauerstoff, wodurch die Aminogruppe die trans-Stellung zum Carbonyl-Sauerstoff bevorzugt.

Ein Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen von $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+ \cdot 5\text{HF}$ und $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+]$ auf B3LYP/6-311++(3df,3pd)-Basis sowie $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+]$ auf PBE1PBE/6-311++(3df,3pd)-Basis ist in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+ \cdot 5\text{HF}]$ und $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+]$ auf B3LYP/6-311++(3df,3pd)-Basis sowie $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+]$ auf PBE1PBE/6-311++(3df,3pd)-Basis.

$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+ \cdot 5\text{HF}]$ calc. (IR/Ra) B3LYP/6-311++(3df,3pd)	Zuordnung	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+]$ calc. (IR/Ra) PBE1PBE/6-311++(3df,3pd)	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})^+]$ calc. (IR/Ra) B3LYP/6-311++(3df,3pd)	Zuordnung
3445 (351/129)	$\nu(\text{OA})$	3759 (190/86)	3709 (182/93)	$\nu(\text{OA})$
3417 (369/54)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	3547 (123/26)	3502 (117/27)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$
3391 (445/59)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	3491 (121/65)	3451 (116/66)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$
3333 (243/104)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$	3105 (202/79)	3133 (223/29)	$\nu(\text{NA})$
3155 (4/40)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3182 (7/35)	3162 (5/35)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3102 (8/105)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3124 (59/56)	3105 (1/109)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1771 (275/10)	$\nu(\text{COO})$	1851 (275/10)	1816 (267/10)	$\nu(\text{COO})$
1673 (50/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1661 (32/2)	1663 (33/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1657 (39/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1646 (37/5)	1649 (37/5)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1572 (113/0.3)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$	1502 (21/3)	1499 (73/3)	$\delta(\text{CH}_2), \delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1484 (50/5)	$\omega(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})$	1461 (59/4)	1470 (134/4)	$\delta(\text{CH}_2), \delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1475 (46/4)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3), \delta(\text{CH}_2)$	1457 (303/3)	1437 (145/3)	$\omega(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})$
1385 (3/2)	$\omega(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})$	1332 (3/1)	1334 (7/2)	$\omega(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})$
1347 (8/2)	$\tau(\text{CH}_2)$	1307 (5/2)	1304 (5/2)	$\tau(\text{CH}_2)$
1270 (217/3)	$\delta(\text{COA}), \nu(\text{CO})$	1210 (188/2)	1192 (208/2)	$\delta(\text{COA}), \nu(\text{CO})$
1146 (24/1)	$\delta(\text{NA}_3)$	1113 (1/0.3)	1110 (1/0.3)	$\delta(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_2)$
1143 (6/1)	$\tau(\text{CH}_2), \rho(\text{NH}_3)$	1106 (56/2)	1102 (48/2)	$\rho(\text{NA}_3)$
1029 (12/2)	$\nu(\text{CN})$	1030 (5/3)	984 (6/3)	$\nu(\text{CN})$
930 (48/0.4)	$\delta(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$	932 (19/0.1)	929 (18/0.1)	$\delta(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
868 (22/9)	$\nu(\text{CC})$	856 (60/10)	836 (58/10)	$\nu(\text{CC})$
842 (147/0.3)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})_{\text{oop}}$	675 (109/0.3)	666 (109/0.4)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})_{\text{oop}}$
657 (31/2)	$\delta(\text{OCO}), \delta(\text{CCO})$	663 (12/2)	651 (11/2)	$\delta(\text{OCO}), \delta(\text{CCO})$
574 (14/0.4)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})_{\text{oop}}$	522 (27/1)	519 (28/1)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})_{\text{oop}}$
492 (40/2)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{OCO})$	487 (96/1)	478 (76/1)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{OCO})$
349 (89/1)	$\tau(\text{NH}_3)$	313 (46/0.3)	307 (41/0.3)	$\delta(\text{CCN})$
308 (89/0.3)	$\delta(\text{CCN})$	239 (1/0.1)	215 (1/0.1)	$\tau(\text{NH}_3)$
287 (265/1)	$\tau(\text{NH}_3)$	95 (4/0.1)	81 (3/0.1)	$\tau(\text{NH}_3)$

Den größten Einfluss hat die Berechnung mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen auf die OH-Valenzschwingung, die in der Berechnung des freien Kations um etwa 300 cm^{-1} überschätzt wird. Zusätzlich entfällt die rotverschobene NH-Valenzschwingung und es liegen

zwei antisymmetrische und eine symmetrische NH_3 -Valenzschwingung vor, dessen Schwingungsfrequenzen mit einer geringeren Differenz als 100 cm^{-1} vorausgesagt werden.

4.2.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Monoprotoniertes Glycin $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ wird aus wasserfreiem Fluorwasserstoff in der monoklinen Raumgruppe Cc mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 8 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel, zusammen mit den Werten der quantenchemischen Berechnung und der interionischen Abstände sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und anisotrop verfeinert.

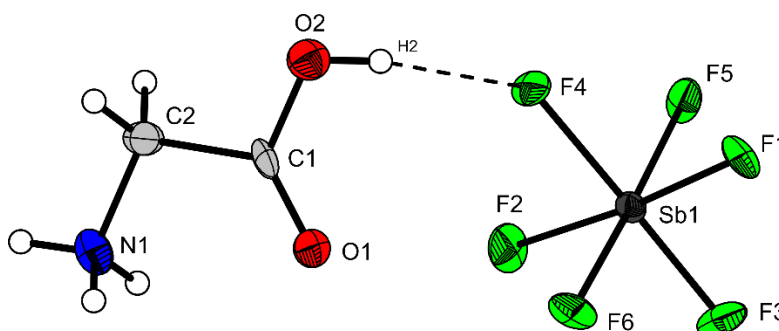


Abbildung 8: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die große Restdichte weist auf eine einen Zwilling oder eine nicht bestimmte Fehlordnung hin. Es gibt keine Hinweise auf eine falsche Atom-Zuordnung. Trotz der Güte der Kristallstruktur sind die Bindungslängen und Bindungswinkel des Monokations von Glycin im Kristall $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ vergleichbar mit den Werten bekannter Monokationen im Kristall $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{InF}_6]$ sowie im Kristall $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH})_2[\text{C}_4\text{O}_4]$.^[114-115] Zusammengefasst sind die Bindungslängen und Bindungswinkel vergleichend in Tabelle 11 dargestellt.

Der Unterschied zum nicht protonierten Glycin ist vor allem bei den CO-Bindungslängen sichtbar, die beim Zwitterion des *alpha*-Glycins näherungsweise gleich groß und zwischen einer formalen CO-Einfachbindung ($d(\text{C}-\text{O})$: 1.43 \AA) und CO-Doppelbindung liegt ($d(\text{C}=\text{O})$: 1.19 \AA).^[116] Dementsprechend ist die CO-Bindung, an der das Proton lokalisiert ist, leicht zu ermitteln, da die CO-Bindungslänge ($d(\text{CO})$: $1.342(10) \text{ \AA}$) um 0.02 \AA verlängert vorliegt. Der

andere, kürzere CO-Bindungsabstand liegt mit 1.117(13) Å im Bereich einer formalen CO-Doppelbindung.

Tabelle 10: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkeln [°] von NH₃(CH₂)COOH[SbF₆] sowie experimentelle interionische Kontakte in [Å]; Symmetrieeoperationen: *i* = x, -y, 0.5+z; *ii* = x, -y, -0.5+z; *iii* = -0.5+x, -0.5+y, -1+z; *iv* = -1+x, -y, -1.5+z; *v* = -0.5+x, -0.5-y, -0.5+z.

Bindungslänge Kation			
N1-C2	1.499(13)	N1-C2 _{berechnet} ^{a)}	1.490
C1-C2	1.511(16)	C1-C2 _{berechnet} ^{a)}	1.514
C1-O1	1.117(13)	C1-O1 _{berechnet} ^{a)}	1.216
C1-O2	1.342(10)	C1-O2 _{berechnet} ^{a)}	1.310
Bindungslänge Anion			
Sb1-F3	1.808(16)	Sb1-F6	1.882(4)
Sb1-F1	1.839(11)	Sb1-F4	1.920(14)
Sb1-F5	1.876(5)	Sb1-F2	1.928(15)
Bindungswinkel			
N1-C2-C1	108.0(8)	N1-C2-C1 _{berechnet} ^{a)}	109.5
C2-C1-O1	124.3(9)	C2-C1-O1 _{berechnet} ^{a)}	121.8
C2-C1-O2	109.3(8)	C2-C1-O2 _{berechnet} ^{a)}	111.8
O1-C1-O2	126.4(10)	O1-C1-O2 _{berechnet} ^{a)}	126.4
Torsionswinkel			
O1-C1-C2-N1	4.1(14)	O1-C1-C2-N1 _{berechnet} ^{a)}	4.4
O2-C1-C2-N1	-175.1(8)	O2-C1-C2-N1 _{berechnet} ^{a)}	-176.0
Donor-Akzeptor-Abstände			
O2-(H2)⋯F4	2.859(15)	N1-(H1A)⋯F5 _{iii}	3.150(14)
O2-(H2)⋯F2 _i	2.758(18)	N1-(H1B)⋯F1 _{iv}	2.906(16)
N1-(H1A)⋯O2 _{ii}	3.082(11)	N1-(H1C)⋯F6 _v	2.902(12)

a) Berechnungen von [NH₃(CH₂)COOH]⁺·5HF mit B3LYP/6-311G++(3df,3pd).

Tabelle 11: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen und Bindungswinkel von NH₃(CH₂)COOH[SbF₆] und den bekannten Strukturen NH₃(CH₂)COOH[InF₆] und (NH₃(CH₂)COOH)₂[C₄O₄] aus der Literatur im Vergleich.

Bindungslänge	NH ₃ (CH ₂)COOH[SbF ₆]	NH ₃ (CH ₂)COOH[InF ₆] ^[115]	(NH ₃ (CH ₂)COOH) ₂ [C ₄ O ₄] ^[114]
N1-C2	1.499(13)	1.499(2)	1.4684 (18), 1.4724(16)
C1-C2	1.511(16)	1.472(1)	1.4979(18), 1.5101(18)
C1-O1	1.117(13)	1.210(1)	1.1923(18), 1.2126(17)
C1-O2	1.342(10)	1.305(1)	1.3106(18), 1.2904(16)
Bindungswinkel			
N1-C2-C1	108.0(8)	106.9(1)	110.32(12), 109.74(11)
C2-C1-O1	124.3(9)	122.5(1)	122.79(13), 121.40(12)
C2-C1-O2	109.3(8)	113.0(1)	111.13(12), 115.75(12)
O1-C1-O2	126.4(10)	124.5(1)	126.08(13), 122.84(12)

Das Anion [SbF₆]⁻ besitzt mit Sb-F-Bindungslängen zwischen 1.808(16) Å und 1.928(15) Å eine stark verzerrte oktaedrische Geometrie.

Die Ionen in $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$ bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus mittelstarken $\text{O}(\text{H})\cdots\text{F}$ - und $\text{N}(\text{H})\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 9).^[117]

Die Kationen und Anionen sind entlang der *a*-Achse über die Wasserstoffbrücken $\text{O2}(\text{H2})\cdots\text{F4}$ (D-A: 2.859(15) Å) und $\text{N1}(\text{H1A})\cdots\text{O2}$ (D A: 3.082(11) Å) verbunden, wobei die letztere genannte Wasserstoffbrücke eine Verbindung der Kationen senkrecht zur *b*-Achse darstellt. Entlang der *b*-Achse sind die Kationen und Anionen über die Wasserstoffbrücken $\text{N1}(\text{H1A})\cdots\text{O2}$ (D A: 3.082(11) Å), $\text{N1}(\text{H1C})\cdots\text{F6v}$ (D A: 2.902(12) Å) und $\text{N1}(\text{H1C})\cdots\text{F5iii}$ (D A: 3.150(14) Å) verbunden.

Eine Zusammenfassung der Strukturdaten befindet sich in Tabelle 12.

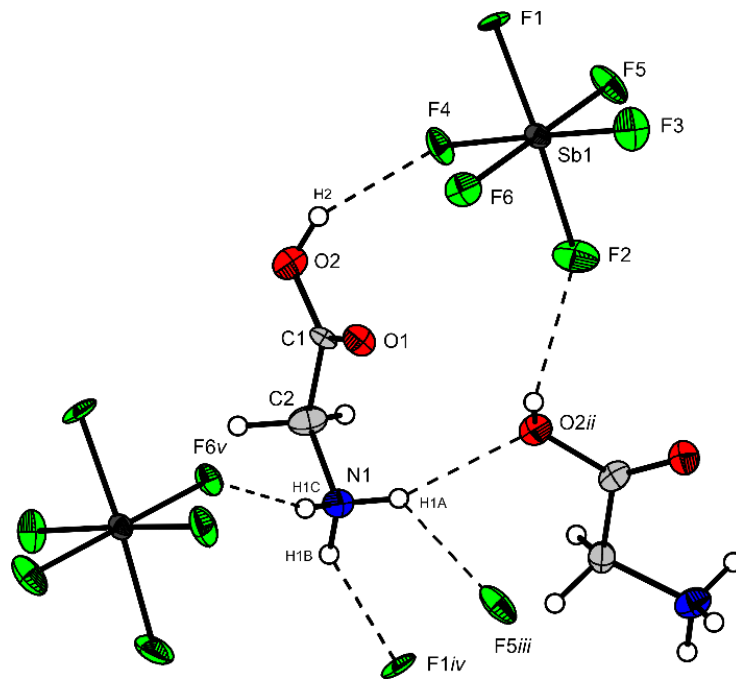


Abbildung 9: Darstellung der interionischen Kontakte in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$, (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrieeoperationen: *i* = $x, -y, 0.5+z$; *ii* = $x, -y, -0.5+z$; *iii* = $-0.5+x, -0.5+y, -1+z$; *iv* = $-1+x, -y, -1.5+z$; *v* = $-0.5+x, -0.5-y, -0.5+z$.

4.2.1.3 Experimenteller Teil

Synthese von $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOA}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$)

Zunächst wird Arsenpentafluorid (AsF_5) (1 mmol, 340 mg) und wasserfreier Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) oder wasserfreies Deuteriumfluorid (DF, 2 mL) im Überschuss bei einer Temperatur von $-196\text{ }^\circ\text{C}$ über eine Edelstahl-Vakuum-Linie in einen FEP-Reaktor kondensiert. Die Komponenten werden bei einer Temperatur von $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt und damit das supersaure System gebildet. Nach Kühlung auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ mittels flüssigen Stickstoffs (N_2) wird unter Schutzgas Glycin (1 mmol, 75 mg) zugegeben, der Reaktor mindestens 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und der Inhalt zur Reaktion gebracht. Bei einer Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird der überschüssige Fluorwasserstoff oder das überschüssige Deuteriumfluorid über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Die Verbindungen werden als hydrolyseempfindliche, farblose Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis zu einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Synthese von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$

Zunächst wird bei einer Temperatur von $-196\text{ }^\circ\text{C}$ Antimonpentafluorid (SbF_5) (1 mmol, 220 mg) über eine Glas-Vakuum-Linie und anschließend Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss über eine Edelstahl-Vakuum-Linie in einen FEP-Reaktor kondensiert. Die Komponenten werden zur Bildung des supersauren Systems bei einer Temperatur von $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt. Nun wird der Reaktor erneut auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ mittels flüssigen Stickstoffs (N_2) gekühlt und Glycin (1 mmol, 75 mg) unter Schutzgas zugegeben. Bei Erwärmen des Reaktors auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ für mindestens 10 Minuten wird der Inhalt zur Reaktion gebracht und anschließend mittels Trockeneis auf eine Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Über Nacht wird der überschüssige Fluorwasserstoff im dynamischen Vakuum entfernt und die Verbindungen werden als hydrolyseempfindliche, farblose Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis zu einer Umgebungstemperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 12: Strukturdaten von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$.

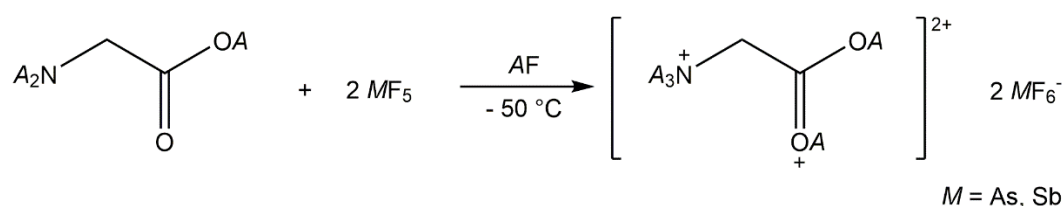
$\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$	
Summenformel	$\text{C}_2 \text{H}_6 \text{F}_6 \text{N} \text{O}_2 \text{Sb}$
Molare Masse [g/mol]	311.83
Abmessungen, [mm ³]	0.24 x 0.17 x 0.09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
<i>a</i> [Å]	12.0422(7)
<i>b</i> [Å]	9.8987(6)
<i>c</i> [Å]	8.4776(5)
β [°]	133.520(5)
<i>V</i> [Å ³]	732.78(8)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} , [g cm ⁻³]	2.827
μ [mm ⁻¹]	3.843
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>F</i> (000)	584
<i>T</i> [K]	143(2)
Indizierungsbereiche <i>h, k, l</i>	-15:17; -14:13; -12:12
Gesammelte Reflexe	3863
Unabhängige Reflexe	1726
<i>R</i> _{int}	0.0349
Parameter	112
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^[a] (alle Daten)	0.0469 / 0.1131
Wichtungsschema ^[b]	0.0666 / 5.7277
<i>S</i> (GoF) ^[c]	1.056
Restdichte [e Å ⁻³]	5.196 / -1.575
Gerät	Oxford XCalibur
CCDC	1939650

a) $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; b) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ c) $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter).

4.2.2 Doppelt protoniertes Glycin

4.2.2.1 Darstellung

Die Salze $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OA})_2[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$ werden quantitativ gebildet bei der Reaktion von Glycin in den supersauren Systemen AF/AsF_5 ($A = \text{H}, \text{D}$) und HF/SbF_5 bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$, bei einem stöchiometrischen Verhältnis von Glycin zu Arsenpentafluorid bzw. Antimonpentafluorid von 1 zu 2 nach folgender Gleichung:



Fluorwasserstoff wird bei der Reaktion im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Reaktion über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze kristallisieren aus. Die Salze $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OA})_2[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) sind bis $-25\text{ }^\circ\text{C}$ beständig, das Salz $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$ ist bis $-15\text{ }^\circ\text{C}$ beständig.

4.2.2.2 Charakterisierung

4.2.2.2.1 Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$, $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OD})_2[\text{AsF}_6]_2$ und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$ wurden schwingungsspektroskopisch untersucht. In Abbildung 10 sind die IR- und Raman-Spektren, zusammen mit den IR- und Raman-Spektren des Edukts Glycin dargestellt. Die Zuordnung erfolgte mittels Vergleiches der Spektren mit den quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen. Die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen und die quantenchemisch berechneten Werte des Kations $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$ sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Für das $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$ Dikation mit C_s -Symmetrie werden $19A'$ und $11A''$ Grundschwingungen erwartet, die alle Raman- und IR-aktiv sind.

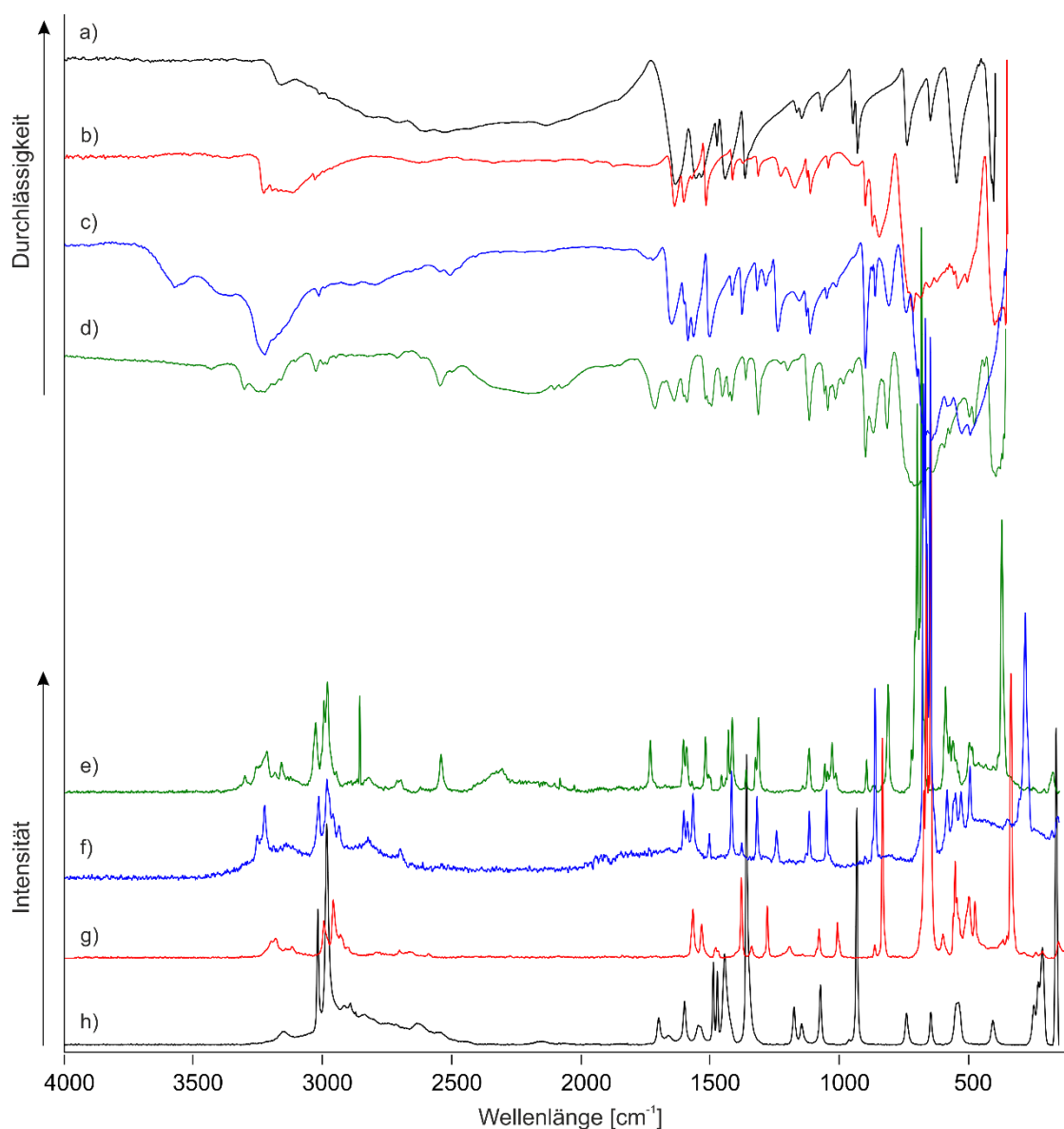


Abbildung 10: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOH}$ (a) und (h), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OD})_2[\text{AsF}_6]_2$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.

Zusätzlich wurde die Berechnung mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen gemacht, welche unter 4.2.2.2.2 (Theoretische Berechnungen) behandelt wird. Hier wurde die Zuordnung zunächst mit der quantenchemischen Berechnung des freien Kations gemacht.

Die OH-Streckschwingungen des Kations werden in den IR-Spektren bei 3516 cm^{-1} , 3366 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$), 3575 cm^{-1} und 3360 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$) beobachtet. Die NH_3 -Valenzschwingungen treten so schwach auf, dass nur die symmetrische NH_3 -Valenzschwingung ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$): $\nu_s(\text{NH}_3) = 3230\text{ cm}^{-1}$ (IR),

$\nu_s(\text{NH}_3) = 3221 \text{ cm}^{-1}$ (Ra), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$: $\nu_s(\text{NH}_3) = 3225 \text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_s(\text{NH}_3) = 3227 \text{ cm}^{-1}$ (Ra)) in allen Spektren zu beobachten ist, während die antisymmetrischen NH_3 -Valenzschwingungen im Raman-Spektrum von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$ bei 3255 und 3241 cm^{-1} beobachtet werden können.

Trotz der höheren Ladung des Kations, verglichen mit dem Monokation, hat diese keinen Einfluss auf die CH_2 -Valenzschwingungen und treten damit vergleichbar mit den CH_2 -Valenzschwingungen des Monokations ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3032 \text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3034 \text{ cm}^{-1}$ (Ra), $\nu_s(\text{CH}_2) = 2996 \text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_s(\text{CH}_2) = 2998 \text{ cm}^{-1}$ (Ra) $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3015 \text{ cm}^{-1}$ (IR), $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3017 \text{ cm}^{-1}$ (Ra), $\nu_s(\text{CH}_2) = 2985 \text{ cm}^{-1}$ (Ra)) auf.

Die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung ist bei 1740 (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$), 1722 (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$) und 1738 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$) zu beobachten und wurde damit von der Rechnung gut vorausgesagt. Dennoch ist die Intensität geringer als seitens der quantenchemischen Berechnung erwartet wird. Zwischen 1100 und 1640 cm^{-1} lassen sich eine Reihe NH_3 - und CH_2 -Deformationsschwingungen beobachten. Die COH -Deformationsschwingung ist bei 1227 (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$), 1230 (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$), 1238 (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$) bzw. 1244 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$) zu sehen und tritt damit blauverschoben auf, verglichen mit der COH -Deformationsschwingung des Monokations. Auf die CN - und die CC -Valenzschwingungen hat die weitere Protonierung keinen Einfluss.

Für die Anionen $[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$ mit einer idealen oktaedrischen Geometrie sind jeweils fünf Schwingungsmoden zu erwarten. Für das $[\text{AsF}_6]^-$ -Anion werden die IR-Banden bei 697 und 399 cm^{-1} und die Raman-Linien bei 700 , 683 , 589 und 373 cm^{-1} zugeordnet. Für das $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion werden die IR-Banden bei 664 und 581 cm^{-1} und die Raman-Linien bei 675 , 668 , 584 und 280 cm^{-1} zugeordnet. Da für die Anionen mehr als fünf Schwingungsmoden zugeordnet werden, ist eine Symmetrierniedrigung der Anionen zu erwarten. Dies wird in der Kristallstruktur (Abschnitt 4.2.2.2.3) ebenfalls bestätigt.

Die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse wurden unterstützt, indem die deuterierte Spezies $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OD})_2[\text{AsF}_6]_2$ mittels Ersatzes des Fluorwasserstoffs durch Deuteriumfluorid synthetisiert wurde und ebenfalls schwingungsspektroskopisch untersucht wurde. Es liegt ein Gemisch an unterschiedlichen Isotopomeren vor, sodass eine eindeutige Zuordnung einiger Schwingungsmoden nicht möglich ist. Der geschätzte Deuterierungsgrad

liegt bei über 0.90. In Tabelle 13 sind die Schwingungsfrequenzen, die Isotopomeren mit unvollständigem Isotopenaustausch zugeordnet werden, mit einem (c) gekennzeichnet. Die Schwingungsfrequenz für eine OD-Valenzschwingung bei 2546 cm^{-1} (IR) bzw. 2544 cm^{-1} (Ra) wird in guter Übereinstimmung mit der Teller-Redlich-Regel für einen H/D-Isotopenaustausch rotverschoben beobachtet. Bei den ND_3 -Valenzschwingungen kann nur eine antisymmetrische Streckschwingung bei 2308 cm^{-1} in geringer Intensität beobachtet werden. Auf die Streckschwingung der Carbonsäuregruppe $\nu(\text{CO})$ hat die Deuterierung keinen Einfluss. Die CN-Streckschwingung tritt leicht rotverschoben auf, verglichen mit der Streckschwingung der protonierten Spezies. Die Deformationsschwingungen wurden durch den Vergleich mit den Werten der quantenchemischen Berechnung zugeordnet.

Tabelle 13: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für NA₃(CH₂)C(OA)₂[AsF₆]₂ (A = H, D) und NH₃(CH₂)C(OH)₂[SbF₆]₂ und berechnete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für [NH₃(CH₂)C(OH)₂]²⁺.

[H ₃ N(CH ₂)C(OH) ₂] ²⁺ calc. ^{a)} (IR/Ra)	H ₃ N(CH ₂)C(OH) ₂ [AsF ₆] ₂ IR	Ra	H ₃ N(CH ₂)C(OH) ₂ [SbF ₆] ₂ IR	Ra	[D ₃ N(CH ₂)C(OD) ₂] ²⁺ calc. ^{a)} (IR/Ra)	D ₃ N(CH ₂)C(OD) ₂ [AsF ₆] ₂ IR	Ra	Zuordnung ^{b)}
3576 (632/113)	3516 (m)		3575 (w)		2608 (364/51)			v ₁ A' ν(OA)
3551 (142/23)	3366 (m)		3360 (w)	3372 (1)	2588 (97/11)	2546 (m)	2544 (7)	v ₂ A' ν(OA)
3380 (167/17)				3255 (2)	2494 (80/9)		2308 (4)	v ₂₀ A'' ν _{as} (NA ₃)
3363 (175/23)				3241 (1)	2479 (91/12)			v ₃ A' ν _{as} (NA ₃)
3308 (139/78)	3230 (m)	3221 (3)	3225 (m, br)	3227 (11)	2374 (73/38)			v ₄ A' ν _s (NA ₃)
	3197 (m)							2v ₇
	3173 (m)							v ₂₂₊
								v ₉
	3153 (m)	3158 (1)		3143 (2)				v ₆₊
								v ₁₀
3051 (42/34)	3032 (w)	3034 (4)	3015 (w)	3017 (7)	3052 (47/32)	3027 (w)	3030 (8)	v ₂₁ A'' ν _{as} (CH ₂)
3006 (57/92)	2996 (w)	2998 (10)		2985 (17)	3006 (53/94)	2998 (vw) ^{c)} , 2984 (vw)	2998 (4) ^{c)} , 2984 (20)	v ₅ A' ν _s (CH ₂)
				2938 (2)		2949 (vw)		v ₈₊
								v ₁₁
		2702 (1)		2702 (2)		2713 (w)	2700 (2)	v ₇₊
								v ₁₄
	2629 (w, br)	2628 (1)				2620 (vw)		v ₇₊
	2454 (vw)							v ₇₊
								v ₁₆
	2101 (vw)					2102 (w) ^{c)} , 2073 (w)	2083 (2)	v ₁₄₊
								v ₁₅
	1962 (w)							v ₄₊
								v ₂₅
	1875 (w)							v ₁₅₊
								v ₂₅
1683 (327/1)	1740 (vw)		1722 (vw)	1738 (2)	1676 (344/1)	1713 (m)	1734 (9)	v ₆ A' ν(COO)
1619 (58/4)	1639 (m)		1649 (m)		1162 (26/1)	1638 (m) ^{c)} , 1199 (w)		v ₂₂ A'' δ _{as} (NA ₃)
1618 (69/2)	1603 (m, br)	1604 (9)	1601 (w)	1603 (6)	1155 (25/1)		1605 (9)	v ₇ A' δ _{as} (NA ₃)
1553 (72/5)	1571 (w)	1571 (5)	1586 (m), 1564 (vw)	1589 (3), 1568 (12)	1512 (78/3)	1589 (m) ^{c)} , 1494 (m)	1593 (4) ^{c)}	v ₈ A' ν(CC), δ(COO), ρ(NA ₃), ρ(CH ₂)
1531 (135/1)	1517 (m)	1516 (2)	1503 (m)	1504 (5)	1191 (57/0.3)	1518 (m) ^{c)} , 1452 (m), 1427 (m)	1520 (9) ^{c)}	v ₉ A' δ _s (NA ₃)
								*
								*
1402 (68/6)	1414 (m)	1417 (14)	1415 (m)	1419 (17)	1398 (79/7)	1415 (m)	1416 (13)	v ₁₀ A' δ(CH ₂)
1381 (9/1)	1375 (w)	1377 (2)	1376 (w)	1379 (3)	1364 (25/1)	1362 (w)	1363 (4)	v ₁₁ A' α(CH ₂)
1322 (6/2)	1315 (w)	1316 (9)	1318 (w)	1320 (12)	1292 (0.2/3)	1313 (m)	1327 (3), 1314 (13)	v ₂₃ A'' τ(CH ₂)
1155 (61/1)	1227 (w)	1230 (2)	1238 (m)	1244 (6)	1022 (8/2)	1057 (w)	1058 (3)	v ₁₂ A' δ(COA), ν(CO)
1111 (6/0.1)	1173 (m)		1155 (vw)		1029 (2/0.1)	983 (w)		v ₂₄ A'' ρ(NA ₃)
1104 (32/2)	1126 (w)		1125 (w)		914 (2/1)	948 (vw)		v ₁₃ A' ρ(NA ₃)
1069 (280/2)	1113 (m)	1116 (5)	1113 (m)	1117 (10)	798 (143/2)	1116 (m) ^{c)} , 814 (s)	1118 (8) ^{c)} , 812 (20)	v ₁₄ A' δ(COA)
1025 (11/2)	1043 (w)	1045 (6)	1048 (w)	1050 (14)	983 (2/5)	1044 (m) ^{c)} , 1014 (w)	1047 (2) ^{c)} , 1015 (2)	v ₁₅ A' ν(CN)
877 (25/0.2)	900 (m)	900 (2)	898 (m),		744 (27/0.1)	897 (s)	896 (6)	v ₂₅ A'' ρ(CH ₂), ρ(NA ₃)
830 (31/9)	872 (m)	870 (40)	861 (w)	863 (33)	710 (17/5)	868 (s) ^{c)}	872 (1) ^{c)} , 722 (2)	v ₁₆ A' ν(CC)
	846 (s, br)		808 (m)					?
708 (239/1)	715 (vs)		698 (vs)		617 (43/0.03)	637 (vs)		v ₂₆ A'' ρ(CH ₂), δ(COA) _{oop}
595 (8/2)	652 (s)		642 (s)	662 (10)	529 (9/2)	592 (s), 571 (m)	574(3), 561 (4)	v ₁₇ A' δ(OCO)
595 (4/0.2)	624 (s)	636 (3)	649 (71)	431 (17/0.1)				v ₂₇ A'' δ(COA) _{oop}
530 (84/1)	541 (s)	535 (8)	526 (s)	551 (7), 529 (6)	449 (95/0.4)	495 (w)	498 (7)	v ₂₈ A'' ρ(CH ₂), δ(COA) _{oop}
474 (26/2)	506 (s)	512 (6)	493 (s)	495 (14)	445 (26/1)	476 (m)	487 (1)	v ₁₈ A' δ(CCO)
240 (13/0.2)		289 (1)	280 (42)	219 (8/0.1)				v ₁₉ A' δ(CCN)
191 (2/0.1)		117 (6)	117 (6)	148 (1/0.2)			117 (12)	v ₂₉ A'' τ(NA ₃)
77 (2/0.1)				68 (1/0.1)				v ₃₀ A'' τ(NA ₃)
	697 (s)	700 (47)				709 (vs)	700 (43)	[AsF ₆] ⁻
		683 (100)					691 (2)	[AsF ₆] ⁻
							683 (100)	[AsF ₆] ⁻
		589 (16)					590 (18)	[AsF ₆] ⁻
	399 (vs)	373 (50)				393 (vs)	372 (48)	[AsF ₆] ⁻
								[AsF ₆] ⁻
				675 (26)				[SbF ₆] ⁻
			664 (vs)	668 (100)				[SbF ₆] ⁻
			581 (s)	584 (9)				[SbF ₆] ⁻
				280 (42)				[SbF ₆] ⁻

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong, br = broad; Skalierungsfaktor 0.98; b) A = H, D; Frequenzen mit zugeordnetem c) werden unvollständig deuterierten Isotomeren zugeordnet.

4.2.2.2 Theoretische Berechnungen

Die quantenchemische Berechnung des Dikations von Glycin $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$ erfolgte zunächst durch eine Berechnung des freien Dikations $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis. Es wurde sowohl eine Strukturoptimierung als auch eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen IR und Raman-Aktivitäten durchgeführt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen sind zunächst eine gute Basis für die Zuordnung der experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen. Der Vergleich der experimentell ermittelten und der aus der Berechnung erhaltenen Struktur zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Bindungslängen und Bindungswinkel (Abbildung 11) werden in der Berechnung gut vorausgesagt, welches in Tabelle 16 im Abschnitt 4.2.2.2.3 genauer zu sehen ist.

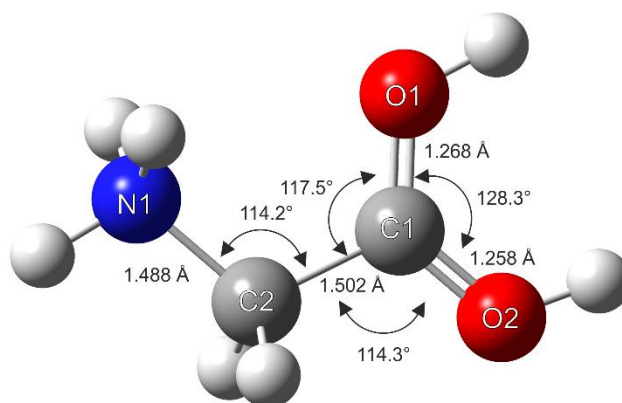


Abbildung 11: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd).

Wie schon im Fall des Monokations gezeigt, kann eine Berechnung der Struktur mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen für eine bessere Übereinstimmung der Schwingungsfrequenzen führen. Um dies genau zu betrachten wurde eine zusätzliche quantenchemische Berechnung von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311++(3df,3pd)-Basis durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde das freie Dikation zusätzlich auch auf B3LYP/6-311++(3df,3pd)-Basis berechnet.

Die Strukturen der berechneten freien Dikationen sowie der berechneten Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$, zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln ist in Abbildung 12 aufgeführt.

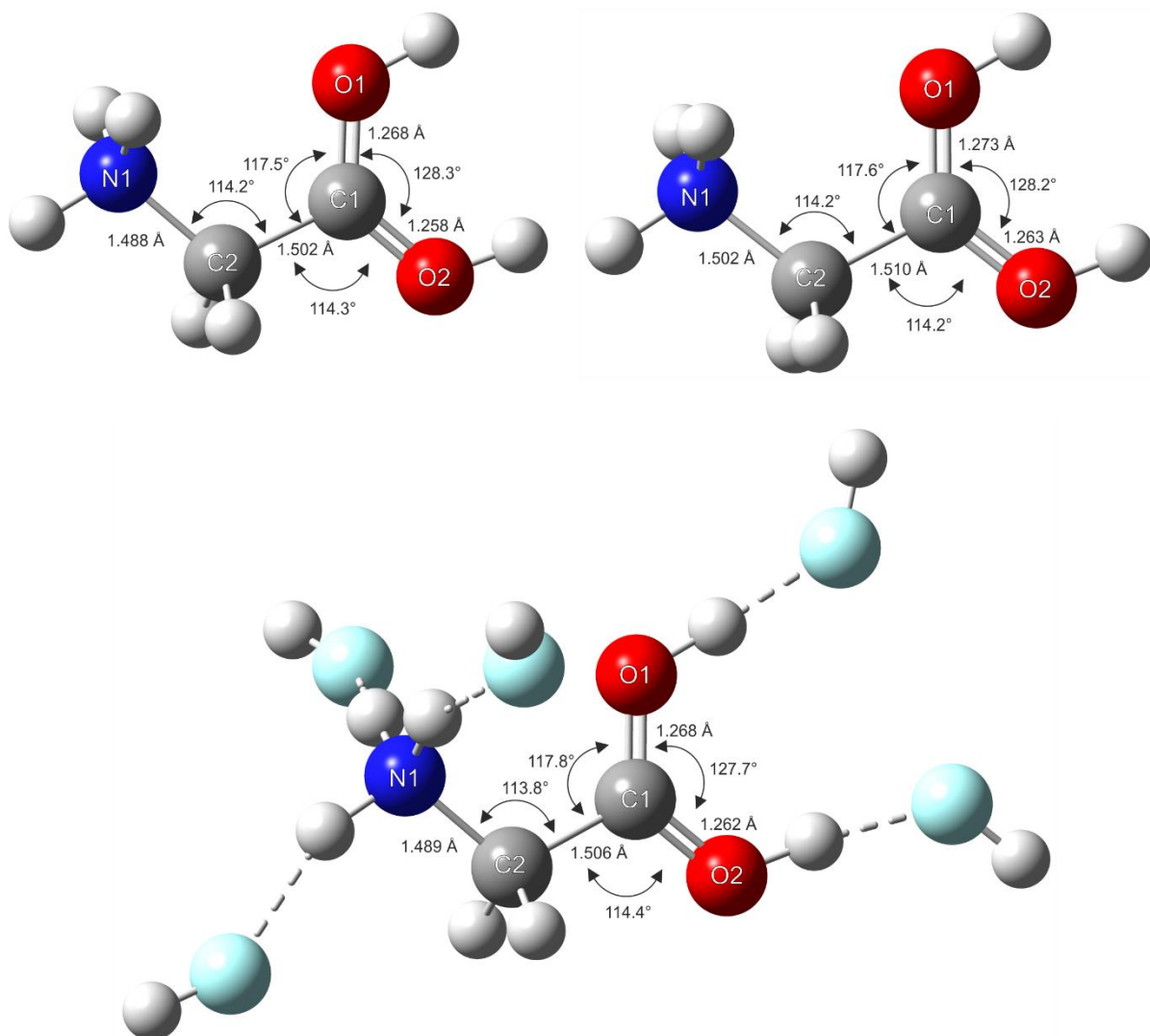


Abbildung 12: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis (oben, links), auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis (oben, rechts) und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis (unten).

Bei der Betrachtung der Bindungslängen und Bindungswinkel fallen keine signifikanten Unterschiede auf und die berechneten Strukturen sind hier sehr vergleichbar. Wie schon im Monokation zu beobachten, stimmen die berechneten CN-Bindungslängen des freien Kations mit der Methode PBE1PBE und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ mit der Methode B3LYP besser überein als im freien Kation mit der Methode B3LYP. Dies lässt vermuten, dass die vergleichende Berechnung des freien Kations mit der Methode B3LYP keine zusätzlichen Informationen beim Vergleich der Struktur bietet.

Größere Differenzen sind bei den berechneten Schwingungsfrequenzen zu beobachten. Die berechneten Schwingungsfrequenzen des freien Dikations auf PBE1PBE/6-311++(3df,3pd)- und B3LYP/6-311++(3df,3pd)-Basis sowie der berechneten Struktur

$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311++(3df,3pd)-Basis, zusammen mit den jeweiligen Zuordnungen, sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Eine Auswahl der berechneten Schwingungsfrequenzen ist in Tabelle 14 zu sehen.

Tabelle 14: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, auf B3YP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.

$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2)_2]^{2+}$ calc. (IR/Ra) PBE1PBE/6-311++(3df,3pd)	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2)_2]^{2+}$ calc. (IR/Ra) B3LYP/6-311++(3df,3pd)	Zuordnung	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2)_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ calc. (IR/Ra) B3LYP/6-311++(3df,3pd)	Zuordnung
3649 (632/113)	3595 (620/119)	$\nu(\text{OH})$	3325 (671/34)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3623 (142/23)	3570 (140/24)	$\nu(\text{OH})$	3299 (457/71)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3449 (167/17)	3409 (160/18)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3266 (258/159)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
3432 (175/23)	3392 (165/24)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3121 (13/36)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3375 (139/78)	3341 (137/80)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3114 (3021/207)	$\nu(\text{OH})$
3113 (42/34)	3095 (39/34)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3074 (318/62)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3067 (57/92)	3051 (53/92)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3009 (682/57)	$\nu(\text{OH})$
1717 (327/1)	1674 (305/1)	$\nu(\text{COO})$	1683 (272/1)	$\nu(\text{COO})$

Durch die Berechnung der Struktur zusammen mit wechselwirkenden HF-Molekülen werden vor allem die Schwingungsfrequenzen der OH-Valenzschwingungen beeinflusst, die nun bei 3114 und 3009 cm^{-1} vorausgesagt werden. Somit werden sie in der gleichen Größenordnung vorausgesagt wie die CH-Valenzschwingungen, welches die Zuordnung erschweren würde. Dies kann experimentell nicht eindeutig bestätigt werden. Aufgrund der verbreiterten Banden im Bereich um 3000-3600 cm^{-1} kann dies nur mithilfe der Spektren der protonierten Spezies jedoch auch nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

Die Zuordnung der experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen erfolgte zusätzlich durch die schwingungsspektroskopische Untersuchung der deuterierten Spezies $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OD})_2[\text{AsF}_6]_2$, in der die OD-Valenzschwingung der Schwingungsfrequenz bei 2546 cm^{-1} (IR) bzw. 2544 cm^{-1} (Ra), welches in guter Übereinstimmung mit der Teller-Redlich-Regel für einen H/D-Isotopenaustausch der OH-Valenzschwingung im Bereich von 3500 cm^{-1} zugeordnet werden kann.

Da im Fall des Monokations für die OH-Valenzschwingung nicht so eine geringe Schwingungsfrequenz vorausgesagt wurde, werden die simulierten Wasserstoffbrücken hier näher betrachtet. Eine Darstellung eines Ausschnitts der berechneten Strukturen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$, zusammen mit den Abständen der Wasserstoffbrückenbindungen zu den wechselwirkenden HF-Molekülen sind in Abbildung 13 zu sehen. Dabei ist sowohl der (O)-H \cdots F-, als auch der O-(H) \cdots F-Abstand angegeben.

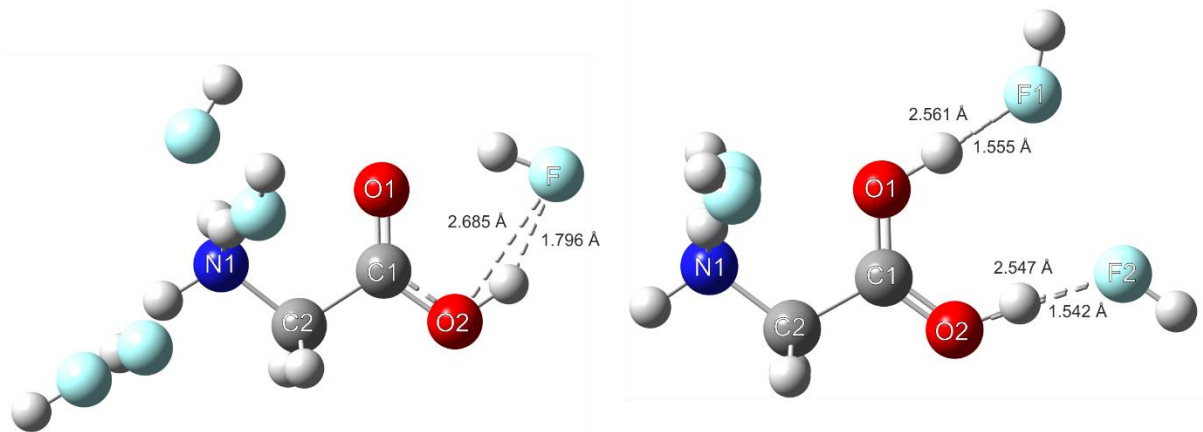


Abbildung 13: Ausschnitt der berechneten Strukturen $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ mit den (O)-H...F und O-(H)...F-Abständen der Wasserstoffbrückenbindungen.

Der berechnete O-(H)...F-Abstand des Monokations beträgt 2.685 Å, und der berechnete (O)-H...F-Abstand 1.796 Å. Im Dikation sind die Abstände mit $d(\text{O1}-(\text{H})\cdots\text{F1}) = 2.561 \text{ \AA}$, $d((\text{O1})-\text{H}\cdots\text{F1}) = 1.555 \text{ \AA}$, $d(\text{O2}-(\text{H})\cdots\text{F2}) = 2.547 \text{ \AA}$ und $d((\text{O2})-\text{H}\cdots\text{F2}) = 1.542 \text{ \AA}$ in der Berechnung etwas kürzer vorausgesagt.

Im Monokation findet sich bei den experimentellen Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse die kürzeste Wasserstoffbrücke mit dem Abstand $\text{O2}-(\text{H2})\cdots\text{F2}_i = 2.758(18) \text{ \AA}$, welches gut vergleichbar ist mit den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnung. Im Dikation betragen die kürzesten Wasserstoffbrückenbindungen am O1 Atom $d(\text{O1}-(\text{H3})\cdots\text{F1}_{iv}) = 2.502(3)$ und am O2-Atom $d(\text{O2}-(\text{H4})\cdots\text{F11}) = 2.709(3)$. Damit spiegelt die quantenchemische Berechnung den kurzen Abstand einer Wasserstoffbrücke gut wider, während die andere Wasserstoffbrücke unterschätzt wird.

Wichtig ist jedoch hier die Betrachtung des Einflusses auf die Schwingungsfrequenzen der OH-Valenzschwingungen. Während im Monokation die berechnete Wasserstoffbrücke um 0.124 bis 0.138 Å länger berechnet wird als im Dikation, wird die OH-Valenzschwingung mit einer Schwingungsfrequenz von 3445 cm^{-1} wesentlich höher berechnet als die OH-Valenzschwingungen des Dikations mit 3114 und 3009 cm^{-1} . Daran kann beobachtet werden, dass schon sehr geringe Unterschiede der Abstände der HF-Moleküle zu den protonierten Sauerstoff-Atomen in der quantenchemischen Berechnung einen großen Einfluss auf die Berechnung der OH-Valenzschwingungen haben. Zusammen und im Vergleich mit den Ergebnissen des Monokations, kann im Dikation nicht bestätigt werden, dass die Berechnung

mit simulierten Wasserstoffbrücken zu einer besseren Vergleichbarkeit der berechneten und der experimentell erhaltenen Schwingungsfrequenzen führt. Somit wurde hier in Kapitel 4.2.2.1 (Schwingungsspektroskopie) für die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen die Berechnung des freien Dikations auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis bevorzugt.

Tabelle 15: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{OH})_2]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{OH})_2]^{2+}\cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.

$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})]^+$ calc. (IR/Ra) PBE1PBE/6-311++(3df,3pd)	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})]^+$ calc. (IR/Ra) B3LYP/6-311++(3df,3pd)	Zuordnung	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}\cdot 5\text{HF}$ calc. (IR/Ra) B3LYP/6-311++(3df,3pd)	Zuordnung
3649 (632/113)	3595 (620/119)	$\nu(\text{OH})$	3325 (671/34)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3623 (142/23)	3570 (140/24)	$\nu(\text{OH})$	3299 (457/71)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3449 (167/17)	3409 (160/18)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3266 (258/159)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
3432 (175/23)	3392 (165/24)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3121 (13/36)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3375 (139/78)	3341 (137/80)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	3114 (3021/207)	$\nu(\text{OH})$
3113 (42/34)	3095 (39/34)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3074 (318/62)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3067 (57/92)	3051 (53/92)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3009 (682/57)	$\nu(\text{OH})$
1717 (327/1)	1674 (305/1)	$\nu(\text{COO})$	1683 (272/1)	$\nu(\text{COO})$
1652 (58/4)	1654 (58/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1683 (70/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1651 (69/2)	1649 (61/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1658 (62/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1585 (72/5)	1571 (154/3)	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1590 (88/2)	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1562 (135/1)	1549 (57/2)	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3),$ $\nu(\text{CC}), \delta(\text{OCO})$	1567 (36/5)	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{OCO}),$ $\rho(\text{NH}_3), \delta(\text{COH})$
1431 (68/6)	1438 (68/7)	$\delta(\text{CH}_2)$	1448 (44/7)	$\delta(\text{CH}_2)$
1409 (9/1)	1412 (15/1)	$\omega(\text{CH}_2)$	1413 (9/1)	$\omega(\text{CH}_2)$
1349 (6/2)	1347 (6/2)	$\tau(\text{CH}_2)$	1363 (9/2)	$\tau(\text{CH}_2)$
1179 (61/1)	1163 (64/1)	$\delta(\text{COH})$	1276 (128/1)	$\delta(\text{COH})$
1091 (280/2)	1088 (284/2)	$\delta(\text{COH})$	1240 (324/2)	$\delta(\text{COH})$
1134 (6/0.1)	1134 (6/0.1)	$\rho(\text{NH}_3)$	1175 (53/1)	$\rho(\text{NH}_3)$
1127 (32/2)	1118 (32/2)	$\rho(\text{NH}_3)$	1172 (18/0.3)	$\rho(\text{NH}_3)$
1046 (11/2)	1010 (11/2)	$\nu(\text{CN})$	1044 (4/2)	$\nu(\text{CN})$
895 (25/0.2)	894 (23/0.2)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NH}_3)$	917 (160/0.2)	$\rho(\text{NH}_3), \rho(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{OCO})_{\text{oop}}$
847 (31/9)	828 (30/10)	$\nu(\text{CC})$	870 (54/11)	$\nu(\text{CC})$
722 (239/1)	716 (241/1)	$\delta(\text{COH})_{\text{oop}}$	943 (76/0.1)	$\delta(\text{COH})_{\text{oop}}$
607 (8/2)	601 (9/2)	$\delta(\text{OCO})$	649 (3/2)	$\delta(\text{OCO})$
607 (4/0.2)	603 (3/0.2)	$\delta(\text{COH})_{\text{oop}}$	895 (3/0.01)	$\delta(\text{COH})_{\text{oop}}$
541 (84/1)	539 (83/1)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{OCO})_{\text{oop}}$	578 (7/0.2)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{OCO})_{\text{oop}}$
484 (26/2)	477 (25/2)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$	528 (10/3)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$
245 (13/0.2)	245 (12/0.2)	$\delta(\text{CCN})$	327 (37/1)	$\delta(\text{CCN})$
195 (2/0.1)	199 (2/0.1)	$\tau(\text{NH}_3)$	381 (7/0.04)	$\tau(\text{NH}_3)$
79 (2/0.1)	74 (2/0.2)	$\tau(\text{NH}_3)$	110 (10/0.4)	Gerüstschwingung

4.2.2.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Kristalle von diprotoniertem Glycin $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$ werden aus wasserfreiem Fluorwasserstoff in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle erhalten. In Abbildung 14 ist die asymmetrische Einheit dargestellt. In Tabelle 16 sind ausgewählte Bindungslängen des Kations und Anions und Bindungswinkel des Kations, zusammen mit den Werten der quantenchemisch berechneten Struktur des Kations und die interionischen Abstände zusammengefasst. Die Wasserstoffatome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert.

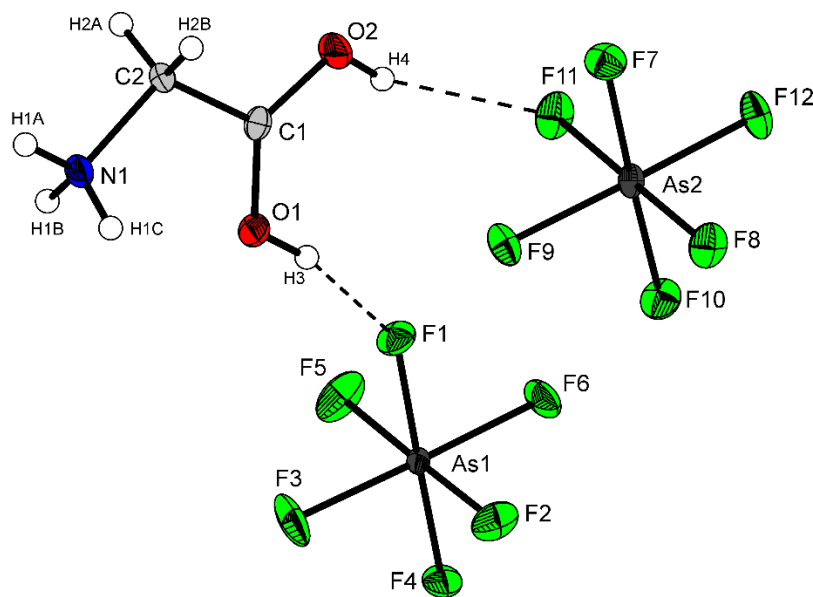


Abbildung 14: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$ mit ausgewählten interionischen Kontakten, dargestellt als gestrichelte Linien (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

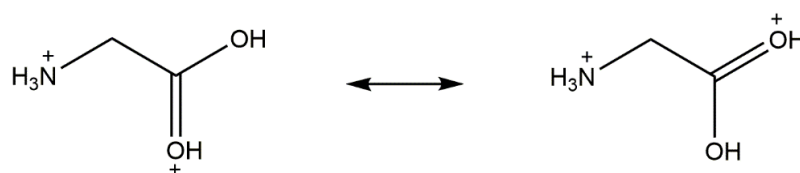
Der CN-Bindungsabstand im diprotonierten Glycin liegt mit $1.479(4) \text{ \AA}$ genau im regulären Bereich einer formalen CN-Einfachbindung (1.47 \AA).^[118-119] Die CC-Bindungslänge des Dikations mit 1.480 \AA dagegen ist gegenüber einer regulären CC-Einfachbindung (1.54 \AA) etwas verkürzt vorzufinden. Dies wird auch in der berechneten Struktur vorausgesagt, wobei sie mit 1.502 \AA doch etwas länger prognostiziert wurde als in der Kristallstruktur gefunden. Das $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$ Dikation besitzt zwei gleich lange CO-Bindungen mit den Bindungsabständen von $1.260(4) \text{ \AA}$ und $1.261(3) \text{ \AA}$, die damit zwischen einer regulären CO-Einfach und einer CO-Doppelbindung liegen ($d(\text{C}-\text{O}): 1.43 \text{ \AA}$, $d(\text{C}=\text{O}): 1.19 \text{ \AA}$).^[116]

Tabelle 16: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$ sowie experimentelle interionische Kontakte in [Å], Symmetrieoperationen: $i = x, 1.5-y, -0.5+z$; $ii = -0.5+x, 1.5-y, 1-z$; $iii = 0.5-x, 0.5+y, z$; $iv = -x, 1-y, 1-z$.

Bindungslänge Kation			
N1-C2	1.479(4)	N1-C2 _{berechnet} ^{a)}	1.488
C1-C2	1.480(4)	C1-C2 _{berechnet} ^{a)}	1.502
C1-O1	1.260(4)	C1-O1 _{berechnet} ^{a)}	1.268
C1-O2	1.261(3)	C1-O2 _{berechnet} ^{a)}	1.258
Bindungslänge Anion			
As1-F6	1.702(2)	As2-F9	1.706(2)
As1-F3	1.706(2)	As2-F8	1.713(2)
As1-F5	1.709(2)	As2-F7	1.719(2)
As1-F2	1.709(2)	As2-F12	1.721(2)
As1-F4	1.712(2)	As2-F11	1.724(2)
As1-F1	1.743(2)	As2-F10	1.730(2)
Torsionswinkel			
N1-C2-C1-O1	0.9(3)	N1-C2-C1-O2	-178.3(2)
Bindungswinkel			
N1-C2-C1	111.3(2)	N1-C2-C1 _{berechnet} ^{a)}	114.2
C2-C1-O1	117.0(3)	C2-C1-O1 _{berechnet} ^{a)}	117.5
C2-C1-O2	116.2(2)	C2-C1-O2 _{berechnet} ^{a)}	114.3
O1-C1-O2	126.8(3)	O1-C1-O2 _{berechnet} ^{a)}	128.3
Donor-Akzeptor-Abstände			
N1-(H1B)⋯F7 <i>i</i>	2.943(3)	O1-(H3)⋯F1 <i>iv</i>	2.502(3)
N1-(H1A)⋯F12 <i>ii</i>	2.927(3)	N1-(H1C)⋯F10 <i>iv</i>	3.005(3)
O2-(H4)⋯F11	2.709(3)	N1-(H1C)⋯F2	3.098(3)
O2-(H4)⋯F4 <i>iii</i>	2.738(3)		

a) Berechnung von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis.

Dies weist auf eine gleichmäßige Verteilung der Elektronen zwischen beiden CO-Bindungen hin (Schema 10), wie auch auf die Protonierung an beiden Sauerstoffatomen O1 und O2.



Schema 10: Mesomere Grenzstrukturen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}$.

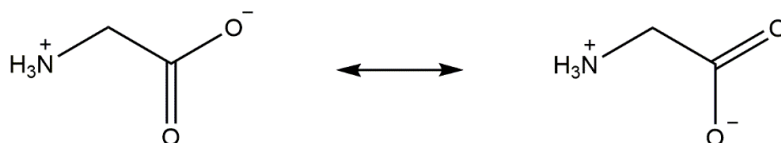
In Tabelle 17 sind ausgewählte Bindungslängen bekannter Kristallstrukturen von Glycin und dem kürzlich publizierten Antimontrifluorid-Komplex mit Glycin aufgelistet.^[108, 120-123] Die erste Kristallstruktur des *alpha*-Glycins wurde bereits 1939 veröffentlicht. Aufgrund der ungenauen Daten wurde die Struktur des *alpha*-Glycins weiter untersucht, wobei später keine signifikanten Unterschiede erkennbar wurden. Doch bereits 1939 kam man aufgrund der CO-

Bindungslängen und der Verteilung der Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Schluss eines Vorliegens eines Zwitterions. ^[108]

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel bekannter Strukturen von Glycin aus der Literatur in [Å].

Bindungslängen [Å]	Glycin (1939) ^[108]	Glycin (1958) ^[120]	Glycin (1972) ^[121]	Glycin (1976) ^[122]	Glycin-2SbF ₃
C2-N1	1.39(2)	1.474(1)	1.476(1)	1.475(1)	1.472(3)
C1-C2	1.52(2)	1.523(1)	1.526(1)	1.525(1)	1.512(3)
C1-O1	1.25(2)	1.252(1) / 1.261(1)	1.250(1)	1.251(1)	1.244(2)
C1-O2	1.27(2)	1.255(1) / 1.265(1)	1.251(1)	1.252(1)	1.262(2)
Bindungswinkel [°]					
N1-C2-C1	112	111.8	111.85(5)	111.79(6)	112.2(2)
C2-C1-O1	119	117.4	117.46(6)	117.38(7)	119.8(2)
C2-C1-O2	119	117.1	117.09(7)	117.08(7)	116.9(2)
O1-C1-O2	122	125.5	125.45(8)	125.53(8)	123.2(2)

Da auch beim Zwitterion Glycin zwei mesomere Grenzformeln formulierbar sind (Schema 11), liegen die CO-Bindungslängen ebenfalls im Bereich zwischen einer formalen CO-Einfachbindung und einer formalen Doppelbindung und sind sehr vergleichbar mit den CO-Bindungslängen, die im Kristall des diprotonierten Glycins NH₃(CH₂)C(OH)₂[AsF₆]₂ zu finden sind.



Schema 11: Mesomere Grenzstrukturen des Zwitterions Glycin.

Des Weiteren ist der Unterschied zum einfach protonierten Glycin erkennbar, da die CO-Bindungslängen im Gegensatz zum Dikation unterschiedliche Längen haben (Abschnitt 4.2.1.2.3).

Der CC-Bindungsabstand des diprotonierten Glycins zeigt jedoch mit 1.48 Å einen verkürzten Wert, verglichen zum Glycin Zwitterion (1.52 Å) und zum Glycin-Antimontrifluorid-Komplex (1.51 Å) und ist damit auch etwas kürzer als eine formale CC-Einfachbindung (1.54 Å).

Die Bindungswinkel unterscheiden sich nicht signifikant von den Bindungswinkeln des Zwitterions *alpha*-Glycin. Auch die berechneten Winkel des Dikations sind näherungsweise wie zu erwarten. Nur der N1-C2-C1 Winkel wird um 2.9° überschätzt.

Die Anionen $[\text{AsF}_6]^-$ besitzen eine leicht verzerrte oktaedrische Geometrie. Dabei befinden sich die Bindungslängen eines Anions zwischen 1.702(2) und 1.743(2) Å und des anderen Anions zwischen 1.706(2) und 1.730(2) Å. Dabei ist die längste As-F-Bindungslänge von 1.743(2) Å an der stärksten Wasserstoffbrückenbindung $\text{O1}-(\text{H3})\cdots\text{F1}$ (2.502(3) Å) beteiligt.

Die Kationen und Anionen im $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$ sind über ein dreidimensionales Netzwerk aus starken und mittelstarken $\text{N}-(\text{H})\cdots\text{F}$ - und $\text{O}-(\text{H})\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verbunden (Abbildung 15).

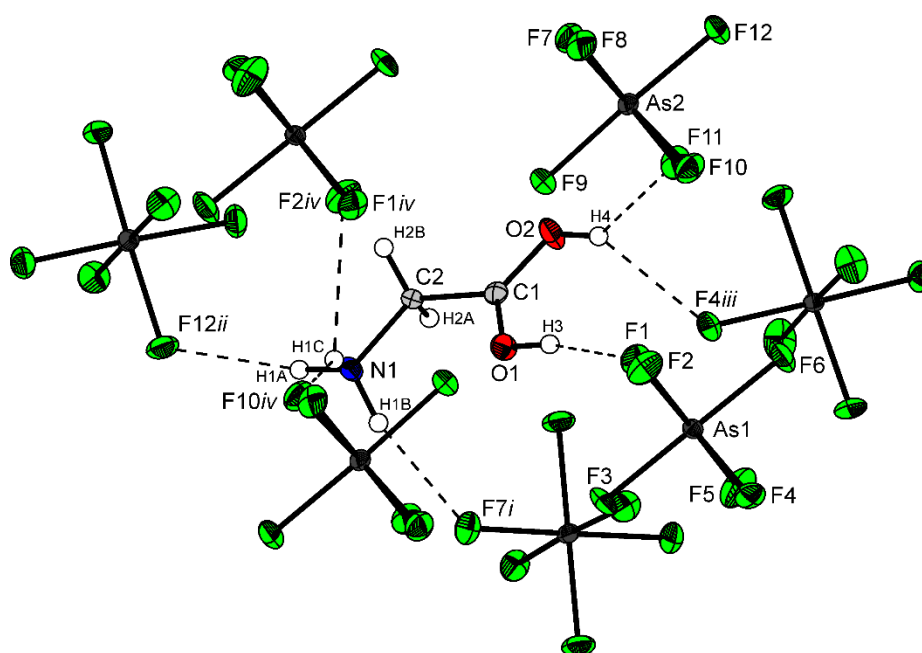


Abbildung 15: Darstellung der interionischen Kontakte um das Kation in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Auslenkungswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt.; Symmetrieoperationen: $i = x, 1.5-y, -0.5+z$; $ii = -0.5+x, 1.5-y, 1-z$; $iii = 0.5-x, 0.5+y, z$; $iv = -x, 1-y, 1-z$.

In der ab -Ebene sind die Kationen und Anionen über die Wasserstoffbrücken $\text{N1}-(\text{H1C})\cdots\text{F10iv}$ (D-A: 3.005(3) Å), $\text{N1}-(\text{H1A})\cdots\text{F12ii}$ (D-A: 2.927(3) Å) und $\text{O2}-(\text{H4})\cdots\text{F11}$ (D-A: 2.709(3) Å) verbunden (Abbildung 16), während sie in c -Richtung über die Wasserstoffbrücken $\text{O2}-(\text{H4})\cdots\text{F11}$ (D-A: 2.709(3) Å) und $\text{N1}-(\text{H1B})\cdots\text{F7i}$ (D-A: 2.943(3) Å) verbunden sind (Abbildung 17).

Die Strukturdaten der Kristallstruktur sind Tabelle 18 zu entnehmen.

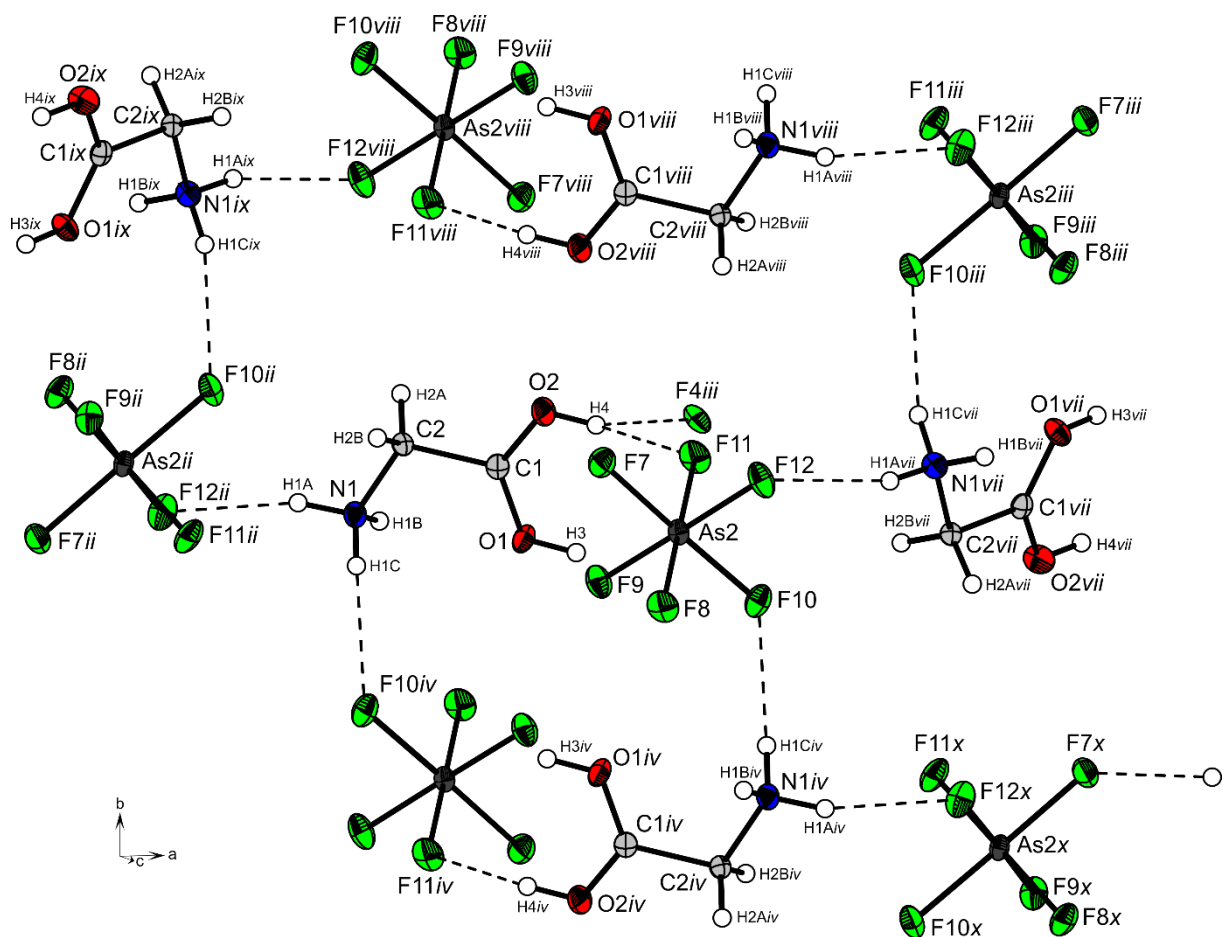


Abbildung 16: Darstellung der interionischen Kontakte entlang der ab -Ebene in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$, Blickrichtung entlang der c -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrieeoperationen: $i = x, 1.5 - y, -0.5 + z$; $ii = -0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z$; $iii = 0.5 - x, 0.5 + y, z$; $iv = -x, 1 - y, 1 - z$; $v = -0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z$; $vi = x, 1.5 - y, 0.5 + z$; $vii = 0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z$; $viii = -x, 2 - y, 1 - z$; $ix = -0.5 - x, 0.5 + y, z$; $x = 0.5 - x, -0.5 + y, z$.

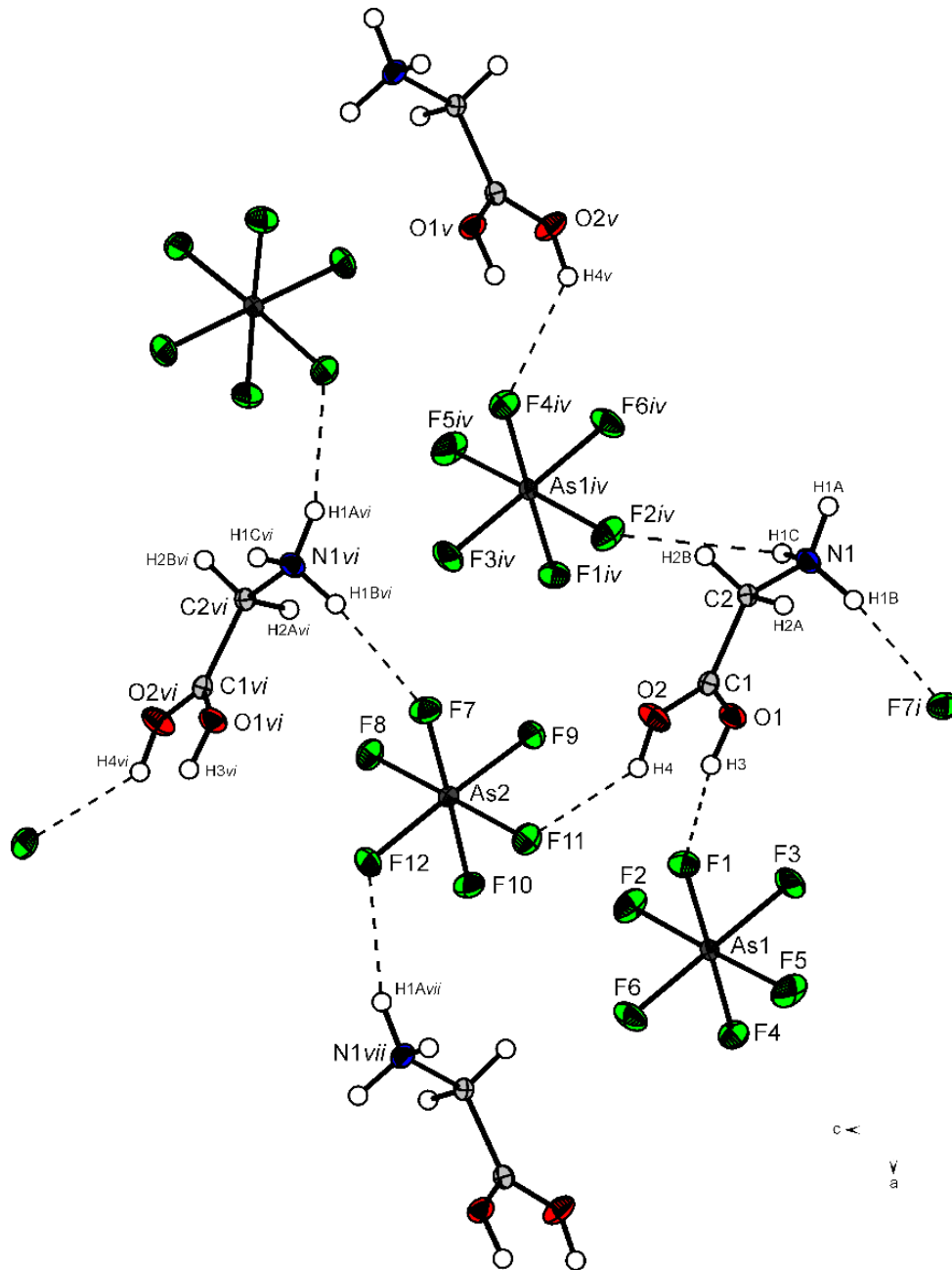


Abbildung 17: Darstellung der interionischen Kontakte entlang der *a*-Achse in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$, Blickrichtung entlang der *b*-Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrieeoperationen: $i = x, 1.5 - y, -0.5 + z$; $ii = -0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z$; $iii = 0.5 - x, 0.5 + y, z$; $iv = -x, 1 - y, 1 - z$; $v = -0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z$; $vi = x, 1.5 - y, 0.5 + z$; $vii = 0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z$; $viii = -x, 2 - y, 1 - z$; $ix = -0.5 - x, 0.5 + y, z$; $x = 0.5 - x, -0.5 + y, z$.

4.2.2.3 Experimenteller Teil

Synthese von $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OA})_2[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$)

In einen FEP-Reaktor wird zunächst Arsenpentafluorid (AsF_5) (2 mmol, 680 mg) und wasserfreier Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) oder wasserfreies Deuteriumfluorid (DF, 2 mL) im Überschuss bei einer Temperatur von $-196\text{ }^\circ\text{C}$ über eine Edelstahl-Vakuum-Linie zugegeben. Zur Bildung des supersauren Systems werden die Komponenten bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt. Es wird erneut auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Glycin (1 mmol, 75 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktor wird nun für mindestens 10 Minuten auf eine Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und somit der Reaktorinhalt zur Reaktion gebracht. Der überschüssige Fluorwasserstoff oder das überschüssige Deuteriumfluorid wird anschließend bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Es werden hydrolyseempfindliche, farblose Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis zu einer Temperatur von $-25\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Synthese von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{SbF}_6]_2$

In einen FEP-Reaktor wird zunächst bei einer Temperatur von $-196\text{ }^\circ\text{C}$ Antimonpentafluorid (SbF_5) (2 mmol, 440 mg) über eine Glas-Vakuum-Linie und anschließend überschüssiger Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) über eine Edelstahl-Vakuum-Linie kondensiert. Zur Bildung des supersauren Systems werden die Komponenten bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt. Nach erneuter Kühlung auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ mittels flüssigen Stickstoffs wird Glycin (1 mmol, 75 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird bei einer Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ über mindestens 10 Minuten zu Reaktion gebracht und danach mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt und es werden hydrolyseempfindliche, farblose Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis zu einer Temperatur von $-15\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 18: Strukturdaten von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$.

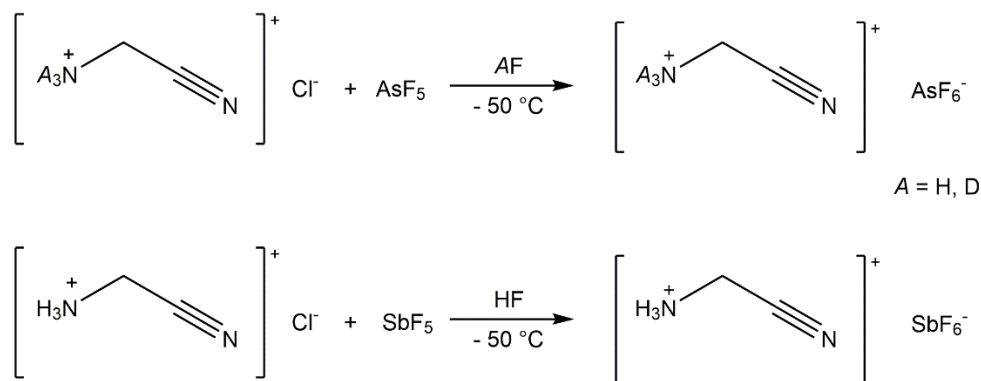
$\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$	
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_7\text{As}_2\text{F}_{12}\text{N}\text{O}_2$
Molare Masse [g/mol]	454.93
Abmessungen, [mm ³]	0.32 x 0.25 x 0.18
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	14.5980(5)
<i>b</i> [Å]	9.8851(4)
<i>c</i> [Å]	15.1761(4)
<i>V</i> [Å ³]	2189.95(13)
<i>Z</i>	8
ρ_{calcd} , [g cm ⁻³]	2.760
μ [mm ⁻¹]	6.272
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>F</i> (000)	1728
<i>T</i> [K]	143(2)
Indizierungsbereiche <i>h, k, l</i>	-14:21; -14:10; -21:21
Gesammelte Reflexe	7817
Unabhängige Reflexe	3590
<i>R</i> _{int}	0.0254
Parameter	201
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^[a] (alle Daten)	0.0460/ 0.0701
Wichtungsschema ^[b]	0.0276 / 0.0000
<i>S</i> (GoF) ^[c]	1.049
Restdichte [e Å ⁻³]	0.709 / -1.006
Gerät	Oxford XCalibur
CCDC	1939652

a) $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; b) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ c) GoF = $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter).

4.2.3 Einfach protoniertes Glycinnitril

4.2.3.1 Darstellung

Die Salze des einfach protonierten Glycinnitrils $\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ werden quantitativ aus der Reaktion in den supersauren Systemen AF/AsF_5 ($A = \text{H}, \text{D}$) und HF/SbF_5 bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ nach den folgenden Gleichungen gewonnen:



Nach erfolgter Umsetzung wird der überschüssige Fluorwasserstoff über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt und die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze kristallisieren aus. Die Salze $\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ sind beständig bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.3.2 Charakterisierung

4.2.3.2.1 Schwingungsspektroskopie

Die Salze $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$, $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die IR- und Raman-Spektren sind, zusammen mit dem Raman-Spektrum von Glycinnitril-Hydrochlorid in Abbildung 18 dargestellt. Die Zuordnung erfolgte mittels Vergleichs der Spektren mit quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen (Abschnitt 4.2.3.2.2) und den Schwingungsspektren des Edukts Glycinnitril-Hydrochlorid. In Tabelle 19 werden alle beobachteten Schwingungsfrequenzen, zusammen mit den Werten des quantenchemisch berechneten Kations $[\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+ \cdot 3\text{HF}$ aufgeführt.

Für $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+ \cdot 3\text{HF}$ mit C_1 -Symmetrie werden 21 Grundschwingungen erwartet, die alle IR- und Raman-aktiv sind.

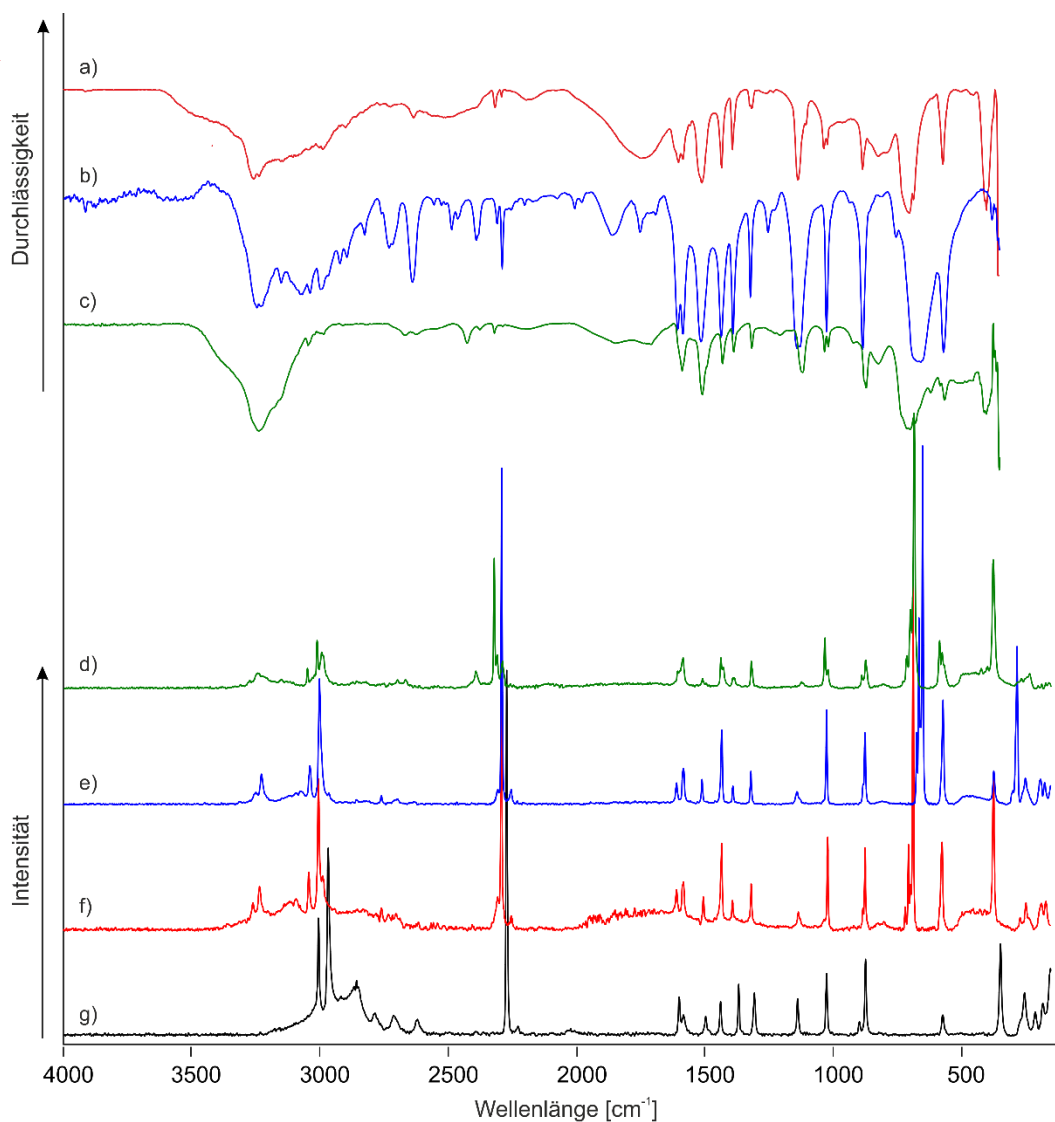


Abbildung 18: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ (a) und (f), $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ (b) und (e) und $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ (c) und (d); von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]\text{Cl}$ (g); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e), (f) und (g) FT-Raman.

Im Raman-Spektrum des Edukts Glycinnitril-Hydrochlorid lassen sich die NH-Valenzschwingungen nicht beobachten. Die antisymmetrischen CH_2 -Valenzschwingungen sind der Schwingungsmode bei 3007 cm^{-1} und die symmetrischen CH_2 -Valenzschwingung der Schwingungsmode bei 2970 cm^{-1} zuzuordnen. Die CN-Valenzschwingung ist bei 2273 cm^{-1} zu beobachten. ^[124] Insgesamt ist das Spektrum des Edukts zu den Spektren der Salze des monoprotonierten Glycinnitrils, wie erwartet, sehr vergleichbar.

In einer zusätzlichen Tabelle (Tabelle 20) ist eine Auswahl von experimentellen Schwingungsfrequenzen des Raman-Spektrums des Edukts, die Schwingungsfrequenzen des IR- und Raman-Spektrums von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ zusammen mit Zuordnung sowie die Schwingungsfrequenzen des neutralen Glycinnitrils von 1975 mit dessen Zuordnung zusammengefasst und gegenübergestellt.

In den Spektren der Salze $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ sind zwei antisymmetrische NH_3 -Valenzschwingungen zu erwarten, die in der Region von 3260 und 3360 cm^{-1} (für $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$): 3362 cm^{-1} (Ra), 3258 cm^{-1} (IR)/3260 cm^{-1} (Ra); für $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$: 3336 cm^{-1} (IR), 3246 cm^{-1} (IR)/3251 cm^{-1} (Ra)) zu beobachten sind. Sowie eine symmetrische NH_3 -Valenzschwingung, die in der Region von 3230 cm^{-1} (für $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$: 3236 cm^{-1} (IR)/3234 cm^{-1} (Ra); für $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$: 3230 cm^{-1} (IR)/3229 cm^{-1} (Ra)) zu beobachten ist. Die CH_2 -Valenzschwingungen treten im Vergleich zum Edukt leicht blauverschoben zwischen 3000 und 3050 cm^{-1} (für $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$: 3047 cm^{-1} (IR)/3042 cm^{-1} (Ra), 3001 cm^{-1} (IR)/3004 cm^{-1} (Ra); für $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$: 3039 cm^{-1} (IR)/3040 cm^{-1} (Ra), 2999 cm^{-1} (IR)/3003 cm^{-1} (Ra)) auf. Verglichen mit der CN-Valenzschwingung des neutralen Glycinnitrils (2241 cm^{-1})^[125-126], tritt die CN-Valenzschwingung im Monokation blauverschoben bei 2273 cm^{-1} (Ra, Edukt Glycinnitril-Hydrochlorid), 2290 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$) und 2291 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$) auf. Die NH_3 - und CH_2 -Deformationsschwingungen sind zwischen 1100 und 1600 cm^{-1} zu beobachten.

Für die Anionen $[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$ mit oktaedrischer Geometrie sind jeweils fünf Schwingungsmoden zu erwarten. Für das $[\text{AsF}_6]^-$ -Anion werden die IR-Banden 699, 682 und 398 cm^{-1} und die Raman-Linien 715, 702, 694, 684, 571 und 371 cm^{-1} zugeordnet. Dem Anion $[\text{SbF}_6]^-$ wird die IR-Bande 656 cm^{-1} , und die Raman-Linien bei 672, 663, 657, 649, 569 und 280 cm^{-1} zugeordnet. Da für beide Anionen mehr als fünf Schwingungsmoden zugeordnet werden, ist von einer Symmetrierniedrigung der Anionen auszugehen.

Zur Unterstützung der schwingungsspektroskopischen Ergebnisse wurde die deuterierte Spezies $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ synthetisiert und ebenfalls schwingungsspektroskopisch untersucht. Der geschätzte Deuterierungsgrad liegt bei über 0.90. Die ND_3 -Valenzschwingungen sind bei geringer Intensität im IR-Spektrum bei 2428 und 2378 cm^{-1} zu beobachten und sind dabei in guter Übereinstimmung mit der Teller-Redlich Regel für einen H/D Isotopenaustausch. Die Intensität der ND_3 -Deformationsschwingungen ist verglichen mit den NH_3 -Deformationsschwingungen der Spektren der protonierten Spezies wesentlich

geringer. Während die CN-Valenzschwingung im Schwingungsspektrum der deuterierten Spezies leicht blauverschoben bei 2322 cm^{-1} zu beobachten ist, verglichen mit der CN-Valenzschwingung der Spektren von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$, bestehen bei den Deformationsschwingungen des Glycinnitril-Gerüsts keine signifikanten Unterschiede.

Tabelle 19: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für NA₃(CH₂)CN[AsF₆] (A = H, D) und NH₃(CH₂)CN[SbF₆] und berechnete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für [NH₃(CH₂)CN]⁺.

[NH ₃ CH ₂ CN]-3HF calc. a) (IR/Ra)	NH ₃ CH ₂ CN[AsF ₆]		NH ₃ CH ₂ CN[SbF ₆]		[ND ₃ CH ₂ CN]-3HF calc. a) (IR/Ra)	ND ₃ CH ₂ CN[AsF ₆]		Zuordnung b)
	IR	Ra	IR	Ra		IR	Ra	
3327 (575/75)		3362 (1)	3336 (vw)	3315 (1)	2457 (281/37)			$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3311 (645/38)	3258 (s)	3260 (3)	3246 (s)	3251 (1)	2447 (316/21)	2428 (w), 3242 (vs) ^{d)}	3245 (5) ^{c)}	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3234 (157/137)	3236 (s)	3234 (9)	3230 (s)	3229 (8)	2339 (87/65)	2378 (vw)	2394 (5)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
	3143 (m)		3152 (m)					$2\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
		3092 (4)	3078 (s)	3077 (2)				$2\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
3098 (4/41)	3047 (m)	3042 (10)	3039 (s)	3040 (9)	3098 (8/39)	3049 (w)	3051 (5)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3044 (1/111)	3001 (m)	3004 (41)	2999 (s)	3003 (34)	3044 (3/107)	3024 (vw)	3013 (18)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	2764 (vw)	2759 (4)	2730 (m)	2761 (2)				$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3) + \rho(\text{NA}_3)$
	2723 (w)	2702 (3)	2718 (m)	2698 (2)				$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3) + \rho(\text{NA}_3)$
2357 (4/74)	2290 (vw)	2291 (95), 2253 (3)	2290 (m), 2254 (vw)	2291 (95), 2254 (4)	2356 (4/78)	2322 (w) 2290 (vw) ^{c)}	2322 (48) 2290 (7) ^{c)}	$\nu(\text{CN})$
	1741 (m)		1752 (m)					$2(\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2))$
1647 (9/2)	1600 (m)	1607 (6)	1604 (s)	1609 (5)	1182 (4/1)	1207 (vw)		$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1641 (24/2)	1582 (m)	1580 (12)	1584 (s)	1582 (10)	1175 (7/71)		1585 (10) ^{c)}	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1522 (71/1)	1508 (m)	1502 (7)	1513 (s)	1510 (7)	1170 (40/2)	1118 (m)	1123 (2)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
						1510 (m) ^{c)}	1510 (3) ^{c)}	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1444 (17/6)	1431 (m)	1431 (23)	1435 (s)	1433 (21)	1444 (16/6)	1431 (m)	1437 (11)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1386 (18/2)	1389 (m)	1389 (6)	1389 (s)	1389 (5)	1369 (7/3)	1388 (m)	1386 (3)	$\alpha(\text{CH}_2)$
1323 (8/2)	1314 (w)	1316 (11)	1320 (m)	1319 (9)	1274 (0.1/3)	1317 (m)	1319 (10)	$\tau(\text{CH}_2)$
1149 (32/1)								$\rho(\text{NA}_3)$
1126 (10/0.3)	1134 (m)	1132 (4)	1138 (s)	1139 (3)				$\rho(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_2)$
					1038 (0.03/0.04)	1018 (w)	1020 (3)	$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
1011 (17/4)	1032 (m), 1019 (m)	1017 (26)	1023 (s)	1023 (27)	1003 (15/1)	1033 (w)	1032 (18)	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$
882 (22/0.4)	881 (m)	871 (23)	863 (s)	874 (20)	747 (11/0.2)	619 (m) 871 (w) ^{c)} 919 (vw)	873 (10) ^{c)}	$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
					968 (4/4)		888 (2)	$\nu(\text{CN})$
876 (1/7)	819 (m)	798 (2)	752 (w)		782 (1/4)	823 (m)		$\rho(\text{NA}_3), \nu(\text{CN}),$ $\nu(\text{CC})$
562 (13/1)	568 (m)		567 (s)		524 (8/1)	565 (m)	574 (5)	$\delta(\text{N-CC}), \delta(\text{CC}\equiv\text{N})$
431 (32/0.3)		371 (42)	378 (s)	371 (9)	302 (169/0.2)	370 (s)	375 (47)	$\tau(\text{NA}_3)$
342 (14/1)		243 (7)		247 (7)	364 (9/2)		232(5)	$\tau(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CCN})$
236 (62/2)		183 (4), 166 (7) 715 (5)		189 (7), 172 (4)	223 (34/2)		125 (4)	$\delta(\text{CC}\equiv\text{N})$
	699 (vs)	702 (17)				712 (vs)	712 (4)	[AsF ₆] ⁻
	682 (s)	694 (4)				700 (vs)	698 (9)	[AsF ₆] ⁻
		684 (100)				679 (vs)	683 (100)	[AsF ₆] ⁻
		571 (25)				582 (w)	584 (17)	[AsF ₆] ⁻
	398 (s)	371 (42)				411 (w)	422 (2)	[AsF ₆] ⁻
						400 (s)	375 (47)	[AsF ₆] ⁻
				672 (13)				[SbF ₆] ⁻
				663 (36)				[SbF ₆] ⁻
				657 (2)				[SbF ₆] ⁻
			656 (vs)	649 (100)				[SbF ₆] ⁻
				569 (29)				[SbF ₆] ⁻
				280 (44)				[SbF ₆] ⁻

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; Skalierungsfaktor 0,98; b) A = H, D; Frequenzen mit zugeordnetem c) werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet; d) Schwingungsfrequenz von Wasser.

Tabelle 20: Experimentelle Schwingungsfrequenzen (IR (Gasphase) und Raman) von $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ aus der Literatur, von $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}\cdot\text{HCl}$ (Ra) und von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$, zusammen mit jeweiliger Zuordnung. ^[126]

$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (Lit.) ^[126]			$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}\cdot\text{HCl}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$		
IR (Gasphase)	Ra	Zuordnung	Ra, exp.	IR	Ra	Zuordnung
3431 (m/w)	3391 (m)	$\nu(\text{NH}_2)$			3362 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3367 (m/w)	3322 (vs)	$\nu(\text{NH}_2)$		3258 (s)	3260 (3)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
	3203 (w)			3236 (s)	3234 (9)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
2975 (m)	2968 (m, sh)	$\nu(\text{CH}_2)$	3004 (25)	3047 (m)	3042 (10)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2950 (m)	2943 (vs)	$\nu(\text{CH}_2)$	2970 (51)	3001 (m)	3004 (41)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
2860 (m/w)	2860 (m)		2859 (7)			
	2185 (vw, sh)		2273 (100)	2290 (vw)	2291 (95)	$\nu(\text{CN})$
			2228 (2)		2253 (3)	
1642 (m)		$\delta(\text{NH}_2)$				
1610 (w, sh)	1605 (w, br)		1600 (11)	1600 (m)	1607 (6)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
			1583 (2)	1582 (m)	1580 (12)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1475 (w, sh)	1443 (w, sh)	$\delta(\text{CH}_2)$	1496 (5)	1508 (m)	1502 (7)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1444 (m)	1427 (m/s)		1438 (9)	1431 (m)	1431 (23)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1390 (w)	1366 (w, br)	$\tau(\text{NA}_2)$				
1348 (m, sh)	1337 (m)	$\omega(\text{CH}_2)$	1367 (14)	1389 (m)	1389 (6)	$\omega(\text{CH}_2)$
1331 (m)	1297 (vw, br)	$\tau(\text{CH}_2)$	1306 (11)	1314 (w)	1316 (11)	$\tau(\text{CH}_2)$
1200 (vw)	1188 (w)		1137 (10)	1134 (m)	1132 (4)	$\rho(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_2)$
1077 (m)	1091 (vs)	$\nu(\text{CN})$	1024 (17)	1032 (m), 1019 (m)	1017 (26)	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$
	1069 (w, sh)					
	986 (w)		897 (3)			
901 (s)	892 (w, sh)	$\nu(\text{CC})$	872 (21)	881 (m)	871 (23)	$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
790 (vs)	868 (s)	$\omega(\text{NH}_2)$		819 (m)	798 (2)	$\rho(\text{NA}_3), \nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$
	805 (vw, sh)					
558 (m)	569 (vs)	$\delta(\text{N}-\text{CC}\equiv\text{N})$	571 (6)	568 (m)		$\delta(\text{N}-\text{CC}), \delta(\text{CC}\equiv\text{N})$
	467 (vw)					
370 (w)	353 (m)	$\delta(\text{CC}\equiv\text{N})$	346 (25)		371 (42)	$\tau(\text{NA}_3)$
247 (m/s)		$\tau(\text{NA}_2)$	252 (10)		243 (7)	$\tau(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
235 (m)						
216 (m, sh)	236 (vs)	$\delta(\text{N}-\text{CC}\equiv\text{N})$	210 (5), 180		183 (4), 166 (7)	$\delta(\text{CC}\equiv\text{N})$

4.2.3.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur des freien Monokations von Glycinnitril $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ wurde quantenchemisch mit der DFT-Hybridmethode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G++(3df,3pd) berechnet. Neben einer Strukturoptimierung wurde ebenfalls eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den entsprechenden IR- und Raman-Aktivitäten durchgeführt. Der Vergleich der berechneten Struktur und der experimentell ermittelten Struktur des Monokations aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt eine gute Übereinstimmung der Bindungslängen und Bindungswinkel, welches in Abschnitt 4.2.3.2.3 näher diskutiert wird. Aufgrund nicht einberechneter Kristalleffekte werden die NH- und CH-Valenzschwingungen in der Rechnung überschätzt. Daraufhin wurde das Kation zusätzlich mit angerechneten HF-Molekülen berechnet, um die Wasserstoffbrücken zu simulieren. Diese Methode der Simulation der Wasserstoffbrückenbindungen wurde schon in früheren Arbeiten verwendet. [74, 127-128] Als Vorlage für die Berechnung diente die experimentell ermittelte Geometrie aus der Kristallstrukturanalyse (Abschnitt 4.2.3.2.3). In Abbildung 19 ist das quantenchemisch berechnete freie Kation $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ sowie das quantenchemisch berechnete $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+ \cdot 3\text{HF}$ mit ausgewählten Bindungslängen und –winkeln vergleichend dargestellt. Dabei ist kein signifikanter Unterschied in der Geometrie zu beobachten.

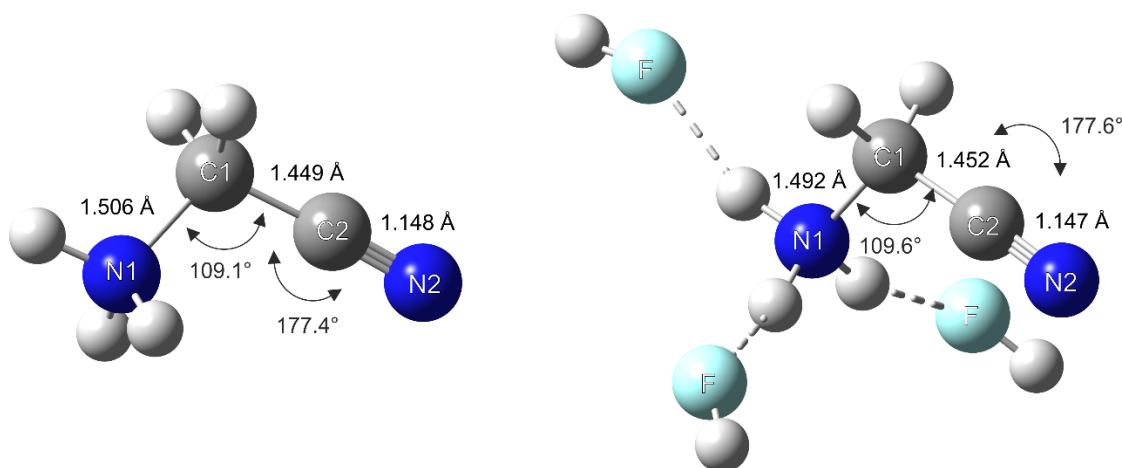


Abbildung 19: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+ \cdot 3\text{HF}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

In folgender Tabelle 21 sind alle berechneten Schwingungsfrequenzen der quantenchemischen Berechnungen des freien Kations in der Gasphase und des Kations mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen aufgeführt. Es fällt auf, dass die Simulation den größten Einfluss auf die berechneten Schwingungsfrequenzen der NH-Valenzschwingungen hat. Diese werden

durch die Simulation der Kristalleffekte um ca. 100 cm^{-1} niedriger berechnet als im freien Kation. Auf die Deformationsschwingungen haben die zugefügten HF-Moleküle in der Berechnung einen geringeren Einfluss. Diese werden teilweise ein wenig höher berechnet als im freien Kation.

Tabelle 21: Vergleich der quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ ($A = \text{H}, \text{D}$) mit $[\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+\cdot 3\text{HF}$.

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]\cdot 3\text{HF}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$[\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$[\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CN}]\cdot 3\text{HF}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	Zuordnung ^{b)}
3498 (131/39)	3395 (575/75)	2581 (68/20)	2507 (281/37)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3487 (135/19)	3379 (645/38)	2573 (66/11)	2497 (316/21)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3411 (66/93)	3330 (157/137)	2444 (38/48)	2387 (87/65)	$\nu_s(\text{NA}_3)$
3156 (11/42)	3161 (4/41)	3157 (14/40)	3161 (8/39)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3099 (5/110)	3106 (1/111)	3100 (6/123)	3106 (3/107)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2405 (14/79)	2405 (4/74)	2405 (15/76)	2404 (4/78)	$\nu(\text{CN})$
1660 (37/3)	1681 (9/2)	1194 (17/1)	1206 (4/1)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1651 (50/4)	1674 (24/2)	1186 (22/1)	1199 (7/71)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1528 (134/1)	1553 (71/1)	1176 (74/1)	1194 (40/2)	$\delta_s(\text{NA}_3)$
1474 (18/6)	1473 (17/6)	1474 (16/6)	1473 (16/6)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1408 (20/3)	1414 (18/2)	1395 (10/3)	1397 (7/3)	$\omega(\text{CH}_2)$
1332 (8/2)	1350 (8/2)	1295 (0.5/3)	1300 (0.1/3)	$\tau(\text{CH}_2)$
1119 (28/2)	1172 (32/1)			$\rho(\text{NA}_3)$
1117 (6/0.1)	1149 (10/0.3)			$\rho(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_2)$
		1050 (0.3/0.05)	1059 (0.03/0.04)	$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
997 (13/4)	1032 (17/4)	1017 (15/2)	1023 (15/1)	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$
869 (14/0.4)	900 (22/0.4)	719 (7/0.2)	762 (11/0.2)	$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
		942 (4/5)	988 (4/4)	$\nu(\text{CN})$
867 (2/8)	894 (1/7)	760 (1/5)	798 (1/4)	$\rho(\text{NA}_3), \nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$
555 (9/1)	573 (13/1)	524 (6/1)	535 (8/1)	$\delta(\text{N-CC}), \delta(\text{CC}\equiv\text{N})$
365 (0.1/2)	349 (14/1)	360 (0.05/2)	371 (9/2)	$\tau(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2), \delta(\text{CCN})$
211 (0.5/0.3)	431 (32/0.3)	156 (1/0.3)	308 (169/0.2)	$\tau(\text{NA}_3)$
194 (16/3)	241 (62/2)	183 (14/2)	228 (34/2)	$\delta(\text{CC}\equiv\text{N})$

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in $[\text{km/mol}]$ und Raman-Aktivität in $[\text{Å}^4/\mu]$; b) $A = \text{H}, \text{D}$.

Insgesamt ergibt die Berechnung des Kations inklusiv seiner simulierten Wasserstoffbrücken eine bessere Übereinstimmung der berechneten zu den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen. Auf die Art der Schwingungen und eine erleichternde Zuordnung hat diese Methode dennoch in diesem Beispiel keinen Einfluss.

4.2.3.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Monoprotoniertes Glycinnitril $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ kristallisiert aus wasserfreiem Fluorwasserstoff in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$ mit vier Einheiten pro Elementarzelle. Eine Darstellung der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 20 zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel, zusammen mit den quantenchemisch berechneten Werten, sind in Tabelle 22 aufgeführt.

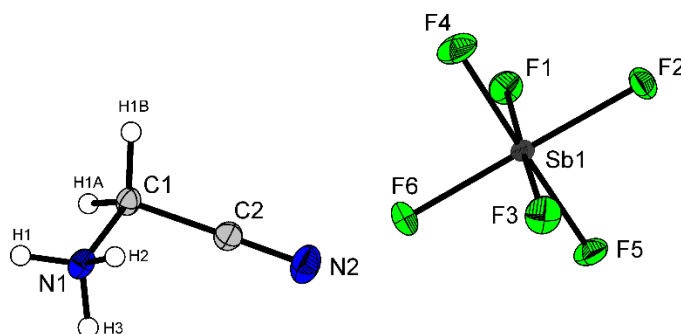


Abbildung 20: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind vergleichbar mit Werten bekannter $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ Kationen aus der Literatur.^[124, 129-130] Ein Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ mit $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]\text{Cl}$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{BF}_4]$ und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{ClO}_4]$ ist in Tabelle 23 zusammengefasst und zeigt keine signifikanten Unterschiede.

Die C-NH₃-Bindungslänge beträgt 1.490(6) Å, welches im regulären Bereich einer formalen CN-Einfachbindung (1.47 Å) liegt. Die CC-Bindungslänge mit einem Wert von 1.460(6) Å ist gegenüber einer formalen CC-Einfachbindung (1.54 Å) leicht verkürzt, während sich die Bindungslänge der CN-Bindung (1.141(6) Å) im Bereich einer regulären CN-Dreifachbindung (1.11 Å) befindet.^[118] Alle Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert. Die Strukturdaten sind Tabelle 24 zu entnehmen.

Tabelle 22: Ausgewählte experimentell und quantenchemisch berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ sowie experimentell ermittelte interionische Kontakte in [Å]; Symmetrieeoperationen: $i = x, 1+y, z$; $ii = 2-x, 1-y, -z$; $iii = 1-x, 1-y, -z$.

Bindungslänge			
N1-C1	1.490(6)	N1-C1 _{berechnet} ^{a)}	1.506/1.492
C1-C2	1.459(6)	C1-C2 _{berechnet} ^{a)}	1.449/1.452
C2-N2	1.141(6)	C2-N2 _{berechnet} ^{a)}	1.148/1.147
Bindungswinkel			
C2-C1-N1	110.3(4)	C2 C1 N1 _{berechnet} ^{a)}	109.1/109.6
N2-C2-C1	179.3(5)	N2 C2-C1 _{berechnet} ^{a)}	177.4/177.6
Donor-Akzeptor-Abstände			
N1-(H2)···F1 <i>i</i>	2.846(5)	N1-(H3)···F5 <i>ii</i>	2.896(5)
N1-(H2)···F2 <i>iii</i>	2.941(5)		

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd); Berechnung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+ / [\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+ \cdot 3\text{HF}$.

Tabelle 23: Ausgewählte experimentell und quantenchemisch berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$, im Vergleich zu $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]\text{Cl}$ ^[124], $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{BF}_4]$ ^[129] und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{ClO}_4]$ ^[130] aus der Literatur.

Bindungslänge	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]\text{Cl}$ ^[124]	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{BF}_4]$ ^[129]	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{ClO}_4]$ ^[130]
N1-C1	1.490(6)	1.471(4)	1.475(2)	1.475(3)
C1-C2	1.459(6)	1.4564(19)	1.460(2)	1.462(3)
C2-N2	1.141(6)	1.145(2)	1.133(2)	1.133(3)
Bindungswinkel				
C2-C1-N1	110.3(4)	110.1(2)	112.16(14)	112.37(18)
N2-C2-C1	179.3(5)	179.5(4)	178.16(19)	177.8(2)

Das Anion $[\text{SbF}_6]^-$ besitzt reguläre Sb-F-Bindungslängen zwischen 1.865(3) und 1.881(2) Å.^[128, 131-133] Die ideale oktaedrische Geometrie des $[\text{SbF}_6]^-$ -Anions ist leicht verzerrt. Durch die Beteiligung an den Wasserstoffbrückenbindungen N1-(H2)···F1, N1-(H2)···F2 und N1-(H3)···F5 sind die Sb-F-Bindungen Sb-F1 (1.872(3) Å), Sb-F2 (1.880(3) Å) gegenüber den restlichen Sb-F-Bindungen leicht verlängert. Die Kationen und Anionen sind entlang der *a*-Achse über die Wasserstoffbrückenbindungen N1-(H2)···F2 (2.941(5) Å) und N1-(H3)···F5 (2.896(5) Å) mit mittlerer Stärke verbunden, welches in Abbildung 21 dargestellt ist.^[117]

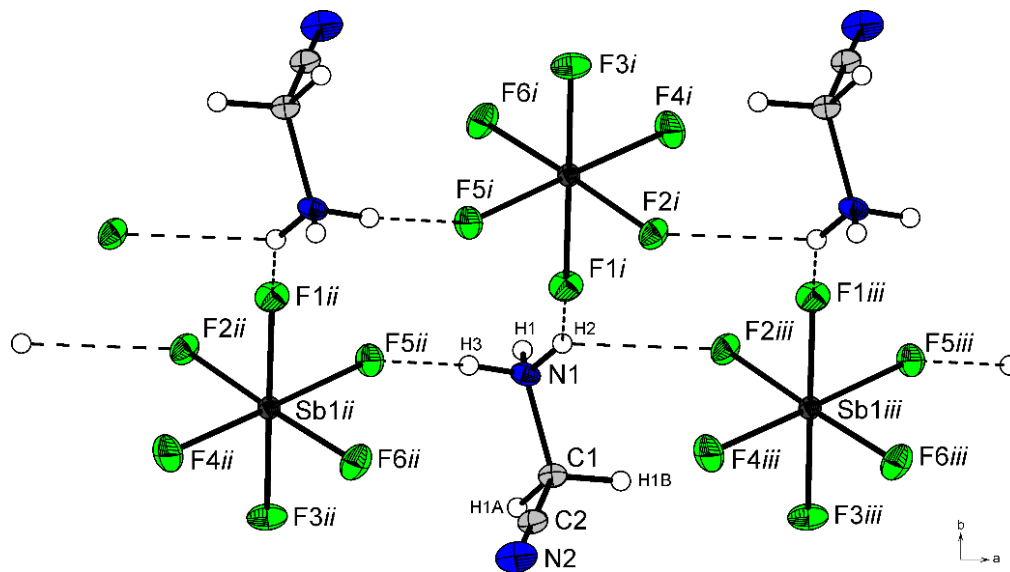


Abbildung 21: Darstellung der interionischen Kontakte in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ in Richtung der a -Achse mit Blickrichtung entlang der c -Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Symmetrieeoperationen: $i = x, 1+y, z$; $ii = 2-x, 1-y, -z$; $iii = 1-x, 1-y, -z$.

4.2.3.3 Experimenteller Teil

Synthese von $\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$)

Zunächst wird Arsenpentafluorid (AsF_5) (1 mmol, 340 mg) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$, und dann ein Überschuss an Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) oder Deuteriumfluorid (DF, 2 mL) über eine Edelstahl-Vakuuminie in einen FEP-Reaktor kondensiert. Zur Bildung des supersauren Systems werden die Komponenten bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt und anschließend wieder auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Unter Schutzgas wird Glycinnitril-Hydrochlorid (1 mmol, 92 mg) zugegeben, der Reaktorinhalt für mindestens 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und zur Reaktion gebracht. Nach Kühlung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mittels Trockeneis wird der überschüssige Fluorwasserstoff oder Deuteriumfluorid sowie der frei werdende Chlorwasserstoff (HCl) über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Es wurde das hydrolyseempfindliche $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ oder $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$ in quantitativer Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten, der unter Schutzgas bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beständig ist.

Synthese von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$

Zunächst wird Antimonpentafluorid (SbF_5) (1 mmol, 220 mg) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ über eine Glas-Vakuum-Linie und anschließend Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss über eine Edelstahl-Vakuum-Linie in einen FEP-Reaktor kondensiert. Durch Mischen der Komponenten bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ wird das supersaure System gebildet und anschließend wieder auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Glycinnitril-Hydrochlorid (1 mmol, 92 mg) wird unter Schutzgas zugegeben, der Reaktorinhalt für mindestens 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und zur Reaktion gebracht. Anschließend wird mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und der überschüssige Fluorwasserstoff und der frei werdende Chlorwasserstoff (HCl) über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Dabei wird das hydrolyseempfindliche und farblose $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$ kristallin in quantitativer Ausbeute erhalten, welches bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ unter Schutzgas beständig ist.

Tabelle 24: Strukturdaten von NH₃CH₂CN[SbF₆].

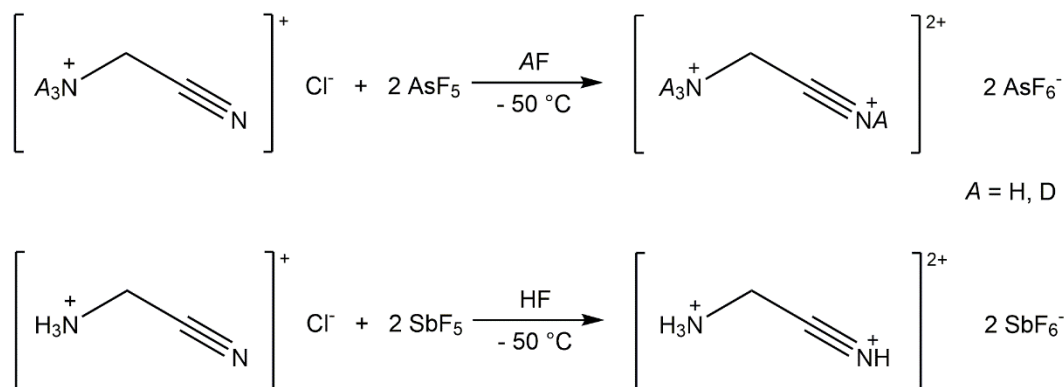
NH ₃ CH ₂ CN[SbF ₆]	
Summenformel	C ₂ H ₅ F ₆ N ₂ Sb
Molare Masse [g/mol]	292.83
Abmessungen, [mm ³]	0.19 x 0.16 x 0.09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	7.7291(3)
<i>b</i> [Å]	9.3482(4)
<i>c</i> [Å]	10.1754(4)
β [°]	97.481(4)
<i>V</i> [Å ³]	728.95(5)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} , [g cm ⁻³]	2.668
μ [mm ⁻¹]	3.838
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>F</i> (000)	544
<i>T</i> [K]	143(2)
Indizierungsbereiche <i>h, k, l</i>	-9:10; -12:6; -13:13
Gesammelte Reflexe	3830
Unabhängige Reflexe	1957
<i>R</i> _{int}	0.0254
Parameter	112
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) [a] (alle Daten)	0.0379 / 0.0663
Wichtungsschema [b]	0.0140 / 1.7329
<i>S</i> (GoF) ^[c]	1.178
Restdichte [e Å ⁻³]	1.196 / -1.182
Gerät	Oxford XCalibur
CCDC	1857302

a) $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; b) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ c) $GoF = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter).

4.2.4 Diprotoniertes Glycinnitril

4.2.4.1 Darstellung

Die Salze des diprotonierten Glycinnitrils $\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CNA}[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ werden quantitativ bei der Reaktion von Glycinnitril in den supersauren Systemen AF/AsF_5 und HF/SbF_5 bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ nach folgenden Gleichungen gebildet:



Fluorwasserstoff wird bei der Reaktion sowohl als Reaktionsmittel, als auch als Lösungsmittel verwendet und liegt somit im Überschuss vor. Dieser wird über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt und die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze $\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CNA}[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ kristallisieren aus. Die Salze $\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CNA}[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) sind beständig bis $-35\text{ }^\circ\text{C}$, das Salz $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ ist beständig bis $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.4.2 Charakterisierung

4.2.4.2.1 Schwingungsspektroskopie

Die Salze $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$, $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$ und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die IR- und Raman-Spektren sind, zusammen mit dem Raman-Spektrum von Glycinnitril-Hydrochlorid in Abbildung 22 dargestellt. Die Zuordnung erfolgte mittels Vergleichs der Spektren mit quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen, den Schwingungsspektren des Edukts Glycinnitril-Hydrochlorid sowie den Schwingungsspektren des einfach protonierten Glycinnitrils aus Abschnitt 4.2.3. Die Werte der experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen, zusammen mit den

quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen des berechneten Kations $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$, sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

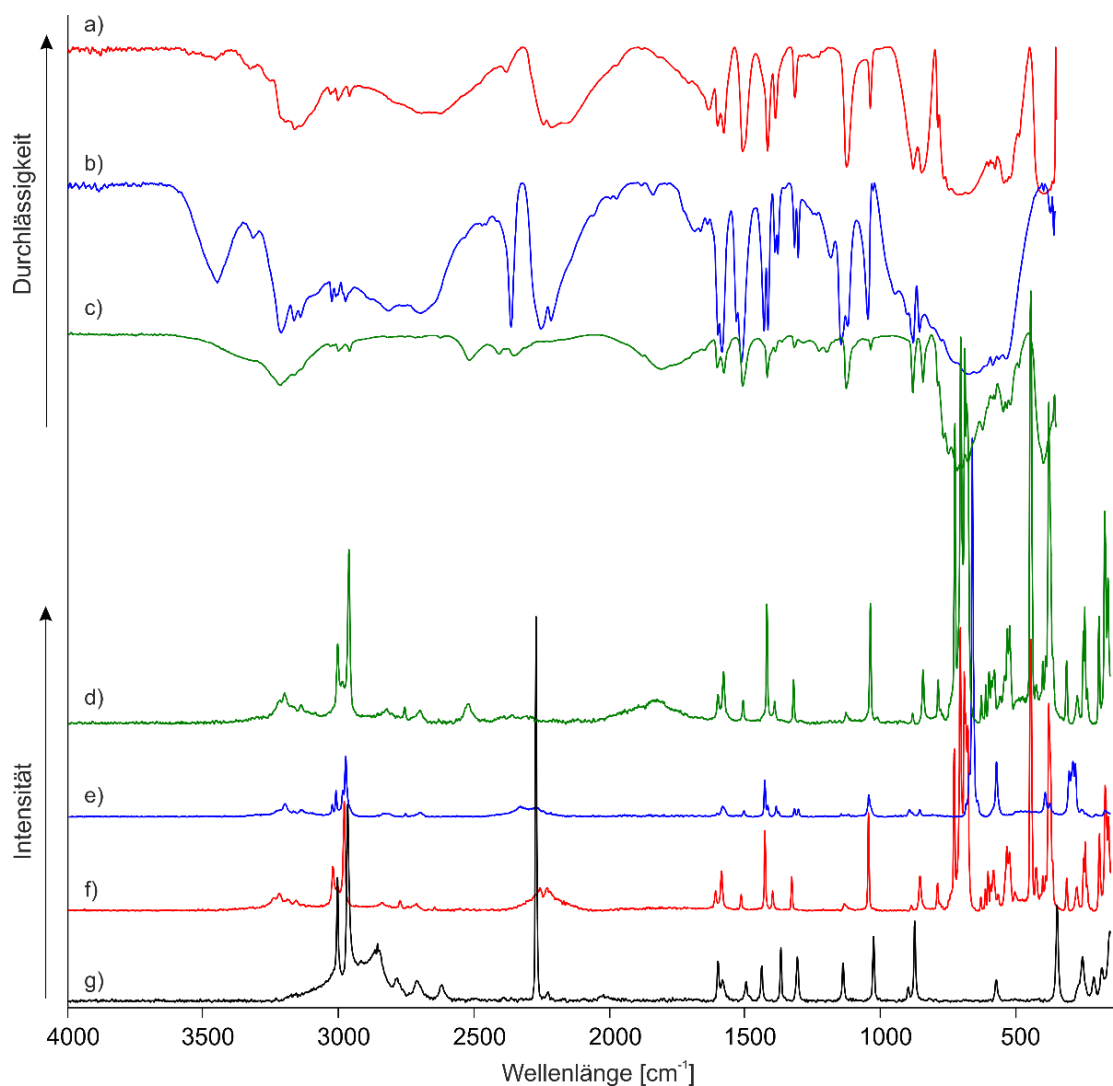


Abbildung 22: Tiefemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$ (a) und (f), $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ (b) und (e) und $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$ (c) und (d); von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]\text{Cl}$ (g); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e), (f) und (g) FT-Raman.

Zusätzlich zum freien Kation wurde ebenfalls eine Berechnung mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt. Diese wurde nicht zur Zuordnung herangezogen, da sich an dieser Stelle die Berechnung des freien Kations als vorteilhafter erweist. Ein Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen wird in Abschnitt 4.2.4.2.2 (Theoretische Berechnungen) vorgenommen.

Für das $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ Dikation mit C_s -Symmetrie werden 24 IR- und Raman-aktive Grundschnwingungen erwartet.

Verglichen mit den Schwingungsspektren des Monokations $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{MF}_6]$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$), sind in den Schwingungsspektren von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]$ eine zusätzliche NH-Valenzschwingung bei 3554 cm^{-1} zu beobachten, die der neu hinzugekommenen NH-Valenzschwingung an der Cyanidgruppe zuzuordnen ist. Die antisymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingungen sind im Bereich zwischen 3250 und 3460 cm^{-1} zu beobachten und sind im Vergleich zu den NH-Valenzschwingungen des Monokations leicht blauverschoben, welches auf die höhere Ladung des Moleküls hinweist.^[134] Die CH_2 -Valenzschwingungen treten im Bereich zwischen 2960 und 3015 cm^{-1} auf, welches eine leichte Rotverschiebung bedeutet, verglichen mit den CH_2 -Valenzschwingungsfrequenzen des Monokations. Auffallend ist die geringe Intensität der Raman-Linien der CN-Valenzschwingung. Verglichen mit der CN-Valenzschwingung des Monokations (2290 cm^{-1} (IR), 2291 cm^{-1} (Ra)), ist die CN-Valenzschwingung nach der zweiten Protonierung an der Cyanidgruppe rotverschoben. Da die NH-Valenzschwingung der protonierten Cyanidgruppe etwas höher liegt als erwartet und die CN-Valenzschwingung im Vergleich zum Monokation rotverschoben auftritt, ist von einer Schwingungskopplung auszugehen. Eine Schwingungskopplung äußert sich darin, dass die höhere der beiden Frequenzen noch höher zu beobachten ist, während die niedrigere der beiden Frequenzen noch niedriger auftritt als für die isolierten Gruppen zu erwarten wäre.^[135]

Für beide Anionen $[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$ sind weit mehr als die erwarteten fünf Schwingungsmoden für eine ideale oktaedrische Geometrie zugeordnet, welches auf eine Symmetrierniedrigung der Anionen innerhalb des Kristalls hinweist. Dies wird in der Kristallstruktur für das $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion bestätigt (Abschnitt 4.2.4.2.3).

Zur Unterstützung der schwingungsspektroskopischen Ergebnisse wurde mittels Überschusses an Deuteriumfluorid, statt Fluorwasserstoff die Verbindung $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$ mit einem geschätzten Deuterierungsgrad von über 0.90 synthetisiert und ebenfalls schwingungsspektroskopisch untersucht. Dabei können sowohl die ND-Valenzschwingung der Cyanidgruppe und die antisymmetrischen und symmetrischen ND_3 -Valenzschwingungen mit guter Übereinstimmung mit der Teller-Redlich-Regel für einen H/D-Austausch beobachtet werden. Auf die CH_2 -Valenzschwingungen hat die Deuterierung keinen Einfluss. Dennoch ist eine starke Rotverschiebung der CN-Valenzschwingung auf 1809 cm^{-1} (IR) bzw. 1824 cm^{-1} (Ra) im Vergleich zur protonierten Spezies sichtbar. Dies weist ebenfalls auf eine Schwingungskopplung hin, welches bereits bei der neutralen und auch bei der protonierten Blausäure beobachtet wurde.^[73, 135]

Tabelle 25: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CNA}[\text{AsF}_6]_2$ (A = H, D) und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$.

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$		$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$		$[\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}]^{2+}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$		Zuordnung ^{b)}
	IR	Ra	IR	Ra		IR	Ra	
3472 (842/19)	3554 (w)				2760 (440/9)	2519 (m)	2525 (5)	$\nu(\text{NA})$
3361 (191/18)	3457 (w)		3448 (m)		2481 (91/10)	2408 (m)		$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3341 (190/24)	3329 (w)		3317 (w)		2463 (99/13)			$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3288 (176/82)	3253 (w)				2359 (82/41)	2354 (m)	2362 (2)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
	3197 (m)	3201 (5)	3212 (s)	3200 (3)			3202 (6) ^{c)}	$2\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
	3163 (s)	3172 (1)	3165 (s)	3170 (1)				$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3) + \delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
	3142 (m)	3141 (1)	3141 (s)	3141 (1)				$2\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
	3031 (m)		3025 (s)	3026 (2)				$\omega(\text{CH}_2) + \delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3032 (65/35)	3003 (m)	3006 (9)	3010 (s)	3012 (5)	3032 (70/34)	3003 (w)	3006 (10)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2982 (80/96)	2962 (m)	2964 (39)	2975 (s)	2976 (16)	2983 (58/97)	2962 (w)	2964 (40)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
		2827 (2)	2816 (s)	2832 (1)				$2\nu(\text{CH}_2)$
		2759 (3)		2755 (1)				$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3) + \omega(\text{CH}_2)$
	2694 (m)	2698 (2)	2697 (s)	2703 (1)				$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3) + \rho(\text{NA}_3)$
	2626 (m)							$2\nu(\text{CH}_2)$
	2381 (w)		2362 (s)	2329 (3)				$\nu(\text{CN}) + \tau(\text{CH}_2)$
	2244 (m)	2246 (3)	2251 (s)	2269 (4)				$2\nu(\text{NA}_3)$
2377 (1/88)	2214(m)	2218 (8)	2215 (s)	2221 (1)	2163 (60/71)	1809 (m)	1824 (5)	$\nu(\text{C=N(A)})$
1619 (57/4)	1632 (m), 1601 (m)	1600 (4)	1636 (w), 1597 (s)		1162 (25/1)	1198 (w) 1602 (m) ^{c)}	1599 (3) ^{c)}	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1612 (45/3)	1578 (m)	1579 (14)	1582 (s)	1582 (3)	1155 (26/1)	1125 (m) 1578 (m) ^{c)}	1126 (2) 1579 (12) ^{c)}	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1537 (127/1)	1508 (s)	1506 (5)	1529 (s), 1510 (s)	1503 (2)	1183 (54/1)	1226 (w) 1508 (m) ^{c)}		$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1402 (37/5)			1426 (s)	1426 (10)	1402 (34/6)	1417 (m)	1418 (28)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1388 (11/2)	1417 (s)	1418 (28)	1412 (s)	1415 (1)	1380 (2/3)	1388 (w)	1390 (4)	$\omega(\text{CH}_2)$
1312 (7/2)	1315 (m)	1320 (12)	1314 (m)	1316 (2)	1282 (0.3/3)	1317 (w)	1320 (10)	$\tau(\text{CH}_2)$
1107 (6/0.03)	1124 (s)	1127 (2)	1142 (s)	1144 (2)				$\rho(\text{NA}_3)$
1104 (22/1)			1117 (s)					$\rho(\text{NA}_3), \delta(\text{CH}_2)$
					1015 (0.4/0.3)	1035 (w)	1036 (28)	$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
1012 (3/6)	1037 (m)	1038 (34)	1043 (s)	1041 (6)	976 (0.1/3)	878 (m)	879 (3)	$\nu(\text{C-N})$
			942 (m)		948 (3/4)	841 (m)	841 (12)	$\delta(\text{CCN}), \rho(\text{ND}_3)$ $\delta(\text{C=N(A)}) + (\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{CC=N}))$
854 (21/0.4)	878 (s)	881 (2)	875 (s)	891 (2)				$\rho(\text{CH}_2)$
818 (8/4)	847 (s)	849 (12)	852 (s)	853 (2)	729 (6/3)	747 (s)	743 (1)	$\rho(\text{NA}_3), \nu(\text{C-N}), \nu(\text{CC})$
					722 (13/0.2)	621 (m)		$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{ND}_3)$
714 (120/0.1)	787 (m)	785 (9)			583 (30/1)	575 (m)	577 (7)	$\delta(\text{C=N(A)})$
657 (131/0.05)	576 (s)	579 (13)	581 (vs)		515 (49/1)	518 (m)	521 (20)	$\delta(\text{C=N(A)})$
549 (13/1)	543 (vs), 531 (vs)	530 (21)	532 (vs)		492 (34/1)	486 (w)		$\delta(\text{CC=N}), \delta(\text{CC-N})$
381 (11/1)	371 (s)	376 (70)	366 (w), 355 (m)	372 (2)	360 (18/1)		387 (3), 376 (70)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{CC=N})$
		310 (7)		301 (3)			310 (14)	?
		273 (10)		277 (4)			271 (6)	?
220 (8/2)		190 (21)			157 (1/0.3)		190 (23)	$\delta(\text{CC=N})$
212 (2/0.3)		169 (18)			199 (5/2)		169 (49)	$\tau(\text{NA}_3)$
	713 (vs)	723 (46)				714 (vs)	723 (57)	$[\text{AsF}_6]^-$
		701 (100)				696 (vs)	702 (89)	$[\text{AsF}_6]^-$
		686 (54)					686 (54)	$[\text{AsF}_6]^-$
		680 (6)				675 (vs)	679 (12)	$[\text{AsF}_6]^-$
		674 (14)					626 (6)	$[\text{AsF}_6]^-$
		599 (11)					609 (8)	$[\text{AsF}_6]^-$
		589 (4)					597 (7)	$[\text{AsF}_6]^-$
		562 (3)				583 (m)	588 (3)	$[\text{AsF}_6]^-$
		519 (s)					577 (9)	$[\text{AsF}_6]^-$
		486 (m)				544 (m)	539 (2)	$[\text{AsF}_6]^-$
	398 (vs)	398 (6)					442 (100)	$[\text{AsF}_6]^-$
		388 (3)				396 (vs)	398 (7)	$[\text{AsF}_6]^-$
							376 (70)	$[\text{AsF}_6]^-$
							243 (27)	$[\text{AsF}_6]^-$
							234 (3)	$[\text{AsF}_6]^-$
							157 (15)	$[\text{AsF}_6]^-$
			670 (vs)	659 (100)				$[\text{SbF}_6]^-$
				569 (14)				$[\text{SbF}_6]^-$
			521 (5)					$[\text{SbF}_6]^-$
			442 (96)					$[\text{SbF}_6]^-$
			423 (10)					$[\text{SbF}_6]^-$
				286 (15)				$[\text{SbF}_6]^-$

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), Skalierungsfaktor 0.98, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [$\text{\AA}^4/\mu$] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; b) A = H, D; Frequenzen mit zugeordnetem c) werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

4.2.4.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur des freien Dikations von Glycinnitril $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ wurde quantenchemisch zunächst auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet. Die Struktur des berechneten Dikations, zusammen mit den berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln ist in Abbildung 23 dargestellt. Es wurde sowohl eine Strukturoptimierung sowie eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den entsprechenden IR- und Raman-Aktivitäten durchgeführt.

Verglichen mit der experimentell ermittelten Struktur des Dikations $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist eine gute Übereinstimmung der Bindungslängen und Bindungswinkeln vorzufinden.

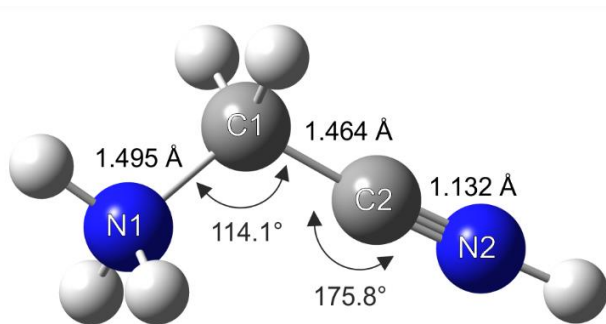


Abbildung 23: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Der Vergleich der berechneten Schwingungsmoden mit den experimentell ermittelten Schwingungsmoden der IR- und Raman-Spektren zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung. Dies gilt auch für die NH-Valenzschwingungen, die bei Berechnung des freien Kations ohne Wechselwirkungen oft überschätzt werden, was auch im Monokation gezeigt werden konnte.

Der Effekt der Schwingungskopplung der Cyanid-Gruppe wird in der Rechnung dennoch geringer eingeschätzt. Aus diesem Grund ist die Schwingungsfrequenz der CN-Valenzschwingung in der Berechnung zu hoch.

Im Falle des Dikations sind die NH-Valenzschwingungen bei der quantenchemischen Berechnung des freien Dikations auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen. Dennoch wurde zusätzlich eine Berechnung der Struktur mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt, um deren Einfluss zu betrachten. Diese erfolgte mittels der Methode B3LYP und

dem Basissatz 6-311G++(3df,3pd). Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde das freie Dikation ebenfalls zusätzlich auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet.

In Abbildung 24 sind die Strukturen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis und B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis, zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln dargestellt.

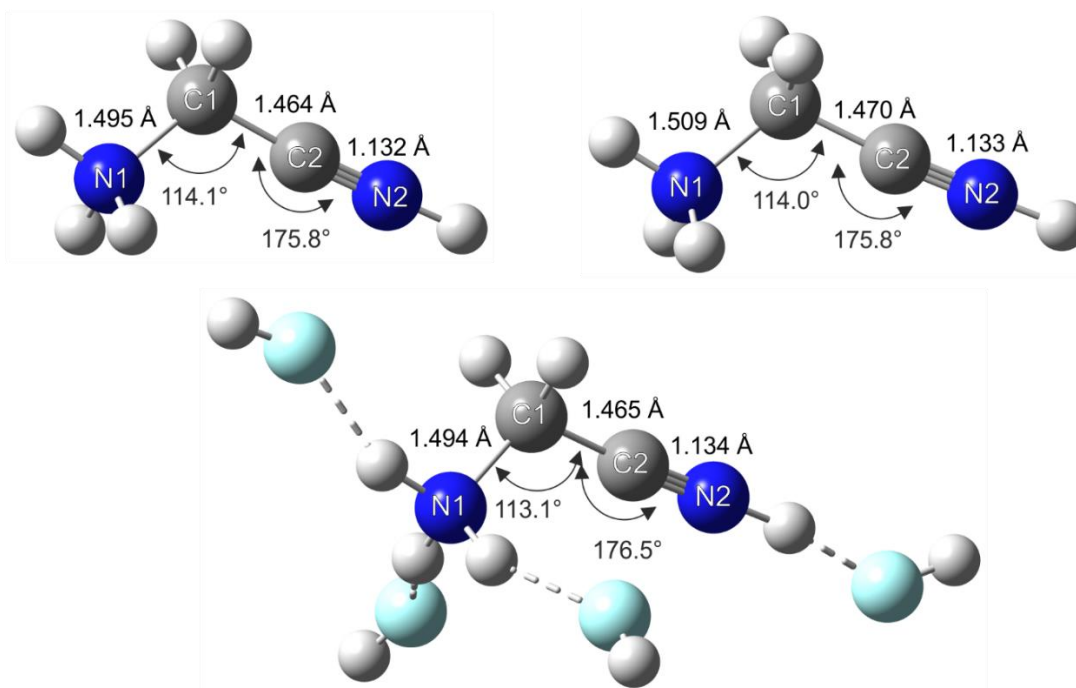


Abbildung 24: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) (oben, links), unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) (oben, rechts) und von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) (unten) mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind sowohl unter Verwendung der Methode B3LYP sehr vergleichbar als auch bei Anrechnen von vier HF-Molekülen im $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$. Nur der Abstand der C1-N1-Bindung wird mit der Methode B3LYP etwas höher eingeschätzt als mit der Methode PBE1PBE. Bei der Berechnung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ ist der C1-N1-Abstand wieder in der Größenordnung, wie bei der Berechnung des freien Dikations unter Verwendung der Methode PBE1PBE. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Schwingungsfrequenzen wider.

Die berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ auf

PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis sowie die jeweilige Zuordnung sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit jeweiliger Zuordnung.

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ B3LYP/6- 311G++(3df,3pd)	Zuordnung	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ B3LYP/6- 311G++(3df,3pd)	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ PBE1PBE/6- 311G++(3df,3pd)	Zuordnung
3278 (718/37)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3508 (834/20)	3543 (842/19)	$\nu(\text{NH})$
3255 (477/76)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3389 (183/19)	3430 (191/18)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3207 (544/142)	$\nu(\text{NH}_3)$	3368 (181/26)	3409 (190/24)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3105 (26/40)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3320 (172/84)	3355 (176/82)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
3057 (14/107)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3079 (60/36)	3094 (65/35)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2805 (2630/2)	$\nu(\text{NH})$	3030 (75/97)	3043 (80/96)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
2263 (876/163)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{H}))$	2397 (1/89)	2426 (1/88)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{H}))$
1671 (9/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1653 (57/4)	1652 (57/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1666 (9/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1645 (45/3)	1645 (45/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1582 (65/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1568 (123/1)	1568 (127/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1448 (27/6)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1441 (31/5)	1431 (37/5)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1419 (15/3)	$\omega(\text{CH}_2)$	1416 (15/3)	1416 (11/2)	$\omega(\text{CH}_2)$
1356 (11/3)	$\tau(\text{CH}_2)$	1337 (7/2)	1339 (7/2)	$\tau(\text{CH}_2)$
1196 (41/1)	$\rho(\text{NH}_3)$	1131 (6/0.04)	1130 (6/0.03)	$\rho(\text{NH}_3)$
1173 (14/0.2)	$\rho(\text{NH}_3), \delta(\text{CH}_2)$	1123 (22/1)	1127 (22/1)	$\rho(\text{NH}_3), \delta(\text{CH}_2)$
1048 (120/1)	$\delta(\text{CNH})$	989 (5/7)	1033 (3/6)	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1019 (1/6)	$\nu(\text{C}-\text{N})$	873 (20/0.3)	871 (21/0.4)	$\rho(\text{CH}_2)$
936 (62/0.4)	$\delta(\text{C}\equiv\text{NH})_{\text{oop}}$	816 (7/4)	835 (8/4)	$\rho(\text{NH}_3), \nu(\text{CC})$
901 (49/1)	$\rho(\text{NH}_3), \omega(\text{CH}_2)$	720 (120/0.1)	729 (120/0.1)	$\delta(\text{C}\equiv\text{NH})$
851 (47/4)	$\rho(\text{NH}_3), \nu(\text{CC})$	661 (132/0.1)	670 (131/0.05)	$\delta(\text{C}\equiv\text{NH})_{\text{oop}}$
588 (0.4/2)	$\delta(\text{C}\equiv\text{N}),$ $\delta(\text{CC}-\text{N})$	551 (13/2)	560 (13/1)	$\delta(\text{C}\equiv\text{N}),$ $\delta(\text{CC}-\text{N})$
433 (0.3/0.1)	$\tau(\text{NH}_3), \delta(\text{CC}\equiv\text{N})$	385 (10/1)	389 (11/1)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{CC}\equiv\text{N})$
383 (11/2)	$\tau(\text{NH}_3)$	223 (8/2)	224 (8/2)	$\delta(\text{CC}\equiv\text{N})$
290 (7/2)	$\delta(\text{CC}\equiv\text{N})$	213 (2/0.3)	216 (2/0.3)	$\tau(\text{NH}_3)$

Es ist zu beobachten, dass die Schwingungsfrequenz der CN-Valenzschwingung beim freien Dikation auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit 989 cm^{-1} etwas niedriger berechnet wird als beim freien Dikation auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit 1019 cm^{-1} und beim berechneten $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ mit 1033 cm^{-1} . Dies ist durch die länger berechnete C1-N1-Bindung zu erwarten.

Den größten Einfluss in der Rechnung haben die angerechneten HF-Moleküle auf die Schwingungsfrequenz der NH-Valenzschwingung der protonierten Cyanidgruppe. Im Fall des freien Dikations wird diese oberhalb von 3500 cm^{-1} berechnet, während sie im Fall von

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ bei 2805 cm^{-1} berechnet wird. Dies kann mittels der experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen nicht bestätigt werden.

Wie schon beim diprotonierten Glycin in Kapitel 4.2.2.2.2 (Theoretische Berechnungen) kann die berechnete Bindungslänge der simulierten Wasserstoffbrückenbindung in $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ genauer betrachtet werden. Eine Darstellung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ zusammen mit den N-(H)···F- und den (N)-H···F-Abständen ist in Abbildung 25 dargestellt.

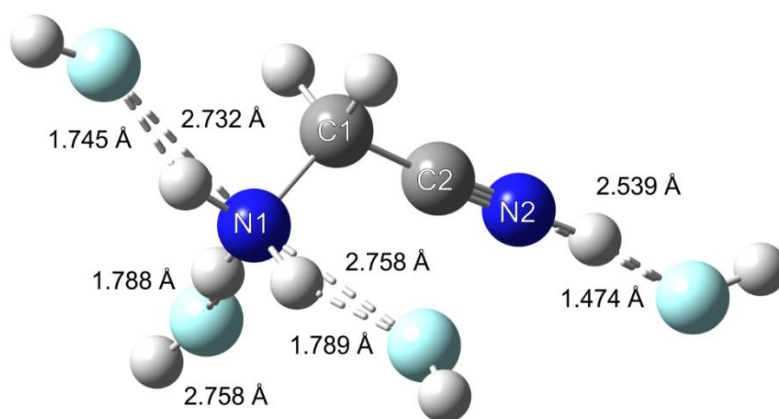


Abbildung 25: Quantenchemische Berechnung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd), zusammen mit den N-(H)···F- und den (N)-H···F-Abständen.

Auch hier ist zu beobachten, dass eine der berechneten Wasserstoffbrückenbrücken zwischen 0.219 und 0.193 \AA kürzer vorausgesagt wird als die Wasserstoffbrücken zur Aminogruppe. Auch hier hat die sehr kurz berechnete Wasserstoffbrücke einen großen Einfluss auf die Schwingungsfrequenz der NH-Valenzschwingung ($\nu(\text{N-H}) = 2805 \text{ cm}^{-1}$). In diesem Fall ist der N-(H)···F-Abstand, verglichen mit dem kürzesten experimentell ermittelten N-(H)···F-Abstand an der Cyanidgruppe ($d_{\text{experimentell}}(\text{N-(H)···F}) = 2.623(6) \text{ \AA}$) zu kurz berechnet. Hier zeigt sich erneut, dass kleine Unterschiede beim berechneten N-(H)···F-Abstand eine große Auswirkung auf die berechnete Schwingungsfrequenz der NH-Valenzschwingung haben.

Wie bereits erwähnt, wird der Effekt der Schwingungskopplung an der Cyanidgruppe bei der Berechnung des freien Dikations unterschätzt und damit die Schwingungsfrequenz der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung überschätzt. Im Fall des protonierten Dikations wird die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung um ca. 160 cm^{-1} und im Fall des deuterierten Dikations um ca. 350 cm^{-1} überschätzt. In Tabelle 27 ist eine Auswahl von Schwingungsfrequenzen des berechneten $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ Kations auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, des berechneten

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ Kations auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis sowie die entsprechenden deuterierten berechneten Spezies, zusammen mit den experimentellen Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$ und $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$ mit Zuordnung zusammengefasst.

Tabelle 27: Quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis sowie die entsprechenden deuterierten berechneten Spezies, zusammen mit den experimentellen Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$ und $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$ mit Zuordnung

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$		$[\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}]^{2+}$	$[\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$	$\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$		Zuordnung
calc. (IR/Ra)		IR	Ra	calc. (IR/Ra)		IR	Ra	
PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)	B3LYP/6-311G++(3df,3pd)			PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)	B3LYP/6-311G++(3df,3pd)			
3472 (842/19)	2805 (2630/2)	3554 (w)		2760 (440/9)	2582 (563/38)	2519 (m)	2525 (5)	$\nu(\text{NA})$
3361 (191/18)	3278 (718/37)	3457 (w)		2481 (91/10)	2427 (334/20)	2408 (m)		$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3341 (190/24)	3255 (477/76)	3329 (w)		2463 (99/13)	2396 (358/29)			$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3288 (176/82)	3207 (544/142)	3253 (w)		2359 (82/41)	2310 (152/80)	2354 (m)	2362 (2)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
3032 (65/35)	3105 (26/40)	3003 (m)	3006 (9)	3032 (70/34)	3106 (37/37)	3003 (w)	3006 (10)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2982 (80/96)	3057 (14/107)	2962 (m)	2964 (39)	2983 (58/97)	3058 (36/104)	2962 (w)	2964 (40)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
2377 (1/88)	2263 (876/163)	2215 (s)	2221 (1)	2163 (60/71)	1791 (1224/79)	1809 (m)	1824 (5)	$\nu(\text{C}=\text{N}(\text{A}))$

Es ist zu beobachten, dass vor allem die Valenzschwingung der Cyanidgruppe durch die Berechnung des Dikations mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen in der richtigen Größenordnung berechnet werden, was sich vor allem bei der deuterierten Spezies bemerkbar macht. Die Schwingungsfrequenzen der CH_2 -Valenzschwingungen sind sowohl in der protonierten als auch in der deuterierten Spezies vergleichbarer mit den experimentellen Werten bei den Schwingungsfrequenzen der berechneten freien Dikationen.

Bei Betrachtung der deuterierten Spezies ist die Schwingungsfrequenz der einzelnen ND-Valenzschwingung, im Gegensatz zur NH-Valenzschwingung der protonierten Spezies, in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenz über 2500 cm^{-1} . Wird hier die Teller-Redlich Regel für einen H/D-Isotopen-Austausch angewendet, würde für die NH-Valenzschwingung in der protonierten Spezies eine Schwingungsfrequenz bei ca. 3600 cm^{-1} erwartet. Dies entspricht auch den beobachteten schwingungsspektroskopischen Ergebnissen.

Somit liefert die Berechnung der deuterierten Spezies mit simulierten Wasserstoffbrücken insgesamt, bis auf die CH_2 -Valenzschwingungen, eine etwas bessere Übereinstimmung als die Berechnung des freien Dikations. Im Fall der protonierten Spezies trifft das nur auf die Berechnung der CN-Valenzschwingung zu.

Da sich in manchen Fällen auch der Basissatz aug-cc-pVTZ sowie die Methode wb97xd, zusammen mit dem Basissatz aug-cc-pVTZ für die theoretischen Berechnungen der Schwingungsfrequenzen bewährt haben, wurde hier für einen zusätzlichen Vergleich das

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/aug-cc-pVTZ und auf wb97xd/aug-cc-pVTZ-Basis berechnet. ^[72] Eine vergleichende Zusammenfassung der Schwingungsfrequenzen des Kations $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd), B3LYP/aug-cc-pVTZ und auf wb97xd/aug-cc-pVTZ Basis, zusammen mit der Zuordnung ist in Tabelle 28 zu sehen.

Tabelle 28: Quantenchemische Berechnung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd), B3LYP/aug-cc-pVTZ- und wb97xd/aug-cc-pVTZ-Basis inklusive Zuordnung.

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ B3LYP/6-311G++(3df,3pd)	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ B3LYP/aug-cc-pVTZ	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ wb97xd/aug-cc-pVTZ	Zuordnung
3278 (718/37)	3271 (730/38)	3345 (673/30)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3255 (477/76)	3248 (475/76)	3316 (460/62)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3207 (544/142)	3200 (553/139)	3254 (498/128)	$\nu(\text{NA}_3)$
3105 (26/40)	3100 (25/40)	3135 (28/37)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3057 (14/107)	3054 (14/106)	3081 (14/102)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2805 (2630/2)	2798 (2617/2)	2865 (2637/4)	$\nu(\text{NA})$
2263 (876/163)	2260 (908/161)	2309 (788/152)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{A}))$
1671 (9/3)	1673 (9/3)	1675 (7/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1666 (9/2)	1667 (8/2)	1669 (6/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1582 (65/1)	1586 (62/1)	1584 (74/2)	$\delta_s(\text{NA}_3)$
1448 (27/6)	1447 (27/6)	1455 (34/5)	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1419 (15/3)	1419 (15/3)	1432 (11/2)	$\omega(\text{CH}_2)$
1356 (11/3)	1357 (11/2)	1368 (14/2)	$\tau(\text{CH}_2)$
1196 (41/1)	1196 (41/1)	1205 (53/1)	$\rho(\text{NA}_3)$
1173 (14/0.2)	1174 (14/0.2)	1181 (18/0.1)	$\rho(\text{NA}_3), \delta(\text{CH}_2)$
1048 (120/1)	1048 (119/1)	1065 (82/3)	$\delta(\text{CNA})$
1019 (1/6)	1016 (1/6)	1052 (38/3)	$\nu(\text{C-N})$
936 (62/0.4)	940 (64/0.3)	954 (72/0.4)	$\delta(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{oop}}$
901 (49/1)	900 (46/1)	907 (45/1)	$\rho(\text{NA}_3), \omega(\text{CH}_2)$
851 (47/4)	851 (47/4)	861 (46/4)	$\rho(\text{NA}_3), \nu(\text{CC})$
588 (0.4/2)	587 (0.4/2)	597 (1/2)	$\delta(\text{CC}\equiv\text{N}), \delta(\text{CC-N})$
433 (0.3/0.1)	433 (0.2/0.1)	435 (0.1/0.1)	$\tau(\text{NA}_3), \delta(\text{CC}\equiv\text{N})$
383 (11/2)	380 (10/2)	384 (11/2)	$\tau(\text{NA}_3)$
290 (7/2)	289 (6/2)	296 (1/1)	$\delta(\text{CC}\equiv\text{N})$

Es ist zu beobachten, dass bei allen drei Berechnungen die Güte der berechneten Schwingungsfrequenzen der CH_2 -Valenzschwingungen und der einzelnen NH-Valenzschwingung nicht verbessert werden. Während die CH_2 -Valenzschwingungen bei Berechnung auf B3LYP/aug-cc-pVTZ-Basis sehr vergleichbar sind zur Berechnung mit dem Basissatz 6-311G++(3df,3pd), werden sie im Fall der Berechnung auf wb97xd/aug-cc-pVTZ-Basis noch etwa 30 cm^{-1} höher vorausgesagt. Auch die einzelne NH-Valenzschwingung wird im Fall der Berechnung auf wb97xd/aug-cc-pVTZ-Basis um etwa 60 cm^{-1} höher vorausgesagt.

Somit ist diese aber immer noch im Bereich vorausgesagt, die mittels Vergleiches mit den experimentellen Daten nicht zu erwarten wäre. Auch die NH_3 -Valenzschwingungen werden mit etwas höheren Schwingungsfrequenzen berechnet, welches diese auf einen gut vergleichbaren Wert zu den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen bringt.

Ebenfalls einen leicht erhöhten Wert erhält man für die C-N-Valenzschwingung im Fall der Berechnung auf $\text{wb97xd/aug-cc-pVTZ}$ Basis, welche ebenfalls um etwa 30 cm^{-1} höher vorausgesagt wird. Die restlichen Schwingungsfrequenzen sind insgesamt gut vergleichbar.

4.2.4.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Diprotoniertes Glycinnitril $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Darstellung der asymmetrischen Einheit befindet sich in Abbildung 26. In Tabelle 29 sind die Werte ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel, zusammen mit den quantenchemisch berechneten Werten der Bindungslängen und Bindungswinkel sowie die interionischen Abstände $\text{N}(\text{H}) \cdots \text{F}$ und $\text{F}(\text{H}) \cdots \text{F}$ zusammengefasst. Alle Wasserstoffatome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert.

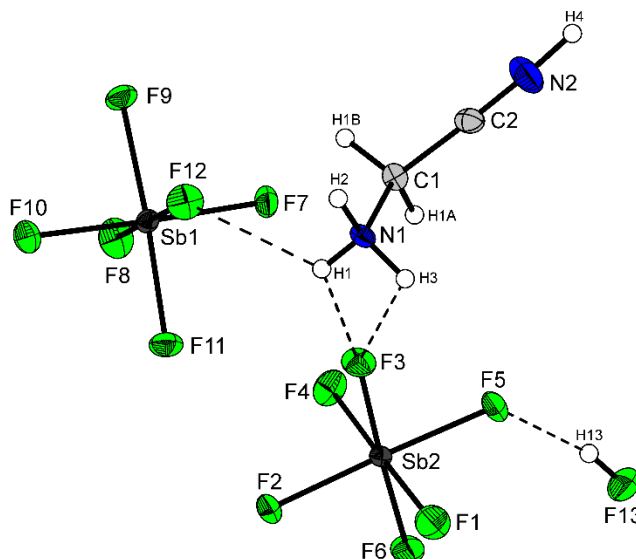


Abbildung 26: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$ mit ausgewählten interionischen Kontakten, dargestellt als gestrichelte Linien (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Beim Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel mit den Werten des Monokations $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ fallen keine signifikanten Unterschiede auf. Die C- NH_3 -Bindungslänge

(1.486(5) Å) und die CC-Bindungslänge (1.449(6) Å) des Dikations $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}$ sind im vergleichbaren Bereich, wie die C-NH₃-Bindungslänge (1.490(5) Å) und die CC-Bindungslänge (1.459(6) Å) des Monokations $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^+$ aus Abschnitt 4.2.3. Die CN-Dreifachbindung des Dikations ist mit einer Länge von 1.120(6) Å verglichen mit der CN-Dreifachbindung des Monokations (1.141(6) Å) leicht verkürzt vorzufinden. Dieser Effekt konnte schon beim diprotonierten Malonsäuredinitril beobachtet werden. ^[136]

Wie schon schwingungsspektroskopisch nachgewiesen, liegt das Anion $[\text{SbF}_6]^-$ nicht in idealer oktaedrischer Geometrie, sondern verzerrt vor, mit Sb-F-Bindungslängen zwischen 1.860(3) und 1.889(3) Å, welche im regulären Bereich bekannter Sb-F-Bindungslängen ist. ^[128, 131-133] Der Grund für die Verzerrung ist, dass die Kationen und Anionen im Kristall durch ein dreidimensionales Netzwerk an mittelstarken N-(H)⋯F- und F-(H)⋯F-Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind, welches durch Abbildung 27 verdeutlicht wird.

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$ sowie interionische Kontakte [Å].

Bindungslänge			
N1-C1	1.486(6)	N1-C1 _{berechnet} ^{a)}	1.495
C1-C2	1.449(6)	C1-C2 _{berechnet} ^{a)}	1.464
C2-N2	1.120(6)	C2-N2 _{berechnet} ^{a)}	1.132
Bindungswinkel			
C2-C1-N1	111.3(3)	C2-C1-N1 _{berechnet} ^{a)}	114.1
N2-C2-C1	177.2(5)	N2-C2-C1 _{berechnet} ^{a)}	175.8
Donor-Akzeptor-Abstände			
N1-(H2)⋯F6 <i>i</i>	2.809(5)	N1-(H3)⋯F2 <i>v</i>	2.912(5)
N1-(H2)⋯F9 <i>ii</i>	2.900(4)	F13-(H13)⋯F5	2.599(4)
N1-(H1)⋯F3	2.703(4)	F13-(H13)⋯F9 <i>vi</i>	2.929(4)
N1-(H1)⋯F12	2.984(5)	N2-(H4)⋯F8 <i>iv</i>	2.623(6)
N1-(H3)⋯F11 <i>v</i>	2.812(4)	N2-(H4)⋯F1 <i>iii</i>	2.680(5)

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd).

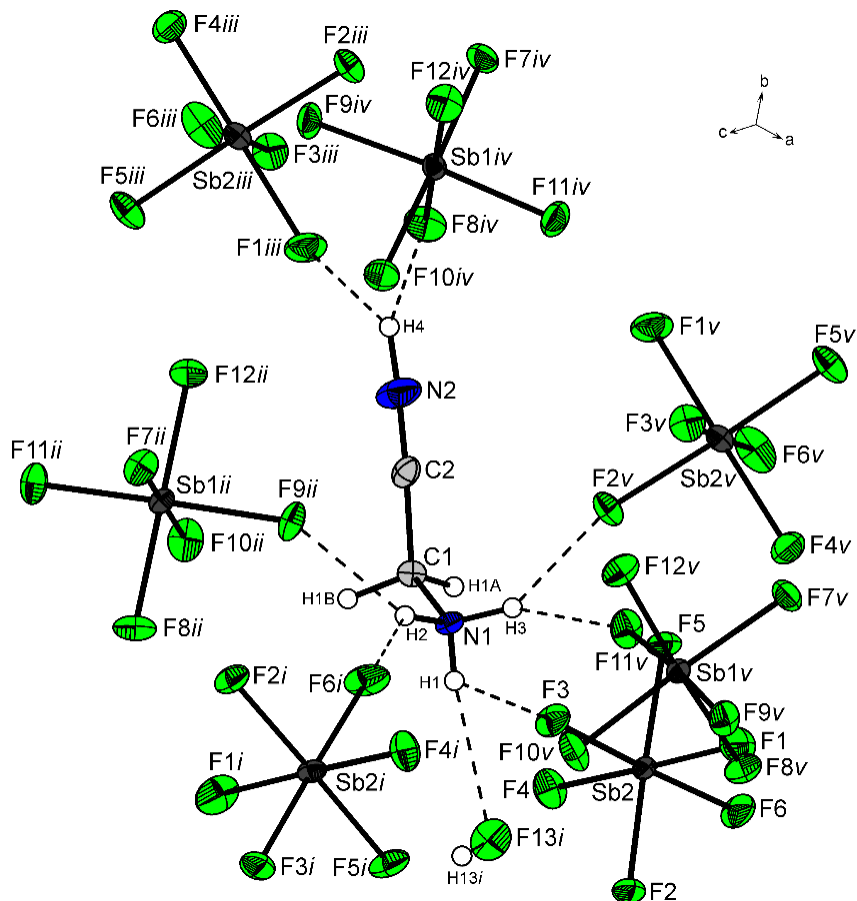


Abbildung 27: Darstellung interionischer Kontakte in $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); $i = 1/2-x, 1-y, 1/2+z$; $ii = -x, 1/2+y, 1/2-z$; $iii = 1/2+x, 3/2-y, -z$; $iv = x, 1+y, z$; $v = 1/2-x, 1/2+y, z$.

Entlang der a -Achse sind die Kationen und Anionen über die Wasserstoffbrücken $\text{N1}-(\text{H3}) \cdots \text{F11v}$ (D-A: 2.812(4) Å) und $\text{N1}-(\text{H2}) \cdots \text{F9ii}$ (D-A: 2.900(4) Å), entlang der b -Achse über die Wasserstoffbrücken $\text{N2}-(\text{H4}) \cdots \text{F8iv}$ (D-A: 2.623(6) Å) und $\text{N1}-(\text{H1}) \cdots \text{F12}$ (D-A: 2.984(5) Å) verbunden. Entlang der c -Achse sind die Ionen über die Wasserstoffbrücken $\text{N1}-(\text{H3}) \cdots 2v$ (D-A: 2.921(5) Å) und $\text{N1}-(\text{H2}) \cdots \text{F6i}$ (D-A: 2.809(5) Å) verbunden. Die Strukturdaten sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

4.2.4.3 Experimenteller Teil

Synthese von $\text{NA}_3\text{CH}_2\text{CNA}[\text{AsF}_6]_2$ (A = H, D)

Zunächst wird in einen FEP-Reaktor Arsenpentafluorid (AsF_5) (2 mmol, 680 mg) bei -196 °C und Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) oder Deuteriumfluorid (DF, 2 mL) im Überschuss über eine Edelstahl-Vakuum-Linie kondensiert. Um das supersaure System zu bilden, werden die Komponenten bei 10 °C gemischt. Nach erneuter Kühlung auf -196 °C mittels flüssigen Stickstoffs (N_2), wird Glycinnitril-Hydrochlorid (1 mmol, 92 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird mindestens 10 Minuten auf -50 °C erwärmt und zur Reaktion gebracht. Anschließend wird mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt und der überschüssige Fluorwasserstoff oder Deuteriumfluorid sowie der frei werdende Chlorwasserstoff (HCl) über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Die hydrolyseempfindlichen Kristalle von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$ oder $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$ werden in quantitativer Ausbeute erhalten und sind beständig bis -35 °C .

Synthese von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$

Zunächst wird in einen FEP-Reaktor Antimonpentafluorid (SbF_5) (2 mmol, 440 mg) bei -196 °C über eine Glas-Vakuum-Linie und dann Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss über eine Edelstahl-Vakuum-Linie kondensiert. Um die Bildung des supersauren Systems zu gewährleisten, werden die Komponenten bei 10 °C gemischt und anschließend wieder mittels flüssigen Stickstoffs (N_2) auf -196 °C gekühlt. Glycinnitril-Hydrochlorid (1 mmol, 92 mg) wird unter Schutzgas zugegeben, der Reaktorinhalt für mindestens 10 Minuten auf -50 °C gekühlt und zur Reaktion gebracht. Anschließend wird mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt und der überschüssige Fluorwasserstoff sowie der frei werdende Chlorwasserstoff (HCl) im dynamischen Vakuum über Nacht entfernt. Die hydrolyseempfindlichen Kristalle der Verbindungen $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2$ und $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$ werden in quantitativer Ausbeute erhalten und sind bis -25 °C beständig.

Tabelle 30: Strukturdaten von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$.

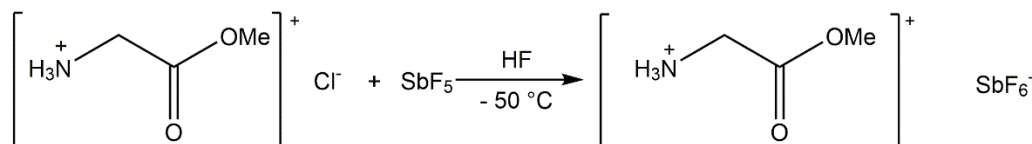
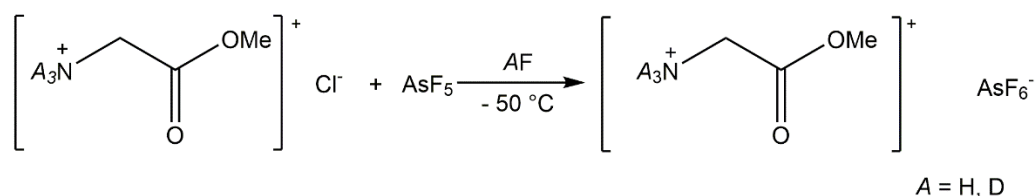
$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$	
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_7\text{F}_{13}\text{N}_2\text{Sb}_2$
Molare Masse [g/mol]	549.60
Abmessungen, [mm ³]	0.49 x 0.23 x 0.18
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	14.8174(8)
<i>b</i> [Å]	10.5692(8)
<i>c</i> [Å]	15.6490(9)
<i>V</i> [Å ³]	2450.8(3)
<i>Z</i>	8
ρ_{calcd} , [g cm ⁻³]	2.979
μ [mm ⁻¹]	4.562
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>F</i> (000)	2016
<i>T</i> [K]	143(2)
Indizierungsbereiche <i>h, k, l</i>	-19:20; -10:14; -15:21
Gesammelte Reflexe	9231
Unabhängige Reflexe	3287
<i>R</i> _{int}	0.0329
Parameter	192
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^[a] (alle Daten)	0.0397 / 0.0701
Wichtungsschema ^[b]	0.0313 / 2.6671
<i>S</i> (GoF) ^[c]	1.016
Restdichte [e Å ⁻³]	1.283 / -1.707
Gerät	Oxford XCalibur
CCDC	1857303

a) $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; b) $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ c) $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter).

4.2.5 Einfach protonierter Glycinmethylester

4.2.5.1 Darstellung

Die Salze $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ werden bei der Reaktion in den supersauren Systemen AF/AsF_5 ($A = \text{H}, \text{D}$) und HF/SbF_5 bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 zu 1 von Glycinmethylester zu Arsenpentafluorid bzw. Antimonpentafluorid nach folgenden Gleichungen gebildet:



Fluorwasserstoff (oder Deuteriumfluorid) wird dabei sowohl als Reagenz, als auch als Lösemittel eingesetzt und liegt daher im Überschuss vor. Nach erfolgter Reaktion wird es über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt und die Salze $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ verbleiben als kristalline, hydrolyseempfindliche farblose Feststoffe. Das $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) ist bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig, das $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ ist bis $-5\text{ }^\circ\text{C}$ beständig.

4.2.5.2 Charakterisierung

4.2.5.2.1 Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$, $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Eine Darstellung der Tieftemperatur-Schwingungsspektren befindet sich in Abbildung 28. Eine Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte durch den Vergleich mit charakteristischen Gruppenfrequenzen, Schwingungsspektren aus der Literatur und Vergleich berechneter

Schwingungsfrequenzen aus quantenchemischen Berechnungen des freien Kations $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ und des Kations $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$. In Tabelle 31 sind alle quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ sowie die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen und deren Zuordnung zusammengefasst. Auf die quantenchemischen Berechnungen wird in Kapitel 4.2.5.2.2 eingegangen.

In Tabelle 32 sind ausgewählte Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$, zusammen mit Schwingungsfrequenzen des Edukts $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOMe} \cdot \text{HCl}$, aus der Literatur für den Vergleich zusammengefasst. Dabei wird deutlich, dass die NH-Valenzschwingungen und die CH_3 -Valenzschwingungen im Edukt niedriger zu beobachten sind als im $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{MF}_6]$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$). Insgesamt ist aber eine gute Übereinstimmung der auftretenden Schwingungsfrequenzen in den Spektren zu beobachten.

Zunächst wurde das freie Kation $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet. Die NH_2 -Valenzschwingungen werden, wie schon in vorherigen Beispielen, überschätzt. Gleichzeitig wird eine starke intramolekulare Wechselwirkung eines Wasserstoffs der protonierten Aminogruppe zum Carbonyl-Sauerstoff vorausgesagt, die einen hohen Einfluss auf die Schwingungsfrequenz der NH-Valenzschwingung, als auch der C=O-Valenzschwingung hat. Für eine verbesserte Vergleichbarkeit wird das Kation mit zusätzlichen HF-Molekülen berechnet, welche die Wasserstoffbrücken simulieren sollen. Genauer wird dies im Kapitel 4.2.5.2.2 (Theoretische Berechnungen) diskutiert. Das $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ ist auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet.

Für das Kation $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ mit C_1 -Symmetrie werden 36 Raman- und IR-aktive Grundschiebungen vorausgesagt.

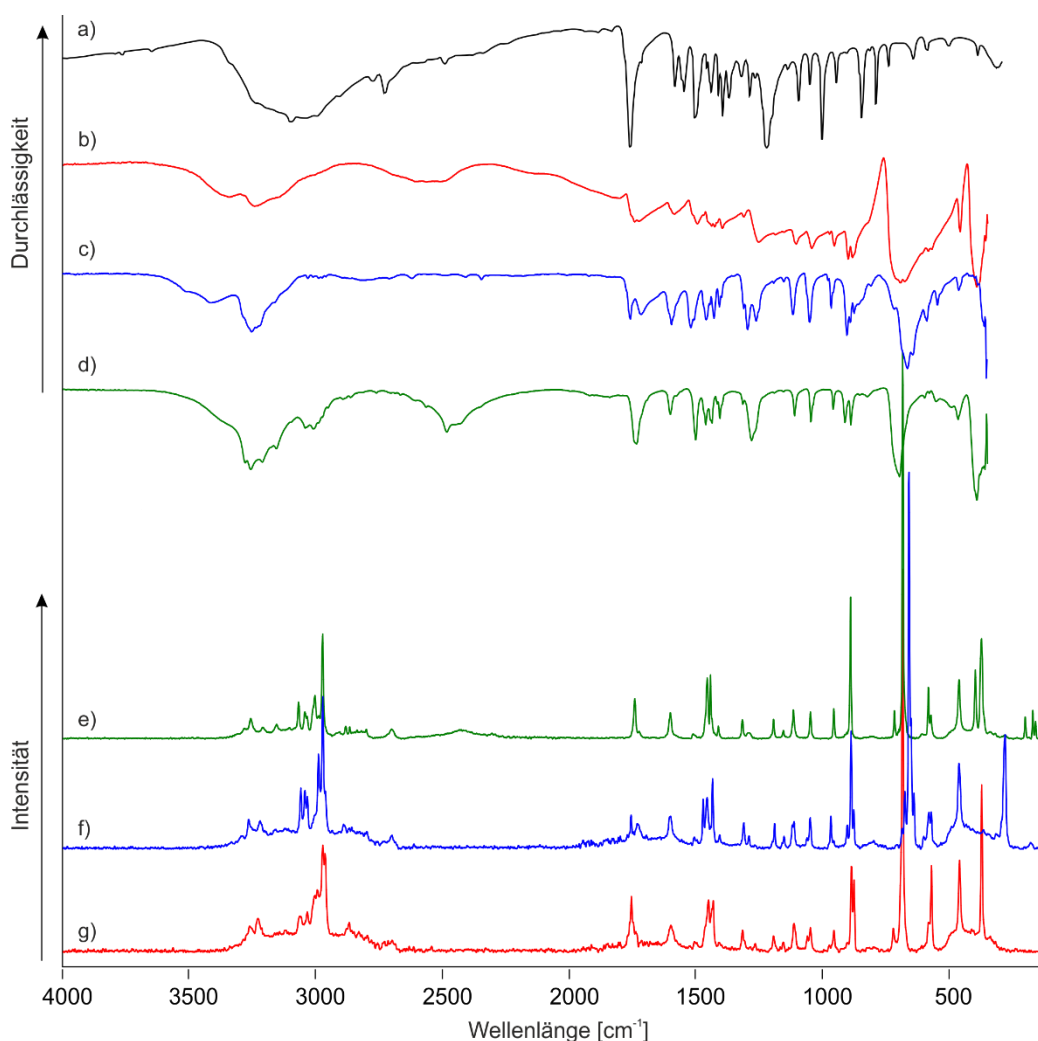


Abbildung 28: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOMe}\cdot\text{HCl}$ (a) aus der Literatur ^[137], $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f) und (g) FT-Raman.

In der quantenchemischen Berechnung wird eine NH-Valenzschwingung durch eine starke Wechselwirkung mit dem angerechneten HF-Molekül rotverschoben bei 3106 cm^{-1} im Bereich der CH-Valenzschwingungen vorausgesagt. Dies kann jedoch experimentell nicht bestätigt werden. Die NH-Valenzschwingungen können den, vor allem im IR-Spektrum zu beobachtenden Schwingungsfrequenzen bei 3346 cm^{-1} , 3245 cm^{-1} und 3224 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$) bzw. bei 3418 und 3253 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$) zugeordnet werden. Die CH-Valenzschwingungen können den Schwingungsfrequenzen in den Raman-Spektren zwischen 3070 und 2965 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 3069$, 3045 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3037\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 3006$, 2996 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 2975$, 2965 cm^{-1} ; ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 3060$, 3044 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3035\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) =$

2990 cm⁻¹, $\nu_s(\text{CH}_3) = 2974 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden. In Übereinstimmung mit den quantenchemischen Berechnungen für $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ besitzt vor allem die symmetrische CH₃-Valenzschwingung die niedrigste Schwingungsfrequenz sowie die höchste Raman-Intensität. Die hohe Schwingungsfrequenz der antisymmetrischen CH-Valenzschwingungen weist darauf hin, dass das zu untersuchende Material positiv geladen vorliegt. [68]

Wie schon im einfach protonierten Glycin beobachtet, wird die C=O-Valenzschwingung in der quantenchemischen Rechnung des freien Kations wesentlich höher vorausgesagt (1823 cm⁻¹) als sie anhand charakteristischer Schwingungsfrequenzen für die Carbonsäuregruppen erwartet wird. [68, 113] Im Fall der Berechnung von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ liegt der Wert für die C=O-Valenzschwingung im vergleichbaren Bereich (1767 cm⁻¹) zu den experimentell ermittelten Werten.

Für die Verbindung $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ ist die C=O-Valenzschwingung bei 1743/1727 cm⁻¹ (IR) und 1744 cm⁻¹ (Ra), und für die Verbindung $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ bei 1758/1738 cm⁻¹ (IR) und 1756/1731 cm⁻¹ (Ra) zu beobachten. Die NH₃-Deformationsschwingungen treten im Bereich von 1500 und 1600 cm⁻¹ auf.

Wie schon bei den NH-Valenzschwingungen, wird die symmetrische NH₃-Deformationsschwingung von der quantenchemischen Berechnung ($\delta_s(\text{NH}_3)_{\text{berechnet}} = 1447 \text{ cm}^{-1}$) etwas niedriger vorausgesagt als experimentell ermittelt ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$: $\delta_s(\text{NH}_3) = 1496 \text{ cm}^{-1}$ (IR), 1510 (Ra), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$: $\delta_s(\text{NH}_3) = 1519/1506 \text{ cm}^{-1}$ (IR), 1506 (Ra)). Sie läge damit im Bereich zwischen den CH₃- und CH₂-Deformationsschwingungen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Berechnung eine stärkere Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe und dem Carbonyl-Sauerstoff voraussagt als im Festkörper vorliegt. Dies wird in der quantenchemischen Berechnung von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ berücksichtigt und die symmetrische NH₃-Deformationsschwingung wird etwas höher berechnet, was eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zeigt. Die Deformationsschwingungen der CH₃- und CH₂-Gruppen sind im typischen Bereich zwischen 1300 und 1470 cm⁻¹ zu beobachten.

Zwischen 1050 und 850 cm⁻¹ können die beobachteten Schwingungsfrequenzen, den Valenzschwingungen des Molekülgerüsts zugeordnet werden. Die CN-Valenzschwingung ist mit einer beobachteten Schwingungsfrequenz von 1044 cm⁻¹ (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$), 1048 cm⁻¹ (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$) und 1050 cm⁻¹ (IR,

$\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$) vergleichbar mit der CN-Valenzschwingung im Glycin ($1026\text{--}1041\text{ cm}^{-1}$, Kapitel 4.2.1.2.1). Die CO-Valenzschwingung ist bei 955 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$), bzw. 965 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$) und 966 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$) zu detektieren und damit rotverschoben verglichen mit der CO-Valenzschwingung im einfach protonierten Glycin ($1198\text{--}1215\text{ cm}^{-1}$, Kapitel 4.2.1.2.1). Die Schwingungsfrequenzen bei 883 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$), 889 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$), $889/874\text{ cm}^{-1}$ (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$) und $886/876\text{ cm}^{-1}$ (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$) werden der CC-Valenzschwingung zugeordnet und befinden sich damit im ähnlichen Bereich wie beim einfach protonierten Glycin ($856\text{--}864\text{ cm}^{-1}$, Kapitel 4.2.1.2.1). Die Deformationsschwingungen des Molekülgerüsts sind im Bereich zwischen 400 und 715 cm^{-1} detektierbar.

Sowohl für das $[\text{AsF}_6]^-$ - als auch für das $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion werden bei einer idealen oktaedrischen Symmetrie fünf Schwingungen erwartet, von denen drei im Raman und zwei im IR-Spektrum beobachtet werden können. In den Spektren des Hexafluoridoarsenats werden dem Anion die IR-Banden bei 693 cm^{-1} , 392 cm^{-1} und die Raman-Linien bei 683 , 571 und 371 cm^{-1} zugeordnet, welches auf eine ideale oktaedrische Symmetrie schließen lässt. In den Spektren des Hexafluoridoantimonats sind mit den detektierten IR-Banden bei 663 , 642 und 545 cm^{-1} und Raman-Linien bei 674 , 658 , 650 , 579 und 278 cm^{-1} mehr als fünf Schwingungen zu beobachten. Dies spricht für eine verzerrte oktaedrische Symmetrie, welches bei der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt wird (Kapitel 4.2.5.2.3).

Die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse werden durch die Synthese und der schwingungsspektroskopischen Untersuchung des einfach deuterierten Glycinmethylesters $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ unterstützt. Für die Synthese wird statt Fluorwasserstoff, Deuteriumfluorid im Überschuss eingesetzt. Bei den Spektren des einfach deuterierten Glycinmethylesters fällt die unvollständige Deuterierung auf. Der geschätzte Deuterierungsgrad liegt bei unter 0.90 . In Tabelle 31 sind die Schwingungsfrequenzen, die unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet werden, mit einem ^(c) markiert. Da die Schwingungsfrequenz bei 2458 cm^{-1} (IR) bzw. 2427 cm^{-1} (Ra) eine gute Übereinstimmung mit der Teller-Redlich-Regel für einen H/D-Isotopenaustausch darstellt, werden sie den ND-Valenzschwingungen zugeordnet. Durch eine Superposition der ND-Deformationsschwingungen mit den CH_3 -Schaukelschwingungen, können die Schwingungsfrequenzen bei 1191 (IR) bzw. 1193 cm^{-1} und (Ra), 1154 (IR) bzw. 1155 cm^{-1} (Ra) nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Deformationsschwingungen wurden durch den

Vergleich mit Schwingungsfrequenzen der quantenchemischen Berechnung von $[\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ zugeordnet.

Tabelle 31: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ ($A = \text{H}, \text{D}$).

[$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$		$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$		[$\text{ND}_3\text{CH}_2\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$	$\text{ND}_3\text{CH}_2\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$		Zuordnung ^{b)}
	IR	Ra	IR	Ra		IR	Ra	
3329 (497/69)	3346 (m, br)		3418 (m, br)		2457 (242/33)	2458 (m, br)	2427 (2, br)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$
3294 (328/111)	3245 (m, br)	3258 (2)	3253 (m, br)	3292 (1), 3266 (4)	2395 (220/48)	3281 (m) ^{c)} , 3259 (s) ^{c)} , 3158 (m) ^{c)}	3259 (4) ^{c)} , 3156 (2) ^{c)}	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$ $\nu(\text{CO}) + \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3), \alpha(\text{CH}_2)$
3133 (1/52)		3069 (4)		3060 (11)	3133 (1/51)		3070 (7)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3102 (3/32)		3045 (3)		3044 (8)	3102 (3/32)	3044 (m)	3045 (4)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3092 (7/31)		3037 (1)		3035 (5)	3092 (2/37)		3036 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3044 (420/45)			3224 (m)	3222 (3)	2225 (224/42)			$\nu(\text{NA})$
3029 (31/120)		3006 (5), 2996 (2), 2975 (17), 2965 (3), 2883 (1), 2868 (2), 2702 (1)		2990 (10)	3030 (4/87)	3012 (m)	3005 (6)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3015 (6/156)				2974 (40)	3015 (6/152)		2975 (27)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
				2700 (3), 1945 (2), 1913 (2)			2883 (3), 2868 (2), 2703 (2)	$2 \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $2 \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3) + \rho(\text{NA}_3)$ $\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CC})$ $2 \nu(\text{CO})$
1732 (308/7)	1743 (m), 1727 (m)	1744 (9)	1758 (m), 1738 (m)	1756 (8), 1731 (3)	1727 (338/9)	1735 (m)	1742 (10)	$\nu(\text{CO})$
1651 (34/3)		1602 (6)	1595 (m)	1599 (7)	1192 (21/1)	1602 (w) ^{c)}	1601 (7) ^{c)}	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1647 (32/2)	1587 (m)				1179 (9/1)	1578 (vw) ^{c)}		$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1555 (112/0.3)	1496 (m)	1510 (1)	1519 (m), 1506 (w)	1506 (2)	1189 (50/1)	1501 (w) ^{c)}	1512 (1) ^{c)}	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1460 (11/5)				1471 (7)	1460 (12/5)			$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1459 (12/5)		1456 (12)	1459 (m)	1455 (8)	1459 (12/4)	1462 (m)	1456 (12)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1459 (27/1)	1440 (m)	1443 (17)		1434 (19)	1458 (28/1)	1443 (vw)	1443 (16)	$\delta(\text{CH}_2), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1447 (36/5)	1427 (m)		1427 (m)		1447 (32/6)	1438 (m)		$\delta(\text{CH}_2), \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1404 (44/1)	1397 (m)	1411 (3)	1406 (w)	1406 (2)	1395 (70/1)	1406 (m)	1412 (3)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3), \alpha(\text{CH}_2)$
1327 (28/2)	1313 (w)	1316 (5)	1310 (w)	1311 (6)	1266 (112/4)	1315 (w)	1317 (5)	$\tau(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$
1289 (269/4)	1253 (m)	1291 (1)	1295 (m), 1261 (m)	1290 (2)	1293 (161/2)	1281 (s)	1292 (1)	$\alpha(\text{CH}_2), \nu(\text{CO}(\text{Me}))$
1185 (2/1)		1193 (5)	1191 (vw)	1189 (7)	1184 (1/1)	1191 (vw)	1193 (5)	$\rho(\text{CH}_3)$
1150 (9/1)		1155 (2)	1151 (vw)	1151 (3)	1149 (1/1)	1154 (vw)	1155 (2)	$\rho(\text{CH}_3), \rho(\text{NH}_3)$
1147 (7/1)					838 (42/6)			$\rho(\text{NA}_3)$
1123 (7/1)	1105 (m)	1115 (7)	1116 (m)	1118 (1), 1112 (7)	1041 (9/1)	1111 (m) ^{c)} , 912 (m) ^{c)} , 854 (vw) ^{c)} , 823(w)	1115 (7) ^{c)}	$\rho(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_2)$
1017 (35/3)	1044 (m)	1048 (7)	1050 (m)	1048 (8)	1000 (21/4)	1046 (m)	1048 (7)	$\nu(\text{CN})$
932 (16/1)	955 (m)	955 (7)	965 (m)	966 (8)	900 (25/4)	958 (m)	956 (8)	$\nu(\text{CO})$
910 (20/2)	900 (s)		902 (m)	902 (4)	766 (160/1)			$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$
878 (47/9)	883 (s)	889 (37)	889 (w), 874 (w)	886 (32), 876 (5)	968 (3/2)	888 (m)	889 (38)	$\nu(\text{CC})$
680 (29/2)	677 (vs)	716 (7)	715 (vw)	685 (2)	645 (24/2)		716 (6)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{OCO})$
586 (6/2)	569 (w)		586 (m)	599 (2)	578 (6/2)	597 (w)	582 (13)	$\rho(\text{CH}_2)$
433 (15/5)	458 (m)	461 (16)	460 (m)	460 (21)	417 (3/5)	465 (m)	461 (13)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{CCO})$
389 (21/1)					271 (123/1)		159 (4)	$\tau(\text{NA}_3)$
350 (51/1)					290 (140/0.1)			$\tau(\text{NA}_3)$
293 (196/0.2)					348 (62/1)		397 (15)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{COC})$
189 (15/0.03)					187 (14/0.1)		199 (6)	Gerüstschwingung
172 (8/0.4)				179 (2)	172 (8/0.4)		170 (7)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{COC})$
118 (0.2/0.1)		118 (6)		129 (2)	118 (0.2/0.1)		118 (6)	$\tau(\text{CH}_3)$
	693 (vs)	683 (100)				697 (s)	683 (100)	$[\text{AsF}_6]^-$
		571 (3)					572 (3)	$[\text{AsF}_6]^-$
	392 (vs)	371 (24)				391 (vs)	372 (26)	$[\text{AsF}_6]^-$
				674 (9)				$[\text{AsF}_6]^-$
			663 (br, s)	658 (100)				$[\text{SbF}_6]^-$
			642 (s)	650 (2)				$[\text{SbF}_6]^-$
				579 (4)				$[\text{SbF}_6]^-$
			545 (m)					$[\text{SbF}_6]^-$
				278 (30)				$[\text{SbF}_6]^-$

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [$\text{\AA}^4/\mu$] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; Skalierungsfaktor 0.98; b) A = H, D; Frequenzen mit zugeordnetem, c) werden unvollständig deuterierten Isotopomere zugeordnet.

Tabelle 32: Ausgewählte experimentelle Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ mit Zuordnung und dem Edukt $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}\cdot\text{HCl}$ aus der Literatur mit ggf. jeweiligen Zuordnungen. ^[137-139]

$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$			$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}\cdot\text{HCl}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}\cdot\text{HCl}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}\cdot\text{HCl}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}\cdot\text{HCl}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}\cdot\text{HCl}$	
IR (exp.)	Ra (exp.)	Zuordnung	FT-IR ^[137]	FT-IR ^[138]	Zuordnung ^[138]	FTICR ^[139]	Paul Trap ^[139]	Zuordnung
3346 (m, br)		$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$						
3245 (m, br)	3258 (2)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$	3100-2798 (s,br)	3015-2853 (s/br)	$\nu(\text{NH}_3)$ (sym und asym)			
	3069 (4)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2678 (w)	2925, 2847 (m)	$\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ (sym und asym)			
	3045 (3)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$						
	3037 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$						
	3006 (5), 2996 (2)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2638 (m)					
	2975 (17), 2965 (3)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$						
1743 (m), 1727 (m)	1744 (9)	$\nu(\text{C=O})$	1748 (vs), 1707 (vw)	1744 (s)	$\nu(\text{C=O})$	1745 (47)	1771 (0.35)	$\nu(\text{C=O})$
	1602 (6)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1585 (m)					
1587 (m)		$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1553 (m)	1599 (s, br)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$		1608 (3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1496 (m)	1510 (1)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$	1514 (m)	1502 (s, br)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$			
	1456 (12)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1470 (w)			1457 (84)	1471 (77)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$
1440 (m)	1443 (17)	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1454 (m)					
1427 (m)		$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1428 (m)					
1397 (m)	1411 (3)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\omega(\text{CH}_2)$	1412 (m), 1389 (m)	1386 (m)	m, CH def, butyl-t	1365 (74)	1386 (32)	$\nu(\text{CO})$, $\omega(\text{CH}_2)$
1313 (w)	1316 (5)	$\omega(\text{CH}_2)$	1344 (w), 1315 (m)	1370 (m)	m, CH def, butyl-t			
1253 (m)	1291 (1)	$\tau(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{NA}_3)$	1254 (s)	1268 (s)	s, C-O str, ester	1272 (100)	1297 (100)	$\omega(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CO})$
	1193 (5)	$\rho(\text{CH}_3)$	1178 (w)					
	1155 (2)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NH}_3)$	1139 (m)					
1105 (m)	1115 (7)	$\rho(\text{NA}_3)$	1097 (m)					
1044 (m)	1060 (1), 1048 (7)	$\rho(\text{NA}_3)$, $\tau(\text{CH}_2)$	1052 (s)				1070 (16)	$\omega(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{NH}_3)$
955 (m)	955 (7)	$\nu(\text{CN})$	1002 (m)	932 (w)	CH_3 rock, butyl-t		992 (11)	$\nu_{\text{s}}(\text{CCN})$
900 (s)		$\nu(\text{CO})$	910 (m)					
883 (s)	889 (37)	$\rho(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{NA}_3)$	879 (vw)				871 (9)	$\delta(\text{OCO})$, $\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NH}_3)$, $\omega(\text{CH}_2)$
677 (vs)	716 (7)	$\nu(\text{CC})$	723 (w), 670 (w)					
569 (w)		$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{OCO})$	593 (w)					
458 (m)	461 (16)	$\rho(\text{CH}_2)$	489 (w)					

4.2.5.2.2 Theoretische Berechnungen

Zunächst wurde die Struktur des freien Kations $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet. Neben einer Strukturoptimierung wurde auch eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den IR- und Raman-Aktivitäten durchgeführt. Eine Darstellung des freien Kations, zusammen mit den berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel befindet sich in Abbildung 29.

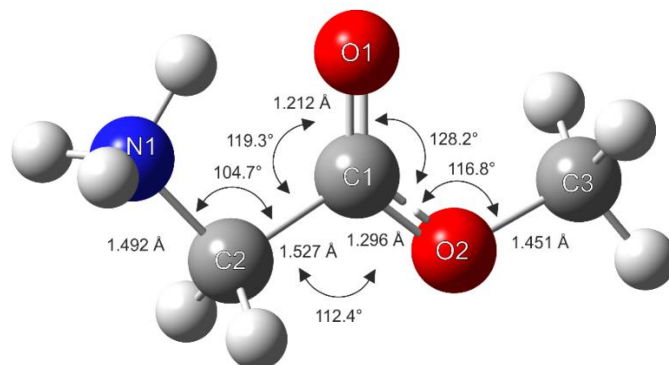


Abbildung 29: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Bei der Vorgabe der Struktur für die Berechnung wurde vom stabilsten Konformer ausgegangen, indem die Aminogruppe in *cis*-Stellung zum Carbonyl-Sauerstoff steht, welches von *Simon et al.* bereits 2007 ermittelt wurde.^[139] Diese Konformation kommt, wie schon beim Glycin, durch eine mögliche Wechselwirkung der Aminogruppe mit dem Carbonyl-Sauerstoff zustande, deren Abstand im Kristall (Kapitel 4.2.5.2.3, Einkristallröntgenstrukturanalyse) (2.721(11) Å bzw. 2.771(9) Å) unterhalb der Summe der van-der Waals Radien einzuordnen sind (3.07 Å).^[140-141] In der quantenchemischen Berechnung beträgt der Abstand des Stickstoffs der Aminogruppe zum Carbonyl-Sauerstoff 2.529 Å und wird damit unterschätzt.

Der Vergleich der quantenchemisch berechneten Struktur sowie der experimentell ermittelten Struktur aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abschnitt 4.2.5.2.3) zeigt eine gute Übereinstimmung der Bindungslängen und Bindungswinkel bis auf den NCC-Winkel. Durch die starke Wechselwirkung des Carbonyl-Sauerstoffs mit der Aminogruppe wird der Winkel auf 104.7° berechnet. Der experimentell erhaltene Wert ist mit 109.3(5)° und 111.7(6)° signifikant höher und zeigt einen geringeren Einfluss der Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe und des Carbonyl-Sauerstoffs innerhalb des Kristalls.

Ein Zufügen von HF-Molekülen in der Berechnung hat bereits beim Glycin gezeigt, dass der Einfluss der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung verringert wird. Somit wurde auch hier eine Berechnung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}]^{2+} \cdot 3\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis durchgeführt und die Bindungslängen und Bindungswinkel verglichen. Für eine bessere Vergleichbarkeit zum berechneten freien Kation wurde dieses zusätzlich auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet. Eine vergleichende Darstellung des berechneten freien Kations mit den Methoden PBE1PBE und B3LYP ist in Abbildung 30 zu sehen.

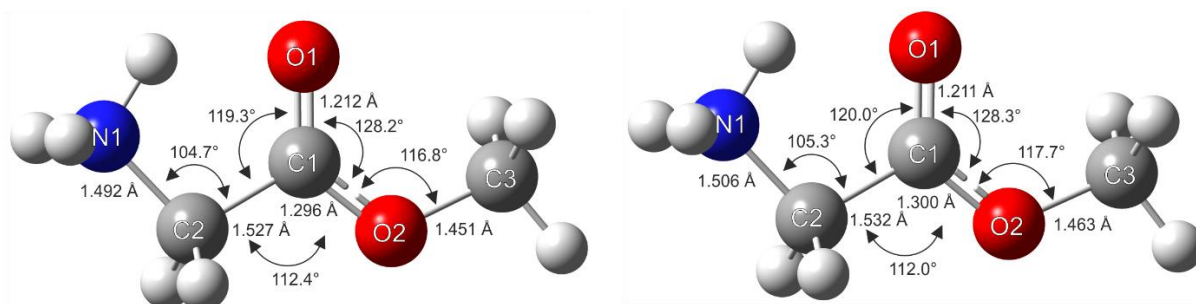


Abbildung 30: Quantenchemie berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) (links) und B3LYP/6-311G++(3df,3pd) (rechts) mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Mit beiden Methoden werden die Bindungslängen im Allgemeinen sehr vergleichbar vorausgesagt. Bei Gegenüberstellung des freien Kations und der Berechnung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ sind dann aber deutliche Unterschiede zu beobachten. Die Bindungswinkel und Bindungslängen (Abbildung 31) von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}]^+$ und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ sind ebenfalls in Tabelle 34 in Kapitel 4.2.5.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeführt.

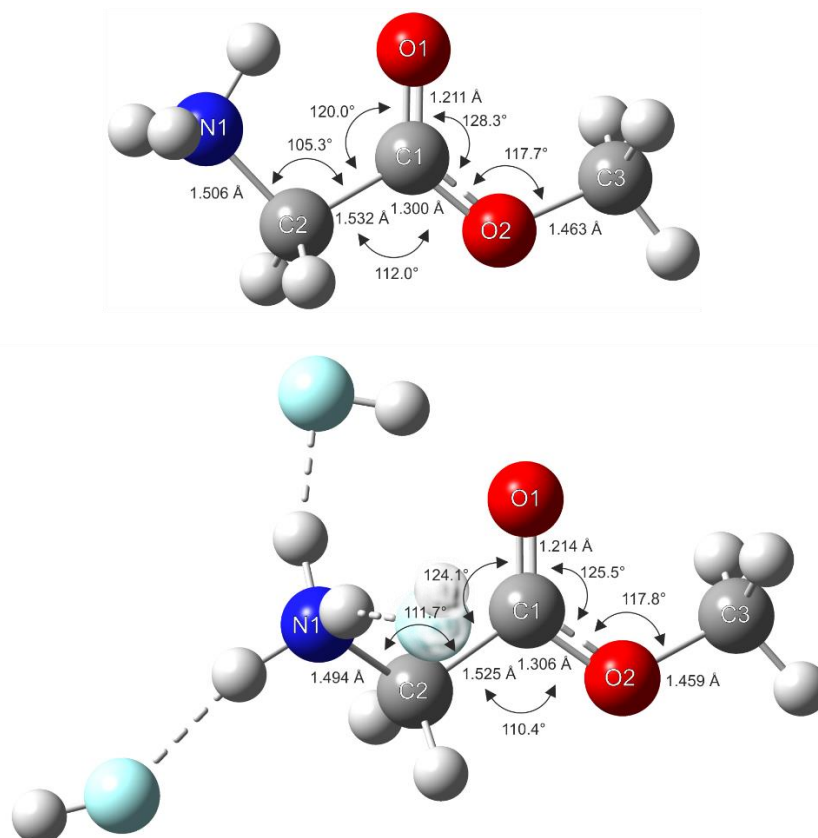


Abbildung 31: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ (oben) und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+\cdot 3\text{HF}$ (unten) unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln; das dritte HF-Molekül wurde für die Übersichtlichkeit etwas aufgehellt.

Der Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel zeigt vor allem einen Unterschied bei den Bindungswinkeln N1-C2-C1 und C2-C1-O1. Diese werden im freien Kation um über 4° unterschätzt, welches an der starken intramolekularen Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe und dem Carbonyl-Sauerstoff liegt. Im berechneten $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+\cdot 3\text{HF}$ ist diese wesentlich geringer, da nun stärkere Wechselwirkungen zu den HF-Molekülen ausgebildet werden. Daraus resultiert auch, dass kein Proton der Aminogruppe genau auf Deckung mit dem freien Carbonyl-Sauerstoff liegt, sondern ein wenig verdreht vorliegt.

Eine Auswahl der experimentellen Bindungslängen und Bindungswinkel sind im Abschnitt 4.2.5.2.3 in Tabelle 34 den berechneten Werten gegenübergestellt.

Sowohl die Unterschiede in der Geometrie des $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+\cdot 3\text{HF}$, als auch die ausgebildeten Wasserstoffbrücken zu den HF-Molekülen beeinflussen auch die berechneten Schwingungsfrequenzen. In Tabelle 33 sind alle berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+\cdot 3\text{HF}$ und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis

und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis vergleichend mit jeweiligen Zuordnungen zusammengefasst.

Tabelle 33: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit jeweiliger Zuordnung.

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}]^{2+} \cdot 3\text{HF}$ B3LYP/6-311G++(3df,3pd)	Zuordnung	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}]^{2+}$ B3LYP/6-311G++(3df,3pd)	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}]^{2+}$ PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)	Zuordnung
3397 (497/69)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$	3508 (110/30)	3557 (117/29)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$
3361 (328/111)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$	3456 (116/75)	3497 (123/73)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$
3197 (1/52)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3200 (1/50)	3214 (1/50)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3165 (3/32)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3168 (2/33)	3181 (2/33)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3155 (7/31)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3165 (4/35)	3177 (5/35)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3106 (420/45)	$\nu(\text{NA})$	3083 (237/64)	3049 (294/61)	$\nu(\text{NA})$
3091 (31/120)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3109 (30/67)	3118 (15/80)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3077 (6/156)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	3078 (2/157)	3084 (5/140)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1767 (308/7)	$\nu(\text{CO})$	1787 (237/8)	1823 (246/7)	$\nu(\text{CO})$
1685 (34/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1662 (31/3)	1660 (30/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1681 (32/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1647 (31/6)	1645 (31/6)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1587 (112/0.3)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$	1493 (20/4)	1494 (20/3)	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1490 (11/5)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1489 (15/5)	1477 (16/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1489 (12/5)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1488 (6/4)	1476(1675)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1489 (27/1)	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1483 (87/3)	1474 (109/6)	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1477 (36/5)	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1464 (172/3)	1447 (140/4)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$
1433 (44/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\omega(\text{CH}_2)$	1392 (209/1)	1405 (312/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\omega(\text{CH}_2)$
1315 (269/4)	$\omega(\text{CH}_2)$	1308 (201/2)	1314 (95/1)	$\omega(\text{CH}_2)$
1354 (28/2)	$\tau(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{NA}_3)$	1302 (5/2)	1302 (4/2)	$\tau(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{NA}_3)$
1209 (2/1)	$\rho(\text{CH}_3)$	1208 (2/1)	1208 (2/1)	$\rho(\text{CH}_3)$
1173 (9/1)	$\rho(\text{CH}_3)$, $\rho(\text{NH}_3)$	1171 (1/1)	1171 (1/1)	$\rho(\text{CH}_3)$
1170 (7/1)	$\rho(\text{NA}_3)$	1105 (1/0.3)	1105 (1/0.3)	$\rho(\text{NA}_3)$, $\tau(\text{CH}_2)$
1146 (7/1)	$\rho(\text{NA}_3)$, $\tau(\text{CH}_2)$	1101 (68/2)	1102 (74/3)	$\rho(\text{NA}_3)$
1038 (35/3)	$\nu(\text{CN})$	999 (27/5)	1043 (28/5)	$\nu(\text{CN})$
942 (16/1)	$\nu(\text{CO})$	930 (6/2)	979 (14/2)	$\nu(\text{CO})$
929 (20/2)	$\rho(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{NA}_3)$	927 (17/0.2)	929 (17/0.2)	$\rho(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{NA}_3)$
896 (47/9)	$\nu(\text{CC})$	886 (65/10)	906 (57/9)	$\nu(\text{CC})$
694 (29/2)	$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{OCO})$	692 (3/2)	702 (4/2)	$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{OCO})$
598 (6/2)	$\rho(\text{CH}_2)$	584 (3/0.4)	585 (2/0.4)	$\rho(\text{CH}_2)$
442 (15/5)	$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{CCO})$	453 (20/6)	462 (24/5)	$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{CCO})$
397 (21/1)	$\tau(\text{NA}_3)$	359 (94/1)	361 (110/1)	$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{COC})$
357 (51/1)	$\tau(\text{NA}_3)$	235 (0.01/0.1)	260 (0.001/0.1)	$\tau(\text{NA}_3)$
299 (196/0.2)	$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{COC})$	215 (14/0.5)	216 (14/1)	$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{COC})$
193 (15/0.03)	Gerüstschwingung	169 (12/0.02)	174 (11/0.1)	Gerüstschwingung
176 (8/0.4)	$\delta(\text{CCN})$, $\delta(\text{COC})$	106 (1/0.1)	104 (2/0.2)	$\tau(\text{CH}_3)$
120 (0.2/0.1)	$\tau(\text{CH}_3)$	76 (8/0.1)	84 (8/0.1)	$\tau(\text{NA}_3)$

Wie zu erwarten haben die angefügten HF-Moleküle in der Berechnung den größten Einfluss auf die NH-Valenzschwingungen. Die antisymmetrische und symmetrische NH_2 -Valenzschwingung wird dabei über 100 cm^{-1} niedriger eingeschätzt als im freien Kation. Die CO-Valenzschwingung des Carbonyl-Sauerstoffs wird vor allem in der Berechnung des freien Kations mit der Methode PBE1PBE mit 1823 cm^{-1} deutlich überschätzt, während sie mit der

Methode B3LYP ($\nu(\text{CO}) = 1787 \text{ cm}^{-1}$) nur noch leicht überschätzt wird. Bei der Berechnung des $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ liegt sie mit 1767 cm^{-1} schon in der richtigen Größenordnung, welche die experimentellen Ergebnisse widerspiegeln. Des Weiteren wird die symmetrische Deformationsschwingung der Aminogruppe im freien Kation nur in Kombination mit anderen Schwingungen vorausgesagt, welches auch ein Resultat der starken intramolekularen Wechselwirkung ist. Die restlichen Deformationsschwingungen sind insgesamt vergleichbar miteinander.

Auch in der Berechnung des $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ sind die Valenzschwingungen der Aminogruppe in eine antisymmetrische und eine symmetrische NH_2 -Schwingung sowie eine einzelne NH -Valenzschwingung aufgeteilt. Im freien Kation ist dies ein Resultat aus der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zum Carbonyl-Sauerstoff. Dies ist im Fall des $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ nicht zu erwarten, weswegen die berechneten $\text{N}(\text{H})\cdots\text{F}$ -Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen zu den HF -Molekülen genauer betrachtet werden. Diese sowie die berechneten $(\text{N})\text{-H}\cdots\text{F}$ -Bindungslängen, sind in Abbildung 32 dargestellt.

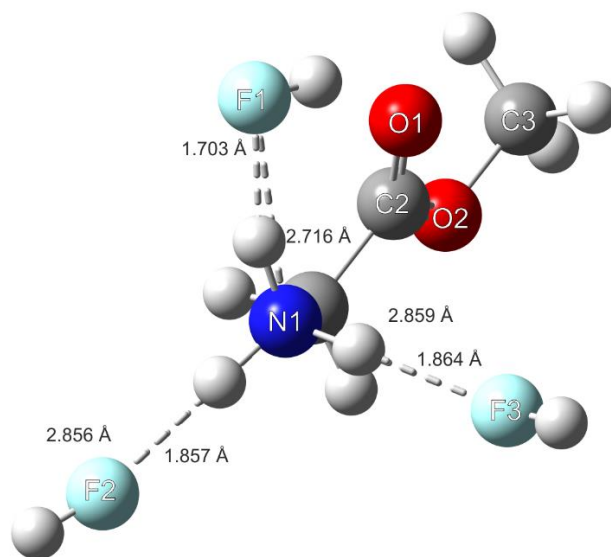


Abbildung 32: Darstellung der berechneten Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ zusammen mit den $\text{N}(\text{H})\cdots\text{F}$ - und den $(\text{N})\text{-H}\cdots\text{F}$ -Abständen in [Å] der Wasserstoffbrückenbindungen.

Dabei ist auffallend, dass der $\text{N}(\text{H})\cdots\text{F}$ -Abstand von $\text{N1}(\text{H})\cdots\text{F1}$ um etwa 0.15 Å kürzer berechnet wird als die anderen beiden $\text{N}(\text{H})\cdots\text{F}$ -Abstände. Grund hierfür ist eine weitere Wechselwirkung des HF -Moleküls mit dem unprotonierten Carbonyl-Sauerstoff.

4.2.5.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Monoprotonierter Glycinmethylester $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 33 ist die asymmetrische Einheit dargestellt, die aus zwei symmetrisch unabhängigen Kationen und Anionen besteht. Tabelle 34 fasst ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Kations, zusammen mit den Werten der quantenchemisch berechneten Struktur des Kations, zusammen und führt zudem die interionischen Bindungsabstände auf.

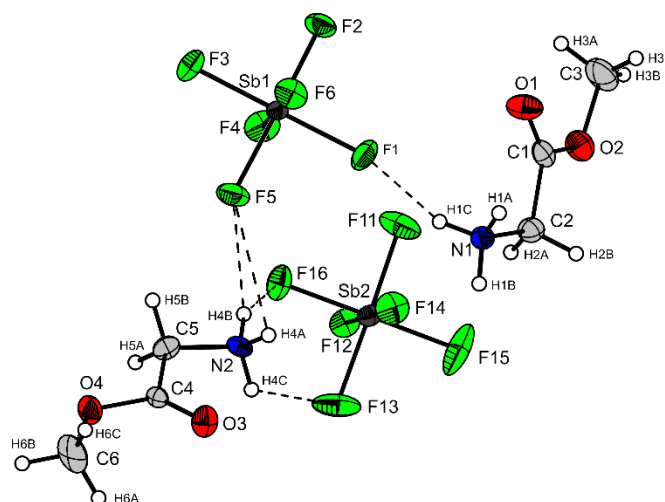


Abbildung 33: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ mit ausgewählten interionischen Kontakten, dargestellt als gestrichelte Linien (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Bindungslängen im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ Kation in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ ist vergleichbar mit den Werten im Glycinmethylester-Hydrochlorid.^[138] Die Bindungslängen und Bindungswinkel von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ und Glycinmethylester-Hydrochlorid sind zusammenfassend in Tabelle 35 aufgeführt.^[138]

Des Weiteren ist zwischen den beiden symmetrisch unabhängigen Kationen kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die Bindungsabstände des Kations mit $d(\text{CN}) = 1.487(9) \text{ \AA}$ bzw. $1.481(8) \text{ \AA}$, $d(\text{CC}) = 1.502(9) \text{ \AA}$ bzw. $1.494(8) \text{ \AA}$ und $d(\text{CO}) = 1.464(9) \text{ \AA}$ bzw. $1.448(9) \text{ \AA}$ liegen im normalen Bereich formaler Einfachbindungen.^[116, 119] Die CO-Bindungsabstände der Carboxylgruppe sind, wie erwartet, von unterschiedlicher Länge. Während ein CO-Bindungsabstand mit $1.191(8) \text{ \AA}$ bzw. $1.209(7) \text{ \AA}$ einer formalen CO-Doppelbindung entspricht, liegt der CO-Bindungsabstand des Esters mit einer Länge von $1.330(8) \text{ \AA}$ bzw. $1.322(7) \text{ \AA}$ zwischen einer formalen CO-Einfach- und einer CO-Doppelbindung ($d(\text{C-O}) = 1.43 \text{ \AA}$, $d(\text{C=O}) = 1.19 \text{ \AA}$).^[116]

Tabelle 34: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ sowie experimentelle interionische Kontakte [Å]; Symmetrieeoperationen: $i = -x, 1-y, 1-z$; $ii = 1+x, y, z$; $iii = 1-x, -y, 1-z$; $iv = x, 1+y, z$.

Bindungslänge					
Kation 1		Kation 2			
N1-C2	1.487(9)	N2-C5	1.481(8)	C-N berechnet ^{a)}	1.492/1.494
C1-C2	1.502(9)	C5-C4	1.494(8)	C-C berechnet ^{a)}	1.527/1.525
C1-O2	1.330(8)	C4-O4	1.322(7)	C-O berechnet ^{a)}	1.296/1.306
O1-C1	1.191(8)	O3-C4	1.209(7)	C=O berechnet ^{a)}	1.212/1.214
O2-C3	1.464(9)	O4-C6	1.448(9)	C-O berechnet ^{a)}	1.451/1.459
Bindungswinkel					
Kation 1		Kation 2			
N1-C2-C1	109.3(5)	N2-C5-C4	111.7(5)	N1-C2-C1	104.7/111.7
O1-C1-C2	125.2(7)	O3-C4-C5	124.6(6)	O1-C1-C2	119.3/124.1
O2-C1-C2	109.8(6)	O4-C4-C5	109.3(5)	O2-C1-C2	112.4/110.4
O1-C1-O2	125.0(7)	O3-C4-O4	126.1(6)	O1-C1-O2	128.2/125.5
C1-O2-C3	116.7(6)	C4-O4-C6	115.7(5)	C1 O2 C3	116.8/117.8
Torsionswinkel					
Kation 1		Kation 2			
O1-C1-C2-N1	8.6(9)	N2-C5-C4-O3		15.3(9)	
O2-C1-C2-N1	-172.2(5)	N2-C5-C4-O4		-164.8(5)	
O1-C2-O2-C3	4.5(9)	O3-C4-O4-C6		3.4(10)	
C2-C1-O2-C3	-174.7(5)	C5-C4-O4-C6		-176.6(6)	
Donor-Akzeptor-Abstände					
N2-(H4A)···F6 <i>i</i>	2.865(7)	N1-(H1A)···F12 <i>iv</i>		3.062(7)	
N2-(H4A)···F3 <i>ii</i>	2.997(6)	N1-(H1B)···F2 <i>ii</i>		2.899(7)	
N2-(H4B)···F16	2.902(7)	N1-(H1B)···F3 <i>i</i>		3.051(7)	
N2-(H4B)···F5	2.916(7)	N1-(H1C)···F1		3.002(7)	
N2-(H4C)···F13 <i>iii</i>	2.841(7)	N1-(H1C)···F6 <i>i</i>		3.008(7)	

a) Berechnungen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3pd,3df)-Basis/ $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.

Die Bindungslängen werden in beiden Berechnungen, verglichen mit den experimentell ermittelten Werten, gut vorausgesagt. In der Berechnung von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ sind auch die Bindungswinkel noch vergleichbarer zu den experimentell ermittelten Werten als die Werte der Bindungswinkel des berechneten freien Kations.

Die Anionen $[\text{SbF}_6]^-$ liegen in einer leicht verzerrten oktaedrischen Geometrie, mit typischen Sb-F-Bindungslängen von 1.852(4) bis 1.879(4) Å für das eine Anion und Bindungslängen von 1.852(5) bis 1.891(4) Å für das zweite Anion. ^[131, 142-144]

Die Kationen bilden eine Schichtstruktur, und sind in der *ab*-Ebene über ein Netzwerk von mittleren N-(H)···F-Wasserstoffbrückenbindungen verbunden, was in Abbildung 34 dargestellt ist. Die Strukturdaten sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

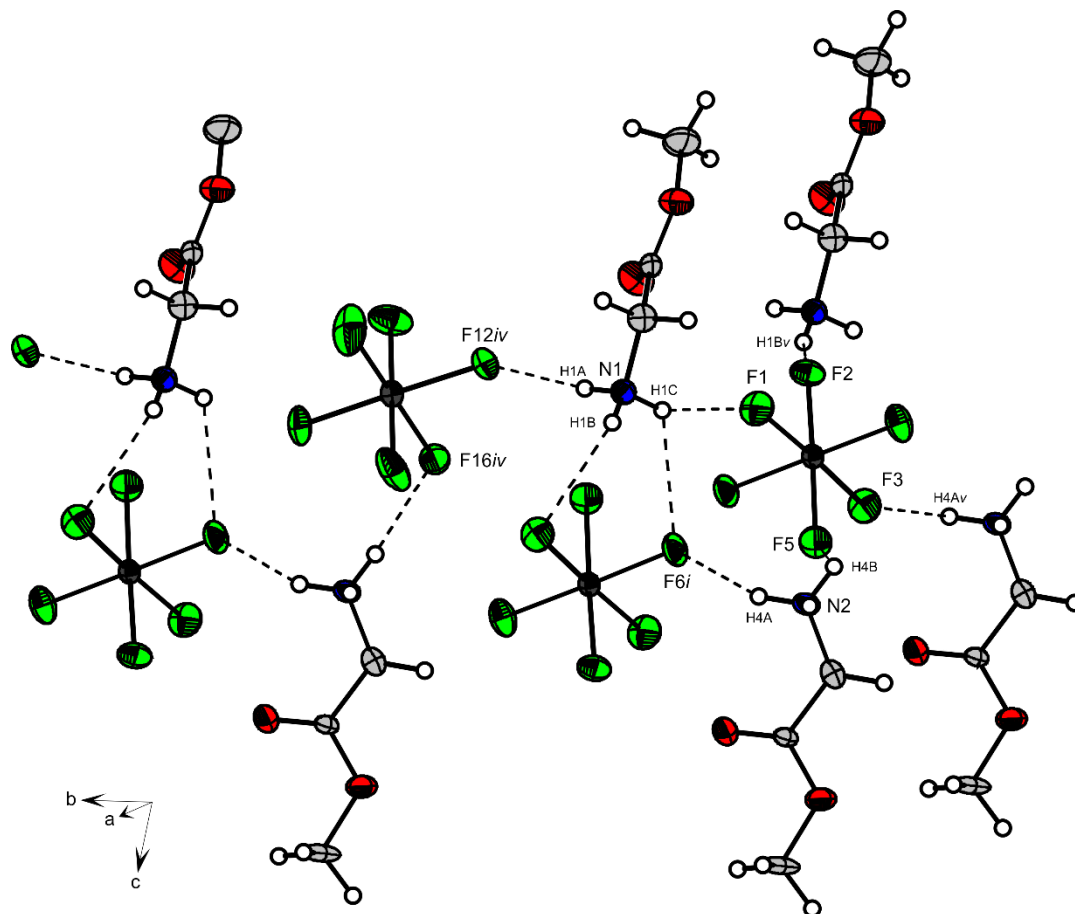


Abbildung 34: Darstellung der interionischen Kontakte in $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrieeoperationen: $i = -x, 1-y, 1-z$; $ii = 1+x, y, z$; $iii = 1-x, -y, 1-z$; $iv = x, 1+y, z$.

Die Kationen und Anionen sind entlang der a -Achse über die Wasserstoffbrücken $\text{N1}(\text{H1C})\cdots\text{F1}$ (D-A: $3.0002(7) \text{ \AA}$), $\text{N1}(\text{H1B})\cdots\text{F2}_{ii}$ (D-A: $2.899(7) \text{ \AA}$), $\text{N2}(\text{H4B})\cdots\text{F5}$ (D-A: $2.916(7) \text{ \AA}$) und $\text{N2}(\text{H4A})\cdots\text{F3}_{ii}$ (D-A: $2.997(6) \text{ \AA}$) und entlang der b -Achse über die Wasserstoffbrücken $\text{N2}(\text{H4A})\cdots\text{F6}_i$ (D-A: $2.865(7) \text{ \AA}$), $\text{N1}(\text{H1C})\cdots\text{F6}_i$ (D-A: $3.008(7) \text{ \AA}$) und $\text{N1}(\text{H1A})\cdots\text{F12}_{iv}$ (D-A: $3.062(7) \text{ \AA}$) verbunden.

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des experimentell ermittelten $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ und von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOMe}\cdot\text{HCl}$ aus der Literatur. ^[138]

Bindungslänge	$\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$		$\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{COOMe}\cdot\text{HCl}$
	Kation 1	Kation 2	Literatur ^[138]
N1-C2	1.487(9)	1.481(8)	1.472(5)
C1-C2	1.502(9)	1.494(8)	1.502(6)
C1-O2	1.330(8)	1.322(7)	1.332(5)
O1-C1	1.191(8)	1.209(7)	1.194(5)
O2-C3	1.464(9)	1.448(9)	1.461(5)
Bindungswinkel			
	Kation 1	Kation 2	
N1-C2-C1	109.3(5)	111.7(5)	110.5(4)
O1-C1-C2	125.2(7)	124.6(6)	124.2(4)
O2-C1-C2	109.8(6)	109.3(5)	110.1(4)
O1-C1-O2	125.0(7)	126.1(6)	125.7(4)
C1-O2-C3	116.7(6)	115.7(5)	115.9(4)

4.2.5.3 Experimenteller Teil

Synthese von $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$)

In einen FEP-Reaktor wird zunächst Arsenpentafluorid (AsF_5) (1 mmol, 340 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss über eine Edelstahl-Vakuum-Linie bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ kondensiert. Für die deuterierte Spezies wird statt Fluorwasserstoff, Deuteriumfluorid im Überschuss verwendet. Die Komponenten werden bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt, um eine Bildung der Supersäure zu gewährleisten. Nachdem erneut auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wird, wird Glycinmethylester-Hydrochlorid (1 mmol, 125 mg) unter Schutzgas hinzugegeben. Der Inhalt des Reaktors wird durch Mischen bei einer Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ über eine Zeit von 10 Minuten zur Reaktion gebracht und anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mittels Trockeneis gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff oder Deuteriumfluorid sowie der frei werdende Chlorwasserstoff (HCl) wird über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt und die hydrolyseempfindlichen Kristalle von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ oder $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ werden in quantitativer Ausbeute erhalten und sind bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig.

Synthese von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$

Über eine Glas-Vakuum-Linie wird zunächst Antimonpentafluorid (SbF_5) (1 mmol, 220 mg) in einen FEP-Reaktor und anschließend über eine Edelstahl-Vakuum-Linie Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ kondensiert. Der Reaktor wird auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und der Reaktorinhalt durchmischt, um das supersaure System zu bilden. Nachdem erneut mittels flüssigen Stickstoffs (N_2) auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wird, wird unter Schutzgas das Edukt Glycinmethylester-Hydrochlorid (1 mmol, 125 mg) zugegeben. Durch Erwärmen des Reaktors auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ für mindestens 10 Minuten und Mischen, werden die Komponenten zur Reaktion gebracht. Nach erneuter Kühlung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mittels Trockeneis wird der überschüssige Fluorwasserstoff sowie der durch die Reaktion frei werdende Chlorwasserstoff (HCl) über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Die Verbindung $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ wird als hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis $-5\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 36: Strukturdaten von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$.

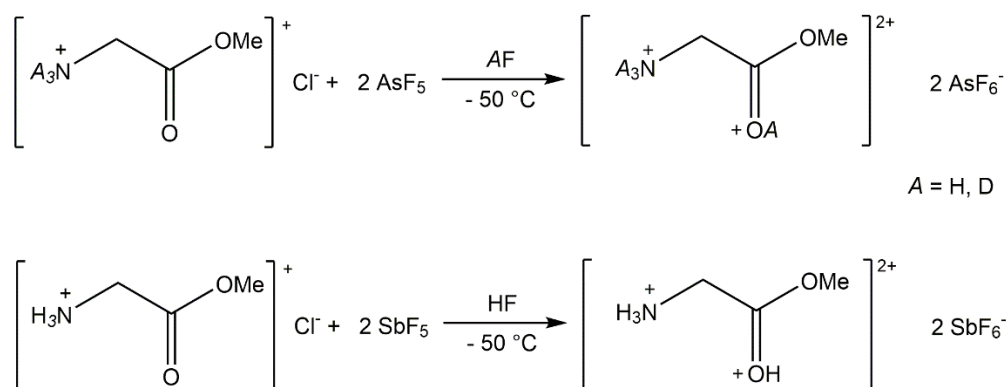
$\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$	
Summenformel	$\text{F}_{12}\text{Sb}_2, \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$
Molare Masse [g/mol]	651.71
Abmessungen, [mm ³]	0.13 x 0.12 x 0.03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	7.771(5)
<i>b</i> [Å]	9.318(5)
<i>c</i> [Å]	12.583(5)
α [°]	78.431(5)
β [°]	79.509(5)
γ [°]	89.080(5)
<i>V</i> [Å ³]	877.5(8)
<i>Z</i>	2
ρ_{calcd} , [g cm ⁻³]	2.467
μ [mm ⁻¹]	3.215
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>F</i> (000)	616
<i>T</i> [K]	143
Indizierungsbereiche <i>h, k, l</i>	-9:9; -11:8; -15:14
Gesammelte Reflexe	6647
Unabhängige Reflexe	3580
<i>R</i> _{int}	0.0359
Parameter	239
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^[a] (alle Daten)	0.0534/ 0.1269
Wichtungsschema ^[b]	0.0630/2.7487
<i>S</i> (GoF) ^[c]	1.044
Restdichte [e Å ⁻³]	1.780/-2.139
Gerät	Oxford XCalibur
CCDC	1949589

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

4.2.6 Diprotonierter Glycinmethylester

4.2.6.1 Darstellung

Bei der Reaktion von Glycinmethylester in den supersauren Systemen AF/AsF₅ (A = H, D) bzw. HF/SbF₅ im stöchiometrischen Verhältnis von 1 zu 2 (Glycinmethylester zu Arsenpentafluorid bzw. Antimonpentafluorid) bilden sich die Salze NA₃(CH₂)COAOMe[AsF₆]₂ (A = H, D) und NH₃(CH₂)COHOMe[SbF₆]₂ bei -50 °C nach folgenden Gleichungen:



Fluorwasserstoff oder Deuteriumfluorid wird sowohl als Reagenz als auch als Lösemittel eingesetzt und liegt somit im Überschuss vor. Der überschüssige Fluorwasserstoff oder Deuteriumfluorid wird nach erfolgter Reaktion über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt und es kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Feststoffe aus. Die Salze NA₃(CH₂)COAOMe[AsF₆]₂ (A = H, D) und NH₃(CH₂)COHOMe[SbF₆]₂ sind bis -35 °C beständig.

4.2.6.2 Charakterisierung

4.2.6.2.1 Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen NH₃(CH₂)COHOMe[AsF₆]₂, ND₃(CH₂)CODOMe[AsF₆]₂ und NH₃(CH₂)COHOMe[SbF₆]₂ wurden schwingungsspektroskopisch untersucht. Die IR- und Raman-Spektren sind in Abbildung 35 dargestellt. Die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen wurden mithilfe von quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen sowie mithilfe des Vergleichs zum einfach protonierten

Glycinmethylester (Kapitel 4.2.5) zugeordnet. Die Werte der experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen sowie der quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}]^{2+}$ sind in Tabelle 37 aufgeführt. Durch die Protonierung kommt es zu einer Konformationsänderung der Aminogruppe im Molekül und sie steht im Dikation in *trans*-Stellung zum protonierten Carbonyl-Sauerstoff. Dies wird genauer im Kapitel 4.2.6.2.3 (Einkristallröntgenstrukturanalyse) diskutiert.

Für das Dikation $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}]^{2+}$ mit C_s -Symmetrie werden 39 Grundschnwingungen ($24 A' + 15 A''$) vorausgesagt, die alle IR- und Raman-aktiv sind.

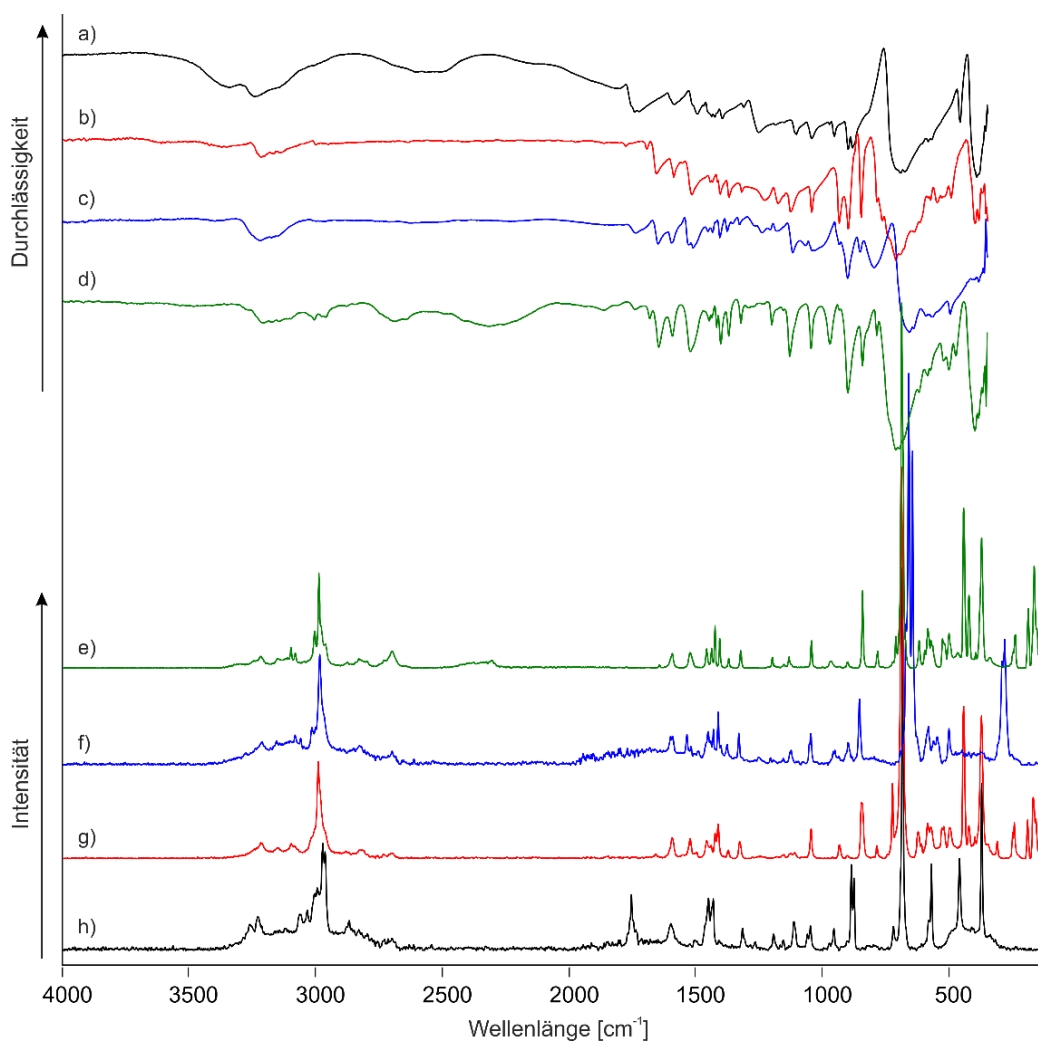


Abbildung 35: Tiefemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ (a) und (h); $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{CODOMe}[\text{AsF}_6]_2$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.

Zusätzlich zur Berechnung des freien Kations wurde eine Berechnung von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ durchgeführt, welches die Wasserstoffbrückenbindungen

innerhalb des Feststoffs berücksichtigen soll. Wie schon in vorherigen Beispielen, ist hier beim Dikation die Berechnung mit zusätzlichen HF-Molekülen gegenüber der Berechnung des freien Dikations nicht vorteilhaft. Somit wird hier für die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen die berechneten Schwingungsfrequenzen des freien Kations verwendet. Ein genaueres Augenschein auf das berechnete $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ wird in Kapitel 4.2.6.2.2 (Theoretische Berechnungen) geworfen.

Im IR-Spektrum des Hexafluoridoarsenats wird im oberen Frequenzbereich eine neue Schwingungsfrequenz bei 3613 cm^{-1} detektiert, die der OH-Streckschwingung zugeordnet wird.

Die NH_3 -Valenzschwingungen sind im Bereich zwischen 3210 und 3400 cm^{-1} , vergleichbar mit NH_3 -Valenzschwingungen im einfach protonierten Glycinmethylester, zu beobachten. Die CH_3 -Streckschwingungen treten leicht blauverschoben vor allem in den Raman-Spektren zwischen 2970 und 3100 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 3099, 3085\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 2992\text{ cm}^{-1}$; ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$: $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 3083, 3061\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3017, 3001\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) = 2986\text{ cm}^{-1}$) auf. Die C=O-Valenzschwingung wird nur schwach und im Gegensatz zur C=O-Valenzschwingung im Monokation nur in den IR-Spektren bei 1779 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$) bzw. 1739 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$) beobachtet. Im IR-Spektrum des Hexafluoridoarsenats tritt eine zusätzliche Schwingungsfrequenz bei 1682 cm^{-1} auf, welches auf eine Dimer-Bildung mit jeweils halber Protonierung am Carbonyl-Sauerstoff hinweist. Dies wird ebenfalls in der Einkristallröntgenstrukturanalyse beobachtet. Weitere Hinweise auf die Bildung des Dimers sind in den Spektren nicht zu beobachten.^[68, 113] Wie schon im Dikation des Glycins festgestellt, ist die geringe Intensität ein Hinweis auf eine Protonierung am Carbonyl-Sauerstoff.

Die NH_3 -Deformationsschwingungen sind im Bereich zwischen 1510 und 1660 cm^{-1} detektierbar. Die zusätzliche Schwingungsfrequenz in den IR-Spektren bei 1658 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$) und 1649 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$) weist wie erwartet auf eine höhere Ladung als im Monokation hin. Die symmetrischen NH_3 -Deformationsschwingungen sind zwischen 1510 und 1530 cm^{-1} detektierbar.

Im Bereich zwischen 1300 und 1470 cm^{-1} ist eine Reihe CH_2 - und CH_3 -Deformationsschwingungen zu beobachten.

Die CN-Valenzschwingung ist mit einer Schwingungsfrequenz von 1044 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$), 1045 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$), $1068/1042\text{ cm}^{-1}$ (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$) und 1047 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$) nach einer weiteren Protonierung unverändert zu detektieren.

Die quantenchemische Berechnung des Dikations berechnet die CC-Valenzschwingung bei 902 cm^{-1} und die CO-Valenzschwingung bei 825 cm^{-1} . Die Schwingungsfrequenzen bei 900 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$), 903 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$), 901 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$) und 899 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$) werden so der CC-Streckschwingung und die Schwingungsfrequenzen bei 849 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$), 847 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$), 851 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$) und 854 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$) der CO-Streckschwingung der Methoxy-Gruppe zugeordnet. Im einfach protonierten Glycinmethylester sind die CO-Valenzschwingung in der quantenchemischen Berechnung von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+\cdot 3\text{HF}$ bei 932 cm^{-1} und die CC-Valenzschwingung bei 878 cm^{-1} berechnet. Die Schwingungsfrequenz der CC-Valenzschwingung wurde durch die weitere Protonierung somit nicht beeinflusst, während die Schwingungsfrequenz der CO-Valenzschwingung beim Dikation im Vergleich zum Monokation blauverschoben auftritt. Dieser Unterschied deutet auf die Konformationsänderung durch die zweite Protonierung hin.

Die Deformationsschwingungen des Gerüsts werden zwischen 290 und 640 cm^{-1} beobachtet. Verglichen mit den Deformationsschwingungen des Glycinmethylester-Gerüsts im Monokation treten sie im Dikation leicht rotverschoben auf. Die kombinierte CCN- und OCO-Deformationsschwingung ist in den Spektren des $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$ bei 639 cm^{-1} (IR) bzw. 623 cm^{-1} (Ra) zu beobachten. Die kombinierte CCN- und CCO-Deformationsschwingung wird in den Spektren des $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$ bei 493 cm^{-1} (IR) bzw. 521 cm^{-1} (Ra) und in den Spektren des $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$ bei 496 cm^{-1} (IR) bzw. 500 cm^{-1} (Ra) detektiert.

Bei idealer oktaedrischer Geometrie werden für beide Anionen fünf Schwingungen erwartet, von denen aufgrund des Alternativverbots zwei IR aktive und drei Raman aktive Schwingungen erwartet werden. Für das $[\text{AsF}_6]^-$ -Anion werden die IR-Banden bei 712 , 696 und 400 cm^{-1} und die Raman-Linien bei 724 , 688 , 572 , 442 , 422 , und 372 cm^{-1} zugeordnet. Dem Hexafluoridoantimonat-Anion werden die IR-Banden bei 657 und 566 cm^{-1} sowie die Raman-Linien bei 693 , 671 , 660 , 645 , 561 , 547 und 280 cm^{-1} zugeordnet. Da für beide Anionen mehr

als fünf Schwingungsfrequenzen zugeordnet werden können, liegt für beide Anionen eine Symmetrierniedrigung vor.

Durch die Verwendung von Deuteriumfluorid im Überschuss statt Fluorwasserstoff wird die deuterierte Spezies $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{CODOMe}[\text{AsF}_6]_2$ synthetisiert und ebenfalls schwingungsspektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Spektren zeigen, dass kein vollständiger H/D Isotopenaustausch stattgefunden hat und ein Isotopomengemisch, mit einem geschätzten Deuterierungsgrad von ca. 0.90 vorliegt, welches eine eindeutige Zuordnung einiger Schwingungsfrequenzen erschwert. Somit liegen die OD und ND-Valenzschwingungsfrequenzen sehr verbreitert vor. Die Schwingungsbande bei 2647 cm^{-1} wird der OD-Streckschwingung zugeordnet und dessen Rotverschiebung verglichen mit der OH-Streckschwingung ist damit in guter Übereinstimmung mit der Teller-Redlich-Regel für einen H/D-Isotopenaustausch. Die Schwingungsfrequenzen bei 2318 cm^{-1} (IR), 2306 cm^{-1} (Ra) und 2257 cm^{-1} (IR) können ND_3 -Streckschwingungen zugeordnet werden. In Tabelle 37 sind unvollständig deuterierte Isotopomere mit einem (c) gekennzeichnet. Die Zuordnung der Deformationsschwingungen erfolgte mittels Vergleiches mit berechneten Schwingungsfrequenzen aus der quantenchemischen Berechnung von $[\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{CODOMe}]^{2+}$. Auf die CH-Deformationsschwingungen sowie auf die Valenzschwingungen des Glycinmethylester-Gerüsts hat die Deuterierung nur wenig Einfluss.

Tabelle 37: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{SbF}_6]_2$ und berechnete Schwingungsfrequenzen²⁺ [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OA})\text{OMe}]^{2+}$ ($A = \text{H}, \text{D}$).

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$		$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{SbF}_6]_2$		$[\text{ND}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OD})\text{OMe}]^{2+}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$\text{ND}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OD})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$		Zuordnungen ^{b)}
	IR	Ra	IR	Ra		IR	Ra	
3599 (366/54)	3613 (vw, br)				2622 (207/24)	2647 (m, br)		$\nu(\text{OA})$
3355 (158/16)	3376 (w, br)		3401 (w)		2473 (77/9)	2318 (m, br)	2306 (2)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3347 (172/26)					2463 (87/13)			$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
	3169 (m)		3178 (w)			3178 (m)		$\nu(\text{CO}) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	3144 (w)	3153 (1)	3154 (w)	3157 (1)		3147 (w)		$\nu(\text{CO}) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3283 (122/80)	3218 (m)	3219 (3)	3224 (m)	3213 (2)	2353 (66/39)	3207 (m) ^{c)}	3221 (2) ^{c)}	$\nu_s(\text{NA}_3)$
3139 (8/34)	3099 (2)			3083 (4)	3146 (9/33)	2257 (m, br),	3100 (4)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3110 (6/27)	3085 (1)			3061 (2)	3116 (6/26)	3100 (w)	3083 (2)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3018 (29/39)	3003 (w)		3001 (vw)	3017 (2),	3025 (33/37)	3007 (w)	3007 (4)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2993 (8/138)		2992 (24, br)	2971 (vw)	3001 (1)	3001 (8/140)	2978 (vw)	2990 (26)	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2966 (38/102)				2829 (2)	2975 (42/102)	2962 (vw)	2964 (1)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
				2700 (3)				$2\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
						2688 (m)	2701 (4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1678 (322/2)	1779 (w),		1738 (m)		1667 (331/2)	1739 (w),		$\rho(\text{NH}_3), \tau(\text{CH}_2)$
	1695 (w)					1682 (m)		$\nu(\text{CO})$
1600 (59/4)	1658 (m)		1649 (m)			1646 (m) ^{c)}	1645 (1) ^{c)}	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1599 (32/2)	1589 (m)	1594 (4)	1596 (m)	1600 (4),	1145 (23/1)	1592 (m) ^{c)}	1594 (4) ^{c)} ,	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
				1592 (1)		1521 (m) ^{c)} ,	1133 (3)	
1515 (190/1)	1518 (m)	1523 (5)	1530 (m),	1536 (6),	1175 (54/0.3)	1200 (w)	1524 (4) ^{c)} ,	$\delta_s(\text{NA}_3)$
			1511 (m)	1520 (1)			1199 (3)	
1497 (93/7)		1497 (1)		1490 (2)				$\nu(\text{CO})$
1420 (26/5)	1445 (w)	1458 (4)	1453 (w)	1552 (4)		1447 (w)	1459 (4)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1447 (7/3)		1441 (1)		1443 (1)		1436 (w)	1439 (4)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1401 (45/5)	1436 (w)	1424 (2)	1434 (w)	1431 (5)		1417 (w)	1425 (12)	$\delta(\text{CH}_2)$
1388 (57/8)	1406 (m)	1412 (8)	1405 (m)	1412 (13),		1402 (m)	1407 (7)	$\delta_s(\text{CH}_3)$
				1402 (1)				
1350 (42/1)	1371 (m)	1372 (2)	1376 (m)	1377 (3)		1370 (m)	1371 (3)	$\omega(\text{CH}_2)$
1313 (8/2)	1321 (w)	1327 (4)	1328 (w)	1331 (7)		1322 (w)	1324 (5)	$\tau(\text{CH}_2)$
1171 (51/2)	1229 (w, br)		1239 (w)	1253 (1)				$\rho(\text{CH}_3), \delta(\text{COA})$
1119 (2/1)			1206 (w)	1205 (2)				$\rho(\text{CH}_3)$
1100 (120/5)	1177 (m)	1152 (1)	1181 (w, br)	1155 (1)			1153 (1) ^{c)}	$\delta(\text{COA})$
1091 (1/0.2)	1128 (m)		1118 (m)	1124 (4)		1129 (m) ^{c)} ,	968 (2, br)	$\rho(\text{NH}_3), \tau(\text{CH}_2)$
						970 (m)		
1080 (71/0.3)		1110 (1)						$\rho(\text{NH}_3), \delta(\text{COA})$
1007 (17/3)	1044 (m)	1045 (7)	1068 (m),	1047 (8)	976 (13/4)	1044 (m)	1044 (8)	$\nu(\text{CN})$
			1042 (m)					
875 (20/1)	935 (s)	934 (4)	934 (w)	958 (1), 951				$\nu(\text{CC})$
				(3)				
871 (25/0.4)	900 (s)	903 (1)	901 (m)	899 (5)	736 (15/1)	899 (s)	902 (2)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$
800 (51/5)	849 (s)	847 (14)	851 (m)	854 (17)	795 (51/4)	841 (m)	842 (21)	$\nu(\text{CO})$
639 (67/0.4)	786 (w)	785 (3)	797 (m, br)		435 (59/0.1)	785 (w) ^{c)}	783 (5) ^{c)}	$\delta(\text{COA})_{\text{oop}}$
576 (23/4)	639 (s)	623 (6)			548 (18/4)	618 (s)	619 (7)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{OCO})$
533 (63/0.4)	575 (m)	585 (7)				584 (m)	585 (11)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})_{\text{oop}}$
457 (6/3)	493 (m)	521(6)	496 (s)	500 (9)	425 (3/2)	521 (w), 500	527 (7), 501	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{CCO})$
						(m), 473 (w)	(7)	
285 (13/1)				291 (2)	277 (13/1)			$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{COC})$
213 (15/0.02)		249 (2), 242			206 (20/0.02)		240 (9)	$\tau(\text{NA}_3)$
		(9)						
190 (13/1)		190 (10)			174 (10/1)		188 (16)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{COC})$
173 (8/0.1)		168 (15)			142 (3/0.1)		164 (28)	$\tau(\text{NA}_3)$
89 (1/0.2)		122 (1)			88 (0/0.2)		125 (2)	$\tau(\text{CH}_3)$
81 (3/0.1)					72 (1/0.1)			$\tau(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_3)$
	712 (vs)	724 (14)				710 (vs)	711 (5)	$[\text{AsF}_6]^-$
	696 (vs)	688 (100)				696 (vs)	688 (100)	$[\text{AsF}_6]^-$
		572 (2)				572 (w)	572 (3)	$[\text{AsF}_6]^-$
		442 (39)					443 (43)	$[\text{AsF}_6]^-$
	400 (s)	422 (5)				397 (vs)	422 (17)	$[\text{AsF}_6]^-$
		372 (33)					373 (33)	$[\text{AsF}_6]^-$
				693 (1)				$[\text{SbF}_6]^-$
				671 (2)				$[\text{SbF}_6]^-$
			657 (vs)	660 (100)				$[\text{SbF}_6]^-$
				645 (52)				$[\text{SbF}_6]^-$
			566 (s)	561 (2)				$[\text{SbF}_6]^-$
				547 (5)				$[\text{SbF}_6]^-$
				280 (31)				$[\text{SbF}_6]^-$

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [$\text{\AA}^4/\mu$] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: ν = very, w = weak, m = medium, s = strong; Skalierungsfaktor: 0.97; b) $A = \text{H}, \text{D}$; Frequenzen mit zugeordnetem c) werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

4.2.6.2.2 Theoretische Berechnungen

Zunächst wurde die Struktur des Kations des zweifach protonierten Glycinmethylesters $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}]^{2+}$ quantenchemisch auf Grundlage der DFT-Hybridmethode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G++(3df,3pd) berechnet. Es wurde sowohl eine Strukturoptimierung als auch eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den zugehörigen IR- und Raman-Aktivitäten durchgeführt. Die strukturellen Eigenschaften stimmen gut mit der experimentell ermittelten Struktur überein, welches genauer in Kapitel 4.2.6.2.3 (Einkristallröntgenstrukturanalyse) zu sehen ist. Die berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel sind dort den experimentellen Werten gegenübergestellt (Tabelle 40). Die experimentellen Schwingungsfrequenzen können mithilfe der quantenchemisch berechneten Werte gut zugeordnet werden. In Abbildung 36 ist das Kation mit den berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln dargestellt.

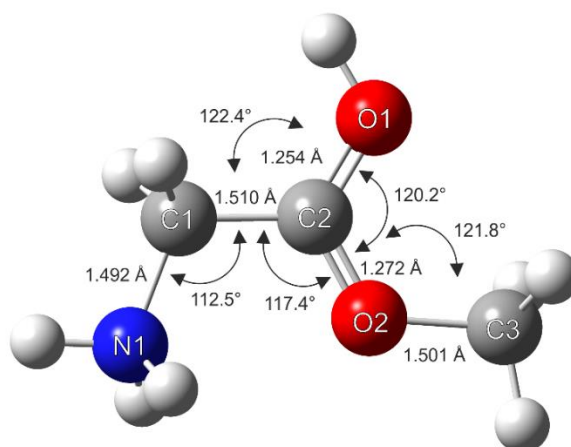


Abbildung 36: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd).

Zusätzlich wurde eine quantenchemische Berechnung von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis durchgeführt und ebenfalls eine Strukturoptimierung und eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den zugehörigen IR- und Raman-Aktivitäten durchgeführt. Da sich in den vorherigen Beispielen des diprotonierten Glycins und diprotonierten Glycinnitrils gezeigt hat, dass die quantenchemische Berechnung des freien Kations auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis und die Berechnung der Kationen mit simulierten Wasserstoffbrücken auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis eine bessere Vergleichbarkeit aufweisen als das freie Kation auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis, wurde

hier auf einen Vergleich zur quantenchemischen Berechnung des freien Kations auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis verzichtet.

Den größten Einfluss der simulierten Wasserstoffbrückenbindungen im berechneten $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ haben sie auf die Schwingungsfrequenzen der OH- und der NH_3 -Valenzschwingungen. In Tabelle 38 sind ausgewählte berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, zusammen mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$ und der Zuordnung zusammengefasst.

Die Differenz der berechneten OH-Valenzschwingungen beträgt fast 500 cm^{-1} . Verglichen mit dem einfach protonierten Glycinmethylester ist im experimentellen Spektrum von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$ eine zusätzliche Schwingungsfrequenz bei 3613 cm^{-1} zu beobachten, welche der OH-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Dies bestätigt auch die Schwingungsfrequenz bei 2647 cm^{-1} in der deuterierten Spezies, welche der OD-Valenzschwingung zugeordnet werden kann und eine gute Übereinstimmung der Rotverschiebung bei einem H/D Isotopomeren austausch nach der Teller-Redlich Regel aufweist. Im berechneten $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ wird die OH-Valenzschwingung demnach wesentlich unterschätzt.

Tabelle 38: Ausgewählte berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis, zusammen mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen von $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$, und deren Zuordnungen.

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ calc. ^{b)} (IR/Ra)	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$		Zuordnungen ^{b)}
B3LYP/6-311G++(3df,3pd)	PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)	IR	Ra	
3187 (1673/109)	3710 (366/54)	3613 (vw, br)		$\nu(\text{OA})$
3312 (676/34)	3459 (158/16)	3376 (w, br)		$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3289 (424/69)	3450 (172/26)			$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3257 (486/147)	3385 (122/80)	3218 (m)	3219 (3)	$\nu_s(\text{NA}_3)$

Grund hierfür ist, wie schon bei den vorherigen Beispielen, dass das HF-Molekül, welches mit dem protonierten Carbonyl-Sauerstoff wechselwirkt, einen kürzeren Abstand aufweist als die HF-Moleküle, die mit der Aminogruppe wechselwirken. Dies ist in Abbildung 37 mit den N-(H)···F-, (N)-H···F, O-(H)···F- und (O)-H···F-Abständen dargestellt.

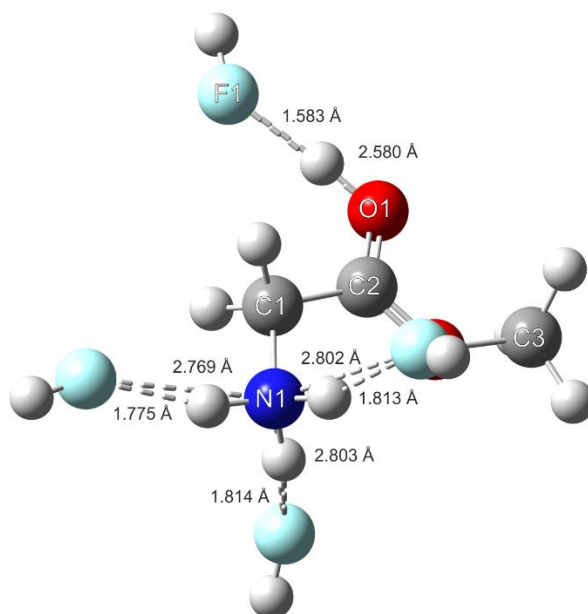


Abbildung 37: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis, mit den berechneten N-(H)···F-, (N)-H···F-, O-(H)···F- und (O)-H···F-Abständen in [Å].

Obwohl der O-(H)···F-Abstand in der quantenchemischen Berechnung vergleichbar mit dem experimentell ermittelten O4-(H7)···F13 Abstand ist, ist der Einfluss auf die Schwingungsfrequenz der OH-Valenzschwingung dieser kurzen Wasserstoffbrückenbindung in der Berechnung stärker eingeschätzt als die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse zeigen.

Ein Vergleich aller berechneten Schwingungsfrequenzen beider Rechenmethoden ist in Tabelle 39 zusammengefasst.

Tabelle 39: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd) und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit jeweiligen Zuordnungen.

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ B3LYP/6-311G++(3df,3pd)	Zuordnung	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)	Zuordnung
3187 (1673/109)	$\nu(\text{O})$	3710 (366/54)	$\nu(\text{O})$
3312 (676/34)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	3459 (158/16)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3289 (424/69)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	3450 (172/26)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3257 (486/147)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$	3385 (122/80)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
3223 (8/33)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3236 (8/34)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3195 (2/28)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3206 (6/27)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
3114 (10/36)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3111 (29/39)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3086 (3/134)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	3086 (8/138)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
3068 (16/97)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3058 (38/102)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1694 (292/1)	$\nu(\text{CO})$	1730 (322/2)	$\nu(\text{CO})$
1680 (27/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1649 (59/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1657 (31/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1648 (32/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1589 (109/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$	1562 (190/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1529 (145/4)	$\nu(\text{CO})$	1543 (93/7)	$\nu(\text{CO})$
1482 (21/5)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1464 (26/5)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1468 (10/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1447 (7/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1454 (20/3)	$\delta(\text{CH}_2)$	1444 (45/5)	$\delta(\text{CH}_2)$
1444 (70/6)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1431 (57/8)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1406 (77/1)	$\omega(\text{CH}_2)$	1392 (42/1)	$\omega(\text{CH}_2)$
1368 (8/2)	$\tau(\text{CH}_2)$	1354 (8/2)	$\tau(\text{CH}_2)$
1293 (195/6)	$\delta(\text{COA})$	1207 (51/2)	$\rho(\text{CH}_3), \delta(\text{COA})$
1194 (9/1)	$\rho(\text{CH}_3)$		
		1134 (120/5)	$\delta(\text{COA})$
1178 (46/1)	$\rho(\text{NH}_3)$	1125 (1/0.2)	$\rho(\text{NH}_3), \tau(\text{CH}_2)$
1173 (8/0.1)	$\rho(\text{NH}_3), \tau(\text{CH}_2)$	1113 (71/0.3)	$\rho(\text{NH}_3), \delta(\text{COA})$
1154 (0.02/1)	$\rho(\text{CH}_3)$	1154 (2/1)	$\rho(\text{CH}_3)$
1038 (16/3)	$\nu(\text{CN})$	1038 (17/3)	$\nu(\text{CN})$
926 (27/0.4)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$	898 (25/0.4)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$
918 (19/2)	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})$	902 (20/1)	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})$
895 (100/0.02)	$\delta(\text{COA})_{\text{oop}}$	659 (67/0.4)	$\delta(\text{COA})_{\text{oop}}$
829 (46/7)	$\nu(\text{CO})$	825 (51/5)	$\nu(\text{CO})$
611 (47/4)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{OCO})$	594 (23/4)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{OCO})$
588 (3/0.3)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})_{\text{oop}}$	549 (63/0.4)	$\rho(\text{CH}_2), \delta(\text{COA})_{\text{oop}}$
507 (12/3)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{CCO})$	471 (6/3)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{CCO})$
339 (71/1)	$\tau(\text{NA}_3)$	294 (13/1)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{COC})$
386 (7/0.03)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{COC})$	220 (15/0.02)	$\tau(\text{NA}_3)$
261 (11/1)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{COC})$	190 (13/1)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{COC})$
202 (1/0.3)	Gerüstschiwingung	178 (8/0.1)	$\tau(\text{NA}_3)$
116 (0.03/0.3)	$\tau(\text{CH}_3)$	92 (1/0.2)	$\tau(\text{CH}_3)$
95 (0.02/0.2)	$\tau(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_3)$	83 (3/0.1)	$\tau(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_3)$

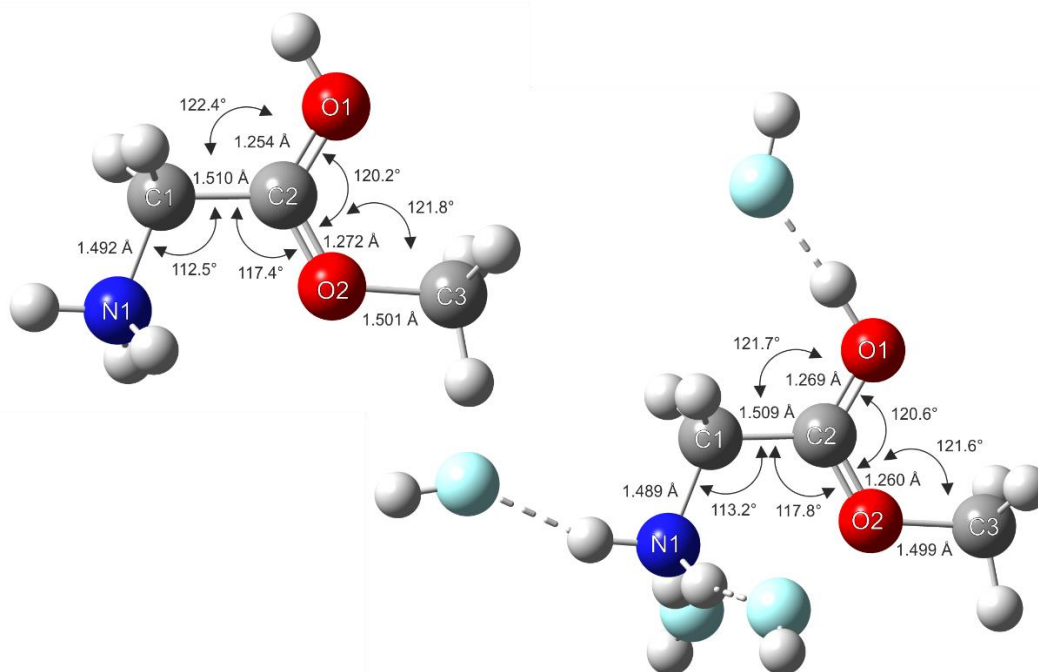


Abbildung 38: Berechnungen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3pd,3df)-Basis (links) und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis (rechts), zusammen mit ausgewählten Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkeln in [°].

Werden die Bindungslängen der Berechnungen verglichen (Abbildung 38), sind leichte Unterschiede bei den CO-Bindungslängen der Carboxylgruppe zu beobachten. Während im freien Kation die CO-Bindung, welche die Methylgruppe trägt, länger eingeschätzt wird, wird im $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ die andere CO-Bindungslänge des protonierten Sauerstoffs länger eingeschätzt, was durch die starke Wasserstoffbrückenbindung zu erwarten ist. Die berechneten Werte sind jedoch alle im Rahmen guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten, die in Tabelle 40 (Kapitel 4.2.6.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse), zusammen mit den berechneten Werten des freien Kations und des $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ zusammengefasst sind.

4.2.6.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Kristalle von diprotoniertem Glycinmethylester $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{SbF}_6]_2$ wurden nur zusammen mit zwei co-kristallisierten eineinhalb protonierten Glycinmethylestern $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_3$ gewonnen.

Das $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})\text{OMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Alle Atome, inklusive der Wasserstoffatome, konnten mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden werden. Abbildung 39 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur, in der die unterschiedlichen Kationen sowie die Verbindung der eineinhalb protonierten Kationen dargestellt sind. Im Folgenden wird das Dikation als Kation 2 benannt und das Kation, welches 1.5-fach protoniert ist, als Kation 1.

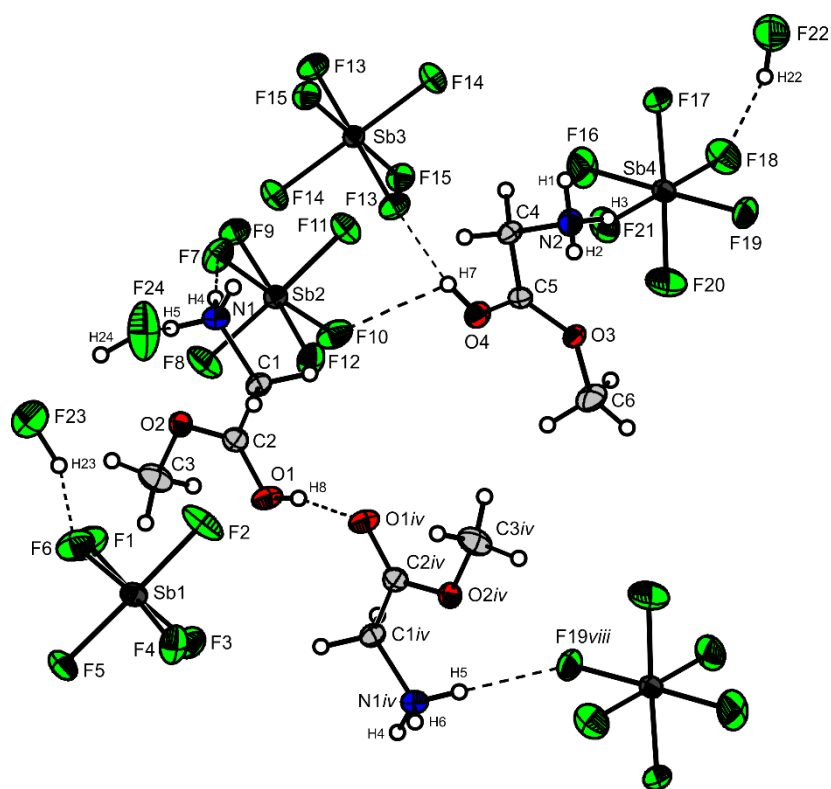


Abbildung 39: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$ mit ausgewählten interionischen Kontakten, dargestellt in gestrichelten Linien (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In Tabelle 40 werden ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Kationen und die quantenchemisch berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel für das doppelt protonierte Glycinmethylester-Dikation sowie die Torsionswinkel und die interionischen Abstände zusammengefasst.

Tabelle 40: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$ sowie experimentelle interionische Kontakte [Å]; Symmetrioperationen: $i = 2-x, 2-y, 1-z$; $ii = 1-x, 2-y, -z$; $iii = -1+x, y, -1+z$; $iv = 3-x, 1-y, 1-z$; $v = 1+x, y, 1+z$; $vi = 1+x, y, z$; $vii = -2+x, y, -1+z$; $viii = 2-x, 1-y, -z$;

Bindungslänge			
Kation 1			
N1-C1	1.482(4)		
C1-C2	1.498(4)		
C2-O2	1.282(4)		
O1-C2	1.239(4)		
O2-C3	1.474(4)		
Kation 2			
N2-C4	1.473(4)	C-N berechnet ^{a)}	1.492/1.489
C5-C4	1.489(4)	C-C berechnet ^{a)}	1.510/1.509
O3-C5	1.263(4)	C-O berechnet ^{a)}	1.272/1.260
O4-C5	1.266(4)	C=O berechnet ^{a)}	1.254/1.269
O3-C6	1.480(4)	C-O berechnet ^{a)}	1.501/1.499
Bindungswinkel			
Kation 1			
N1-C1-C2	112.3(3)		
O1-C2-C1	121.3(3)		
O2-C2-C1	116.1(3)		
O1-C1-O2	122.6(3)		
C2-O2-C3	117.5(3)		
Kation 2			
N2-C4-C5	111.4(3)	N1-C1-C2 berechnet ^{a)}	112.5/113.2
O4-C5-C4	122.7(3)	O1-C2-C1 berechnet ^{a)}	122.4/121.7
O3-C5-C4	117.3(3)	O2-C2-C1 berechnet ^{a)}	117.4/117.8
O3-C5-O4	120.0(3)	O1-C2-O2 berechnet ^{a)}	120.2/120.6
C5-O3-C6	119.9(2)	C2-O2-C3 berechnet ^{a)}	121.8/121.6
Torsionswinkel			
Kation 1		Kation 2	
O1-C2-C1-N1	176.9(3)	N2-C4-C5-O3	4.1(4)
O2-C2-C1-N1	-4.6(4)	N2-C4-C5-O4	-175.7(3)
O1-C2-O2-C3	-0.7(5)	O4-C5-O3-C6	5.3(4)
C1-C2-O2-C3	-179.1(3)	C4-C5-O3-C6	-174.5(3)
Donor-Akzeptor-Abstände			
N2-(H1)...F9 <i>i</i>	2.911(4)	O4-(H7)...F13	2.578(3)
N2-(H3)...F22 <i>ii</i>	2.911(4)	F24-(H24)...F23	2.758(4)
N2-(H3)...F23 <i>iii</i>	2.937(4)	F24-(H24)...F22 <i>i</i>	2.769(4)
N1-(H4)...F7	2.924(4)	F22-(H22)...F24 <i>vii</i>	3.003(5)
N2-(H2)...F5 <i>iv</i>	2.991(4)	F22-(H22)...F18	2.662(3)
N1-(H5)...F19 <i>v</i>	2.977(4)	O1-(H8)...O1 <i>iv</i>	2.426(5)
N1-(H5)...F24	2.747(4)	F23-(H23)...F6	2.510(4)
N1-(H6)...F9 <i>vi</i>	3.141(4)		

a) Berechnungen von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ auf PBE1PBE/6-311G++(3pd,3df)-Basis/ $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.

In beiden Kationen liegen die Werte der CN- und CC-Bindungslänge sowie der CO-Bindungslänge des Methylesters mit $d(\text{CN}) = 1.482(4) \text{ \AA}$ bzw. $1.473(4) \text{ \AA}$, $d(\text{CC}) = 1.498(4) \text{ \AA}$ bzw. $1.489(4) \text{ \AA}$ und $d(\text{CO}) = 1.474(4) \text{ \AA}$ bzw. $1.480(4) \text{ \AA}$ im normalen Bereich formaler Einfachbindungen und sind vergleichbar mit den Werten des einfach protonierten Glycinmethylesters aus Abschnitt 4.2.5 bzw. des Glycinmethylester-Hydrochlorids. ^[116, 119, 138] Signifikante Unterschiede sind bei den übrigen CO-Bindungslängen zu erwarten, welches in Abbildung 40 sichtbar wird. Der Trend zeigt eine Verkürzung der C–O-Bindungslänge und eine Verlängerung der C=O-Bindungslänge mit zunehmenden Protonierungsgrad. Während die C=O-Doppelbindung der Carbonylgruppe beim Monokation eine Bindungslänge einer formalen CO-Doppelbindung hat, wird diese durch Protonierung an jenem Sauerstoff verlängert. Beim zweifach protonierten Glycinmethylester sind die beiden CO-Bindungslängen durch die gleichmäßige Verteilung der Elektronen über beide CO-Bindungen mit 1.26 \AA gleich lang, welches auf eine vollständige Protonierung hinweist. Bei Kation 1 besteht ein Unterschied der beiden CO-Bindungslängen.

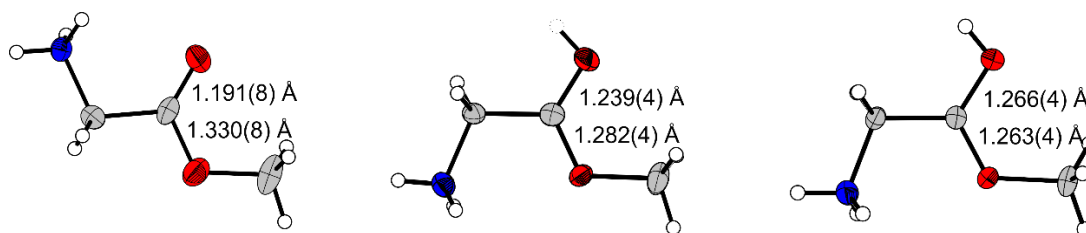


Abbildung 40: Darstellung des Glycinmethylester Monokations (links), 1,5-fach protonierten Glycinmethylesters (Mitte) (halbe Protonierung angedeutet mit gestrichelter Umrandung des entsprechenden Protons) und des Dikations von Glycinmethylester (rechts) mit den jeweiligen CO-Bindungslängen der Carboxylgruppe.

Des Weiteren ist eine Änderung der Konformation der Aminogruppe zu beobachten. Während die Aminogruppe im Monokation in *cis*-Konformation zur Carbonylgruppe steht, steht sie im Dikation und im 1,5-fach protonierten Glycinmethylester in *trans*-Stellung zur protonierten bzw. halb protonierten Carbonylgruppe.

Die Anionen $[\text{SbF}_6]^-$ liegen mit typischen Sb-F-Bindungslängen zwischen $1.855(2)$ und $1.904(2) \text{ \AA}$ verzerrt oktaedrisch vor. Die längsten Sb-F-Bindungslängen werden dabei von den an starken Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atomen gebildet ($d(\text{Sb1-F6}) = 1.904(2) \text{ \AA}$, $d(\text{Sb3-F13}) = 1.893(2) \text{ \AA}$) sowie einer Beteiligung an zwei mittelstarken Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{Sb2-F9}) = 1.898(2) \text{ \AA}$).

Die Kationen und Anionen sind über zahlreiche N-(H)···F-, F-(H)···F-, O-(H)···F- und O-(H)···O-Wasserstoffbrücken verbunden. Dabei wird die stärkste Wasserstoffbrücke zwischen den Kationen (Kation 1) gebildet, die über die Carbonylgruppen verbunden sind (O1-(H8)···O1_{iv}, D-A: 2.426(5) Å). Zwei weitere starke Wasserstoffbrücken werden zwischen der protonierten Carbonylgruppe und dem angrenzenden Anion (O4-(H7)···F13, D-A: 2.578(3) Å) sowie zwischen einem Anion und einem co-kristallisierten HF-Molekül (F23-(H23)···F6, D-A: 2.510(4) Å) beobachtet.^[117] Entlang der *a*-Achse sind die Kationen (Kation 1) und Anionen über die Wasserstoffbrücken N1-(H6)···F9_{vi} (D-A: 3.141(4) Å) und N1-(H4)···F7 (D-A: 2.924(4) Å) miteinander verbunden, die über die Wasserstoffbrücke N2-(H1)···F9 (D-A: 2.911(4) Å) wiederum mit dem Dikation (Kation 2) verbunden sind (Abbildung 41).

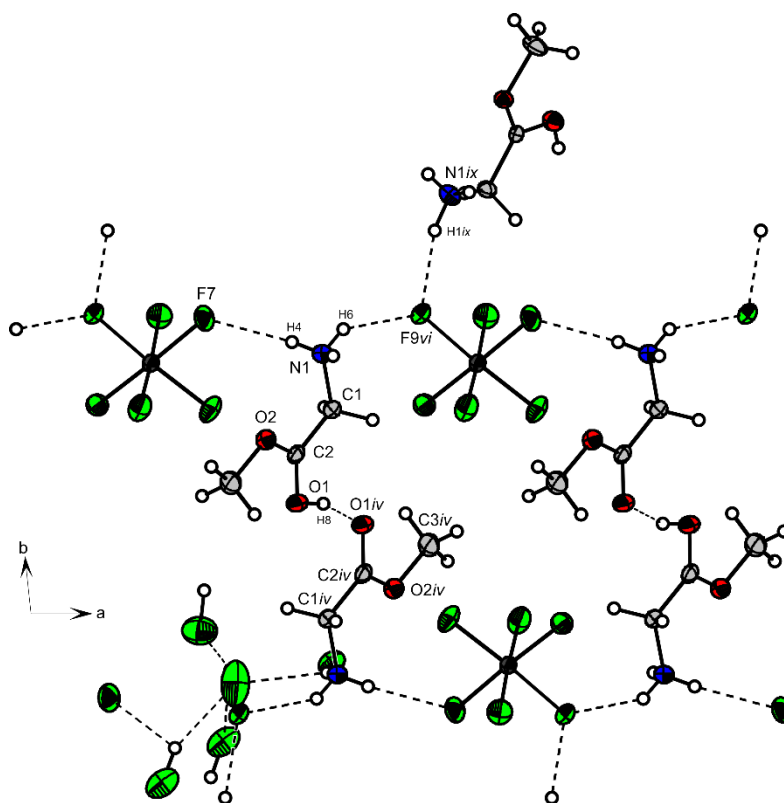


Abbildung 41: Darstellung der interionischen Kontakte in der *a*- und *b*-Achse in $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Blickrichtung entlang der *c*-Achse; Symmetrioperationen: *i* = 2-*x*, 2-*y*, 1-*z*; *ii* = 1-*x*, 2-*y*, -*z*; *iii* = -1+*x*, *y*, -1+*z*; *iv* = 3-*x*, 1-*y*, 1-*z*; *v* = 1+*x*, *y*, 1+*z*; *vi* = 1+*x*, *y*, *z*; *vii* = -2+*x*, *y*, -1+*z*; *viii* = 2-*x*, 1-*y*, -*z*; *ix* = 3-*x*, 2-*y*, 1-*z*.

Die Strukturdaten zu diesem Molekül sind in Tabelle 41 zusammengefasst.

4.2.6.3 Experimenteller Teil

Synthese von $\text{NA}_3(\text{CH}_2)\text{COAOMe}[\text{AsF}_6]_2$ (A = H, D)

Zunächst wird Arsenpentafluorid (AsF_5) (2 mmol, 680 mg) und Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss über eine Edelstahl-Vakuum-Linie in einen FEP-Reaktor bei einer Temperatur von $-196\text{ }^\circ\text{C}$ kondensiert. Um die deuterierte Spezies zu erhalten, wird statt Fluorwasserstoff ein Überschuss an Deuteriumfluorid (DF, 2 mL) verwendet. Zur Bildung der Supersäure werden die beiden Komponenten bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt. Nach Kühlung auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ mittels flüssigen Stickstoffs (N_2) wird unter Schutzgas Glycinmethylester-Hydrochlorid (1 mmol, 125 mg) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für mindestens 10 Minuten auf eine Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und durch Mischen zur Reaktion gebracht. Nach Kühlung mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird der überschüssige Fluorwasserstoff (oder Deuteriumfluorid) sowie auch das frei gewordene Chlorwasserstoff (HCl) über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Es fallen farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle der Verbindung $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{AsF}_6]_2$ bzw. $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{CODOMe}[\text{AsF}_6]_2$ aus, die bis zu einer Temperatur von $-35\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Synthese von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$

Zunächst wird über eine Glas-Vakuum-Linie in einen FEP-Reaktor Antimonpentafluorid (SbF_5) (2 mmol, 440 mg) und anschließend über eine Edelstahl-Vakuum-Linie einen Überschuss an Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) bei einer Temperatur von $-196\text{ }^\circ\text{C}$ kondensiert. Um das supersaure System zu bilden, werden die Komponenten bei einer Temperatur von $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt und anschließend wieder mittels flüssigen Stickstoffs (N_2) auf eine Temperatur von $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Nach der Zugabe des Edukts Glycinmethylester-Hydrochlorid (1 mmol, 125 mg) unter Schutzgas wird der Reaktorinhalt für einen Zeitraum von ungefähr 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und durch sorgfältiges Mischen zur Reaktion gebracht. Sowohl der überschüssige Fluorwasserstoff als auch das bei der Reaktion frei gewordene Chlorwasserstoff (HCl) wird über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt und farblose, hydrolyseempfindliche Salze $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}[\text{SbF}_6]_2$ werden in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis zu einer Temperatur von $-35\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 41: Strukturdaten von $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$.

$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$	
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{41}\text{F}_{48}\text{N}_4\text{O}_8\text{Sb}_7$
Molare Masse [g/mol]	2133.74
Abmessungen, [mm ³]	0.23 x 0.20 x 0.16
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	7.9056(3)
<i>b</i> [Å]	13.2022(6)
<i>c</i> [Å]	14.2324(6)
α [°]	115.888(4)
β [°]	101.019(4)
γ [°]	90.598(3)
<i>V</i> [Å ³]	1304.31(9)
<i>Z</i>	1
ρ_{calcd} , [g cm ⁻³]	2.716
μ [mm ⁻¹]	3.781
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>F</i> (000)	994
<i>T</i> [K]	143
Indizierungsbereiche <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11:11; -19:19; -21:20
Gesammelte Reflexe	14828
Unabhängige Reflexe	8466
<i>R</i> _{int}	0.0275
Parameter	401
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^[a] (alle Daten)	0.0420/ 0.0650
Wichtungsschema ^[b]	0.0185/0.0000
<i>S</i> (GoF) ^[c]	1.038
Restdichte [e Å ⁻³]	0.979/-1.129
Gerät	Oxford XCalibur
CCDC	1949590

4.2.7 Vergleich der Glycin-Derivate

Beim Vergleich der Ergebnisse der hier betrachteten Glycin-Derivate ergeben sich einige Gemeinsamkeiten. Bei den quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen der Monokationen hat sich gezeigt, dass die Berechnungen mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen zu einer besseren Vergleichbarkeit mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen führen. Der Grund dafür ist die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, die sowohl im Monokation des Glycins als auch des Glycinmethylesters ausgebildet wird. Durch die simulierten Wasserstoffbrücken wird die intramolekulare Wechselwirkung wesentlich abgeschwächt.

Um einige Schwingungsfrequenzen zur Veranschaulichung im Vergleich zu betrachten, sind in Tabelle 42 ausgewählte Schwingungsfrequenzen der Hexafluoridoarsenate der Monokationen zusammengestellt. Betrachtet werden hier insbesondere Valenzschwingungen in den Monokationen. Des Weiteren werden die NH- und die CH-Valenzschwingungen nicht einzeln, sondern nur auf einen Schwingungsbereich dargestellt. Insgesamt zeigt sich, dass die NH-Valenzschwingungen der Aminogruppe zwischen 3200 und 3350 cm^{-1} beobachtet werden.

Tabelle 42: Ausgewählte experimentelle Schwingungsfrequenzen der $[\text{AsF}_6]^-$ -Salze der protonierten und diprotonierten Glycin-Derivate.

$\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{AsF}_6]$		$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$		$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$		Zuordnung
IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	
3434 (m)						$\nu(\text{OH})$
3225-3304	3230-3302	3143-3258	3234-3362	3245-3346	3258	$\nu(\text{NH})$
2997-3036	2997-3040	3001-3047	3004-3042		2965-3069	$\nu(\text{CH})$
1729 (s), 1711 (s)	1748 (3)			1743 (m), 1727 (m)	1744 (9)	$\nu(\text{C=O})$
1041 (m)	1040 (6), 1026 (2)	1032 (m), 1019 (m)	1017 (26)	1044 (m)	1048 (7)	$\nu(\text{CN})$
863 (s)	864 (26)	819 (m)	798 (2)	883 (s)	889 (37)	$\nu(\text{CC})$
				955 (m)	955 (7)	$\nu(\text{CO})$
$\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)\text{CO}(\text{OH})_2[\text{AsF}_6]_2$		$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{AsF}_6]_2$		$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}[\text{AsF}_6]_2$		Zuordnung
IR	Ra					
3516				3613		$\nu(\text{OH})$
3230-3366	3221	3253-3554		3218-3376	3219	$\nu(\text{NH})$
2996-3032	2998-3034	2962-3003	2964-3006	3003	2992-3099	$\nu(\text{CH})$
1740 (vw)				1779 (w), 1695 (w)		$\nu(\text{C=O})$
1043 (w)	1045 (6)	1037 (m)	1038 (34)	1044 (m)	1045 (7)	$\nu(\text{CN})$
872 (m)	870 (40)	847 (s)	849 (12)	935 (s)	934 (4)	$\nu(\text{CC})$
				849 (s)	847 (14)	$\nu(\text{CO})$

Die OH-Valenzschwingung des Glycin(1+) kann bei einem wesentlich höheren Wert bei 3434 cm^{-1} beobachtet werden. Im Falle der Dikationen ist jeweils im Frequenzbereich über

3500 cm^{-1} eine zusätzliche Schwingungsfrequenz zu beobachten, verglichen mit den jeweiligen Monokationen. Im Falle des diprotonierten Glycins und Glycinmethylesters ist diese der OH-Valenzschwingung zuzuordnen, hingegen im Falle des diprotonierten Glycinnitrils der zusätzlichen NH-Valenzschwingung der protonierten Cyanidgruppe.

Der Bereich der Schwingungsfrequenzen der CH-Valenzschwingungen im Monokation und Dikation des Glycins ist in etwa gleich. Im diprotonierten Glycinnitril ist eine leichte Rotverschiebung des Bereichs der CH-Valenzschwingungen zu sehen, was aufgrund der höheren Ladung des Dikations eher ungewöhnlich ist. Bei den Spektren des Monokations des Glycinmethylesters ist der Bereich der CH-Valenzschwingungen insgesamt größer, da hier zu den CH_2 -Valenzschwingungen noch weitere CH_3 -Valenzschwingungen hinzukommen. Im Dikation des Glycinmethylesters wird der Bereich der CH-Valenzschwingung leicht blauverschoben beobachtet, verglichen mit den Schwingungsfrequenzen im Monokation.

Die Valenzschwingung der CO-Doppelbindung ist in den Schwingungsspektren der Monokationen von Glycin und Glycinmethylester im ähnlichen Bereich zwischen 1710 und 1750 cm^{-1} mit einer mittleren bis hohen Intensität zu beobachten. In den jeweiligen Dikationen ist die CO-Valenzschwingung nur noch mit sehr geringer Intensität detektierbar.

Die Schwingungsfrequenz der CN-Einfachbindung ist in allen Fällen, unabhängig von der Ladung der Kationen, vergleichbar zwischen 1020 und 1050 cm^{-1} zu beobachten. Nur im diprotonierten Glycinnitril ist eine leichte Blauverschiebung verglichen mit der Schwingungsfrequenz des Monokations detektierbar. Dies gilt auch für die CC-Valenzschwingung, die im Dikation des Glycinnitrils leicht blauverschoben beobachtet wird, verglichen mit dem Wert des Monokations. In den Schwingungsspektren des einfach und zweifach protonierten Glycins ist nur ein sehr geringer Unterschied zu erkennen. In den Schwingungsspektren des einfach und zweifach protonierten Glycinmethylesters ist jedoch ein entscheidender Unterschied festzustellen. Während die Schwingungsfrequenz der CC-Valenzschwingung des Monokations zwischen 880 und 890 cm^{-1} , und die CO-Valenzschwingung bei 955 cm^{-1} detektierbar sind, werden diese Schwingungen in den Schwingungsspektren des Dikations umgekehrt, bei etwa 935 cm^{-1} für die CC-Valenzschwingung und bei etwa 850 cm^{-1} für die CO-Valenzschwingung zugeordnet, welches auf die Konformationsänderung bei der doppelten Protonierung hinweist.

Bei der Berechnung des Dikations mit simulierten Wasserstoffbrücken, tritt jeweils die gleiche Problemstellung auf. In Abbildung 42 sind zum direkten Vergleich die quantenchemisch

berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]^+\cdot 5\text{HF}$ und den quantenchemisch berechneten Dikationen der drei Glycinderivate $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}\cdot 5\text{HF}$, $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$, zusammen mit ausgewählten N-(H)···F- und O-(H)···F-Abständen gegenübergestellt. Des Weiteren sind die Schwingungsfrequenzen der zugehörigen OH- bzw. NH-Valenzschwingungen in der Abbildung mitaufgeführt.

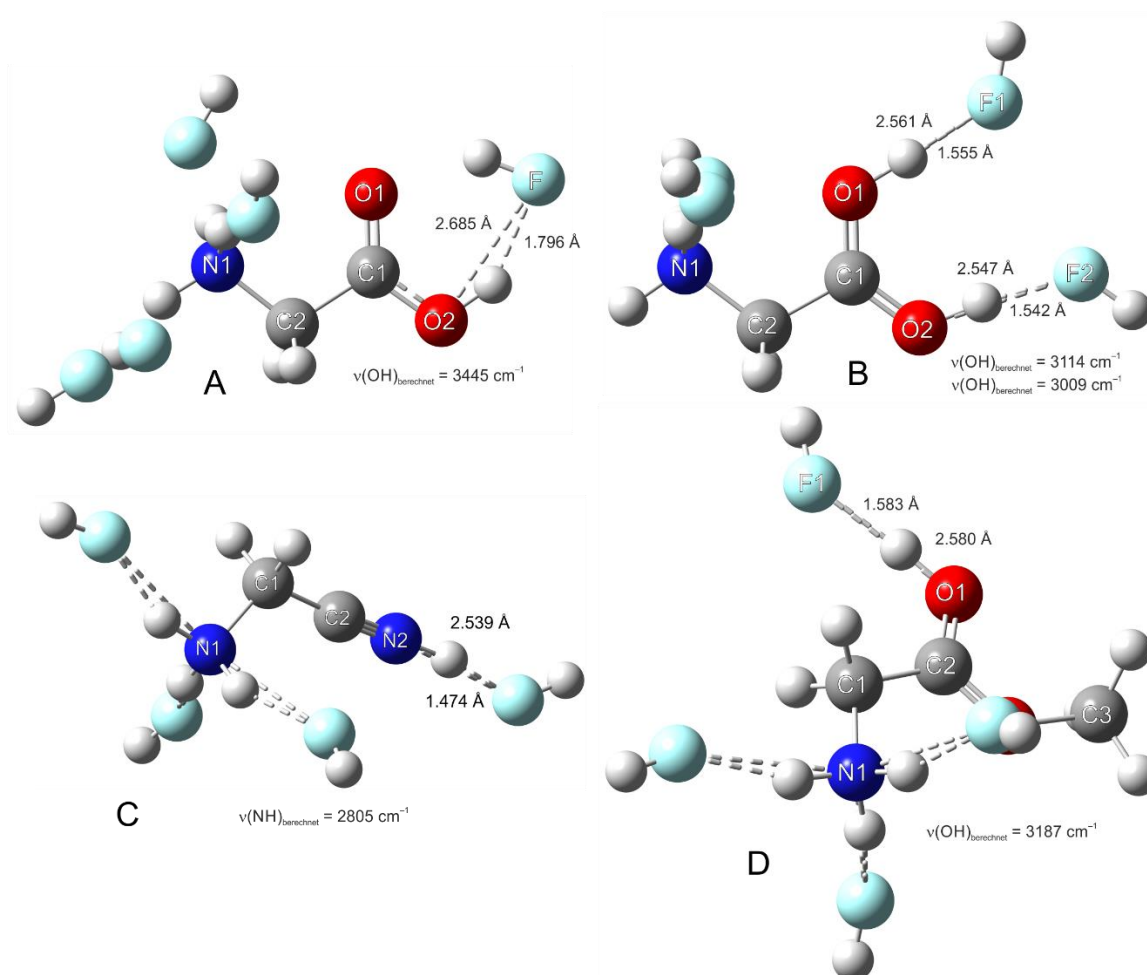


Abbildung 42: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]^+\cdot 5\text{HF}$ (A, oben, links), ein Ausschnitt aus der quantenchemisch berechneten Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}\cdot 5\text{HF}$ (B, oben, rechts), quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ (C, unten, links) und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ (D, unten, rechts) mit ausgewählten N-(H)···F- und O-(H)···F-Abständen.

Da bei der Berechnung des Monokations von Glycin als $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]^+\cdot 5\text{HF}$ die Schwingungsfrequenzen der OH-Valenzschwingungen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten erhalten wurde, ist diese hier zum Vergleich mit aufgeführt. Die berechneten OH-Valenzschwingungen in den berechneten Strukturen der Dikationen $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2]^{2+}\cdot 5\text{HF}$ und $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ sowie die berechnete einzelne NH-Valenzschwingung der protonierten Cyanidgruppe im $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+}\cdot 4\text{HF}$ wird stattdessen

von den Berechnungen unterschätzt. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass diese Ergebnisse mit der berechneten Bindungslänge der N-(H)···F- und O-(H)···F-Abständen korrelieren. Während der O-(H)···F-Abstand im Monokation des Glycins $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]^+\cdot 5\text{HF}$ bei 2.685 Å berechnet wird, werden die N-(H)···F- und O-(H)···F-Abstände der berechneten Dikationen der Glycin-Derivate zwischen 0.105 und 0.146 Å kürzer berechnet. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die berechneten Schwingungsfrequenzen der OH- und NH-Valenzschwingungen von der Länge der N-(H)···F- und O-(H)···F-Abstände abhängen. Je kürzer der N-(H)···F- oder O-(H)···F-Abstand, desto niedriger wird die Schwingungsfrequenz der NH- oder OH-Valenzschwingung berechnet.

4.2.8 Fazit

Glycin und die Hydrochloride seiner Derivate Glycinnitril und Glycinmethylester wurden in den supersauren, binären Systemen HF/AsF₅ und HF/SbF₅ umgesetzt.

Im Fall von Glycin wurden die Salze NH₃(CH₂)COOH[AsF₆] und NH₃(CH₂)COOH[SbF₆] erhalten. Bei einer Erhöhung des Verhältnisses von Arsenpentafluorid oder Antimonpentafluorid bis 2 zu 1 im Verhältnis zu Glycin wird das zweifach protonierte Glycin NH₃(CH₂)(COH)₂[AsF₆]₂ und NH₃(CH₂)(COH)₂[SbF₆]₂ erhalten. Bei Umsetzung von Glycinnitril-Hydrochlorid in den supersauren Systemen wurden die Salze NH₃CH₂CN[AsF₆] und NH₃CH₂CN[SbF₆] erhalten. Auch hier gelang die Synthese des Dikations [NH₃CH₂CNH]²⁺ bei Verwendung der doppelten Menge Lewisäure Arsenpentafluorid oder Antimonpentafluorid wodurch die Salze NH₃CH₂CNH[AsF₆]₂ und NH₃CH₂CNH[SbF₆]₂ erhalten wurden. Im Fall Glycinmethylester wurden die Salze NH₃(CH₂)COOMe[AsF₆] und NH₃(CH₂)COOMe[SbF₆] synthetisiert. Bei Verwendung einer höheren Konzentration der Lewisäure AsF₅ bzw. SbF₅ ab einem stöchiometrischen Verhältnis von 2 zu 1, bezogen auf das eingesetzte Edukt Glycinmethylester-Hydrochlorid, konnten die Salze des diprotonierten Glycinmethylesters NH₃(CH₂)COHOMe[AsF₆]₂ und NH₃(CH₂)COHOMe[SbF₆]₂ erhalten werden.

Alle Verbindungen wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Dafür wurden die freien Kationen [NH₃(CH₂)COOH]⁺, [NH₃(CH₂)(COH)₂]²⁺, [NH₃CH₂CN]⁺, [NH₃CH₂CNH]²⁺, [NH₃(CH₂)COOMe]⁺ und [NH₃(CH₂)COHOMe]²⁺ quantenchemisch mit der DFT-Hybridmethode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G++(3df,3pd) berechnet.

Zusätzlich wurden die Berechnungen mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt. Dafür wurden die Verbindungen [NH₃(CH₂)COOH]⁺·5HF, [NH₃(CH₂)(COH)₂]²⁺·5HF, [NH₃(CH₂)COOMe]⁺·3HF und [NH₃(CH₂)COHOMe]²⁺·4HF quantenchemisch auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet, [NH₃CH₂CN]⁺·3HF und [NH₃CH₂CNH]²⁺·4HF auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis.

Sowohl im Monokation des Glycins [NH₃(CH₂)COOH]⁺, als auch des Glycinmethylesters [NH₃(CH₂)COOMe]⁺ werden starke intramolekulare Wechselwirkungen zwischen einem Proton der Aminogruppe zum Carbonyl-Sauerstoff berechnet. Durch die Berechnung der Kationen mit angerechneten HF-Molekülen wird diese geschwächt, wodurch die Bindungswinkel des Gerüsts vergrößert eingeschätzt werden.

Die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen wurden im Vergleich mit den berechneten Schwingungsmoden zugeordnet. Im Falle der Monokationen wurden die Berechnungen mit HF-Molekülen dafür verwendet und im Falle der Dikationen die Berechnungen der freien Dikationen.

Die quantenchemischen Berechnungen inklusive der simulierten Wasserstoffbrückenbindungen ergeben für die Monokationen eine bessere Einschätzung der Schwingungsfrequenzen der OH- und NH-Valenzschwingungen und der CO-Valenzschwingung der CO-Doppelbindung im Monokation des Glycins und des Glycinmethylester. Die Schwingungsfrequenzen der Dikationen werden in den Berechnungen der freien Dikationen besser eingeschätzt als in den Berechnungen mit HF-Molekülen. Im Falle von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{COH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$, $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ werden die Schwingungsfrequenzen der OH-Valenzschwingungen und der NH-Valenzschwingung der protonierten Cyanidgruppe unterschätzt. Gleichzeitig kann beobachtet werden, dass die OH- und NH-Valenzschwingungen niedriger berechnet werden, je kürzer der N-(H)···F- bzw. N-(H)···F-Abstand ist.

Im berechneten $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ werden die NH-Valenzschwingungen nicht gut eingeschätzt. Dennoch wird in der Berechnung die enthaltene Schwingungskopplung der Cyanidgruppe berücksichtigt und besser eingeschätzt als in der Berechnung des freien Dikations. Das $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ wurde zusätzlich auf B3LYP/aug-cc-pTVZ- und wb97xd/aug-cc-pTVZ-Basis berechnet. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Berechnungen auf PBE1PBE/6-311G++(3pd,3df) Basis.

Zur Unterstützung der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden ebenso die deuterierten Spezies $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOD}[\text{AsF}_6]$, $\text{ND}_3(\text{CH}_2)(\text{COD})_2[\text{AsF}_6]_2$, $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{AsF}_6]$, $\text{ND}_3\text{CH}_2\text{CND}[\text{AsF}_6]_2$, $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{AsF}_6]$ und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)\text{CODOMe}[\text{AsF}_6]_2$ hergestellt.

Da die quantenchemischen Berechnungen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}]^+ \cdot 5\text{HF}$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{COH})_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}]^+ \cdot 3\text{HF}$ und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ mit der Methode B3LYP durchgeführt wurden, wurden die entsprechenden freien Kationen und Dikationen zum Vergleich ebenfalls auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet. Dabei fällt auf, dass im Allgemeinen, sowohl die schwingungsspektroskopischen Werte als auch die Werte der Bindungslängen und –Winkel vergleichbar sind. Ein signifikanter Unterschied ist jedoch bei der Bindungslänge der CN-Einfachbindung zu beobachten. Diese ist in den Berechnungen der freien Kationen mit der Methode PBE1PBE und den Kationen mit

simulierten Wasserstoffbrücken vergleichbarer eingeschätzt als die freien Kationen mit der Methode B3LYP.

Des Weiteren konnten die Salze $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}[\text{SbF}_6]$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)(\text{COH})_2[\text{AsF}_6]_2$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CN}[\text{SbF}_6]$, $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CNH}[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COOMe}[\text{SbF}_6]$ mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Der zweifach protonierte Glycinmethylester wurde nur als $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COHOMe})_2(\text{NH}_3(\text{CH}_2)\text{COH}_{0.5}\text{OMe})_2[\text{SbF}_6]_7 \cdot 6\text{HF}$ als Kristallstruktur erhalten, indem neben dem zweifach protonierten Glycinmethylester auch ein co-kristallisierter eineinhalbfach protonierter Glycinmethylester-Kation enthalten ist. Dabei ist ein deutlicher, struktureller Unterschied der beiden Spezies zu erkennen.

4.2.9 Literatur

- [68] U. M. J. Weidlein, K. Dehnicke, in *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [72] M. C. Bayer, C. Jessen, A. J. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2020**, 646, 333.
- [73] N. R. Goetz, J. A. H. Axhausen, T. Soltner, C. Rotter, A. J. Kornath, *ChemistrySelect* **2016**, 1, 5517.
- [74] J. Axhausen, C. Ritter, K. Lux, A. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, 639, 65.
- [75] V. Eulenburg, W. Armsen, H. Betz, J. Gomeza, *Trends in Biochemical Sciences* **2005**, 30, 325.
- [76] P. Legendre, *Cellular and Molecular Life Sciences* **2001**, 58, 760.
- [77] S. Rajendra, J. W. Lynch, P. R. Schofield, *Pharmacology & Therapeutics* **1997**, 73, 121.
- [78] J. E. Chatterton, M. Awobuluyi, L. S. Premkumar, H. Takahashi, M. Talantova, Y. Shin, J. Cui, S. Tu, K. A. Sevarino, N. Nakanishi, G. Tong, S. A. Lipton, D. Zhang, *Nature* **2002**, 415, 793.
- [79] S. Cull-Candy, S. Brickley, M. Farrant, *Current Opinion in Neurobiology* **2001**, 11, 327.
- [80] F. Zafra, C. Aragon, L. Olivares, N. Danbolt, C. Gimenez, J. Storm-Mathisen, *The Journal of Neuroscience* **1995**, 15, 3952.
- [81] J. W. Johnson, P. Ascher, *Nature* **1987**, 325, 529.
- [82] R. Waziri, *Biological Psychiatry* **1988**, 23, 210.
- [83] Y. Zhang, P. Li, J. Feng, M. Wu, *Neurological sciences : official journal of the Italian Neurological Society and of the Italian Society of Clinical Neurophysiology* **2016**, 37, 1039.
- [84] I. I. Berulis, G. Winnewisser, V. V. Krasnov, R. L. Sorochenko, *Soviet Astronomy Letters* **1985**, 11, 251.
- [85] L. E. Snyder, J. M. Hollis, R. D. Suenram, F. J. Lovas, L. W. Brown, D. Buhl, *The Astrophysical Journal* **1983**, 268, 123.
- [86] J. M. Hollis, L. E. Snyder, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *The Astrophysical Journal* **1980**, 241, 1001.
- [87] R. D. Brown, P. D. Godfrey, J. W. V. Storey, M.-P. Bassez, B. J. Robinson, R. A. Batchelor, M. G. McCulloch, O. E. H. Rydbeck, A. G. Hjalmarsen, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **1979**, 186, 5P.

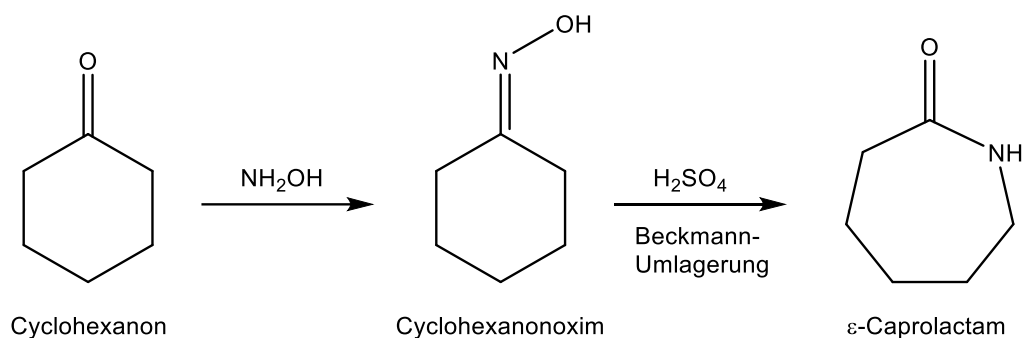
- [88] R. D. Suenram, F. J. Lovas, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1978**, 72, 372.
- [89] R. D. Brown, P. D. Godfrey, J. W. V. Storey, M.-P. Bassez, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1978**, 547.
- [90] J. M. Hollis, J. A. Pedelty, L. E. Snyder, P. R. Jewell, F. J. Lovas, P. Palmer, S. Y. Liu, *The Astrophysical Journal* **2003**, 588, 353.
- [91] C. Ceccarelli, L. Loinard, A. Castets, A. Faure, B. Lefloch, *Astronomy and Astrophysics* **2000**, 362, 1122.
- [92] F. Combes, N. Q-Rieu, G. Wlodarczak, *Astronomy and Astrophysics* **1996**, 308, 618.
- [93] Y. Miao, L. E. Snyder, Y.-J. Kuan, F. J. Lovas, in *Bulletin of the American Astronomical Society, Vol. 26*, **1994**, p. 906.
- [94] M. Guélin, J. Cernicharo, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1989**, pp. 337.
- [95] Y. J. Kuan, S. B. Charnley, H. C. Huang, W. L. Tseng, Z. Kisiel, *The Astrophysical Journal* **2003**, 593, 848.
- [96] L. E. Snyder, F. J. Lovas, J. M. Hollis, D. N. Friedel, P. R. Jewell, A. Remijan, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, *The Astrophysical Journal* **2005**, 619, 914.
- [97] K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Nun, J.-J. Berthelier, A. Bieler, P. Bochslers, C. Briois, U. Calmonte, M. R. Combi, H. Cottin, J. De Keyser, F. Dhooghe, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, K. C. Hansen, M. Haessig, A. Jäckel, E. Kopp, A. Korth, L. Le Roy, U. Mall, B. Marty, O. Mousis, T. Owen, H. Rème, M. Rubin, T. Sémon, C.-Y. Tzou, J. Hunter Waite, P. Wurz, *Science Advances* **2016**, 2, e1600285.
- [98] A. Belloche, K. M. Menten, C. Comito, H. S. P. Müller, P. Schilke, J. Ott, S. Thorwirth, C. Hieret, *Astronomy & Astrophysics* **2008**, 482, 179.
- [99] A. Strecker, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1850**, 75, 27.
- [100] D. M. Koch, C. Toubin, G. H. Peslherbe, J. T. Hynes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 2972.
- [101] A. Rimola, M. Sodupe, P. Ugliengo, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 5285.
- [102] G. Danger, F. Duvernay, P. Theulé, F. Borget, T. Chiavassa, *The Astrophysical Journal* **2012**, 756, 11.
- [103] E. Herbst, *Chemical Society Reviews* **2001**, 30, 168.
- [104] J. L. Snow, G. Orlova, V. Blagojevic, D. K. Bohme, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 9910.

- [105] V. Blagojevic, S. Petrie, D. K. Bohme, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2003**, 339, L7.
- [106] Y. Jeanvoine, A. Largo, W. L. Hase, R. Spezia, *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, 122, 869.
- [107] M. Sanz-Novato, A. Largo, P. Redondo, C. Barrientos, *ACS Earth and Space Chemistry* **2019**, 3, 1170.
- [108] G. Albrecht, R. B. Corey, *Journal of the American Chemical Society* **1939**, 61, 1087.
- [109] B. Hernández, F. Pflüger, S. G. Kruglik, M. Ghomi, *Chemical Physics* **2013**, 425, 104.
- [110] M. T. Rosado, M. L. T. S. Duarte, R. Fausto, *Vibrational Spectroscopy* **1998**, 16, 35.
- [111] S. Kumar, A. K. Rai, V. B. Singh, S. B. Rai, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, 61, 2741.
- [112] S. V. Bykov, N. S. Myshakina, S. A. Asher, *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 5803.
- [113] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, **2004**.
- [114] R. Seidel, *IUCrData* **2018**, 3, x181324.
- [115] V. Y. Kavun, R. L. Davidovich, A. A. Udovenko, M. M. Polyantsev, V. B. Logvinova, *Journal of Fluorine Chemistry* **2018**, 212, 13.
- [116] F. Holleman Arnold, in *Grundlagen und Hauptgruppenelemente, Vol. 1*, **2016**.
- [117] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
- [118] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, p. 2006.
- [119] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [120] R. Marsh, *Acta Crystallographica* **1958**, 11, 654.
- [121] P.-G. Jonsson, A. Kvik, *Acta Crystallographica Section B* **1972**, 28, 1827.
- [122] L. F. Power, K. E. Turner, F. H. Moore, *Acta Crystallographica Section B* **1976**, 32, 11.
- [123] N. V. Makarenko, V. Y. Kavun, A. A. Udovenko, E. V. Kovaleva, L. A. Zemnukhova, *Journal of Fluorine Chemistry* **2018**, 213, 56.
- [124] S. Wishkerman, J. Bernstein, *CrystEngComm* **2006**, 8, 245.
- [125] G. M. Chaban, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 4551.
- [126] B. Bak, E. L. Hansen, F. M. Nicolaisen, O. F. Nielsen, *Canadian Journal of Physics* **1975**, 53, 2183.

- [127] T. Soltner, N. R. Goetz, A. Kornath, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2011, 3076.
- [128] R. Seelbinder, N. R. Goetz, J. Weber, R. Minkwitz, A. J. Kornath, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 1026.
- [129] M. T. Han, Y. Zhang, *Acta Crystallographica Section E* **2010**, 66, o1941.
- [130] J. Quan, *Acta Crystallographica Section E* **2012**, 68, o3480.
- [131] R. Minkwitz, G. Nowicki, H. Preut, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1992**, 611, 23.
- [132] R. Minkwitz, H. Preut, M. Seifert, D. Lamek, *Zeitschrift für Naturforschung B: Chemical Science* **1993**, 48, 1241.
- [133] R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Schobel, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 111.
- [134] U. M. J. Weidlein, K. Dehnicke, in *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**, p. 58.
- [135] U. M. J. Weidlein, K. Dehnicke, in *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**, p. 29.
- [136] M. Schickinger, Y. Morgenstern, K. Stierstorfer, A. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2017**, 643, 1431.
- [137] Coblenz Society, Inc., "Evaluated Infrared Reference Spectra", in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P. J. Linstrom, W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (retrieved October 4, 2020).
- [138] S. M. F. Vilela, F. A. Almeida Paz, J. P. C. Tomé, V. de Zea Bermudez, J. A. S. Cavaleiro, J. Rocha, *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online* **2009**, 65, o1970.
- [139] A. Simon, L. MacAleese, P. Maître, J. Lemaire, T. B. McMahon, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 2829.
- [140] A. Bondi, *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68, 441.
- [141] R. S. Rowland, R. Taylor, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 7384.
- [142] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 1836.
- [143] R. Minkwitz, C. Hirsch, T. Berends, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, 1999, 2249.
- [144] R. Minkwitz, S. Schneider, *Angewandte Chemie* **1999**, 111, 229.

4.3 Hydroxylamin und Ethanolamin in Supersäuren

Hydroxylamin ist der kleinste Vertreter von Molekülen, die sowohl eine terminale Hydroxylgruppe als auch eine terminale Aminogruppe besitzen. Einer der wichtigsten Anwendungen von Hydroxylamin liegt in der Herstellung von ϵ -Caprolactam, welches das wichtigste Reagenz zur Herstellung von Polyamid-6 ist. Polyamid-6 ist auch allgemein unter dem Namen Perlon® bekannt, dessen Synthese 1938 von Paul Schlack entwickelt wurde.^[145] Hydroxylamin wird dabei im Umsetzungsschritt von Cyclohexanon zu Cyclohexanonoxim verwendet. Anschließend erfolgt eine Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim zu ϵ -Caprolactam in Anwesenheit von Schwefelsäure (Schema 12).



Schema 12: Reaktion von Cyclohexanon zu ϵ -Caprolactam.

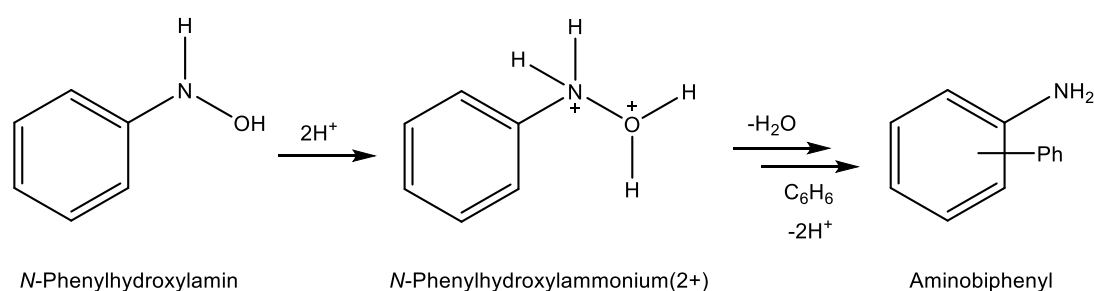
Die Bedeutung des Materials Perlon® hat auch aktuell noch nicht abgenommen. Auch heute noch wird die Umsetzung zu ϵ -Caprolactam optimiert. Beispielsweise können Guanidinverbindungen als Katalysator in der Beckmann-Umlagerung verwendet werden, die somit wesentlich mildere Reaktionsbedingungen erlauben.^[146]

Der Einsatz von Hydroxylamin erfolgt meist mittels seiner Salze, vor allem seines Sulfats oder Phosphats.^[147-148] Da Hydroxylamin thermisch instabil ist, wird der Einsatz seiner Salze bevorzugt, aus denen Hydroxylamin in situ freigesetzt wird.^[64] Hydroxylammoniumsulfat wird ebenfalls bei der Bleiche von Wolle während des Trocknungsprozesses eingesetzt, wobei nun effektivere Methoden untersucht werden.^[149] Auch bei der Suche nach biologischen Molekülen im interstellaren Raum ist so ein kleines Molekül wie Hydroxylamin natürlich im Fokus der Forschung. Es konnte theoretisch und experimentell nachgewiesen werden, dass Glycin und β -Alanin in interstellarem Medium durch die Reaktion von protoniertem und ionisiertem Hydroxylamin mit Essig- und Propansäure dargestellt werden konnte.^[104-105, 150] Bei

den theoretischen Berechnungen zu diesen Untersuchungen wurde die Protonierung von Hydroxylamin in der Gasphase mittels CH_5^+ als Protonierungsreagenz durchgeführt. Dabei findet die Protonierung zunächst an der Aminogruppe statt, ohne eine Energiebarriere überwinden zu müssen. Da die Reaktion stark exotherm ist, erlaubt sie einen 1,2-Protonenshift, so dass NH_2OH_2^+ gebildet werden kann. ^[104, 106-107]

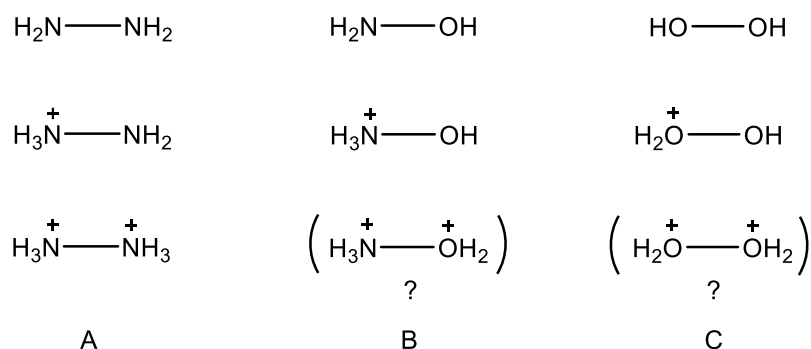
Hydroxylamin spielt bei vielen weiteren und thematisch unterschiedlichen Untersuchungen eine Rolle, beispielsweise bei der Untersuchung des Nitratzyklus als Zwischenprodukt oder bei der Untersuchung hochenergetischen Materialien. ^[151-152] Hier ist vor allem der Einsatz seiner Derivate von Bedeutung. Die Hydroxylaminderivate werden als Aminierungsreagenz hochenergetischer Anionen oder als Gegenion des hochenergetischen Anions Dinitramid verwendet. Während die Hydroxylamin-*O*-Sulfonsäure zur Aminierung elektronenreicher Triazole oder Tetrazole verwendet wird, wird *O*-Tosylhydroxylamin zur Aminierung elektronenarmer Systeme verwendet. ^[153] Als Gegenion für Dinitramid wurde Hydroxylamin nicht nur als einfaches Kation in der Kristallstruktur von *Gilardi* aus dem Jahr 2000 gefunden, sondern ist in drei Formen unterschiedlicher Ladungen vorzufinden: protoniert, neutral und als Zwitterion. ^[154]

Während schon von vielen Salzen mit einfach protoniertem Hydroxylamin berichtet wurde, ist ein Nachweis eines Dikations nicht bekannt. Lediglich als Zwischenprodukt wurde das diprotonierte *N*-Phenylhydroxylamin vorgeschlagen, wie bei der Reaktion von *N*-Phenylhydroxylamin in supersaurem Medium zu Aminobiphenyl (Schema 13). ^[26]



Schema 13: Abgekürzte Reaktion von *N*-Phenylhydroxylamin zu Aminobiphenyl mit dem Dikation als mögliches Zwischenprodukt.

Mit seinen zwei funktionalen Gruppen kann Hydroxylamin in einem Gedankenexperiment als „Kombination“ aus Wasserstoffperoxid und Hydrazin betrachtet werden (Schema 14).



Schema 14: Bekannte und hypothetische Protonierungsgrade von Hydrazin (A), Hydroxylamin (B) und Wasserstoffperoxid (C).

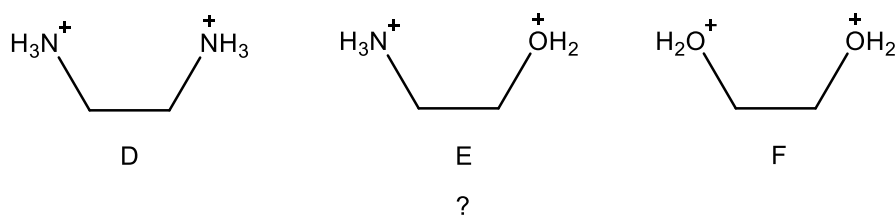
Dabei ist die Diprotonierung von Hydrazin schon sehr früh gelungen. Bereits 1887 ist es *Curtius* gelungen, das Hydrazinium(2+)-Dikation als Sulfat und Dihydrochlorid zu isolieren.^[155] Doch es dauerte noch einige Jahrzehnte, bis schließlich 1922 das Hydrazinium(2+) Dihydrochlorid von *Wyckoff* mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurde.^[37] Die Isolierung von diprotoniertem Wasserstoffperoxid stellte sich als schwieriger heraus. 1979 berichtete *Christe* von dem Versuch, mittels Überschusses an Antimonpentafluorid gegenüber Wasserstoffperoxid im supersauren System das Dikation zu isolieren. Dies ist allerdings nicht gelungen, sondern resultierte nur in der Isolierung der Verbindung $[\text{H}_3\text{O}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$.^[156] Die Versuche wurden 1998 von *Minkwitz* wiederholt. Dennoch ließ sich ein diprotoniertes Wasserstoffperoxid bis jetzt nicht synthetisieren.^[157] Auch für das methylierte Derivat ist im NMR kein Hinweis auf eine Existenz des $[(\text{CH}_3)_2\text{OO}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$ Kations.^[158]

Aufgrund der Tatsache, dass sich Hydrazin mit einfachen Säuren sehr leicht diprotonieren lässt, die Isolierung von diprotoniertem Wasserstoffperoxid dennoch nicht gelungen ist, stellte sich die Frage der Möglichkeit zur Isolierung einer diprotonierten Spezies aus einer „Kombination“ beider Moleküle.

Weiterhin kann die Frage gestellt werden, ob es möglich wäre ein Dikation zu synthetisieren, bei dem ein größerer Abstand zwischen den funktionellen Gruppen besteht. Aufgrund der schlechten Zugänglichkeit zu Methanolamin wurde hier auf Ethanolamin zurückgegriffen.

Monoethanolamin wird in der Industrie unter anderem als Lösungsmittel bei der etablierten Technik zur Absorption von Kohlenstoffdioxid aus einem Gasgemisch verwendet und ist in der aktuellen Forschung vor allem in diesem Zusammenhang von Interesse.^[159-163]

Vergleichbar zur Diskussion beim Hydroxylamin, ist ein Dikation von Ethylendiamin schon lange bekannt. ^[164-168] Die Existenz von diprotoniertem Ethandiol wurde bereits 1968 von *Olah* mittels NMR-Spektroskopie bestätigt. ^[169] Untersuchungen aus dem Arbeitskreis *Kornath* haben gezeigt, dass auch diprotoniertes Ethandiol durch Reaktion von Ethandiol in supersaurem Medium gewonnen werden konnte. Es wurde schwingungsspektroskopisch charakterisiert sowie mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht (Schema 15). ^[170]

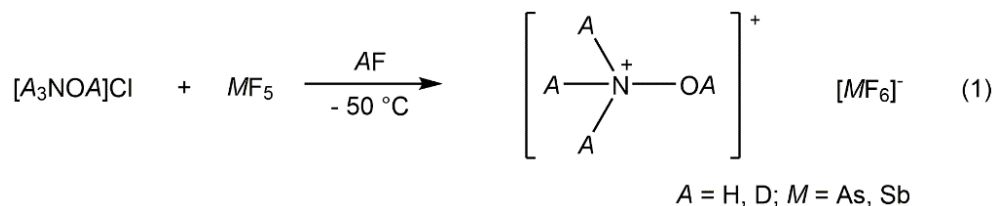


Schema 15: Darstellung von diprotoniertem Ethylendiamin (D), diprotoniertem Ethanolamin (E) und diprotoniertem Ethandiol (F).

4.3.1 Protoniertes Hydroxylamin

4.3.1.1 Darstellung

Die Salze des protonierten Hydroxylamins $\text{NA}_3\text{OA}[\text{SbF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ werden quantitativ bei der Reaktion von Hydroxylamin-Hydrochlorid in den supersauren Systemen AF/SbF_5 ($A = \text{H}, \text{D}$) und HF/AsF_5 bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ nach folgenden Gleichungen gebildet:



Fluorwasserstoff wurde bei den Reaktionen im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Reaktion, zusammen mit frei werdendem Chlorwasserstoff, über Nacht entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus. Die Salze $\text{NA}_3\text{OA}[\text{SbF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) sind unterhalb von $-35\text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ unterhalb von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beständig. Auch bei einer höheren Konzentration an Supersäure im Verhältnis zum Edukt Hydroxylamin-Hydrochlorid konnte nur das einfach protonierte Hydroxylamin erhalten werden.

4.3.1.2 Charakterisierung

4.3.1.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$, $\text{ND}_3\text{OD}[\text{SbF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Tieftemperatur-Schwingungsspektren sind in Abbildung 43 dargestellt. Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte durch den Vergleich der Spektren mit dem Edukt Hydroxylamin-Hydrochlorid, mit charakteristischen Gruppenfrequenzen sowie auf Basis quantenchemischer Rechnungen von $[\text{NH}_3\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$. Die Zuordnung der experimentellen Schwingungsfrequenzen der protonierten und deuterierten Salze, zusammen mit den aus den quantenchemisch erhaltenen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 43 wiedergegeben. Auf die quantenchemischen Berechnungen wird in Kapitel 4.3.1.2.2 näher eingegangen.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen des $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ -Kations wurden bereits in der Literatur beschrieben und boten schon viel Diskussionsstoff.^[171-177] Beispielsweise wurde die Schwingung in der Nähe von 2900 cm^{-1} von *Frasco* und *Wagner* 1959 keiner NH_3 -Streckschwingung, sondern Kombinationsschwingungen zugeordnet, welche aus NH_3 -Deformationsschwingungen bestehen, die um 1460 cm^{-1} zu beobachten sind. Dieser Effekt kann im experimentellen Spektrum des Edukts nicht bestätigt werden, da die Schwingungsbande bei 2916 cm^{-1} eine zu hohe Intensität zeigt, um sie einer Kombinationsschwingung zuzuordnen.

In einer weiteren Tabelle (44) ist eine Gegenüberstellung einiger Hydroxylammonium-Verbindungen zusammengefasst. Diese enthält die Tieftemperatur-IR-Spektren des von *Frasco* und *Wagner* diskutierten Hydroxylamin-Hydrochlorids $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und Hydroiodids $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HI}$ von 1959 mit deren Zuordnungen sowie die Schwingungsfrequenzen des Infrarotspektrums und des Raman-Spektrums von Hydroxylammonium Titanhexafluorid $(\text{NH}_3\text{OH})_2[\text{TiF}_6]$ von *Volavček* et. al. von 1992, zusammen mit deren Zuordnung. Des Weiteren enthält sie die experimentellen Schwingungsfrequenzen (IR und Raman) des Edukts Hydroxylamin-Hydrochlorid, die quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen des Hydroxylammonium-Kations und die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen (IR und Raman) des Hydroxylammonium-Kations des Hexafluoridoarsenats aus Tabelle 43.

Im Fall von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ ist ein Einfluss auf die NH - und OH -Valenzschwingungen zu beobachten, die verglichen mit dem Edukt Hydroxylamin-Hydrochlorid blauverschoben zu beobachten sind.

Die übrigen Schwingungsfrequenzen unterscheiden sich nicht signifikant von den Schwingungsfrequenzen des Edukts Hydroxylamin-Hydrochlorid. Die Schwingungsspektren des Edukts weisen NH -Valenzschwingungen bei 2916 cm^{-1} (IR) bzw. 3076 cm^{-1} (Ra), NH_3 -Deformationsschwingungen in den Bereichen von 1495 cm^{-1} (Ra) und 1578 cm^{-1} (IR) und die NO -Valenzschwingung bei 1000 cm^{-1} auf. Diese Werte sind vergleichbar und in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur.^[175, 178]

Das Monokation von Hydroxylamin wurde zunächst als freies Kation $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3pd,3df)-Basis berechnet. Für das $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ Kation mit C_s -Symmetrie werden acht A' und vier A'' Schwingungen erwartet, für das $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ mit C_1 -Symmetrie werden zwölf Schwingungen erwartet, die alle IR- und Raman-aktiv sind.

Für das Hydroxylammonium-Kation werden eine OH- und drei NH-Valenzschwingungen erwartet. Die OH-Valenzschwingung ist im Bereich zwischen 3450 und 3500 cm^{-1} zu beobachten, während die NH-Valenzschwingungen im Bereich zwischen 3200 und 3300 cm^{-1} zu beobachten sind. Dabei ist eine Blauverschiebung der OH- und NH-Valenzschwingungen und die intensive Bande der OH-Valenzschwingung im Vergleich zum Edukt auffallend, obwohl die Koordination zu den Anionen ähnlich stark zu erwarten ist. Verglichen mit der NO-Valenzschwingung des Edukts, tritt die NO-Valenzschwingung von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ mit 1013 cm^{-1} (IR, Ra in $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$), 1011 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$) 1013 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$) leicht blauverschoben auf.

Für eine ideale oktaedrische Geometrie des Anions $[\text{AsF}_6]^-$ sind zwei IR-Banden und drei Raman-Linien zu erwarten. Im $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ Salz werden die IR-Banden bei 699, 587 und 572 cm^{-1} , und die Raman-Linien bei 711, 692, 580, 570, 443, 421 und 373 cm^{-1} dem Anion $[\text{AsF}_6]^-$ zugeordnet, welches auf eine verzerrte Geometrie des Anions hinweist. Die Schwingungsbanden bei 658 und 403 cm^{-1} und die Raman-Linien bei 675, 657, 580, 567, 295 und 283 cm^{-1} sind dem Hexafluoridoantimonat-Anion zuzuordnen, welches ebenfalls wie beim Hexafluoridoarsenat-Anion auf eine Symmetrierniedrigung hinweist.

Die Schwingungsspektren der deuterierten Spezies $\text{ND}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ unterstützen die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse der Salze $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$. Beim deuterierten Hydroxylamin liegt ein Gemisch unterschiedlicher H/D Isotopomere vor. Der geschätzte Deuterierungsgrad liegt bei über 0.90. Unvollständig deuterierte Isotopomere wurden in der Tabelle 43 mit einem (c) gekennzeichnet. Die Schwingungsspektren von $\text{ND}_3\text{OD}[\text{SbF}_6]$ zeigen die OH-Valenzschwingungen bei 2566 cm^{-1} (IR) bzw. 2561 cm^{-1} (Ra) mit mittlerer Intensität, während die ND-Valenzschwingungen nur sehr schwach mit einer antisymmetrischen ND_3 -Valenzschwingung bei 2347 cm^{-1} (IR) und einer symmetrischen ND_3 -Valenzschwingung bei 2291 cm^{-1} zu beobachten sind. Die Rotverschiebung der OD- und ND-Valenzschwingungen im Vergleich zu den OH- und NH-Valenzschwingungen in den Schwingungsspektren von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ sind in guter Übereinstimmung mit der Teller-Redlich-Regel für eine Rotverschiebung um den Faktor $\sqrt{2}$.^[179] Die Blauverschiebung der NO-Valenzschwingung tritt auch in der deuterierten Spezies auf, wobei die Raman-Linie bei 1030 cm^{-1} (IR/Ra) und 1023 cm^{-1} (Ra) eine Aufspaltung aufweist.

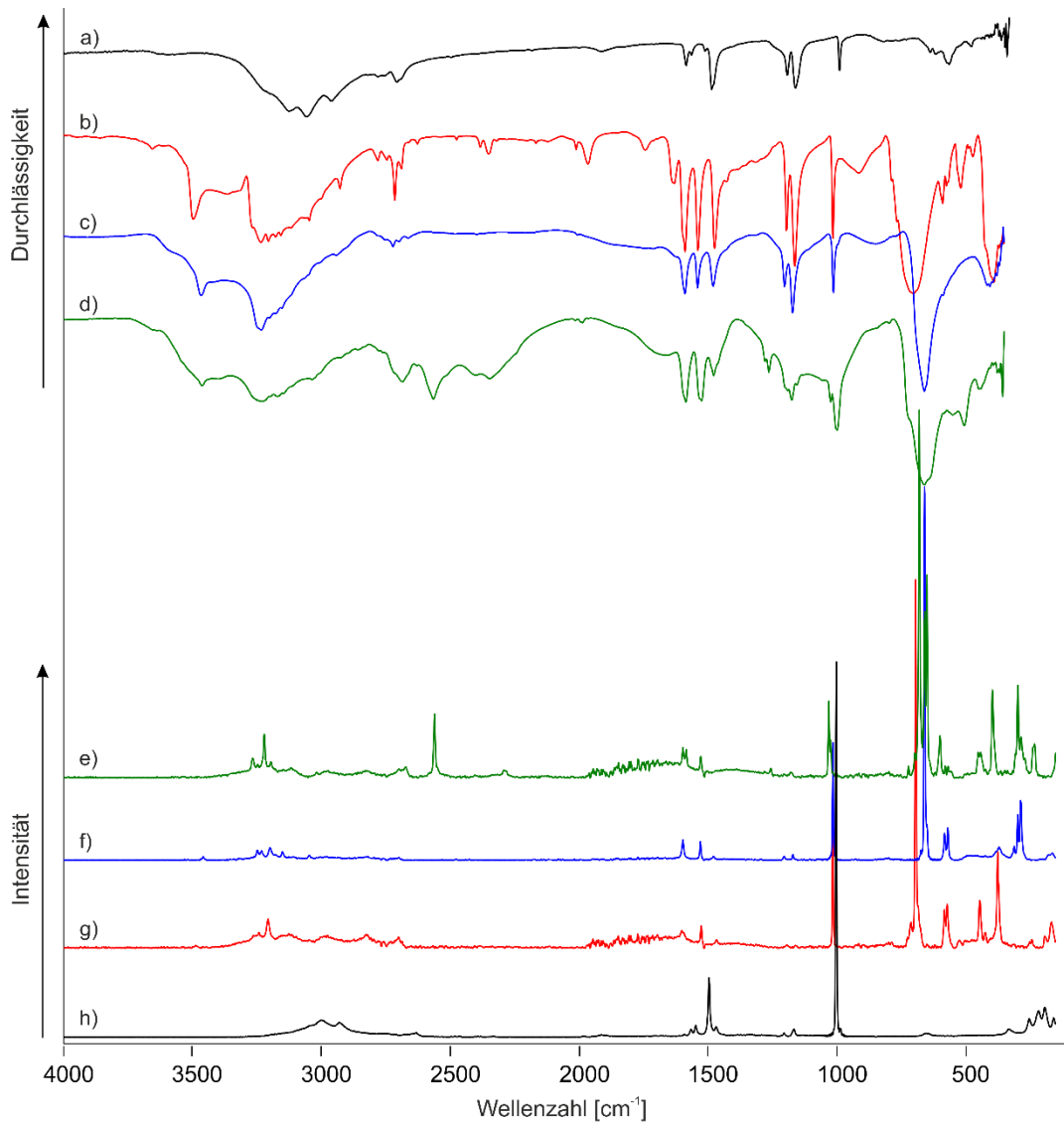


Abbildung 43: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ (a) und (h), $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ (b) und (g), $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ (c) und (f), und $\text{ND}_3\text{OD}[\text{SbF}_6]$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.

Tabelle 43: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $\text{NA}_3\text{OA}[\text{SbF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und berechnete Schwingungsfrequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $[\text{NA}_3\text{OA}]^+$ ($A = \text{H}, \text{D}$).

$[\text{NH}_3\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ calc. a (IR/Ra)	$\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ IR	Ra	$\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ IR	Ra	$[\text{ND}_3\text{OD}]^+ \cdot 4\text{HF}$ calc. a (IR/Ra)	$\text{ND}_3\text{OD}[\text{AsF}_6]$ IR	Ra	Zuordnung b
3478 (592/88)	3498 (s)	3490 (1)	3467 (m)	3459 (1)	2543 (288/43)	2566 (m), 3467 (m) c	2561 (17)	$\nu(\text{OA})$
3227 (545/54)		3265 (1)	3251 (vs)	3248 (2)	2388 (251/27)	2347 (w)	3267 (3) c , 3248 (1) c	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3226 (654/62)	3235 (s)	3242 (1)	3233 (s)	3232 (1)	2387 (317/30)	3231 (m) c	3223 (12) c	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3176 (157/125)	3206 (s)	3207 (8)		3200 (3)	2273 (76/61)			$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
	3157 (s)	3156 (1)	3153 (w)	3151 (1)				$2\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
		3126 (2)						$2\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
	3047 (s)			3046 (1)				$2\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
	2928 (w)	2976 (2)	2941 (w)					$2\tilde{\nu}(\text{NOA})$
	2781 (w)							$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3) + \rho(\text{NA}_3)$
	2746 (w)		2751 (vw)					$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3) + \rho(\text{NA}_3)$
	2715 (m)		2722 (w)					$\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NA}_3) + \rho(\text{NA}_3)$
	2689 (w)	2700 (3)	2798 (vw)					$\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NA}_3) + \rho(\text{NA}_3)$
	2383 (w)							$2\rho(\text{NA}_3)$
	2351 (w)							$\rho(\text{NA}_3) + \tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
	2011 (w)							$2\nu(\text{NO})$
	1964 (m)							?
1627 (45/2)	1630 (m)				1160 (16/1)			$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1610 (23/2)	1587 (s)	1600 (3)	1588 (m)	1596 (5)	1157 (6/1)	1174 (m)	1178 (2)	$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1556 (27/1)	1537 (s)	1525 (6)	1539 (m)	1528 (5)	1177 (10/2)	1278 (vw)	1280 (1)	$\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1502 (41/1)	1473 (s)	1465 (2)	1478 (m)	1477 (1)	1141 (8/0.3)	1263 (w)	1256 (1)	$\tilde{\nu}(\text{NOA})$
1206 (4/1)	1193 (s)	1191 (1)	1201 (m)	1203 (1)	916 (2/1)	997 (s)	1000 (2)	$\rho(\text{NA}_3)$
1188 (30/2)	1162 (vs)	1158 (1)	1170 (s)	1169 (2)	870 (20/1)		720 (2)	$\rho(\text{NA}_3) + \tilde{\nu}(\text{NOA})$
1060 (37/7)	1013 (s)	1013 (34)	1011 (m)	1013 (31)	1022 (27/8)	1023 (m)	1030 (21), 1023 (4)	$\nu(\text{NO})$
553 (133/1)		443 (12)	403 (m)		402 (78/0.1)	448 (m)	449 (6), 394 (23)	$\tau(\text{NA}_3), \tau(\text{NOA})$
		240 (2)		309 (2), 162 (2)				?
		711 (3)						$[\text{AsF}_6]^-$
	699 (vs)	692 (100)						$[\text{AsF}_6]^-$
	587 (w)	580 (8)						$[\text{AsF}_6]^-$
	572 (w)	570 (12)						$[\text{AsF}_6]^-$
		373 (26)						$[\text{AsF}_6]^-$
				675 (54)			696 (2)	$[\text{SbF}_6]^-$
				657 (100)			679 (100)	$[\text{SbF}_6]^-$
			658 (vs)	657 (100)		659 (vs)	658 (29)	$[\text{SbF}_6]^-$
							649 (47)	$[\text{SbF}_6]^-$
						604 (s)	598 (11)	$[\text{SbF}_6]^-$
				580 (5)			578 (2)	$[\text{SbF}_6]^-$
				567 (9)		549 (m)	567 (2)	$[\text{SbF}_6]^-$
				295 (8)			296 (25)	$[\text{SbF}_6]^-$
				283 (16)			283 (4)	$[\text{SbF}_6]^-$

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in $[\text{km/mol}]$ und Raman-Aktivität in $[\text{Å}^4/\mu]$ bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; Skalierungsfaktor 0.96; b) A = H, D; Frequenzen mit zugeordnetem c) werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

Tabelle 44: Experimentelle Schwingungsfrequenzen aus der Literatur, zusammen mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen des eingesetzten Edukts $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und der berechneten Schwingungsfrequenzen des $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ Kationen mit jeweiligen Zuordnungen. [173, 175]

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}^{\text{b)}$ 93K		$\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{HI}^{\text{b)}$ 93K	$(\text{NH}_3\text{OH})_2\cdot[\text{TiF}_6]^{10)}$		$\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{HCl}^{\text{d)}$ rt		$[\text{NH}_3\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$	$\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ 77K			
IR exp.	IR exp.	Zuordnung	IR exp.	Ra exp.	Zuordnung	exp.	rt exp.	calc. ^{a)} (IR/Ra)	IR exp.	Ra exp.	Zuordnung
	3230										
3160	3138	$\nu(\text{OH})$	3078 vs	3180 w, vbr	$\nu(\text{OH})$	3076 (s)	3044 (1)	3478 (592/88)	3498 (s)	3490 (1)	$\nu(\text{OA})$
3072	3032	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	3022 m	3030 vw, br	$\nu(\text{NH})$	3008 (s)	3002 (4)	3227 (545/54)	3265 (1)	3265 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
						2916 (s)	2931 (1)	3226 (654/62)	3235 (s)	3242 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3006	3001	$\nu_s(\text{NH}_3)$				2741 (vw)		3176 (157/125)	3206 (s)	3207 (8)	$\nu_s(\text{NA}_3)$
						2669 (w)	2632 (1)		3157 (s)	3156 (1)	$2\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
2925	2935	$2^*\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	2911 w			1896 (vw)	1914 (1)			3126 (2)	$2\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
2790		$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)+\rho(\text{NA}_3)$							3047 (s)		$2\delta_s(\text{NA}_3)$
2756		$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)+\rho(\text{NA}_3)$	2733 w						2928 (w)	2976 (2)	$2\alpha(\text{NOA})$
2731	2690	$\delta_s(\text{NA}_3)+\rho(\text{NA}_3)$							2781 (w)		$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)+\rho(\text{NA}_3)$
2677	2645	$\delta_s(\text{NA}_3)+\rho(\text{NA}_3)$	2607m						2746 (w)		$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)+\rho(\text{NA}_3)$
1902	1735	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)+\tau(\text{lattice})$							2715 (m)		$\delta_s(\text{NA}_3)+\rho(\text{NA}_3)$
1819	1635								2689 (w)	2700 (3)	$\delta_s(\text{NA}_3)+\rho(\text{NA}_3)$
									2383 (w)		$2\rho(\text{NA}_3)$
									2351 (w)		$\rho(\text{NA}_3)+\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
									2011 (w)		$2\nu(\text{NO})$
									1964 (m)		?
1575	1565	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	1622 (sh)	1602 vw, br	$\alpha(\text{NH})$	1578 (w)	1565 (1)	1627 (45/2)	1630 (m)		$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1560	1530	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$				1558 (vw)	1547 (2)	1610 (23/2)	1587 (s)	1600 (3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1505	1500	$\delta_s(\text{NH}_3)$	1494 s			1507 (vw)	1495 (15)	1556 (27/1)	1537 (s)	1525 (6)	$\delta_s(\text{NA}_3)$
1475	1483	$\delta_s(\text{NH}_3)$	1467 s	1542	$\alpha(\text{NH})$	1481 (m)	1468 (1)	1502 (41/1)	1473 (s)	1465 (2)	$\alpha(\text{NOA})$
1197	1200	$\alpha(\text{NOH})$	1200 s	1205 vvw	$\alpha(\text{NOH})$	1197 (m)	1204 (1)	1206 (4/1)	1193 (s)	1191 (1)	$\rho(\text{NA}_3)$
1172	1165	$\rho(\text{NH}_3)$	1172 m			1166 (m)	1165 (2)	1188 (30/2)	1162 (vs)	1158 (1)	$\rho(\text{NA}_3)+\alpha(\text{NOA})$
997	975	$\nu(\text{NO})$	1000 vs	1014 vvs	$\nu(\text{NO})$	1000 (w)	1001 (100)	1060 (37/7)	1013 (s)	1013 (34)	$\nu(\text{NO})$
585	495 _{cal}	$\tau(\text{NOH})$				587 (m)	653 (1)	553 (133/1)		240 (2)	$\tau(\text{NA}_3), \tau(\text{NOA})$
327	205 _{cal}	$\tau(\text{lattice})$									

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in $[\text{km}/\text{mol}]$ und Raman-Aktivität in $[\text{Å}^4/\mu]$ bzw. in relativen [%], Skalierungsfaktor 0.96; bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong, sh = shoulder; b) Schwingungsfrequenzen von Frasco und Wagner, 1959; c) Schwingungsfrequenzen von Volavček et al., 1992; d) experimentelle Schwingungsfrequenzen des Edukts $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$,

4.3.1.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur des freien Hydroxylammonium-Kations wurde quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet (Abbildung 44). Es wurden sowohl eine Strukturoptimierung als auch eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen IR- und Raman-Intensitäten durchgeführt. Die berechnete Struktur des Hydroxylammonium-Kations ist in guter Übereinstimmung mit den Werten des Kations aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse, welches genauer in Abschnitt 4.3.1.2.3 diskutiert wird.

Die Berechnung schlägt eine gestaffelte Konformation der Wasserstoffatome im Hydroxylammonium-Kation mit einem H1-O1-N1-H2 Torsionswinkel von 180° vor. Obwohl die Protonen in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert werden konnten, ist ihre Position in der Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht aussagekräftig genug. Somit kann die C_s -Symmetrie des Kations nicht bestätigt werden.

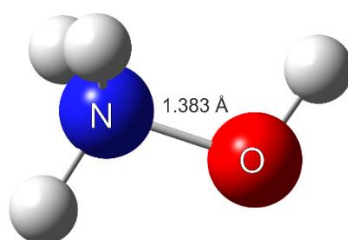


Abbildung 44: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) zusammen mit der berechneten N-O-Bindungslänge.

Der Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen mit den experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen zeigt, dass die Rechnung vor allem die OH- und NH-Valenzschwingungen bis zu 250 cm^{-1} überschätzt. Dies liegt an Festkörpereffekten wie Wasserstoffbrückenbindungen, die in die Berechnung nicht mit einbezogen wurden. Aufgrund dessen wurde zusätzlich eine Berechnung des Kations mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen durch das Anfügen von vier HF-Molekülen gemacht. Als Vorlage für die Berechnung wurde die Kristallstruktur verwendet, bei der die $[\text{SbF}_6]^-$ -Anionen durch HF-Moleküle ersetzt wurden. Bei der Bindungslänge ist dabei keine signifikante Veränderung zu beobachten.

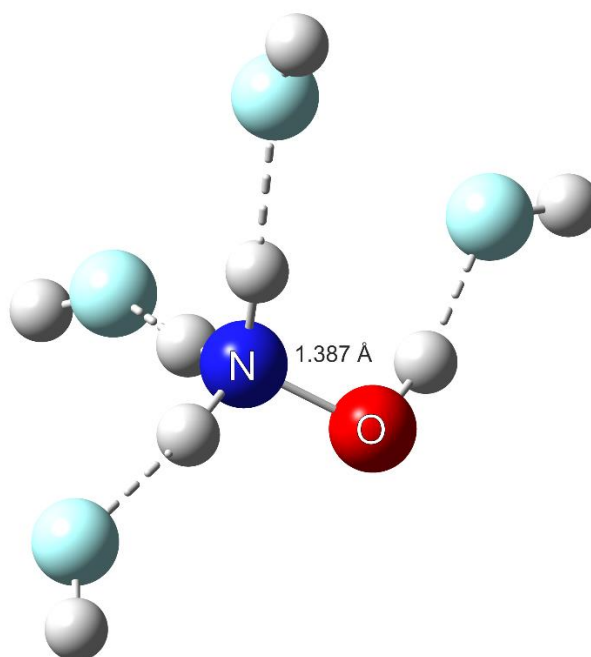


Abbildung 45: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6 311G++(3df,3pd) zusammen mit der berechneten NO-Bindungslänge.

Die OH- und NH-Valenzschwingungen werden mit einer signifikant geringeren Schwingungsfrequenz berechnet als im freien Hydroxylammonium-Kation. Allerdings werden auch die restlichen Schwingungsfrequenzen etwas höher berechnet. Eine Annäherung mit einem Skalierungsfaktor um 0.96 zeigt gute Ergebnisse, wie in Tabelle 45 zu sehen ist. Dort sind die berechneten Schwingungsfrequenzen des freien $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ Kations, die berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ ohne und mit Skalierungsfaktor von 0.96 und die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen ohne Kombinationsschwingungen der Salze $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ aufgeführt, zusammen mit Zuordnung.

Tabelle 45: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ und $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und berechnete Schwingungsfrequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ und Intensitäten für $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$, $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ und berechnete Schwingungsfrequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ für $[\text{NH}_3\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ mit Skalierungsfaktor 0.96.

$[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$[\text{NH}_3\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$[\text{NH}_3\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ calc. ^{a)b)}	$\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$		$\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$		Zuordnung
			IR	Ra	IR	Ra	
3755 (161/45)	3623 (592/88)	3478	3498 (s)	3490 (1)	3467 (m)	3459 (1)	$\nu(\text{OH})$
3462 (156/24)	3361 (545/54)	3227		3265 (1)	3251 (vs)	3248 (2)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3438 (129/26)	3360 (654/62)	3226	3235 (s)	3242 (1)	3233 (s)	3232 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
	3308 (157/125)	3176	3206 (s)	3207 (8)		3200 (3)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1656 (47/4)	1695 (45/2)	1627	1630 (m)				$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1655 (45/4)	1678 (23/2)	1610	1587 (s)	1600 (3)	1588 (m)	1596 (5)	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1584 (60/2)	1621 (27/1)	1556	1537 (s)	1525 (6)	1539 (m)	1528 (5)	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
1501 (51/1)	1565 (41/1)	1502	1473 (s)	1465 (2)	1478 (m)	1477 (1)	$\delta(\text{NOH})$
1207 (17/2)	1256 (4/1)	1206	1193 (s)	1191 (1)	1201 (m)	1203 (1)	$\rho(\text{NH}_3)$
1172 (40/2)	1237 (30/2)	1188	1162 (vs)	1158 (1)	1170 (s)	1169 (2)	$\rho(\text{NH}_3)+\delta(\text{NOH})$
1091 (29/6)	1104 (37/7)	1060	1013 (s)	1013 (34)	1011 (m)	1013 (31)	$\nu(\text{NH})$
310 (137/1)	576 (133/1)	553		443 (12)	403 (m)		$\tau(\text{NOH}), \tau(\text{NH}_3)$

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in $[\text{km/mol}]$ und Raman-Aktivität in $[\text{Å}^4/\mu]$ bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; b) Skalierungsfaktor 0.96.

Auch bei der Verwendung höherer Konzentrationen an Supersäure im Verhältnis zu Hydroxylamin-Hydrochlorid wurde nur das einfach protonierte Hydroxylamin erhalten. Wird die Struktur des freien Hydroxylammonium-Dikations quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet, erhält man ein stabiles Dikation mit einem um 0.038 Å verlängerten NO-Bindungsabstand von 1.421 Å verglichen mit dem berechneten Monokation.

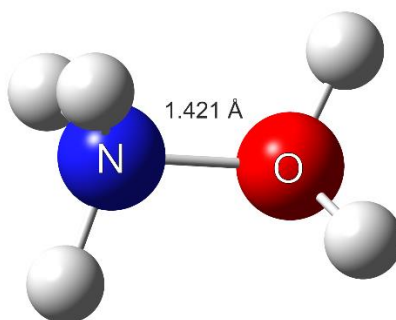


Abbildung 46: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3\text{OH}_2]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) zusammen mit der berechneten N-O-Bindungslänge.

Im Folgenden werden die berechneten Orbitale HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) und LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des Hydroxylammonium-Kations $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ und von $[\text{NH}_3\text{OH}_2]^{2+}$ betrachtet. Das HOMO repräsentiert dabei die Fähigkeit ein Elektronendonator zu sein, das LUMO repräsentiert den Elektronenakzeptor.

Die Differenzen der Frontorbital-Energien (HOMO-LUMO) bestimmt kinetische Stabilität, chemische Reaktivität und chemische Härte und Weichheit. Die chemische Härte ist ein guter Indikator für chemische Stabilität. Ein Molekül mit einer hohen Energielücke, wird als hartes Molekül betrachtet, ein Molekül mit einer kleinen Energielücke demensprechend als weiches Molekül. ^[180-184] In der folgenden Abbildung 47 sind ausgewählte Molekülorbitale (HOMO, HOMO-1/LUMO, LUMO+1) von einfach und zweifach protonierten Hydrazin und einfach und zweifach protonierten Hydroxylamin in der Gasphase dargestellt.

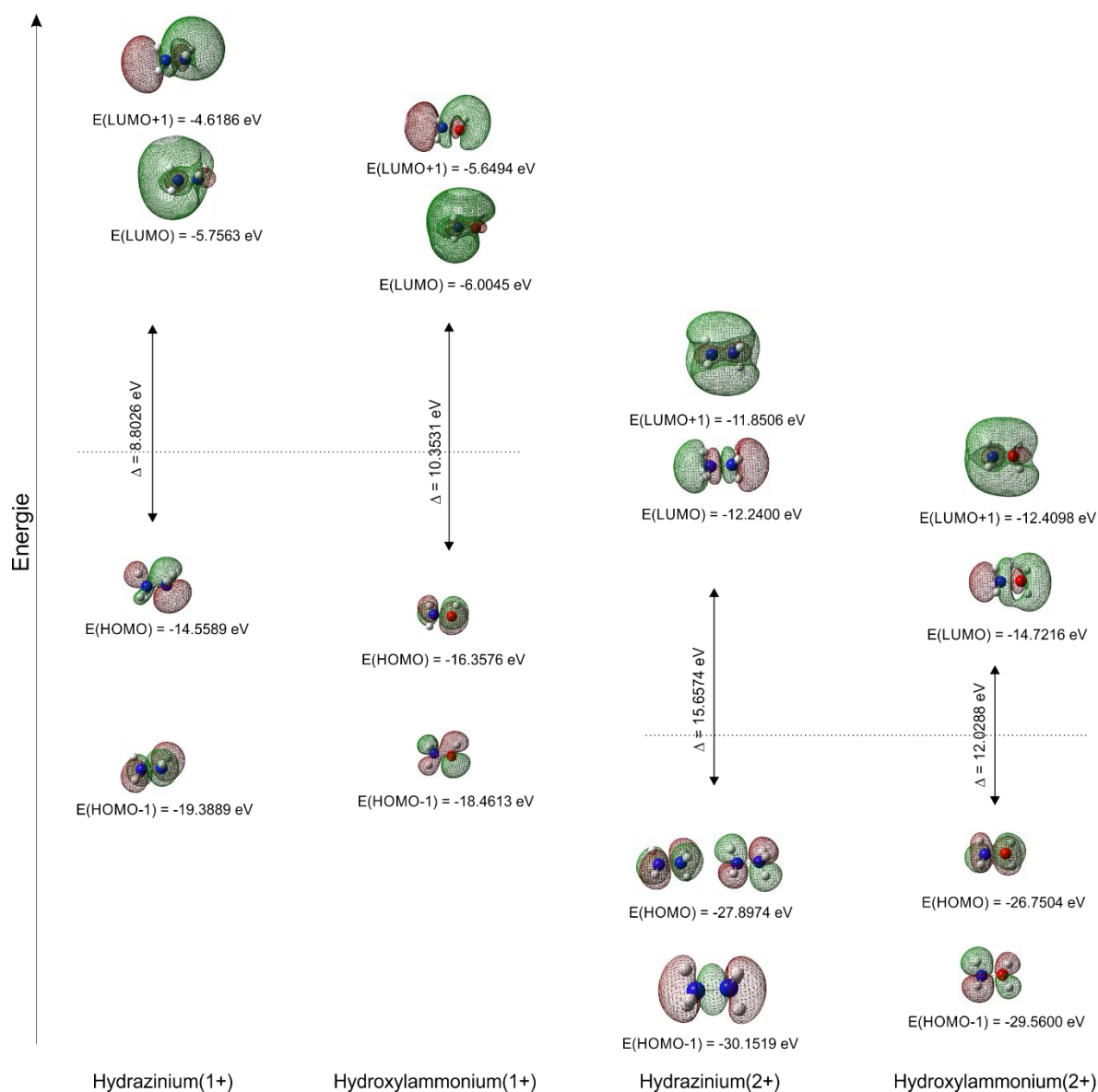


Abbildung 47: Ausgewählte quantenchemisch berechnete Molekülorbitale (HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1) von $[\text{H}_3\text{NNH}_2]^+$, $[\text{H}_3\text{NOH}]^+$, $[\text{H}_3\text{NOH}_2]^{2+}$ und $[\text{H}_3\text{NNH}_3]^{2+}$ in der Gasphase, zusammen mit den berechneten Energien und den Energielücken zwischen den jeweiligen Orbitalen HOMO und LUMO.

Hier kann beobachtet werden, dass der HOMO/LUMO Abstand im Hydroxylammonium-Kation leicht größer ist als im Hydrazinium-Monokation, während die Energielücke im Hydrazinium-Dikation signifikant größer ist als im theoretischen Hydroxylammonium-Dikation. Mit den vorliegenden Werten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass eine Isolierung eines Hydroxylammonium-Dikations möglich wäre.

Für eine weitere Protonierung des Monokations ist hier das HOMO als Elektronendonator ausschlaggebend. Vergleicht man die Grenzorbitale (HOMO) des Hydrazinium(1+) und des Hydroxylammonium(1+) miteinander, sind Unterschiede zu beobachten. Die positive Phase ist in der folgenden Abbildung 48 grün dargestellt, die negative Phase rot.

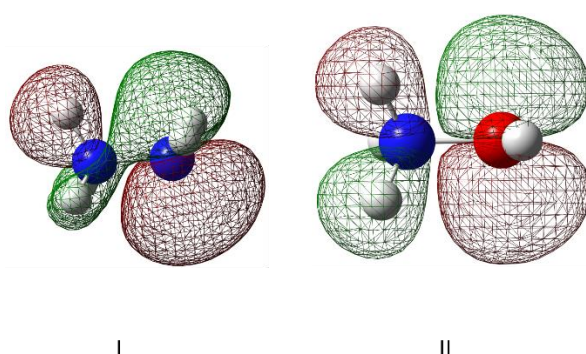


Abbildung 48: Vergleich der Grenzorbitale (HOMO) von Hydrazinium(1+) (I) und Hydroxylammonium(1+) (II).

Die positive Phase ist im Hydrazinium(1+) über das N-N-Gerüst verteilt, während im Hydroxylammonium(1+) eine Knotenebene beobachtet wird. Die Position des Grenzorbitals im Hydrazinium(1+) lässt einen vorteilhaften elektrophilen Angriff eines Protons vermuten, zusammen mit der Beobachtung, dass Hydrazin schon mit einem Überschuss konzentrierter Salzsäure diprotoniert wird. Gleichzeitig liegt die Energie des Grenzorbitals HOMO des Hydrazinium(1+)-Kations etwas höher als die des Hydroxylammonium(1+)-Kations, was bedeutet, dass die Energielücke zwischen HOMO von Hydrazinium(1+) und LUMO des Reaktionspartners, z.B. H_2F^+ (Energie (LUMO) = -8.5637 eV, berechnet auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis) geringer ist als im Falle des Hydroxylammonium(1+)-Kations.

4.3.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Das Salz $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ wurde aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert und liegt in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 49 dargestellt. Alle Protonen wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert.

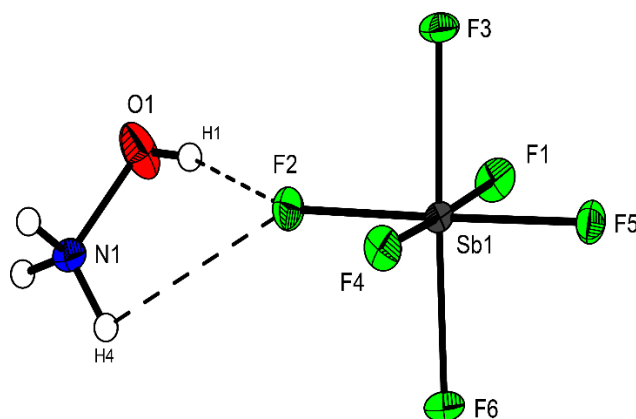


Abbildung 49: Asymmetrische Einheit von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die NO-Bindungslänge, zusammen mit der quantenchemisch berechneten NO-Bindungslänge sowie die Donor-Akzeptor-Abstände, sind in Tabelle 46 zusammengefasst.

Tabelle 46: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] sowie interionische Abstände in [Å] von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$; Symmetrioperationen: $i = x, y, -1+z$; $ii = 1+x, y, -1+z$; $iii = 1-x, -y, 1-z$; $iv = -x, -y, 1-z$; $v = 1-x, 1-y, 1-z$; $vi = -x, 1-y, 1-z$.

Bindungslänge			
N1-O1	1.402(6)	N1-O1 _{berechnet} ^{a)}	1.383
Donor-Akzeptor-Abstände			
O1-(H1)⋯F2	2.732(5)	N1-(H2)⋯F1 _{iii}	2.852(5)
N1-(H2)⋯F1 _i	3.033(5)	N1-(H4)⋯F6 _{iv}	2.883(5)
N1-(H3)⋯F3 _i	3.056(5)	N1-(H3)⋯F3 _v	2.837(5)
N1-(H2)⋯F5 _{ii}	2.927(5)	N1-(H3)⋯F4 _{vi}	2.929(5)

Der NO-Bindungsabstand in $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ beträgt 1.402(6) Å und ist somit kürzer als eine formale NO-Einfachbindung (1.45 Å) und der NO-Bindungsabstand des neutralen Hydroxylamins (1.47 Å).^[118, 185] Die NO-Bindungslänge des Hydroxylammonium-Kations ist allerdings vergleichbar mit NO-Bindungsabständen, die bereits in der Literatur beschrieben wurden.^[177, 186-194] Einige Beispiele dazu sind in Tabelle 47 zusammengefasst:

Tabelle 47: Ausgewählte bekannte N-O-Bindungslängen in [Å] aus der Literatur.

Verbindung	N-O-Bindungslänge	Verbindung	N-O-Bindungslänge
	1.412(2)		
(NH ₃ OH) ₃ GaF ₆ ^[191]	1.411(2)	(C ₂ H ₅ NO ₂) ₂ (NH ₃ OH)Cl ^[188]	1.4081(19)
	1.405(2)		
(NH ₃ OH)F ^[190]	1.409(1)	(NH ₃ OH)VOF ₄ ^[177]	1.4111(14)
	1.411(1)		
(NH ₃ OH) ₂ SO ₄ ^[192]	1.410(1)	(NH ₃ OH) ₂ TiF ₆ ·2H ₂ O ^[187]	1.4030(12)
(NH ₃ OH)Cl ^[193]	1.411(2)	(NH ₃ OH) ₃ InF ₆ ^[187]	1.4109(19)
(NH ₃ OH)ClO ₄ ^[194]	1.410(8)	(MeNH ₂ OH)Cl ^[189]	1.4110(20)

Das Anion [SbF₆]⁻ mit seinen regulären Sb-F-Bindungsabständen zwischen 1.873(3) und 1.876(3) Å und F-Sb-F-Bindungswinkeln, weist eine nahezu ideale oktaedrische Geometrie auf. Diese wird in den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen nicht bestätigt.^[131, 133] Die langsamere Kristallisation der Verbindungen für Untersuchungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse kann dennoch in unterschiedlichen Geometrien der Anionen resultieren.

Die Kationen und Anionen in NH₃OH[SbF₆] sind über ein dreidimensionales Netzwerk aus N-(H)···F- und O-(H)···F Wasserstoffbindungen miteinander verbunden, die in Tabelle 46 aufgeführt sind.

Die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen sind zwischen dem Sauerstoff O1 und dem Fluoratom F2 mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 2.732(5) Å lokalisiert. Die übrigen Wasserstoffbrücken haben Donor-Akzeptor-Abstände zwischen 2.837(5) und 3.056(5) Å und sind damit alle von mittlerer Stärke.^[117]

Die Kationen und Anionen entlang der *c*-Achse sind über die Wasserstoffbrücken O1-(H1)···F2 (D-A: 2.732(5) Å) und N1-(H2)···F1i (D-A: 3.033(5) Å) verbunden, welches in Abbildung 50 zu sehen ist.

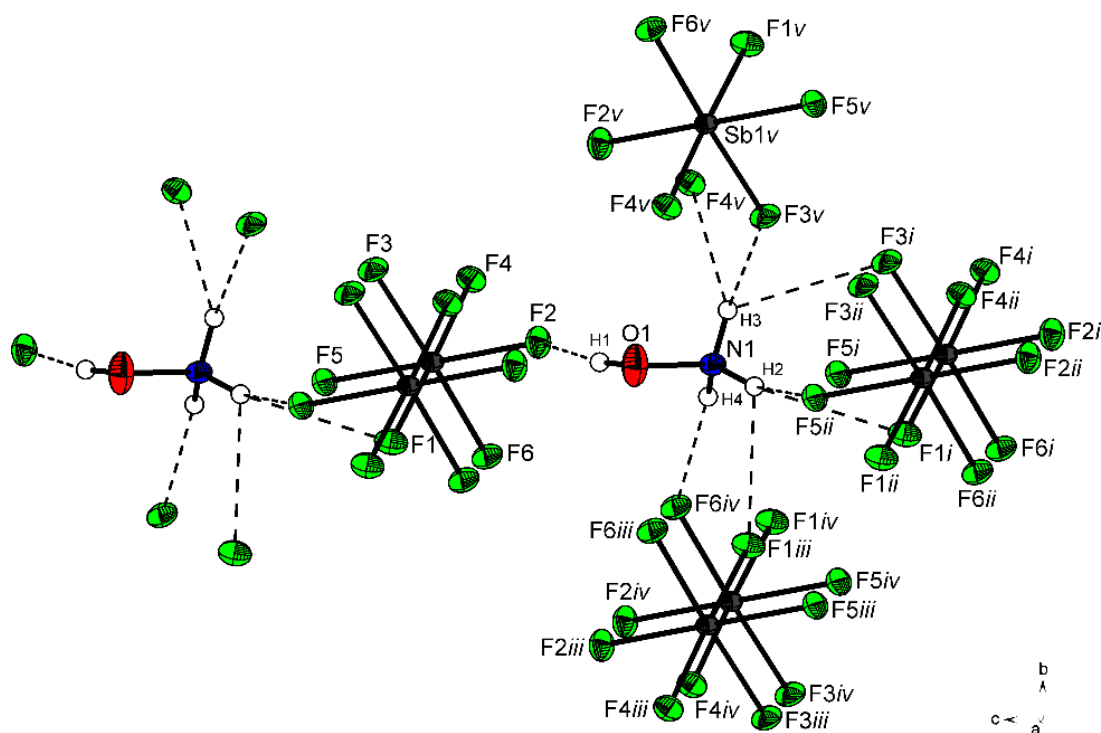


Abbildung 50: Darstellung der interionischen Abstände entlang der *c*-Achse in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Symmetrieoperationen: *i* = *x*, *y*, $-1+z$; *ii* = $1+x$, *y*, $-1+z$; *iii* = $1-x$, $-y$, $1-z$; *iv* = $-x$, $-y$, $1-z$; *v* = $1-x$, $1-y$, $1-z$; *vi* = $-x$, $1-y$, $1-z$.

Entlang der *a*-Achse laufen die interionischen Kontakte über die Wasserstoffbrücken $\text{N1}-(\text{H2})\cdots\text{F5ii}$ (D-A: 2.927(5) Å), $\text{N1}-(\text{H2})\cdots\text{F1i}$ (D-A: 3.033(5) Å) und $\text{N1}-(\text{H3})\cdots\text{F3i}$ (D-A: 3.056(5) Å), während sie entlang der *b*-Achse über die Wasserstoffbrücken $\text{N1}-(\text{H2})\cdots\text{F1iii}$ (D-A: 2.852(5) Å), $\text{N1}-(\text{H4})\cdots\text{F6iv}$ (D-A: 2.883(5) Å), $\text{N1}-(\text{H3})\cdots\text{F3v}$ (D-A: 2.837(5) Å) und $\text{N1}-(\text{H3})\cdots\text{F4vi}$ (D-A: 2.929(5) Å) verlaufen, was in Abbildung 51 dargestellt ist.

Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 48 zusammengefasst.

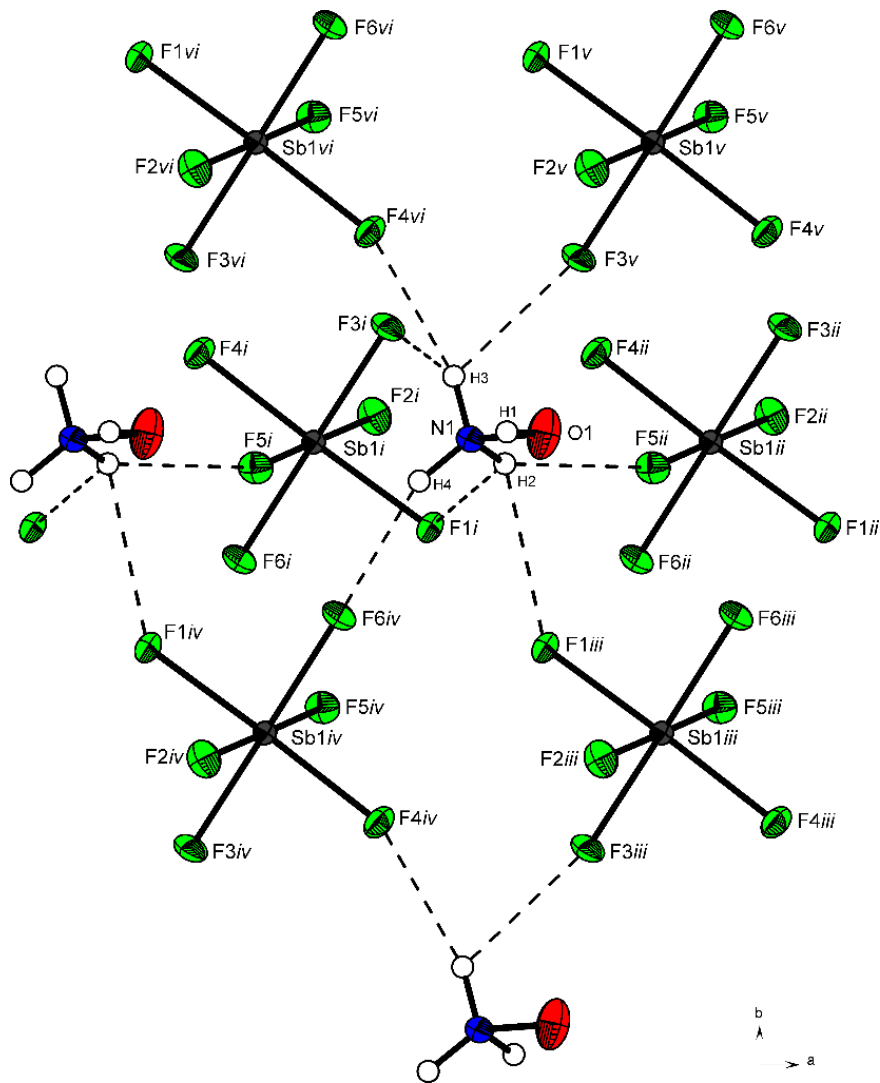


Abbildung 51: Darstellung der interionischen Abstände entlang der *a* und *b*-Achse in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{SbF}_6]$, Blickrichtung entlang der *c*-Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Symmetrieeoperationen: *i* = *x*, *y*, $-1+z$; *ii* = $1+x$, *y*, $-1+z$; *iii* = $1-x$, $-y$, $1-z$; *iv* = $-x$, $-y$, $1-z$; *v* = $1-x$, $1-y$, $1-z$; *vi* = $-x$, $1-y$, $1-z$.

4.3.1.2.4 Experimenteller Teil

Synthese von $\text{NH}_3\text{OH}[\text{AsF}_6]$

In einen FEP-Reaktor werden bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst Arsenpentafluorid (AsF_5) (1 mmol, 340 mg) und ein Überschuss an wasserfreiem Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) über eine Edelstahl-Vakuum-Linie kondensiert. Bei Durchmischen der Komponenten bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigen Stickstoffs auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Hydroxylamin-Hydrochlorid (1 mmol, 70 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für mindestens 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, zur Reaktion gebracht und anschließend mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Sowohl der überschüssige Fluorwasserstoff als auch der frei werdende Chlorwasserstoff (HCl) werden über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Es werden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Synthese von $\text{NA}_3\text{OA}[\text{SbF}_6]$ (A = H, D)

In einen FEP-Reaktor wird über eine Glasvakuumlinie bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ Antimonpentafluorid (SbF_5) (1 mmol, 220 mg) und über eine Edelstahl-Vakuum-Linie wasserfreier Fluorwasserstoff (2 mL) oder wasserfreies Deuteriumfluorid (2 mL) im Überschuss kondensiert. Bei Durchmischen der Komponenten bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigen Stickstoffs auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Hydroxylamin-Hydrochlorid (1 mmol, 70 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für mindestens 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und zur Reaktion gebracht. Anschließend wird mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und der überschüssige Fluorwasserstoff (oder Deuteriumfluorid) sowie der frei werdende Chlorwasserstoff (HCl) im dynamischen Vakuum über Nacht entfernt. Es werden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis $-35\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 48: Strukturdaten von NH₃OH[SbF₆].

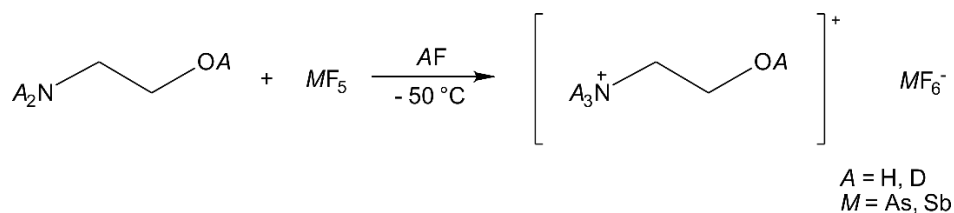
NH ₃ OH[SbF ₆]	
Summenformel	F ₆ H ₄ NOSb
Molare Masse [g/mol]	269.79
Abmessungen, [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	5.0005(3)
<i>b</i> [Å]	7.4369(4)
<i>c</i> [Å]	7.6587(5)
α [°]	91.075(5)
β [°]	92.722(5)
γ [°]	90.822(5)
<i>V</i> [Å ³]	284.41(3)
<i>Z</i>	2
ρ_{calcd} , [g cm ⁻³]	3.150
μ [mm ⁻¹]	4.911
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
<i>F</i> (000)	248
<i>T</i> [K]	173(2)
Indizierungsbereiche <i>h, k, l</i>	-6:6;-9:9;-8:9
Gesammelte Reflexe	2080
Unabhängige Reflexe	1160
<i>R</i> _{int}	0.0278
Parameter	98
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^[a] (alle Daten)	0.0295 / 0.0683
Wichtungsschema ^[b]	0.0412 / 0.0000
<i>S</i> (GoF) ^[c]	1.036
Restdichte [e Å ⁻³]	1.545 / -1.188
Gerät	Oxford XCalibur
CCDC	1949583

a) $R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; b) $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ c) $\text{GoF} = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$ (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter).

4.3.2 Protoniertes Ethanolamin

4.3.2.1 Darstellung

Die Salze des protonierten Ethanolamins $\text{NA}_3(\text{CH}_2)_2\text{OA}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$ werden quantitativ bei der Reaktion von Ethanolamin (EA) in den supersauren Systemen AF/AsF_5 ($A = \text{H}, \text{D}$) und HF/SbF_5 bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ nach folgender Gleichung gebildet:



Fluorwasserstoff wurde bei den Reaktionen im Überschuss eingesetzt, da es sowohl als Reaktand als auch als Lösemittel dient, und nach erfolgter Reaktion über Nacht entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus. Die Salze $\text{NA}_3(\text{CH}_2)_2\text{OA}[\text{AsF}_6]$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$ sind unterhalb von $-15\text{ }^\circ\text{C}$ beständig.

4.3.2.2 Charakterisierung

4.3.2.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$, $\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}[\text{AsF}_6]$ und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Tieftemperatur-Schwingungsspektren, zusammen mit den Schwingungsspektren des Edukts sind in Abbildung 52 dargestellt. Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte durch den Vergleich der Spektren mit dem Edukt Ethanolamin, mit charakteristischen Gruppenfrequenzen sowie auf Basis quantenchemischer Rechnungen des $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ Kations. Die Zuordnung der experimentellen Schwingungsfrequenzen der protonierten und deuterierten Salze, zusammen mit den aus den quantenchemisch erhaltenen Schwingungsfrequenzen und Raman Schwingungsfrequenzen von Ethanolamin-Hydrochlorid aus der Literatur sind in

Tabelle 49 wiedergegeben. Auf die quantenchemischen Berechnungen wird in Kapitel 4.3.2.2 näher eingegangen.

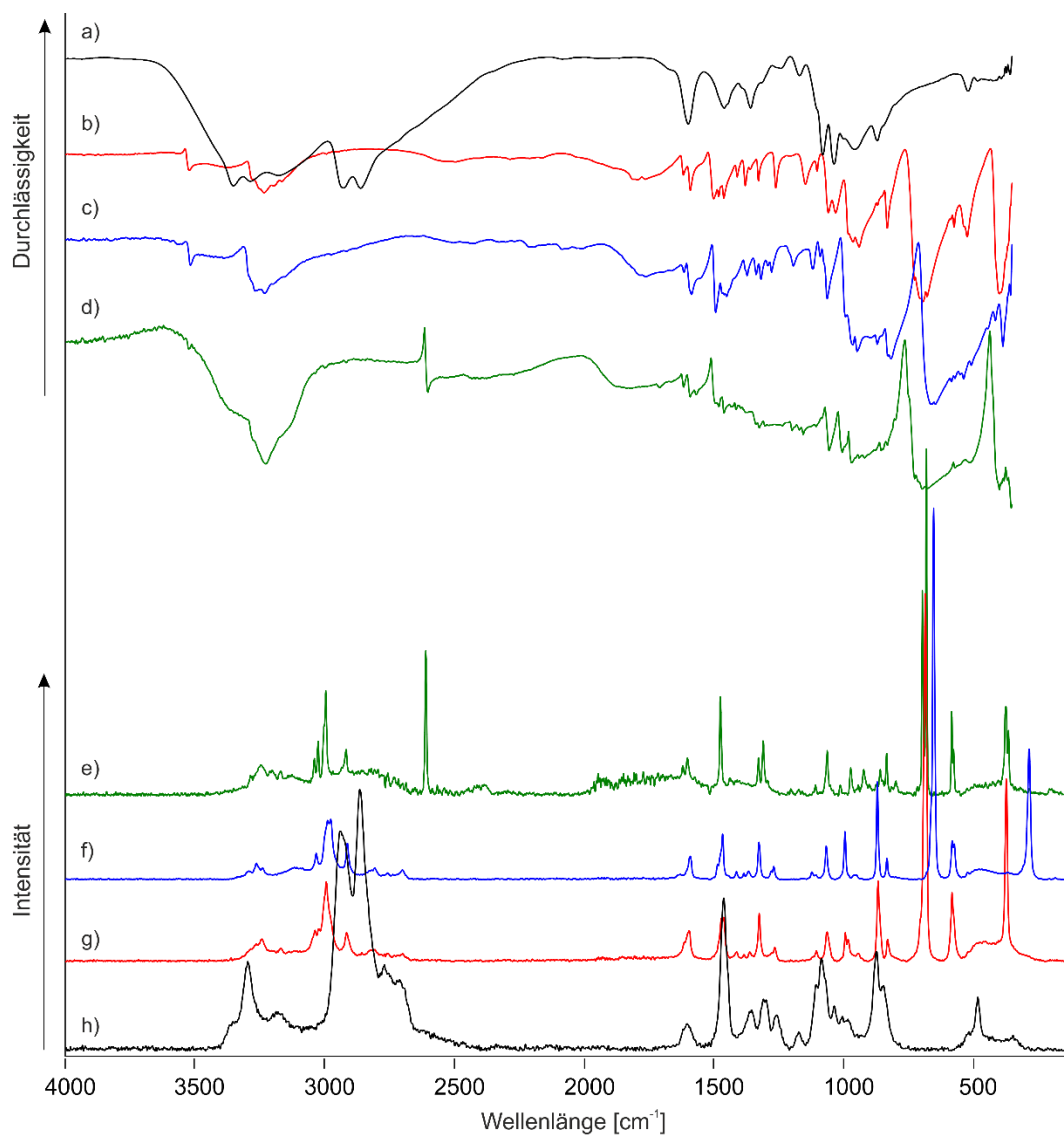


Abbildung 52: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (a) und (h), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}[\text{AsF}_6]$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.

Für das Kation $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ wird eine C_1 -Symmetrie mit 30 IR- und Raman-aktiven Grundschwingungen erwartet. Verglichen mit dem Edukt Ethanolamin, ist bei den Spektren von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{MF}_6]$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) eine Blauverschiebung der OH- und CH-Valenzschwingung sowie eine Rotverschiebung der NH-Valenzschwingungen auffällig.

Aufgrund starker intermolekularer und intramolekularer Wechselwirkungen beim Ethanolamin werden in den Schwingungsspektren des Edukts Ethanolamin, die Schwingungsfrequenzen bei 3353 cm^{-1} (IR), 3288 cm^{-1} (IR) und 3298 cm^{-1} (Ra) den NH-Valenzschwingungen und die Schwingungen bei 3180 und 3190 cm^{-1} den OH-Valenzschwingungen, wie bereits in der Literatur beschrieben, zugeordnet.^[195] Eine vergleichende Aufstellung der Schwingungsfrequenzen von Ethanolamin, mit den Schwingungsfrequenzen des Monokations in $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$ ist in Tabelle 50 aufgeführt. Die Schwingungen des Ethanolamins wurden mittels Vergleiches mit bekannten Schwingungsspektren aus der Literatur sowie im Vergleich zu Schwingungsfrequenzen ähnlicher Moleküle, wie 1-Propanol und 1-Propanolamin zugeordnet.^[160-161, 164, 196-200]

Die OH- und CH-Valenzschwingungen im Monokation $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ werden, im Vergleich zum Edukt, blauverschoben, bei 3524 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$) und 3520 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$) für die OH-Valenzschwingungen und bei 3039 (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$), 3034 (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$), 3024 (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$), 2989 (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$), 2996 (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$), 2995 (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$) 2976 (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$), 2977 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$), 2917 (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$) 2915 (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$) und 2913 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$) für die symmetrischen und antisymmetrischen CH-Valenzschwingungen, beobachtet. Die NH-Valenzschwingungen sind im Vergleich zum Edukt rotverschoben zwischen 3230 und 3290 cm^{-1} zuzuordnen. Die Zuordnung lässt vermuten, dass in der Festphasenstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{MF}_6]$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mehr vorhanden sind, sondern Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Anionen vorliegen (siehe auch Abschnitt: 4.3.3 Doppelt protoniertes Ethanolamin). Die NH- und CH-Deformationsschwingungen des Ethanolammonium-Kations sind zwischen 1300 und 1620 cm^{-1} zu beobachten. Zwischen 980 und 1270 cm^{-1} befinden sich charakteristische Schwingungsfrequenzen primärer Alkohole und primärer Amine, welche die CC-, CN- und CO-Valenzschwingungen beinhalten.^[201] Verglichen mit dem Edukt Ethanolamin treten die CH_2 -Drehschwingungen („twisting“) nach der Protonierung der Aminogruppe beim Monokation rotverschoben (Edukt: 1241 cm^{-1} (IR), 1257 cm^{-1} (Ra)) bei 1327 cm^{-1} (IR) bzw. 1325 cm^{-1} (Ra) für $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$ und $1336, 1318\text{ cm}^{-1}$ (IR) bzw. 1325 cm^{-1} (Ra) für $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]$ auf. Bei den charakteristischen Schwingungsfrequenzen für primäre Amine und primäre Alkohole ist für das Monokation die Rotverschiebung und eine Aufspaltung der CN-Valenzschwingung bei $981/962\text{ cm}^{-1}$ (IR) bzw. $993/982\text{ cm}^{-1}$ (Ra) auffällig.

Für das Anion $[MF_6]$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) mit einer idealen oktaedrischen Symmetrie werden zwei Schwingungsbanden im IR-Spektrum und drei Schwingungslinien im Raman-Spektrum erwartet. Dem $[\text{AsF}_6]^-$ -Anion werden die IR-Banden bei 725, 692, 677, 573 und 397 cm^{-1} und die Raman-Linien bei 684, 580 und 371 cm^{-1} zugeordnet. Dem $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion werden die IR-Banden bei 664/662, 650, 582, und 569 cm^{-1} und die Raman-Linien bei 650, 579, 571 und 282 cm^{-1} zugeordnet. Da in allen Salzen mehr als die fünf erwarteten Schwingungen zu beobachten sind, ist jeweils ein Anion mit erniedrigter Symmetrie zu erwarten.

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des Ethanolammonium-Kations wurde zusätzlich durch Schwingungsspektren der deuterierten Spezies $\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}[\text{AsF}_6]$ mit einem geschätzten Deuterierungsgrad von etwa 0,96 unterstützt. Dabei sind die OH- und NH-Valenzschwingungen, wie erwartet, rotverschoben und decken sich gut mit der Teller-Redlich-Regel für den H/D Isotopenaustausch.^[179] Die CH-Valenzschwingungen sind dabei nicht beeinflusst. Die Valenzschwingungen des Molekülgerüsts $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{CC})$ sind dabei wenig beeinflusst. Die Deformationsschwingungen wurden durch den Vergleich mit quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen durchgeführt.

Tabelle 49: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für NA₃(CH₂)₂OA[AsF₆] (A = H, D) und NH₃(CH₂)₂OH[SbF₆], berechnete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für [NA₃(CH₂)₂OA]⁺·4HF (A = H, D), und experimentell Raman-Schwingungsfrequenzen von Ethanolamin-Hydrochlorid aus der Literatur.

[NH ₃ (CH ₂) ₂ OH] ⁺ ·4HF	NH ₃ (CH ₂) ₂ OH[AsF ₆]		NH ₃ (CH ₂) ₂ OH[SbF ₆]		[ND ₃ (CH ₂) ₂ OD] ⁺ 4HF	ND ₃ (CH ₂) ₂ OD[AsF ₆]		EA-HCl Ra ^{d)}	Zuordnung ^{b)}
	IR	Ra	IR	Ra		IR	Ra		
3621 (580/144)	3524(w)		3520 (w)		2637 (346/75)	2604 (m)	2610 (42)		ν(OA)
3352 (414/60)	3281 (w)	3287 (0.1)		3292 (1)	2474 (204/32)	2407 (w)			ν _{as} (NA ₂)
3314 (296/120)			3269 (m)	3277 (w)	2409 (220/48)	2377 (w)	2384 (3)		ν _s (NA ₂)
3172 (1301/22)	3235 (w)	3243 (4)	3233 (m)	3240 (1)	2226 (200/44)	3230 (s) ^{c)}	3246 (7) ^{c)}		ν(NA)
	3167 (vw)	3170 (1)					3170 (1) ^{c)}		2.δ _{as} (NA ₃)
3088 (3/35)		3039 (1)		3034 (3)	3088 (1/36)	3039 (vw)	3040 (4)		ν _{as} (CH ₂)
3036 (17/75)		3024 (1)		2989 (1)	3036 (3/10019)		3026 (10)		ν _s (CH ₂)
3024 (21/62)	2996 (vw)	2995 (22)	2976 (vw)	2977 (17)	3023 (3/55)	3001 (vw)	2996 (30)	2969	ν _{as} (CH ₂)
2970 (25/89)		2917 (5)	2915 (vw)	2913 (7)	2971 (27/108)	2919 (vw)	2918 (8)	2906	ν _s (CH ₂)
1658 (22/2)	1617 (w)	1613 (0.1)	1615 (w)		1196 (36/1)	1198 (m)		1638 (br)	δ _{as} (NA ₃)
1651 (17/2)	1590 (w)	1594 (8)	1586 (w)	1590 (6)	1185 (31/1)	1170 (m)			δ _{as} (NA ₃)
1547 (94/0.3)					1178 (47/1)	1155 (m)			δ _s (NA ₃)
1484 (9/5)	1501 (w)		1493 (w)		1485 (7/5)	1494 (m)			δ̃(CH ₂)
1463 (12/4)	1480 (w)	1471 (1)			1462 (10/4)	1481 (m)	1473 (29)		δ̃(CH ₂)
1447 (7/0.3)	1461 (w)	1462 (11)	1450 (w)	1465 (12)	1416 (5/1)	1433 (m)	1436 (2)	1468	ω̃(CH ₂), ω̃(COH)
1389 (4/0.4)					1378 (5/0.2)	1414 (m)			ω̃(CH ₂)
1348 (32/4)	1378 (w)	1384 (1)	1371 (w)	1383 (1)	1311 (1/6)	1302 (m)	1308 (14)		τ̃(CH ₂)
1315 (55/1)	1359 (w)	1361 (1)		1366 (2)	940 (24/1)	918 (s)	920 (6)		δ̃(COA)
1276 (13/3)	1327 (w)	1325 (13)	1336 (w), 1318 (w)	1325 (10)	1258 (2/2)	1325 (m)	1326 (7)	1325	τ̃(CH ₂)
1169 (5/1)	1260 (w)	1264 (3)	1277 (w)	1268 (3)	1126 (32/1)			1275	ρ̃(CH ₂), ρ̃(NA ₃)
1134 (3/2)	1146 (w)		1193 (w)	1121 (2)	1103 (94/1)	1105 (m)	1106 (3)	1135	ρ̃(CH ₂), ρ̃(NA ₃)
1049 (11/2)	1058 (w)	1063 (8)	1062 (m)	1065 (9)	1056 (16/3)			1069	ν(CO)
982 (66/2)	981 (m), 962 (m)	993 (8), 982 (2)	963 (m)	993 (13)	901 (20/3)	1004 (m), 969 (s)	1010 (3), 970 (7)	1018	ν(CN)
961 (41/1)	939 (m)	944 (1)	946 (m)		820 (5/1)	830 (m)	831 (12)		ρ̃(NA ₃)
814 (4/8)	868 (m)	866 (22)	869 (m)	868 (27)	763 (2/7)	799 (m)	796 (3)	872	ρ̃(NA ₃), ν̃(CN), ν̃(CC)
829 (20/2)	830 (w)	829 (5)	828 (m), 816 (m)	831 (5)	735 (9/1)		693 (48)	842	ρ̃(NA ₃), ρ̃(CH ₂)
556 (78/1)					409 (53/0.3)				δ̃(OA) _{out of plane}
494 (10/0.3)				449 (2)	467 (6/0.4)	512 (m)	450 (2)	494 (br)	δ̃(CCO), δ̃(CCN)
390 (8/0.1)					288 (73/0.4)				τ̃(NA ₃)
374 (16/2)			384 (m)		352 (11/2)		361 (7)	321 (br)	δ̃(CCO), δ̃(CCN)
169 (14/0.3)					167 (15/0.3)				Gerüstschwingung
	725 (s)					725 (s)			[AsF ₆] ⁻
	692 (vs)	684 (100)				696 (vs)	678 (100)		[AsF ₆] ⁻
	677 (vs)								[AsF ₆] ⁻
	573 (m)	580 (18)				569 (s)	580 (24), 573 (5)		[AsF ₆] ⁻
	397 (vs)	371 (50)				398 (vs)	371 (26)		[AsF ₆] ⁻
			664 (vs), 662 (vs)	650 (100)					[SbF ₆] ⁻
			582 (m)	579 (19)					[SbF ₆] ⁻
			569 (m)	571 (2)					[SbF ₆] ⁻
				282 (36)					[SbF ₆] ⁻

a) Berechnungen mit B3LYP/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; Skalierungsfaktor: 0.98; b) A = H, D; Frequenzen mit zugeordnetem c) werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet; d) Experimentelle Raman Frequenzen von Monoethanolamin-Hydrochlorid aus der Literatur. ^[199]

Tabelle 50: Ausgewählte experimentelle Schwingungsfrequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$ von $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ und $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$.

$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		Zuordnung ^{b)}	$\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$		Zuordnung ^{c)}
IR ^{a)}	Ra ^{a)}		IR ^{a)}	Ra ^{a)}	
3180 (s)	3190 (5)	$\nu(\text{OH})$	3524(w)		$\nu(\text{OH})$
			3281 (w)	3287 (0.1)	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3353 (vs)		$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$			$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3288 (vs)	3298 (29)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3235 (w)	3243 (4)	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
				3039 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2929 (vs)	2943 (28)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$		3024 (1)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
			2996 (vw)	2995 (22)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2862 (vs)	2866 (100)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$		2917 (5)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1241 (w)	1257 (8)	$\tau(\text{CH}_2)$	1327 (w)	1325 (13)	$\tau(\text{CH}_2)$
			1260 (w)	1264 (3)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$
1169 (w)	1172 (6)	$\rho(\text{CH}_2)$	1146 (w)		$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$
	1106 (3)	$\rho(\text{CH}_2), \nu(\text{CO})$			
1079 (s)	1085 (33)	$\rho(\text{CH}_2), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})$	1058 (w)	1063 (8)	$\nu(\text{CO})$
1035 (s)	1035 (6)	$\nu(\text{CN})$	981 (m), 962 (m)	993 (8), 982 (2)	$\nu(\text{CN})$

a) Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; experimentelle Raman Intensität sind skaliert von 0 bis 100; b) Zuordnung mithilfe bekannter Spektren von Ethanolamin aus der Literatur und vergleichbarer Moleküle 1-Propanol und 1-Propanamin aus der Literatur ^[160-161, 164, 196-200]; c) Zuordnung mithilfe von Berechnungen auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis.

4.3.2.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur des freien $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ Kations wurde quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet. Es wurden sowohl eine Strukturoptimierung als auch eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen IR- und Raman-Intensitäten durchgeführt. Ethanolamin wurde hinsichtlich seiner Konformation bereits weitgehend untersucht. Durch die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen in flüssigem Ethanolamin wird dabei die *gauche*-Konformation bevorzugt. ^[162, 198, 202-203] Dies wurde auch in einkristallröntgenstrukturanalytischen Untersuchungen bestätigt, die alle eine *gauche*-Konformation mit positiven oder negativem Torsionswinkel, aufweisen. ^[204-207] Da für die idealen Torsionswinkel von 60° und -60° keine Energiedifferenz besteht, wurde die quantenchemische Berechnung des Monokations nur mit einem Torsionswinkel von -60° durchgeführt (Abbildung 53).

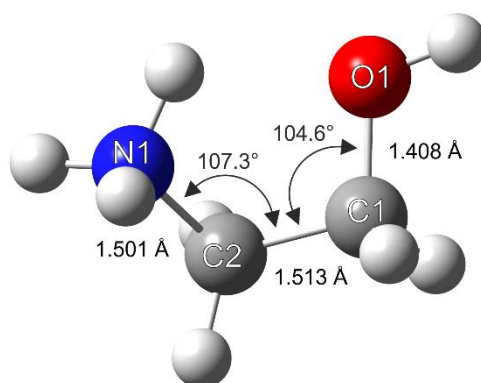


Abbildung 53: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Beim Vergleich der Schwingungsfrequenzen ist eine Diskrepanz der berechneten und experimentell ermittelten OH-, NH- und CH-Valenzschwingungen zu beobachten, die alle in der Rechnung überschätzt werden. Dies liegt daran, dass in der Berechnung der Gasphasenstruktur keine Kristalleffekte mit einbezogen wurden. Aufgrund dessen wurde eine Berechnung von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ durchgeführt, in dem die Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall durch angerechnete HF-Moleküle simuliert werden. Diese Berechnung wurde mit der Methode B3LYP durchgeführt. Als Vorlage für die Geometrie des Kations wurde das bereits optimierte freie Kation auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis verwendet und vier HF-Moleküle um die Protonen der Aminogruppe und der Hydroxylgruppe platziert.

Eine vergleichende Darstellung beider Geometrien ist in Abbildung 54, zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln zusammengefasst.

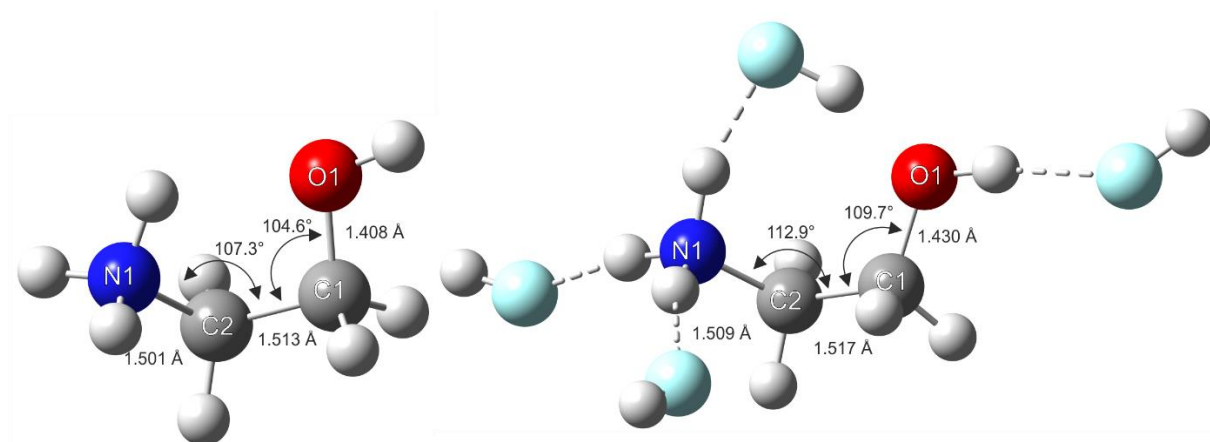


Abbildung 54: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) (links), und von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) (rechts) zusammen mit ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Wie schon in den Beispielen der Glycin-Derivate, wird auch hier in der Berechnung des freien Kations eine intramolekulare Wechselwirkung eines Protons der Aminogruppe mit dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe erwartet. Aus diesem Grund werden die Winkel N1-C2-C1 (107.3°) und C2-C1-O1 (104.6°) wesentlich geringer eingeschätzt als im Fall vom berechneten $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ ($\angle(\text{N1-C2-C1}) = 112.9^\circ$, $\angle(\text{C2-C1-O1}) = 109.7^\circ$). Des Weiteren wird die CO-Bindungslänge des freien Kations um 0.022 \AA kürzer vorausgesagt als im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$.

Beim Vergleich der berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ sind vor allem große Unterschiede bei den Valenzschwingungen der OH- und der NH-Schwingungen zu beobachten. In Tabelle 51 sind die berechneten Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ mit ihren Zuordnungen zusammengefasst. Die OH-Valenzschwingung wird im freien Kation um 200 cm^{-1} höher geschätzt als im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$, während die NH-Valenzschwingungen um etwa 100 cm^{-1} höher eingeschätzt werden. Im freien Kation werden eine antisymmetrische und eine symmetrische NH_2 -Valenzschwingung sowie eine NH-Valenzschwingung vorausgesagt, da ein Proton der Aminogruppe eine intramolekulare Wechselwirkung mit dem Hydroxyl-Sauerstoff ausbildet.

Tabelle 51: Quantenchemisch berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+$ auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.

$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+} \cdot 4\text{HF}$ B3LYP/6-311G++(3df,3pd)	Zuordnung	$[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{OMe}]^{2+}$ PBE1PBE/6- 311G++(3df,3pd)	Zuordnung
3695 (580/144)	$\nu(\text{OA})$	3884 (136/89)	$\nu(\text{OA})$
3420 (414/60)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$	3539 (109/33)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$
3382 (296/120)	$\nu_s(\text{NA}_2)$	3486 (112/51)	$\nu_s(\text{NA}_2)$
3237 (1301/22)	$\nu(\text{NA})$	3347 (103/53)	$\nu(\text{NA})$
3151 (3/35)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3186 (0.01/40)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3098 (17/75)	$\nu_s(\text{CH}_2)$	3119 (1/99)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
3086 (21/62)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3099 (4/62)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3031 (25/89)	$\nu_s(\text{CH}_2)$	3033 (20/118)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1692 (22/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1668 (35/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1685 (17/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1644 (35/4)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1579 (94/0.3)	$\delta_s(\text{NA}_3)$	1517 (8/5)	$\delta(\text{CH}_2)$
1514 (9/5)	$\delta(\text{CH}_2)$	1492 (97/3)	$\delta_s(\text{NA}_3)$
1493 (12/4)	$\delta(\text{CH}_2)$	1490 (80/2)	$\delta(\text{CH}_2)$
1477 (7/0.3)	$\omega(\text{CH}_2), \delta(\text{COH})$	1450 (12/1)	$\omega(\text{CH}_2)$
1417 (4/0.4)	$\omega(\text{CH}_2)$	1398 (1/0.4)	$\omega(\text{CH}_2)$
1375 (32/4)	$\tau(\text{CH}_2)$	1348 (23/3)	$\tau(\text{CH}_2)$
1342 (55/1)	$\delta(\text{COA})$	1291 (7/4)	$\tau(\text{CH}_2)$
1302 (13/3)	$\tau(\text{CH}_2)$	1242 (35/3)	$\delta(\text{COA})$
1193 (5/1)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$	1174 (5/1)	$\rho(\text{CH}_2)$
1157 (3/2)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$	1135 (19/4)	$\nu(\text{CO})$
1070 (11/2)	$\rho(\text{CH}_2), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})$	1047 (104/1)	$\rho(\text{COA}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})$
1002 (66/2)	$\nu(\text{CN})$	1009 (17/3)	$\nu(\text{CN})$
981 (41/1)	$\rho(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_2), \rho(\text{CH}_2)$	949 (8/1)	$\rho(\text{NA}_3), \tau(\text{CH}_2), \rho(\text{CH}_2)$
831 (4/8)	$\rho(\text{NA}_3), \nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$	881 (9/10)	$\rho(\text{NA}_3), \nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$
846 (20/2)	$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$	832 (5/0.4)	$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
576 (78/1)	$\delta(\text{OA})_{\text{out of plane}}$	533 (11/0.4)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$
504 (10/0.3)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$	333 (33/0.3)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$
398 (8/0.1)	$\tau(\text{NA}_3)$	297 (101/1)	$\delta(\text{OA})_{\text{out of plane}}$
382 (16/2)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$	225 (22/0.1)	$\tau(\text{NA}_3)$
172 (14/0.3)	Gerüstschwingung	193 (34/0.2)	Gerüstschwingung

Im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+ \cdot 4\text{HF}$ ist zwar keine intramolekulare Wechselwirkung mehr zu erwarten, dennoch bildet das entsprechende Proton ebenfalls eine stärkere Wechselwirkung ($\text{N1}-(\text{H}) \cdots \text{F1}$) mit dem HF-Molekül aus. Das HF-Molekül bildet dabei nicht nur zum Proton der Aminogruppe eine Wasserstoffbrückenbindung aus, sondern gleichzeitig zum Hydroxyl-Sauerstoff (Abbildung 55).

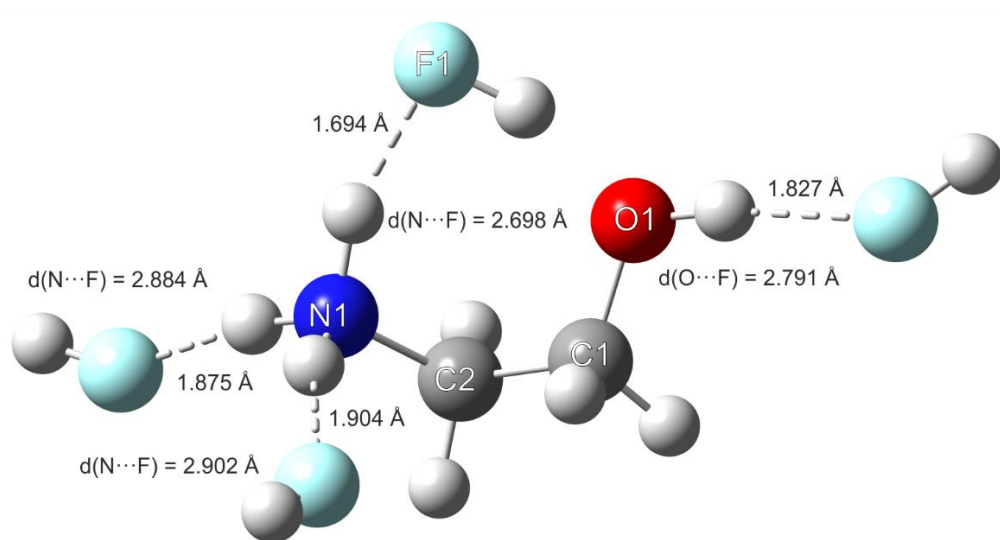


Abbildung 55: Struktur des berechneten $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^+\cdot 4\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis mit den N-(H)···F- und (N)-H···F-Abständen und dem O-(H)···F- und (O)-H···F-Abstand.

Somit ist, wie in Abbildung 55 gut zu sehen, der N1···F1-Abstand in der Berechnung kürzer vorausgesagt als die anderen beiden N···F-Abstände.

4.3.2.2.3 Experimenteller Teil

Synthese von $\text{NA}_3(\text{CH}_2)_2\text{OA}[\text{AsF}_5]$ (A = H, D)

In einem FEP-Reaktor werden zunächst Arsenpentafluorid (AsF_5) (1 mmol, 340 mg) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$, und ein Überschuss an wasserfreiem Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) oder Deuteriumfluorid (DF, 2 mL) über eine Edelstahl-Vakuum-Linie kondensiert. Die Komponenten werden bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt und es bildet sich das supersaure System. Nach erneutem Kühlen des Reaktors auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ wird Ethanolamin (1 mmol, 61 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird mindestens 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, zur Reaktion gebracht und anschließend mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Überschüssiger Fluorwasserstoff oder Deuteriumfluorid wird über Nacht entfernt. Es werden hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis $-15\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

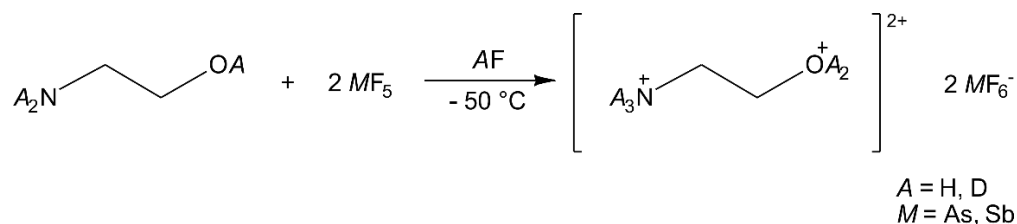
Synthese von $\text{NA}_3(\text{CH}_2)_2\text{OA}[\text{SbF}_5]$

In einen FEP-Reaktor wird zunächst über eine Glas-Vakuum-Linie Antimonpentafluorid (SbF_5) (1 mmol, 220 mg) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$, und anschließend über eine Edelstahl-Vakuum-Linie wasserfreier Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss kondensiert. Die Komponenten werden bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt und das supersaure System wird gebildet. Nach erneuter Kühlung auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ wird Ethanolamin (1 mmol, 61 mg) unter Schutzgas zugegeben, der Reaktorinhalt wird mindestens 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und zur Reaktion gebracht. Nach anschließender Kühlung mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird der überschüssige Fluorwasserstoff über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Es werden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis $-15\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

4.3.3 Doppelt Protoniertes Ethanolamin

4.3.3.1 Darstellung

Die Salze des diprotonierten Ethanolamins $NA_3(CH_2)_2OA_2[AsF_6]_2$ ($A = H, D$) und $NH_3(CH_2)_2OH_2[SbF_6]_2$ werden quantitativ aus Ethanolamin in den supersauren Systemen AF/AsF_5 ($A = H, D$) und HF/SbF_5 bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gebildet, wenn das Stoffmengenverhältnis von Ethanolamin zu AsF_5 oder SbF_5 1 zu 2 beträgt, und wird in folgender Gleichung beschrieben:



Bei den Reaktionen wird Fluorwasserstoff im Überschuss, sowohl als Reaktand als auch als Lösungsmittel eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung über Nacht entfernt. Die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze $NA_3(CH_2)_2OA[AsF_6]$ ($A = H, D$) und $NH_3(CH_2)_2OH[SbF_6]$ kristallisieren aus und sind unterhalb von $-5\text{ }^\circ\text{C}$ beständig.

4.3.3.2 Charakterisierung

4.3.3.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen $NH_3(CH_2)_2OH_2[AsF_6]_2$, $ND_3(CH_2)_2OD_2[AsF_6]_2$ und $NH_3(CH_2)_2OH_2[SbF_6]_2$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Tieftemperatur-Schwingungsspektren sind in Abbildung 56, zusammen mit dem Tieftemperatur-Schwingungsspektrum des Monokations $NH_3(CH_2)_2OH[AsF_6]$ (aus Abschnitt 4.3.2), dargestellt. Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte durch den Vergleich der Spektren mit Spektren des Edukts Ethanolamin, mit charakteristischen Gruppenfrequenzen, mit den Schwingungsspektren des einfach protonierten Ethanolamins sowie auf Basis quantenchemischer Rechnungen des freien $[NH_3(CH_2)_2OH_2]^{2+}$ Kations. Die Zuordnung der experimentellen Schwingungsfrequenzen der diprotonierten und dideutierten Salze, zusammen mit den aus den quantenchemisch erhaltenen Schwingungsfrequenzen, sind in

Tabelle 52 wiedergegeben. Auf die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen wird in Kapitel 4.3.3.2 näher eingegangen.

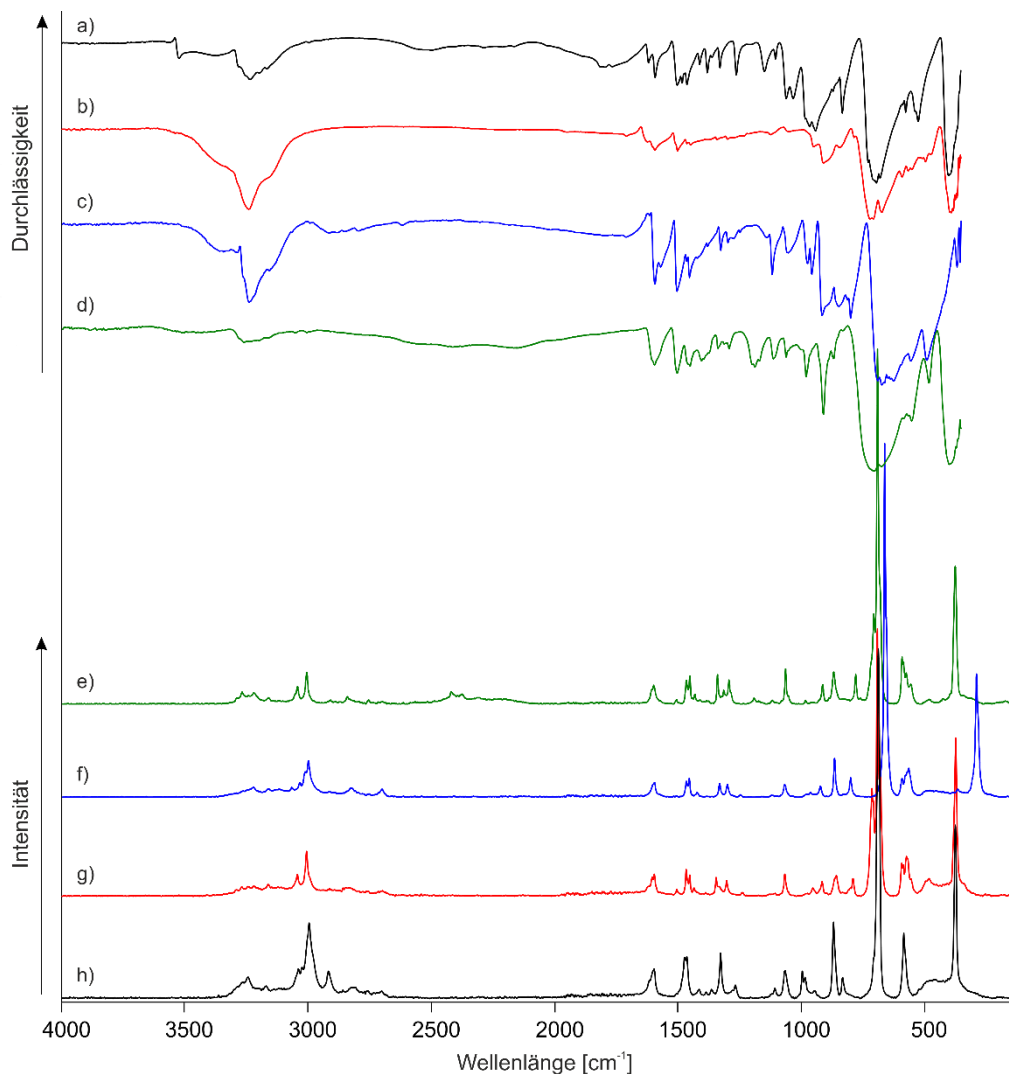


Abbildung 56: Tiefemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{AsF}_6]$ (a) und (h), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$ (b) und (g), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ (c) und (f) und $\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}_2[\text{AsF}_6]_2$ (d) und (e); (a), (b), (c) und (d) FT-IR; (e), (f), (g) und (h) FT-Raman.

Für das Kation $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ sind 33 Grundschwingungen zu erwarten, die alle IR- und Raman-aktiv sind.

Der signifikanteste Unterschied der Schwingungsspektren des Dikations, verglichen mit den Spektren des Monokations und Ethanolamin, ist die niedrige Intensität der Schwingungsbande der OH-Valenzschwingung. Die antisymmetrische (3540 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$) und symmetrische (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$) OH-Valenzschwingung ist somit nur sehr

schwach oder gar nicht zu beobachten. Diese Beobachtung gilt ebenfalls für die Schwingungsspektren der deuterierten Spezies $\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}_2[\text{AsF}_6]_2$. Dieses Phänomen ist beispielsweise auch bei der diprotonierten Malonsäure zu beobachten. ^[208]

Auf die NH-Valenzschwingungen hat die Protonierung der Alkoholgruppe keinen Einfluss, verglichen mit den Schwingungsfrequenzen des Monokations. Im Vergleich zum Edukt, sind sie jedoch rotverschoben, welches auf eine Änderung der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen hinweist. Wie schon in Abschnitt 4.3.2.2.1 erwähnt, sind im Ethanolamin starke intra- und intermolekulare Wechselwirkungen zu finden, die nach der Protonierung nicht mehr ausgebildet sind. Stattdessen existieren nun starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kationen und den Anionen, welches in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ (Abschnitt 4.3.3.2.3) ebenfalls nachgewiesen werden kann.

Die antisymmetrischen CH_2 -Valenzschwingungen des Dikations ($3067\text{ cm}^{-1}(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2)$) beginnen, verglichen mit den CH_2 -Valenzschwingungen im Monokation (3039 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$)), leicht blauverschoben, was aufgrund der erhöhten Teilchenladung zu erwarten ist.

Die nach der Diprotonierung neu auftretende Schwingungsbande bei 1708 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$) bzw. 1710 cm^{-1} ($\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$) ist der OH_2 -Drehschwingung („twisting“) zuzuordnen, während die NH- und CH-Deformationsschwingungen gegenüber dem Monokation unverändert bleiben. Für das $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ ist die Zuordnung der charakteristischen Schwingungen primärer Alkohole und primärer Amine nun nicht mehr möglich. Während die Schwingungsfrequenz in der Region von 1250 cm^{-1} (1237 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$), 1247 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$), 1245 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$) einer Kombination aus CH_2 - und NH_3 -Schaukelschwingungen („rocking“) und OH_2 -Drehschwingungen („twisting“) zuzuordnen sind, kann die Schwingungsfrequenz in der Region um 1050 cm^{-1} (1046 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$), 1064 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$), 1052 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$), 1065 cm^{-1} (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$) einer kombinierten CC- und CN-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die CO-Valenzschwingung bei 907 (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$), 913 (Ra, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{AsF}_6]_2$) und 914 cm^{-1} (IR, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$) ist im Vergleich zum Monokation (1079 cm^{-1} (IR), 1085 cm^{-1} (Ra)) deutlich rotverschoben.

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen des diprotonierten Ethanolamins wurde zusätzlich durch Schwingungsspektren der deuterierten Spezies $\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}_2[\text{AsF}_6]_2$ unterstützt. Der Deuterierungsgrad kann auf ca. 0.96 geschätzt werden. Dabei ist auch hier eine Bestätigung der Teller-Redlich-Regel für den H/D Isotopenaustausch zu beobachten.^[179] Die Schwingungsfrequenzen der CH_2 -Deformationsschwingungen und der Valenzschwingungen des Molekülgerüsts sind kaum beeinflusst. Die Deformationsschwingungen wurden durch den Vergleich mit quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen durchgeführt.

Für das Anion $[\text{MF}_6]$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) mit einer idealen oktaedrischen Symmetrie werden zwei Schwingungsbanden im IR-Spektrum und drei Schwingungslinien im Raman-Spektrum erwartet. Da in allen Salzen mehr als die fünf erwarteten Schwingungen zu beobachten sind, ist jeweils ein Anion mit erniedrigter Symmetrie zu erwarten.

Tabelle 52: Beobachtete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für NA₃(CH₂)₂OA₂[AsF₆]₂ (A = H, D) und NH₃(CH₂)₂OH₂[SbF₆]₂ und berechnete Schwingungsfrequenzen in [cm⁻¹] und Intensitäten für [NH₃(CH₂)₂OH₂]²⁺.

[NH ₃ (CH ₂) ₂ OH ₂] ²⁺ calc. ^{a)} (IR/Ra)	NH ₃ (CH ₂) ₂ OH ₂ [AsF ₆] ₂		NH ₃ (CH ₂) ₂ OH ₂ [SbF ₆] ₂		[ND ₃ (CH ₂) ₂ OD ₂] ²⁺ calc. ^{a)} (IR/Ra)	ND ₃ (CH ₂) ₂ OD ₂ [AsF ₆] ₂		Zuordnung ^{b)}
	IR	Ra	IR	Ra		IR	Ra	
3596 (360/19)	3540 (vw)				2645 (181/9)		2615 (0.4)	$\nu_{\text{as}}(\text{OA})$
3538 (311/69)			3334 (w)		2549 (172/33)	2413 (vw)	2420 (3)	$\nu_{\text{s}}(\text{OA})$
3402 (139/19)		3293 (1)	3289 (w)		2510 (68/10)		2394 (0.2)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3378 (153/24)		3270 (1)		3264 (1)	2516 (82/13)		2377 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3319 (115/82)	3241 (vs)	3245 (1)	3241 (m)		2381 (60/40)			$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
		3163 (2)	3159 (m)	3165 (1)				$2\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
3116 (15/25)			3067 (w)	3067 (1)	3116 (17/25)	3052 (vw)		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3078 (15/33)		3044 (4)		3034 (1)	3078 (17/32)		3044 (3)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3046 (11/88)		3006 (17)	2993 (vw)	3000 (10)	3046 (11/89)	3006 (vw)	3007 (9)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3035 (20/90)			2917 (vw)		3025 (21/89)			$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
		2833 (1)		2827 (2)			2755 (1)	$2\delta(\text{CH}_2)$
		2698 (2)		2700 (2)				$2\tau(\text{CH}_2)$
			2618 (w)					$\tau(\text{CH}_2) + \delta(\text{OA}_2)$
1659 (137/2)	1708 (w)		1710 (w)		1216 (88/0.3)	1404 (m)	1430 (1)	$\delta(\text{OA}_2)$
1630 (55/3)	1622 (w)	1603 (1)			1177 (53/1)			$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1620 (47/3)	1592 (m)	1594 (8)	1593 (m)	1595 (4)	1171 (24/1)	1112 (m)	1116 (1)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1523 (134/1)	1500 (m)	1503 (2)	1503 (m)		1162 (34/1)	1186 (m)		$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1445 (31/4)	1462 (m)	1465 (10)	1463 (w)	1464 (1)	1446 (26/4)		1465 (3)	$\delta(\text{CH}_2)$
1437 (5/1)	1447 (m)	1450 (3)	1452 (m)	1453 (5)	1435 (7/2)	1449 (m)	1450 (8)	$\delta(\text{CH}_2)$
1427 (15/3)		1433 (2)	1420 (vw)	1421 (1)	1425 (14/2)			$\omega(\text{CH}_2)$
1383 (12/0.3)		1386 (1)	1378 (vw)		1379 (11/0.2)		1382 (1), 1375 (1)	$\omega(\text{CH}_2)$
1344 (8/4)	1339 (w)	1343 (6)	1326 (w)	1330 (4)	1325 (5/5)	1336 (w)	1339 (8)	$\tau(\text{CH}_2)$
1300 (11/3)	1297 (w)	1300 (4)	1295 (vw)	1298 (3)	1280 (5/2)	1311 (w), 1291 (w)	1313 (2), 1292 (5)	$\tau(\text{CH}_2)$
1196 (1/1)		1237 (1)	1247 (vw)	1245 (1)	1126 (1/1)	1197 (m)	1190 (2)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3),$ $\tau(\text{OA}_2)$
1098 (14/1)					990 (11/1)			$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
1043 (2/2)	1046 (w)	1064 (8)	1052 (w),	1065 (4)	1020 (4/2)	1060 (m)	1062 (10), 1051 (1)	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$
1001 (19/0.06)			972 (m)		817 (1/3)	979 (m)	981 (1)	$\rho(\text{NA}_3), \tau(\text{OA}_2)$
897 (23/2)	947 (w)	950 (2)	955 (m)	921 (3)	710 (3/1)			$\rho(\text{NA}_3), \tau(\text{OA}_2)$
859 (52/3)	907 (m)	913 (5)	914 (m)		763 (32/6)	909 (s)	911 (5)	$\rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2),$ $\nu(\text{CO})$
840 (56/5)	842 (w)	855 (8)	845 (m)	863 (11)	797 (34/3)	867 (w)	867 (8)	$\omega(\text{OA}_2), \nu(\text{CN})$
762 (154/3)	783 (w)	787 (6)	798 (m)	798 (5)	671 (1/3)		777 (7)	$\omega(\text{OA}_2)$
723 (67/5)					588 (112/0.2)			$\omega(\text{OA}_2)$
	548 (m)		554 (s)			550 (m)	553 (2)	$\delta(\text{CH}_2) - (\rho(\text{NA}_3),$ $\rho(\text{CH}_2), \nu(\text{CO}))$
447 (8/13)	492 (w), 472 (w)	479 (4)	488 (m)		417 (9/0.4)	480 (m)		$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$
320 (1/1)	380 (vs), 371 (s)		365 (m)		299 (1/1)			$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$
251 (50/1)					181 (22/0.3)			$\rho(\text{OA}_2)$
208 (2/0.1)					156 (3/0.1)			$\tau(\text{NA}_3)$
137 (6/0.3)					123 (3/0.2)			Gerüstschwingung
	718 (vs)	710 (17)						[AsF ₆] ⁻
	705 (vs)	689 (100)				703 (vs)	689 (100)	[AsF ₆] ⁻
	670 (vs)	677 (9)				672 (vs)		[AsF ₆] ⁻
	588 (s)	590 (6)				583 (m)	589 (13)	[AsF ₆] ⁻
	563 (m)	570 (14)						[AsF ₆] ⁻
	388 (vs)	370 (59)				398 (vs)	373 (39)	[AsF ₆] ⁻
			687 (vs)					[SbF ₆] ⁻
			671 (vs)	659 (100)				[SbF ₆] ⁻
				286 (35)				[SbF ₆] ⁻

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; Skalierungsfaktor: 0.98; b) A = H, D; Frequenzen mit zugeordnetem c) werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

4.3.3.2.2 Theoretische Berechnungen

Zunächst wurde die Struktur des freien Kations $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis berechnet.

Es wurden sowohl eine Strukturoptimierung als auch eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den dazugehörigen IR- und Raman-Intensitäten durchgeführt, wobei in diesem Fall die Geometrie der Kristallstruktur (Abschnitt 4.3.3.2.3) zur Vorlage diente. Zusätzlich wurde eine Berechnung von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis durchgeführt, um die Wasserstoffbrücken zu simulieren. Als Vorlage diente auch hier die Geometrie der Kristallstruktur (aus Abschnitt 4.3.3.2.3). Es wurde eine Strukturoptimierung und eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit den IR- und Raman-Intensitäten durchgeführt. Eine Darstellung beider berechneter Kationen befindet sich vergleichend in Abbildung 57.

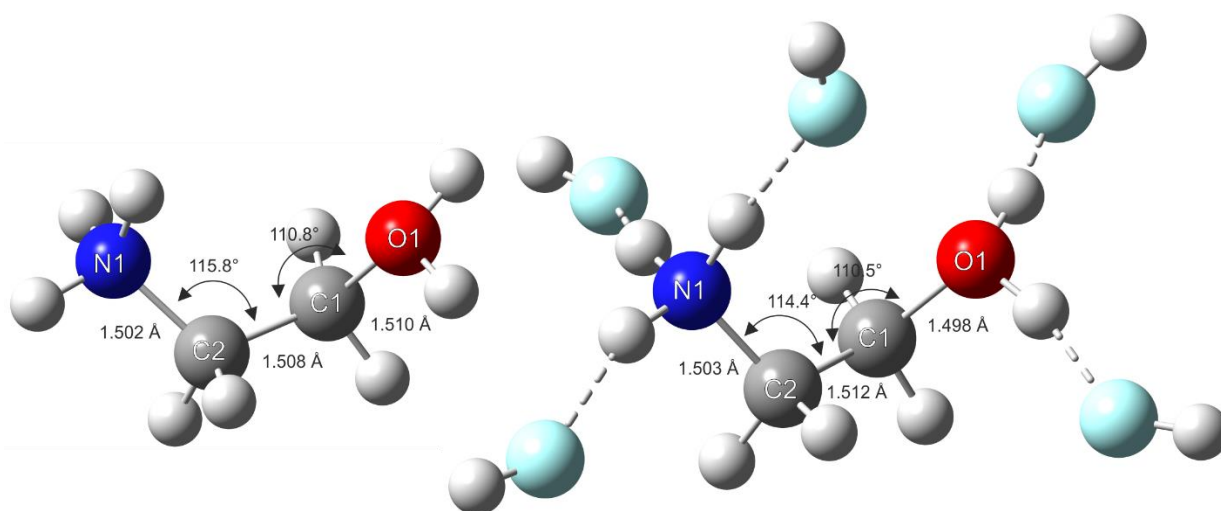


Abbildung 57: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd), zusammen mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Im Gegensatz zum einfach protonierten Ethanolamin, sind beim diprotonierten Ethanolamin die Unterschiede zwischen den beiden berechneten Strukturen (Abbildung 58) nicht signifikant zu beobachten. Nur die CO-Bindungslänge wird im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ um 0.012 \AA kürzer vorausgesagt als im freien Kation. Die Bindungswinkel sind bei beiden berechneten Strukturen gut vergleichbar. Somit sind bei beiden berechneten Strukturen die gleichen Unterschiede zu den experimentell ermittelten Werten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu beobachten. In den berechneten Strukturen werden die Bindungslängen der CN- und CO-Bindung leicht

überschätzt. Die CO-Bindungslänge im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ wird allerdings etwas niedriger eingeschätzt als im freien Kation. In Tabelle 54 (Kapitel 4.3.3.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse) sind die berechneten und experimentellen Bindungslängen und Bindungswinkel vergleichend zusammengefasst.

Größere Unterschiede sind vor allem beim berechneten und experimentellen NCC-Bindungswinkel zu beobachten, der in den Berechnungen um 2.5 bis 3.9° überschätzt wird.

Beim Vergleich der Strukturdaten zeigt die berechnete Struktur von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ gegenüber dem freien Kation keine Vorteile (Tabelle 53). Da die berechneten OH- und NH-Schwingungsfrequenzen im freien Kation um bis zu 200 cm^{-1} überschätzt werden, wurden auch für $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen durchgeführt. Der Einfluss der simulierten Wasserstoffbrücken beim Dikation ist hier getrennt zu betrachten. Die Schwingungsfrequenzen der NH-Valenzschwingungen werden im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ um etwa 100 cm^{-1} niedriger berechnet als im freien Kation und werden damit gut eingeschätzt. Die Schwingungsfrequenzen der OH-Valenzschwingungen im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ hingegen werden, wie schon in den Dikationen der Glycin-Derivate (Kapitel 4.2) zu beobachten, noch unterhalb der NH-Valenzschwingungen berechnet. Auch hier zeigt sich, dass die berechneten O-(H)⋯F-Abstände wesentlich kürzer berechnet werden als die berechneten N-(H)⋯F-Abständen (Abbildung 60).

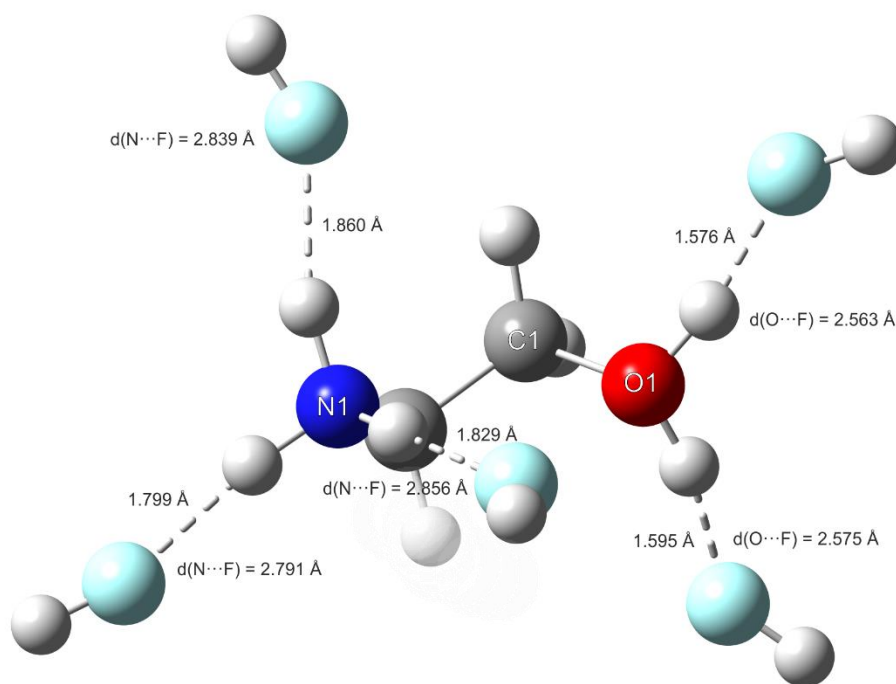


Abbildung 58: Berechnete O-(H)⋯F-, (O)-H⋯F-, N-(H)⋯F- und (N)-H⋯F-Abstände im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ auf B3LYP/6-311G++(3df,3pd)-Basis.

Im Gegensatz zum Monokation hat die Berechnung der simulierten Wasserstoffbrückenbindungen für die Zuordnung der experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen im Falle des Dikations keinen Vorteil. Somit wurde hier die Berechnung des freien Kations mit Skalierungsfaktor genutzt.

Für die schwingungsspektroskopische Zuordnung der deuterierten Spezies $\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}_2[\text{AsF}_6]_2$ wurde ebenfalls eine Strukturoptimierung für das entsprechende $[\text{ND}_3(\text{CH}_2)_2\text{OD}_2]^{2+}$ Dikation durchgeführt und die Schwingungsfrequenzen berechnet.

Tabelle 53: Berechnete Schwingungsfrequenzen von $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ unter Verwendung von B3LYP/6-311G++(3df,3pd) und $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit jeweiliger Zuordnung.

$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ B3LYP/6-311G++(3df,3pd)	Zuordnung	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)	Zuordnung
3225 (1220/75)	$\nu_{\text{as}}(\text{OA})$	3669 (360/19)	$\nu_{\text{as}}(\text{OA})$
3176 (1676/78)	$\nu_{\text{s}}(\text{OA})$	3610 (311/69)	$\nu_{\text{s}}(\text{OA})$
3350 (515/45)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	3471 (139/19)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3322 (562/58)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	3447 (153/24)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3288 (226/166)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$	3387 (115/82)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
3170 (17/25)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3180 (15/25)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3137 (2/39)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3141 (15/33)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
3103 (3/97)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3108 (11/88)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
3086 (9/92)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	3097(20/90)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1715 (52/1)	$\delta(\text{OA}_2)$	1693 (137/2)	$\delta(\text{OA}_2)$
1687 (23/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1663 (55/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1677 (14/2)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$	1653 (47/3)	$\delta_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1578 (79/0.3)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$	1554 (134/1)	$\delta_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1493 (20/4)	$\delta(\text{CH}_2)$	1474 (31/4)	$\delta(\text{CH}_2)$
1484 (15/3)	$\delta(\text{CH}_2)$	1466 (5/1)	$\delta(\text{CH}_2)$
1455 (5/1)	$\omega(\text{CH}_2)$	1456 (15/3)	$\omega(\text{CH}_2)$
1419 (14/0.4)	$\omega(\text{CH}_2)$	1411 (12/0.3)	$\omega(\text{CH}_2)$
1375 (8/3)	$\tau(\text{CH}_2)$	1371 (8/4)	$\tau(\text{CH}_2)$
1349 (9/4)	$\tau(\text{CH}_2)$	1327 (11/3)	$\tau(\text{CH}_2)$
1280 (2/1)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3), \tau(\text{OA}_2)$	1220 (1/1)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3), \tau(\text{OA}_2)$
1171 (32/0.3)	$\rho(\text{NA}_3)$	1120 (14/1)	$\rho(\text{NA}_3)$
1062 (3/3)	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$	1064 (2/2)	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$
1118 (15/0.2)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3), \tau(\text{OA}_2)$	1021 (19/0.06)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3), \tau(\text{OA}_2)$
977 /12/1)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3), \tau(\text{OA}_2)$	915 (23/2)	$\rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3), \tau(\text{OA}_2)$
970 (142/1)	$\omega(\text{OA}_2)$	877 (52/3)	$\nu(\text{CO}), \rho(\text{NA}_3), \rho(\text{CH}_2)$
917 (100/2)	$\nu(\text{CO}), \rho(\text{CH}_2), \rho(\text{NA}_3)$	857 (56/5)	$\nu(\text{CN}), \omega(\text{OA}_2), \rho(\text{CH}_2)$
843 (13/5)	$\nu(\text{CN}), \omega(\text{OA}_2), \rho(\text{CH}_2)$	778 (154/3)	$\omega(\text{OA}_2)$
780 (15/7)	$\rho(\text{CH}_2), \nu(\text{CO})$	738 (67/5)	$\rho(\text{CH}_2), \nu(\text{CO})$
654 (44/1)	$\rho(\text{OA}_2)$	456 (8/13)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$
500 (75/0.4)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$	327 (1/1)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$
411 (29/1)	$\tau(\text{NA}_3)$	256 (50/1)	$\rho(\text{OA}_2)$
341 (79/0.4)	$\delta(\text{CCO}), \delta(\text{CCN})$	212 (2/0.1)	$\tau(\text{NA}_3)$
104 (5/0.1)	Gerüstschwingung	140 (6/0.3)	Gerüstschwingung

4.3.3.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Diprotoniertes Ethanolamin $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ lässt sich aus wasserfreiem Fluorwasserstoff in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 59 zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 54 dargestellt. Alle Atome, auch alle Wasserstoffatome wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert.

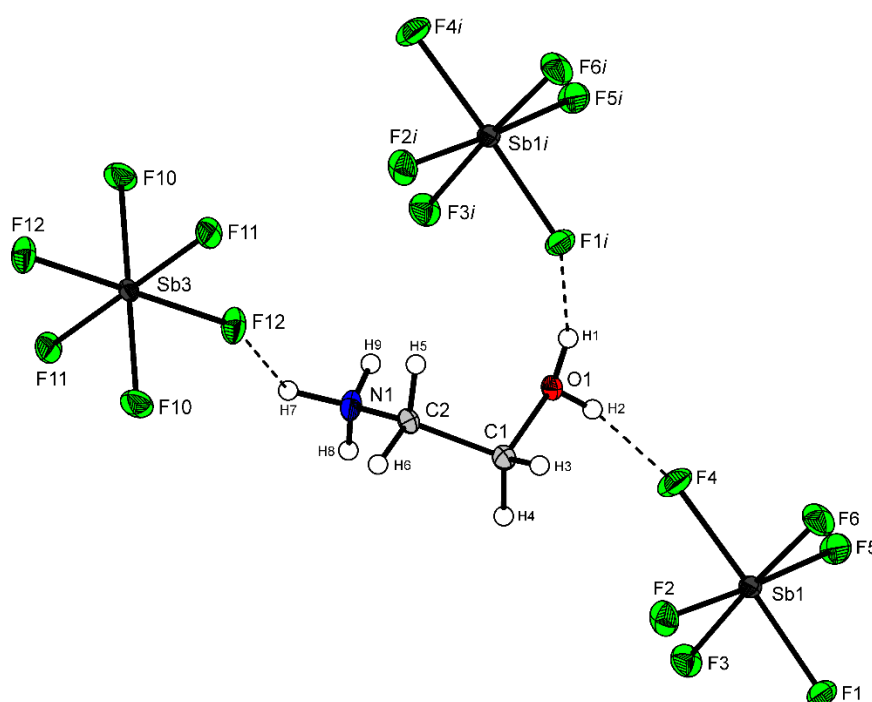


Abbildung 59: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ mit ausgewählten interionischen Kontakten; (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ Dikation besitzt einen CC-Bindungsabstand von 1.502(4) Å und einen CN-Bindungsabstand von 1.480(4) Å und unterscheiden sich damit nicht von den CC- und CN-Bindungsabständen des Monokations in 2-Hydroxyethylammoniumiodid (d(CC): 1.505(3) Å, d(CN): 1.490(3) Å).^[204] Sie sind vergleichbar mit regulären CC- (1.54 Å) und CN-Bindungsabständen (1.47 Å) und ähnlichen Kationen, wie diprotoniertem Ethylendiamin^[118-119, 196, 209] Verglichen mit dem CO-Bindungsabstand in 2-Hydroxyethylammoniumiodid (1.425(3) Å), ist der CO-Bindungsabstand im $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+}$ Dikation um 0.06 Å verlängert, welches durch die Protonierung am Sauerstoffatom zu erwarten war. Weitere

Beispiele für die Bindungslängen im Hydroxylammonium-Kation, verglichen mit dem Dikation sind in Tabelle 55 aufgelistet. Der Vergleich bestätigt eine signifikante Verlängerung des CO-Bindungsabstands im Dikation.

Tabelle 54: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ sowie experimentelle interionische Kontakte in [Å].

Bindungslänge			
N1-C2	1.480(4)	N1-C2 _{berechnet} ^{a)}	1.502/1.503
C1-C2	1.502(4)	C1-C2 _{berechnet} ^{a)}	1.508/1.512
C1-O1	1.485(3)	C1-O1 _{berechnet} ^{a)}	1.510/1.498
Bindungswinkel			
N1-C2-C1	111.9(2)	N1-C2-C1 _{berechnet} ^{a)}	115.8/114.4
C2-C1-O1	108.5(2)	C2-C1-O1 _{berechnet} ^{a)}	110.8/110.5
Donor-Akzeptor-Abstände			
N1-(H9)⋯F5 _{iii}	3.011(3)	N1-(H7)⋯F12	3.071(3)
N1-(H9)⋯F3 _i	3.005(4)	N1-(H8)⋯F7 _{iii}	2.559(3)
N1-(H7)⋯F6 _{ii}	2.822(3)	O1-(H1)⋯F1 _i	2.526(3)
N1-(H7)⋯F9 _{ii}	2.779(3)	O1-(H2)⋯F4	2.905(3)

a) Berechnungen auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) / B3LYP/6 311G++(3df,3pd)-Basis.

Tabelle 55: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ sowie ausgewählte experimentelle Bindungslängen in [Å] und Winkel in [°] aus der Literatur.^[204-207]

Verbindung	$\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$	$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^{[204]}$	$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH})_2$ [C ₈ H ₄ O ₄] ^[205]	$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH})_2$ [C ₄ H ₆ O ₄] ^[206]	$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH})_2$ [C ₁₀ H ₆ O ₆ S ₂] ^[207]
Bindungslänge					
N-C	1.480(4)	1.490(3)	1.4776(17)	1.4851(18)	1.481(2)
C-C	1.502(2)	1.505(3)	1.485(2)	1.503(2)	1.505(3)
C-O	1.485(3)	1.425(3)	1.4055(15)	1.4181(19)	1.417(2)
Bindungswinkel					
N-C-C	111.9(2)	111.23(16)	110.69(10)	111.06(12)	112.78(15)
C-C-O	108.5(2)	110.92(17)	107.52(11)	108.92(11)	113.31(16)

Die Anionen $[\text{SbF}_6]^-$ besitzen eine leicht verzerrte oktaedrische Geometrie mit typischen Sb-F-Bindungslängen zwischen 1.8590(18) Å (Sb2-F9) und 1.8987(18) Å (Sb1-F4).^[128, 131, 133, 210]

Die Kationen und Anionen in $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ sind über ein dreidimensionales Netzwerk aus mittelstarken N-(H)⋯F- und O-(H)⋯F-Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Die Kationen und Anionen in der *ab*-Ebene sind über die Ringe verbunden, welche die

Wasserstoffbrücken O1-(H2)···F4 (D-A: 2.905(3) Å), O1_{iv}-(H1_{iv})···F1 (D-A: 2.526(3) Å), N1_{iv}-(H7_{iv})···F9_v (D-A: 2.779(3) Å) und N1-(H8)···F7_{iii} (D-A: 2.559(3) Å) beinhalten (Abbildung 62).

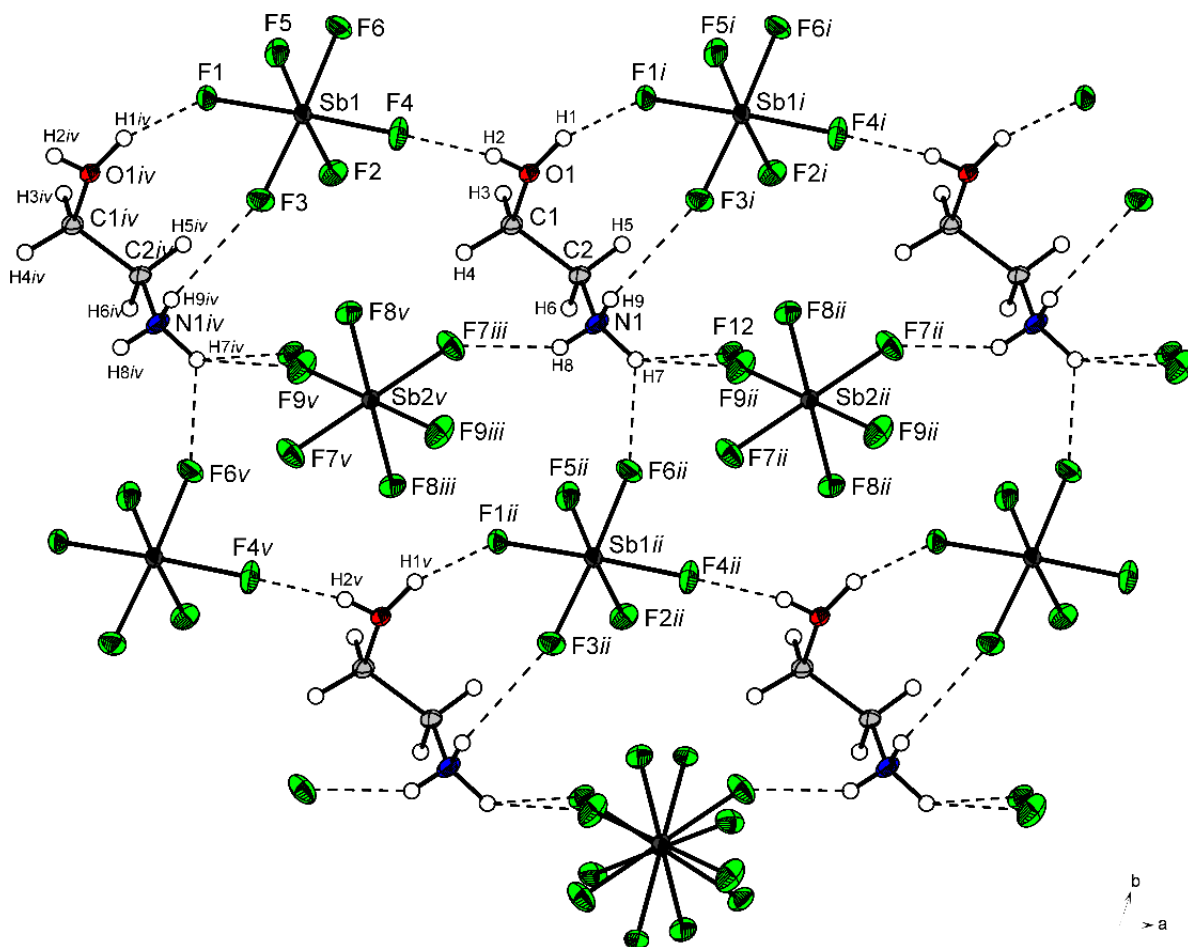


Abbildung 60: Darstellung der interionischen Kontakte entlang der *a*- und *b*-Achse in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$, Blickrichtung entlang der *c*-Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrieoperationen: *i* = 1+*x*, *y*, *z*; *ii* = 1+*x*, -1+*y*, *z*; *iii* = 1-*x*, -*y*, 1-*z*; *iv* = -1+*x*, *y*, *z*; *v* = *x*, -1+*y*, *z*; *vi* = 2-*x*, -*y*, 1-*z*; *vii* = 3-*x*, -1-*y*, -*z*.

Entlang der *c*-Achse sind die Kationen und Anionen zickzack-förmig über die Wasserstoffbrücken N1-(H7)···F9_{ii} (D-A: 2.779 Å) und N1-(H7)···F12 (D-A: 3.071 Å) verbunden, welches in Abbildung 63 dargestellt ist. Neben den Wasserstoffbrückenbindungen, welche als gestrichelten Linien eingezeichnet sind, ist auch die Elementarzelle mit angedeutet.

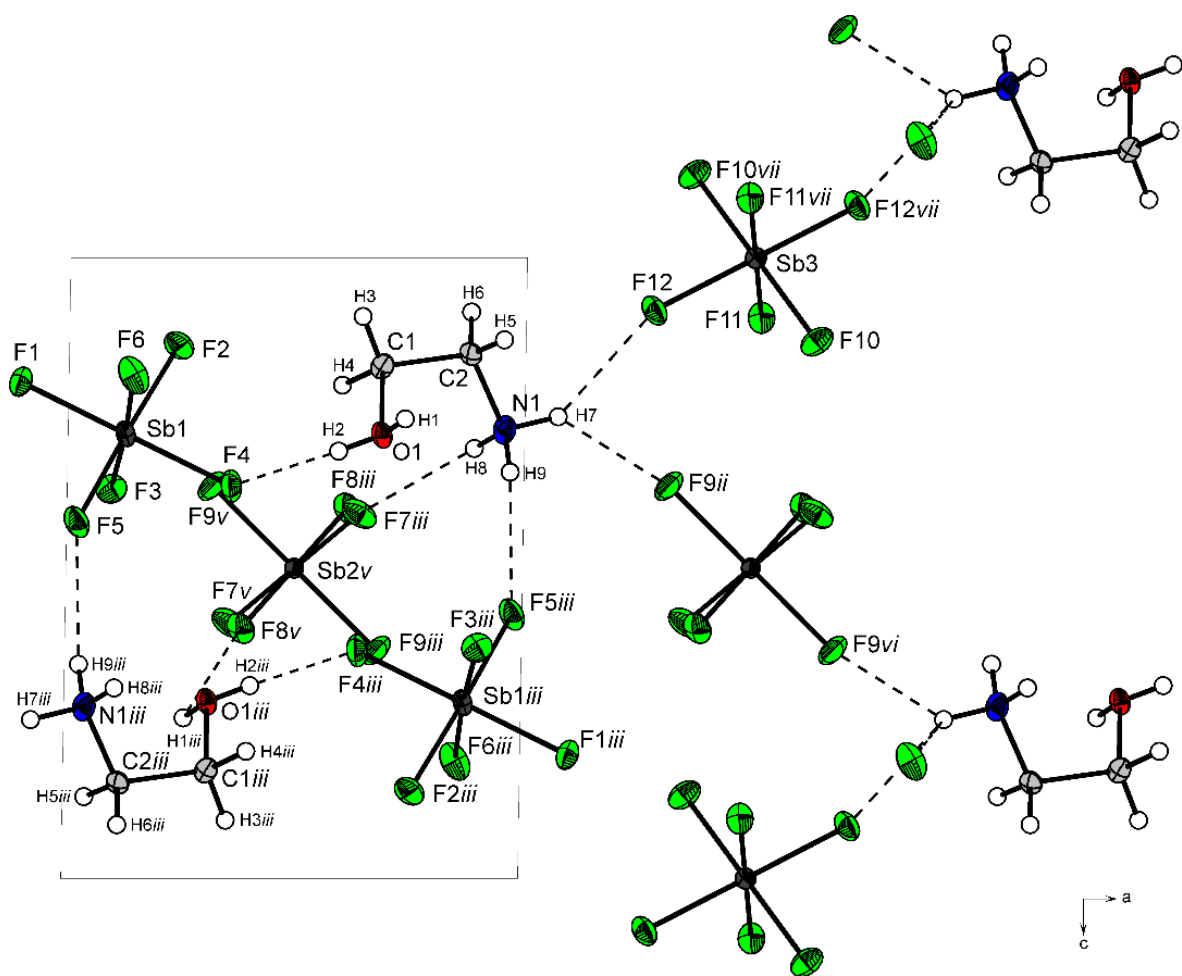


Abbildung 61: Darstellung der interionischen Kontakte entlang der *c*-Achse in der Kristallstruktur von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$, Blickrichtung entlang der *b*-Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt; Symmetrioperationen: *i* = 1+*x*, *y*, *z*; *ii* = 1+*x*, -1+*y*, *z*; *iii* = 1-*x*, -*y*, 1-*z*; *iv* = -1+*x*, *y*, *z*; *v* = *x*, -1+*y*, *z*; *vi* = 2-*x*, -*y*, 1-*z*; *vii* = 3-*x*, -1-*y*, -*z*.

Die Strukturdaten der Kristallstruktur sind Tabelle 56 zu entnehmen.

4.3.3.2.4 Experimenteller Teil

Synthese von $\text{NA}_3(\text{CH}_2)_2\text{OA}[\text{AsF}_5]$ (A = H, D)

In einem FEP-Reaktor werden zunächst Arsenpentafluorid (AsF_5) (2 mmol, 680 mg) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$, und ein Überschuss an wasserfreiem Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) oder Deuteriumfluorid (DF, 2 mL) über eine Edelstahl-Vakuum-Linie kondensiert. Die Komponenten werden bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt und es bildet sich das supersaure System. Nach erneutem Kühlen des Reaktors auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ wird Ethanolamin (1 mmol, 61 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird mindestens 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, zur Reaktion gebracht und anschließend mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Überschüssiger Fluorwasserstoff oder Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Es werden hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis $-15\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Synthese von $\text{NA}_3(\text{CH}_2)_2\text{OA}[\text{SbF}_5]$

In einen FEP-Reaktor wird zunächst über eine Glas-Vakuum-Linie Antimonpentafluorid (SbF_5) (2 mmol, 440 mg) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$, und anschließend über eine Edelstahl-Vakuum-Linie wasserfreier Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss kondensiert. Die Komponenten werden bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ gemischt und das supersaure System wird gebildet. Nach erneuter Kühlung auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ wird Ethanolamin (1 mmol, 61 mg) unter Schutzgas zugegeben, der Reaktorinhalt mindestens 10 Minuten auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und zur Reaktion gebracht. Nach anschließender Kühlung mittels Trockeneis auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird der überschüssige Fluorwasserstoff über Nacht im dynamischen Vakuum entfernt. Es werden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis $-15\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 56: Strukturdaten von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]_2$.

$\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}[\text{SbF}_6]_2$	
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_9\text{F}_{12}\text{NOSb}_2$
Molare Masse [g/mol]	534.60
Abmessungen, [mm ³]	0.24 x 0.19 x 0.06
Kristallsystem	trikin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	7.6924(7)
b [Å]	8.2002(6)
c [Å]	9.9432(9)
α [°]	86.634(7)
β [°]	89.832(8)
γ [°]	71.506(8)
V [Å ³]	593.71(9)
Z	2
ρ_{calcd} , [g cm ⁻³]	2.990
μ [mm ⁻¹]	4.695
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073
$F(000)$	492
T [K]	143(2)
Indizierungsbereiche h, k, l	-10:11;-11:10;-14:13
Gesammelte Reflexe	6223
Unabhängige Reflexe	3818
R_{int}	0.0220
Parameter	202
$R(F)/wR(F^2)$ [a] (alle Daten)	0.0296 / 0.0518
Wichtungsschema [b]	0.0195 / 0.0000
S (GoF) ^[c]	1.001
Restdichte [e Å ⁻³]	1.083 / -1.290
Gerät	Oxford XCalibur
CCDC	1949586

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

4.3.4 Fazit

Hydroxylamin-Hydrochlorid und Ethanolamin wurde in den supersauren Systemen HF/AsF₅ und HF/SbF₅ umgesetzt. Dabei wurden die Salze NH₃OH[AsF₅], NH₃OH[SbF₅], NH₃(CH₂)₂OH[AsF₅] und NH₃(CH₂)₂OH[SbF₅] erhalten. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 zu 2 von Ethanolamin zu Arsenpentafluorid bzw. Antimonpentafluorid wurden die Salze NH₃(CH₂)₂OH₂[AsF₅]₂ bzw. NH₃(CH₂)₂OH₂[SbF₅]₂ erhalten. Diprotoniertes Hydroxylamin konnte auch bei einer höheren Konzentration an Arsenpentafluorid bzw. Antimonpentafluorid nicht erhalten werden. Alle Verbindungen wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert.

Dazu wurden quantenchemische Berechnungen des freien Kations [NH₃OH]⁺ und zusätzlich von [NH₃OH]⁺·4HF gemacht. Die Schwingungsfrequenzen wurden ebenfalls mit Schwingungsfrequenzen bekannter Hydroxylammonium-Salzen verglichen. Verglichen mit dem Edukt sind dabei die NH- und OH-Valenzschwingungen von NH₃OH[AsF₅], NH₃OH[SbF₅] blauverschoben zu beobachten.

Die quantenchemische Berechnung von [NH₃OH]⁺·4HF, verglichen mit der quantenchemischen Berechnung des freien Kations schätzt vor allem die Schwingungsfrequenzen der NH- und OH-Valenzschwingungen besser ein, während es auf die NO-Bindungslänge keinen Einfluss hat.

Diprotoniertes Hydroxylamin konnte nicht isoliert werden. Die quantenchemischen Berechnungen ergeben ein stabiles Dikation mit einer verlängerten NO-Bindung, verglichen mit dem NO-Abstand im Monokation. Auch bei der Betrachtung der Grenzorbitale (HOMO/LUMO) kann eine mögliche Bildung eines Dikations nicht ausgeschlossen werden. Die Betrachtung wurde im Vergleich mit der Bildung von Hydrazinium(2+) durchgeführt, da die Bildung eines Hydrazinium-Dikations bereits bekannt ist.

Das Hydroxylammonium-Monokation NH₃OH[SbF₅] wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Hier ist ein kurzer NO-Bindungsabstand auffallend, verglichen mit dem NO-Bindungsabstand von neutralem Hydroxylamin, dennoch vergleichbar mit dem NO-Abstand anderer Hydroxylammonium(1+) Salze.

Für das Ethanolammonium-Monokation wurde für den Vergleich der Schwingungsfrequenzen mit quantenchemisch berechneten Frequenzen eine Berechnung von [NH₃(CH₂)₂OH]⁺·4HF durchgeführt. So werden die intramolekularen Wechselwirkungen wesentlich geringer

eingeschätzt, da vor allem die Winkel innerhalb des Ethanolammonium-Gerüsts größer eingeschätzt werden. Im Ethanolammonium-Dikation findet die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen im Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen des freien Dikations statt. Auch hier wurde zusätzlich eine quantenchemische Berechnung eines Dikations mit umgebenden HF-Molekülen $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2]^{2+} \cdot 5\text{HF}$ durchgeführt, welche die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Feststoffs simulieren. Dabei ist kein signifikanter Unterschied bei der Struktur des Dikations selbst zu beobachten. Während auch hier die Schwingungsfrequenzen der NH-Valenzschwingungen durch die angerechneten HF-Moleküle besser eingeschätzt werden, werden die OH-Valenzschwingungen jedoch wesentlich unterschätzt.

In den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ist eine Blauverschiebung der CH-Valenzschwingungen, aufgrund der erhöhten Ladung durch jede Protonierung, im Vergleich zum Neutramolekül, zu beobachten. Ein weiterer Vergleich zum flüssigen Ethanolamin, ist sowohl im Mono- als auch im Dikation eine Blauverschiebung der OH- und NH-Valenzschwingungen zu beobachten, da in den Salzen keine inter- und intramolekulare Wechselwirkungen existieren, die im flüssigen Ethanolamin stark ausgeprägt sind. Die CO-Valenzschwingung ist im Dikation signifikant rotverschoben, verglichen mit der CO-Valenzschwingung des Monokations, welches auf eine Verlängerung des CO-Bindungsabstands hinweist. Dies wird auch in der Kristallstruktur des Ethanolammonium(2+) bestätigt. In der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}_2[\text{SbF}_6]_2$ wird eine signifikante Verlängerung des CO-Bindungsabstand, verglichen mit dem Bindungsabstand des Monokations, beobachtet.

Ein Ausblick für weitere Untersuchungen eines Moleküls bzw. Kations mit den beiden funktionellen Gruppen einer Aminogruppe und einer Hydroxylgruppe, kann eine weitere Protonierung des protonierten Formamid genannt werden. Die Synthese des Monokations erfolgte bereits innerhalb des Arbeitskreises *Kornath*.^[211] Dabei erfolgte die Protonierung an der Carbonylgruppe und nicht an der Aminogruppe. Da zu dieser Zeit noch keine weitere Protonierung des Monokations im Fokus stand, könnte diese Möglichkeit durch Reaktionen mit einem Überschuss an Lewis-Säure weiter untersucht werden.

4.3.5 Literatur

- [26] G. A. Olah, D. A. Klumpp, *Superelectrophiles and Their Chemistry*, Wiley, **2008**.
- [37] R. W. G. Wyckoff, *American Journal of Science* **1922**, 5, 15.
- [64] R. Andree, K. H. Büchel, K. Doser, L. Ellinghaus, A. Engel, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry Vol. E 16a, 4th Edition Supplement: Organic N Compounds I*, Thieme, **2014**.
- [104] J. L. Snow, G. Orlova, V. Blagojevic, D. K. Bohme, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 9910.
- [105] V. Blagojevic, S. Petrie, D. K. Bohme, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2003**, 339, L7.
- [106] Y. Jeanvoine, A. Largo, W. L. Hase, R. Spezia, *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, 122, 869.
- [107] M. Sanz-Novo, A. Largo, P. Redondo, C. Barrientos, *ACS Earth and Space Chemistry* **2019**, 3, 1170.
- [117] T. Steiner, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 48.
- [118] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, p. 2006.
- [119] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, S1.
- [128] R. Seelbinder, N. R. Goetz, J. Weber, R. Minkwitz, A. J. Kornath, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 1026.
- [131] R. Minkwitz, G. Nowicki, H. Preut, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1992**, 611, 23.
- [133] R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Schobel, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 111.
- [145] J. J. McKetta, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design: Volume 6 - Calcination Equipment to Catalysis*, Taylor & Francis, **1978**.
- [146] V. Fernández-Stefanuto, P. Verdía, E. Tojo, *New Journal of Chemistry* **2017**, 41, 12830.
- [147] K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrial organic chemistry*, 3 ed., VCH, Weinheim, **1997**.
- [148] J. Ritz, Fuchs, H., Kieczka, H. and Moran, W.C., in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, **2000**.
- [149] J. Y. Cai, *Fibers and Polymers* **2009**, 10, 502.

- [150] L. Largo, V. M. Rayón, C. Barrientos, A. Largo, P. Redondo, *Chemical Physics Letters* **2009**, 476, 174.
- [151] S. A. Suarez, M. A. Morales Vásquez, M. Hamer, F. Doctorovich, in *The Chemistry and Biology of Nitroxyl (HNO)* (Eds.: F. Doctorovich, P. J. Farmer, M. A. Marti), Elsevier, Boston, **2017**, pp. 53.
- [152] C. J. White, N. Lehnert, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2016**, 113, 14474.
- [153] T. M. Klapötke, D. G. Piercey, J. Stierstorfer, *Dalton Transactions* **2012**, 41, 9451.
- [154] R. Gilardi, R. J. Butcher, *Journal of Chemical Crystallography* **2000**, 30, 599.
- [155] T. Curtius, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft* **1887**, 20, 1632.
- [156] K. O. Christe, W. W. Wilson, E. C. Curtis, *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 2578.
- [157] R. Minkwitz, C. Hirsch, H. Hartl, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, 1681.
- [158] G. A. Olah, G. Rasul, A. Burrichter, M. Hachoumy, G. K. S. Prakash, R. I. Wagner, K. O. Christe, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 9572.
- [159] S. D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A. G. Russell, Q. Wei, M. Fan, *RSC Advances* **2013**, 3, 22739.
- [160] M. K. Wong, A. M. Shariff, M. A. Bustam, *RSC Advances* **2016**, 6, 10816.
- [161] M. K. Wong, M. A. Bustam, A. M. Shariff, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2015**, 39, 139.
- [162] G. S. Hwang, H. M. Stowe, E. Paek, D. Manogaran, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17, 831.
- [163] R. Wang, S. Liu, L. Wang, Q. Li, S. Zhang, B. Chen, L. Jiang, Y. Zhang, *Applied Energy* **2019**, 242, 302.
- [164] S. A. S. Ghazanfar, J. T. Edsall, D. V. Myers, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 559.
- [165] P. Boettcher, H. Buchkremer-Hermanns, J. Baron, *Zeitschrift fur Naturforschung. Teil b. Anorganische Chemie, organische Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie* **1984**, 39B, 416.
- [166] Y. Omura, T. Shimanouchi, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1975**, 55, 430.
- [167] Y. Omura, T. Shimanouchi, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1973**, 45, 208.
- [168] S. Kamoun, A. Jouini, M. Kamoun, A. Daoud, *Acta Crystallographica Section C* **1989**, 45, 481.
- [169] G. A. Olah, J. Sommer, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 927.

- [170] J. E. Bek, Master thesis, **2014**.
- [171] A. T. Kowal, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2002**, 58A, 1055.
- [172] J. Makarewicz, M. Kreglewski, M. L. Senent, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1997**, 186, 162.
- [173] I. Bajc, S. Milicev, B. Volavsek, *Monatshefte für Chemie* **1992**, 123, 321.
- [174] H. Buerger, K. Burczyk, O. Smrekar, *Monatshefte für Chemie* **1969**, 100, 766.
- [175] E. L. W. D. L. Frasco, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 30, 1124.
- [176] P. A. Giguere, I. D. Liu, *Canadian Journal of Chemistry* **1952**, 30, 948.
- [177] M. Lozinšek, *Acta Chimica Slovenica* **2015**, 62, 378.
- [178] B. Frlec, H. H. Hyman, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, 29, 2124.
- [179] U. M. J. Weidlein, K. Dehnicke, in *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**, pp. 30.
- [180] R. G. Pearson, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1986**, 83, 8440.
- [181] K. L. Sebastian, *Chemical Physics Letters* **1994**, 231, 40.
- [182] O. Prasad, L. Sinha, N. Misra, V. Narayan, N. Kumar, J. Pathak, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2010**, 940, 82.
- [183] B. Kosar, C. Albayrak, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, 78, 160.
- [184] A. Suvitha, S. Periandy, S. Boomadevi, M. Govindarajan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, 117, 216.
- [185] E. A. Meyers, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallographica* **1955**, 8, 583.
- [186] B. Dickens, *Acta Crystallographica, Section B* **1969**, 25, 1875.
- [187] I. Ban, M. Kristl, B. Volavsek, L. Golic, *Monatshefte für Chemie* **1999**, 130, 401.
- [188] L. C. R. Andrade, M. M. R. Costa, J. A. Paixao, J. Agostinho Moreira, M. L. Santos, M. R. Chaves, A. Almeida, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures* **2002**, 217, 433.
- [189] S. Ng, *Acta Crystallographica Section E* **2008**, 64, o1059.
- [190] M. Kristl, L. Golic, B. Volavesk, *Monatshefte für Chemie* **1994**, 125, 1207.
- [191] M. Kristl, B. Volavsek, L. Golic, *Monatshefte für Chemie* **1996**, 127, 581.
- [192] A. Mirceva, L. Golic, *Acta Crystallographica Section C* **1995**, 51, 798.
- [193] K. Shi, R. Wang, T. C. W. Mak, *Journal of Molecular Structure* **1987**, 160, 109.
- [194] B. Jerslev, *Acta Crystallographica* **1948**, 1, 21.

- [195] S. Knop, J. Lindner, P. Vöhringer, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 225, **2011**, p. 913.
- [196] V. Gomathi, C. Theivarasu, *Acta Crystallographica Section C* **2017**, 73, 97.
- [197] J. F. B. Pereira, P. S. Barber, S. P. Kelley, P. Berton, R. D. Rogers, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19, 26934.
- [198] W. Sun, *Journal of Computational Science & Engineering* **2011**, 1, 54.
- [199] J. T. Edsall, *Journal of the American Chemical Society* **1943**, 65, 1767.
- [200] C.-L. Tseng, Y.-K. Chen, S.-H. Wang, Z.-W. Peng, J.-L. Lin, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 11835.
- [201] U. M. J. Weidlein, K. Dehnicke, in *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**, p. 54.
- [202] Y. V. Novakovskaya, M. N. Rodnikova, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 59, 1290.
- [203] L. A. E. Batista de Carvalho, J. J. C. Teixeira-Dias, *Journal of Raman Spectroscopy* **1995**, 26, 653.
- [204] C. Kohrt, A. Spannenberg, T. Werner, *Acta Crystallographica Section E* **2014**, 70, o628.
- [205] Y. Jin, *Acta Crystallographica Section E* **2012**, 68, o336.
- [206] M. Zhang, C. Wang, Z. Fan, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2011**, 67, o2504.
- [207] C. Wang, S. L. Yang, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2011**, 67, o1847.
- [208] M. Schickinger, F. Zischka, K. Stierstorfer, A. Kornath, *European Journal of Organic Chemistry* **2019**, 2019, 1876.
- [209] V. t. Chudoba, Z. Mička, D. Havlíček, I. Císařová, I. Němec, W. T. Robinson, *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, 170, 390.
- [210] J. F. Lehmann, G. J. Schrobilgen, K. O. Christe, A. Kornath, R. J. Suontamo, *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 6905.
- [211] J. Axhausen, PhD thesis, **2013**.

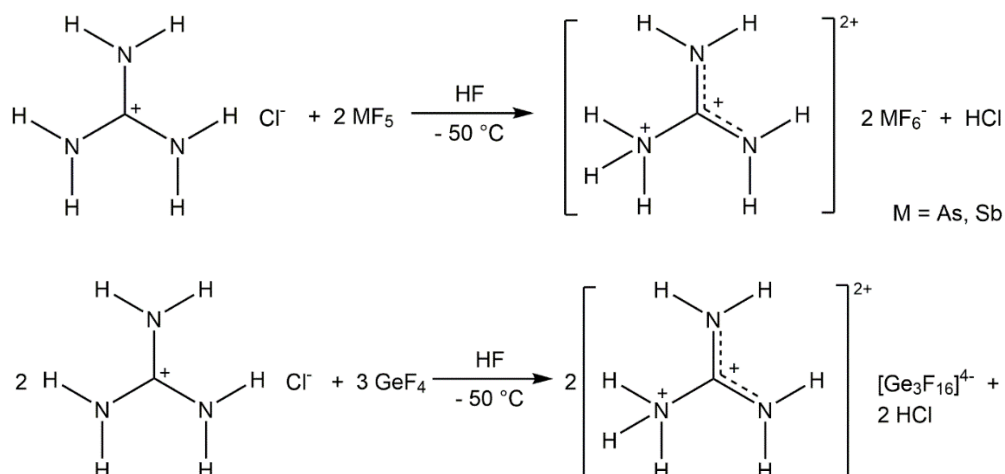
4.4 Doppelt protoniertes Guanidin

4.4.1 Einleitung

Guanidin als Grundbaustein einiger Naturstoffe wie der Aminosäure Arginin wird schon lange untersucht. Trotz seiner geringen Stabilität gelang es *Strecker* schon 1861 die freie Base Guanidin zu synthetisieren. ^[212] Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften ist es dennoch erst 2007 gelungen, es kristallographisch zu untersuchen, als *Klapötke* eine Kristallstruktur eines Kristalls aus co-kristallisiertem Guanidin und 2-Amino-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin publizierte. ^[213] Eine Kristallstruktur von reinem Guanidin mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gelang zwei Jahre später, doch eine vollständige Strukturaufklärung wurde erst 2013 von *Dronskowski* berichtet, dem es gelungen war, Guanidin mittels Neutronenbeugung kristallographisch zu untersuchen. ^[214-215] Das Ergebnis war überraschend, denn es bestätigte nicht die lange vermutete planare Struktur. In zahlreichen Publikationen bot die strukturelle Ähnlichkeit zu Harnstoff eine Diskussionsgrundlage. ^[46, 216-218] Eine Aufklärung der Struktur von Harnstoff gelang schon früher als bei Guanidin. Bereits 1923 berichteten *Mark* und *Weissenberg* von der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Harnstoff. ^[219] Es folgten weitere Untersuchungen der Struktur und die Planarität wurde später mittels Neutronenbeugung bestätigt. ^[220-223] Des Weiteren werden beide Moleküle im Zusammenhang mit dem Begriff γ -Aromatizität gebracht. Während das neutrale Guanidin eine geringe Stabilität aufweist, erweist sich das Guanidinium(1+)-Kation als außerordentlich stabil. Damit wurde vielfach diskutiert, ob diese hohe Stabilität durch die hohe Resonanzstabilisation der sechs π -Elektronen rührt, oder durch die Bildung zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommt. ^[40-49] Guanidin ist mit einem pK_a -Wert von 13.6 eine starke Base und wurde hinsichtlich seines Verhaltens in Magischer Säure bereits 1968 von *George Olah* untersucht. ^[218, 224-225] Seine NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben dabei einen Hinweis auf eine erfolgreiche Diprotonierung von Guanidin. Von einer erfolgreichen Isolierung eines Guanidinium(2+)-Salzes wurde noch nicht berichtet.

4.4.2 Darstellung

Die Salze $C(\text{NA}_2)_2(\text{NA}_3)[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) $C(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2$ und $(C(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]$ werden quantitativ gebildet bei der Reaktion von Guanidin-Hydrochlorid in den supersauren Systemen AF/AsF_5 ($A = \text{H}, \text{D}$), HF/SbF_5 und HF/GeF_4 nach folgenden Gleichungen:



Fluorwasserstoff wurde bei den Reaktionen im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Reaktion, zusammen mit frei werdendem Chlorwasserstoff, über Nacht entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus. Die Salze $C(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{AsF}_6]_2$, $C(\text{ND}_2)_2(\text{ND}_3)[\text{AsF}_6]_2$, $C(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2$ und $(C(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]$ sind unterhalb von -15°C beständig. Bei einer höheren Konzentration an Supersäure im Verhältnis zum Edukt, erfolgte kein höherer Protonierungsgrad als eine Doppelprotonierung.

4.4.3 Charakterisierung

4.4.3.1 Schwingungsspektroskopie

Die Salze $C(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{AsF}_6]_2$ (**1**), $C(\text{ND}_2)_2(\text{ND}_3)[\text{AsF}_6]_2$ (**2**) und $C(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2$ (**3**) wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Abbildung 62 zeigt die IR- und Raman-Spektren. Die Zuordnung erfolgte durch den Vergleich der Spektren untereinander, mit dem Edukt Guanidin-Hydrochlorid und quantenchemisch berechneten Schwingungen, die in Abschnitt 4.4.3.2 näher erläutert werden, an dieser Stelle dennoch bereits für die Zuordnung

der Schwingungsfrequenzen zur Hilfe genommen werden. In Tabelle 57 werden alle beobachteten Schwingungsfrequenzen, zusammen mit den Werten des quantenchemisch berechneten Kations $[\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ aufgeführt.

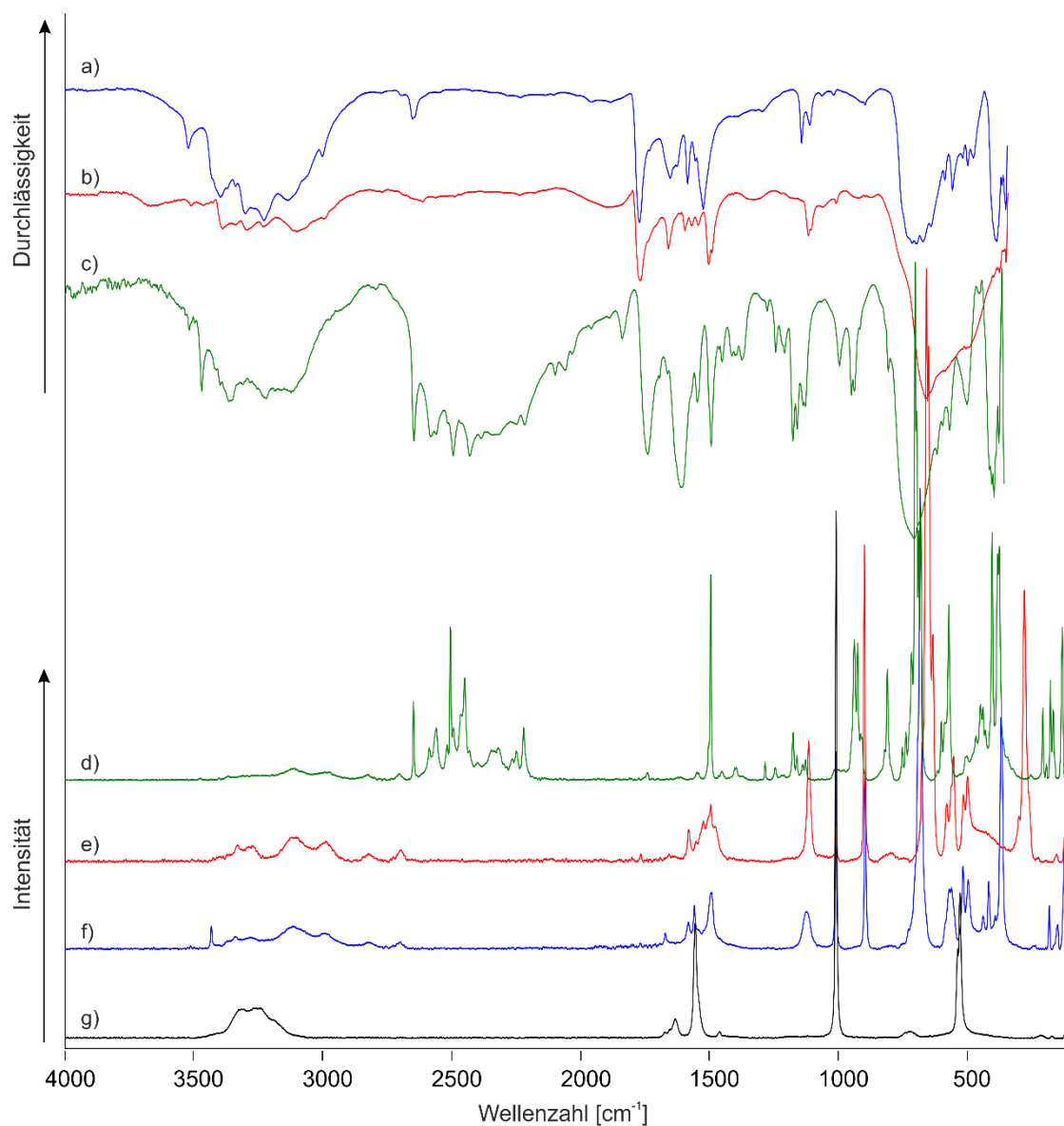


Abbildung 62: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{AsF}_6]_2$ (a) und (f), $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2$ (b) und (e), $\text{C}(\text{ND}_2)_2(\text{ND}_3)[\text{AsF}_6]_2$ (c) und (d), und $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$ (g); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e), (f) und (g) FT-Raman.

Beim Vergleich der Schwingungsspektren mit den Spektren des Edukts Guanidin-Hydrochlorid weisen diese durch die D_{3h} Symmetrie eine geringere Anzahl beobachteter Schwingungen auf. Das Kation weist eine antisymmetrische (1632 cm^{-1}) und eine symmetrische (1007 cm^{-1})

Valenzschwingung, die NH_2 -Deformationsschwingung (1554 cm^{-1}) und eine CN_3 -Deformationsschwingung (526 cm^{-1}) auf.

Beim Guanidinium(2+)-Kation werden sieben NH-Valenzschwingungen zwischen 3200 und 3600 cm^{-1} erwartet, die mittels Vergleiches mit den quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen zugeordnet wurden (Tabelle 57). Verglichen mit Guanidin und dem Guanidinium(1+)-Kation sind Veränderungen der Valenzschwingungen des CN_3 -Gerüsts zu beobachten, welche in Tabelle 58 zusammengefasst wurden. Im Spektrum von Guanidin, ist die Schwingung bei 1603 cm^{-1} der Streckschwingung der CN-Doppelbindung zugeordnet. Des Weiteren sind die antisymmetrische Valenzschwingung bei 1018 cm^{-1} und die symmetrische Valenzschwingung bei 969 cm^{-1} zu beobachten. Im Guanidinium(1+)-Kation sind die Elektronen über das gesamte CN_3 -Gerüst delokalisiert. Somit wird die entartete, antisymmetrische CN-Valenzschwingung bei 1650 cm^{-1} beobachtet, während die symmetrische CN_3 -Valenzschwingung bei 1007 cm^{-1} beobachtet wird. Im Guanidinium(2+)-Kation sind aufgrund der teilweisen Delokalisierung der Elektronen zwei CN-Bindungen mit der Bindungsordnung von 1.5 und eine CN-Einfachbindung vorhanden. Die Frequenz bei 1774 (IR; $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{AsF}_6]_2$), 1772 (IR; $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2$) und 1771 cm^{-1} (Ra; $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2$) werden der antisymmetrischen Valenzschwingung der NCN-Bindungen mit den delokalisierten Elektronen zugeordnet. Die Valenzschwingung der CN-Einfachbindung ist bei 900 (IR, Ra; $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{AsF}_6]_2$), 925 (IR; $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2$) und 905 cm^{-1} (Ra; $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2$) zu sehen.

Die korrespondierenden ND-Valenzschwingungen sind rotverschoben und in guter Übereinstimmung mit der Teller-Redlich Regel für einen H/D Austausch. Beim Salz des deuterierten Guanidinium(2+)-Kations liegt ein Gemisch unterschiedlicher Isotopomere vor, die in der Tabelle 57 mit (°) gekennzeichnet wurden. Für die schwingungsspektroskopische Untersuchung wurde der geschätzte Deuterierungsgrad von über 0.50 für ausreichend befunden.

Tabelle 57: Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $\text{C}(\text{NA}_3)(\text{NA}_2)_2[\text{AsF}_6]_2$ ($A = \text{H}, \text{D}$) und $\text{C}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)_2[\text{SbF}_6]_2$ und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{C}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)_2]^{2+}$.

$[\text{C}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$\text{C}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)_2[\text{AsF}_6]_2$		$\text{C}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2)_2[\text{SbF}_6]_2$		$[\text{C}(\text{ND}_3)(\text{ND}_2)]^{2+}$ calc. ^{a)} (IR/Ra)	$\text{C}(\text{ND}_3)(\text{ND}_2)_2[\text{AsF}_6]_2$		Zuordnung ^{b)}
	IR	Ra	IR	Ra		IR	Ra	
3607 (260/38)					2677 (153/17)	2646 (m) 2580 (m)	2646 (14) 2503 (8)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$ ^{c)}
3603 (186/17)	3523 (m)		3512 (vw)		2670 (88/9)	2492 (m), 3518 (vw) ^{c)}	2490 (2)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$
3517 (186 (149)		3433 (4)	3465 (vw)		2554 (92/66)	2428 (m), 3469 (w) ^{c)}	2447 (30)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$
3489 (490/3)	3398 (m)		3390 (w)		2528 (411/0.4)	2383 (w), 3396 (m) ^{c)}	2396 (1)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$
3409 (146/18)	3340 (s)	3340 (2)	3342 (w)	3334 (2)	2513 (48/9)	2336 (w), 3364 (m) ^{c)}	2344 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
3369 (232/20)	3302 (s)		3296 (w)	3276 (2)	2484 (114/10)		2317 (4) 2262 (1)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$ ^{c)}
3319 (196/62)	3229 (s)		3234 (w)		2382 (112/31)	2246 (w), 3218 (m) ^{c)}	2246 (3)	$\nu_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
	3137 (m)	3118 (5)	3103 (w)	3104 (4)		3123 (m) ^{c)}	3108 (2) ^{c)}	$2\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
	3003 (m)	2996 (1)	2998 (w)	2991 (3)				$2\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
	2654 (w)							$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2) + \rho(\text{NA}_2)$
1835 (430/1)	1774 (s)		1772 (m)	1771 (1)	1796 (335/0.4)	2214 (w)	2217 (8)	$2\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1696 (45/1)	1655 (m)	1674 (2)	1664 (m)	1662 (1)	1256 (17/1)	1735 (m)	1736 (1)	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$
1635 (171/1)					1196 (54/1)	1238 (w)	1240 (2)	$\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NA}_3), \tilde{\nu}(\text{NA}_2)$
1623 (63/3)			1601 (w)		1165 (25/1)	1203 (w)		$\tilde{\nu}(\text{NA}_2)$
1612 (28/7)	1588 (m)	1585 (2)	1574 (w)	1585 (4)	1160 (26/2)	1154 (m), 1604 (m) ^{c)}	1156 (3)	$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NA}_3)$
1561 (205/2)	1558 (w)	1562 (6)	1549 (w)	1529 (1)	1179 (42/1)	1131 (m)	1133 (1)	$\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
1500 (15/13)	1527 (s)	1494 (12)	1508 (m)	1500 (9)	1499 (84/12)	1171 (m), 1543 (w) ^{c)}	1170 (9), 1545 (39) ^{c)}	$\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{NA}_3)$
						1489 (m)	1491 (1)	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2)$
						1446 (w)	1447 (2)	^{c)}
						1408 (w)	1391 (2)	^{c)}
						1369 (w)		^{c)}
						1270 (vw)	1279 (3)	^{c)}
1128 (10/11)	1146 (m)				939 (10/13)	944 (m), 932 (m)	932 (27)	$\rho(\text{NA}_2)$
1125 (20/1)	1114 (w)	1128 (8)	1122 (m)	1121 (20)	930 (7/0.01)	1122 (m) ^{c)}	919 (15), 1122 (3) ^{c)}	$\rho(\text{NA}_3)$
1114 (1/1)	1067 (vw)		1067 (vw)		889 (0.2/2)	800 (w)	804 (21)	$\rho(\text{NA}_3)$
1022 (2/1)	1022 (vw)	1014 (43)	1014 (vw)	1014 (6)	775 (1/1)		745 (4)	$\rho(\text{NA}_2), \rho(\text{NA}_3)$
868 (0.001/1.1)	900 (vw)	900 (38)	929 (vw)	905 (53)	768 (1/6)		710 (7)	$\nu(\text{C-N})$
721 (136/0.1)	717 (vs)				611 (37/0.2)	611 (m)		$\gamma(\text{CN})$
673 (301/0.1)	675 (vs)			682 (2)	509 (8/1)	494 (w)		$\alpha(\text{NA}_2)$
659 (0.01/0.1)	644 (s)			640 (12)	505 (171/0.1)	445 (w)	442 (10)	$\alpha(\text{NA}_2)$
546 (2/1)	522 (m)	520 (15)	512 (s)	522 (4)	416 (3/0.5)			$\gamma(\text{CN})$
513 (1/1)	502 (m), 480 (m)	500 (8)		506 (12)	428 (1/1)		432 (3)	$\tilde{\nu}(\text{NCN})$
472 (4/2)		443 (3), 421 (10)	383 (m)		401 (2/1)			$\tilde{\nu}(\text{NCN})$
358 (0.05/0.003)					258 (0.02/0.02)		199 (13)	$\tau(\text{NA}_2)$
10 (1/0.2)		186 (9), 153 (5), 125 (22)		113 (38)	4 (1/0.2)		185 (3), 170 (19), 159 (9), 124 (29), 105 (8)	$\tau(\text{NA}_3)$
	701 (vs)	731 (1)					731 (5)	$[\text{AsF}_6]^-$
	591 (m)	687 (100)				699 (vs)	696 (100)	$[\text{AsF}_6]^-$
						589 (m)	682 (16)	$[\text{AsF}_6]^-$
							674 (24)	$[\text{AsF}_6]^-$
							594 (7)	$[\text{AsF}_6]^-$
	561 (m)	565 (12)				562 (m)	565 (33)	$[\text{AsF}_6]^-$
	390 (vs)	396				397 (s), 398 (s)	396 (47)	$[\text{AsF}_6]^-$
		373				370 (m)	375 (10), 368 (35)	$[\text{AsF}_6]^-$
			666 (vs)	665 (100), 657 (10)				$[\text{SbF}_6]^-$
				587 (4)				$[\text{SbF}_6]^-$
				560 (16)				$[\text{SbF}_6]^-$
				286 (46)				$[\text{SbF}_6]^-$

a) Berechnungen mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [$\text{\AA}^4/\mu$] bzw. in relativen [%] bei den beobachteten Frequenzen, Abkürzungen für IR-Intensitäten: v = very, w = weak, m = medium, s = strong; b) A = H, D; Frequenzen mit zugeordnetem c) werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

Tabelle 58: Vergleich der Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] der Streckschwingungen des CN_3 -Gerüsts von Guanidin, Guanidinium(1+) und Guanidinium(2+).^[217]

Guanidin (1959) ^{a)}		Guanidinium(1+) (exp.) ^{b)}		Guanidinium(2+) (exp.)	
$\nu(\text{CN})$	1603	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_3)$	1632	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$	1774
$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$	1018	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_3)$	1007	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2)$	1527
$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2)$	969			$\nu(\text{CN})$	900

a) Schwingungsfrequenzen aus der Literatur^[217]; b) experimentelle Schwingungsfrequenzen des eingesetzten Edukts Guanidin-Hydrochlorids, verglichen mit Schwingungsfrequenzen aus der Literatur^[226].

4.4.3.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur des $[\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ wurde quantenchemisch auf dem PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Niveau berechnet. Es wurde sowohl eine Strukturoptimierung als auch eine Berechnung der IR- und Raman-Intensitäten durchgeführt. Das berechnete $[\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ Kation ist in Abbildung 63 dargestellt, indem auch die Bindungslängen und Bindungswinkel dargestellt sind.

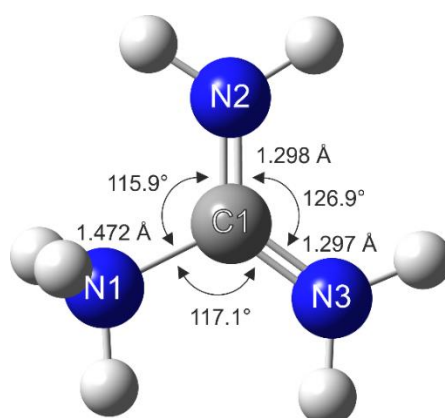


Abbildung 63: Quantenchemisch berechnete Struktur von $[\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)]^{2+}$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) mit ausgewählten berechneten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel stimmen gut mit den Werten der Einkristallröntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 4.4.1.6) überein. Insgesamt ist auch bei den berechneten Schwingungsfrequenzen eine gute Übereinstimmung zu beobachten. Eine Ausnahme bilden dabei die NH-Valenzschwingungen. Hier sind leichte Unterschiede von bis zu 100 cm^{-1} zwischen den berechneten und den gemessenen Werten der NH-Valenzschwingungsfrequenzen zu beobachten. Diese Unterschiede sind auf starke Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper zurückzuführen. Dieses Phänomen ist bereits in früheren Arbeiten aufgetreten, allerdings mit weit größeren Diskrepanzen zwischen

berechneten und experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen.^[73] Die Simulierung von Wasserstoffbrückenbindungen durch Anrechnen von HF-Molekülen hat sich im Fall vom Guanidinium(2+) durch die hohe Anzahl von Wasserstoffbrücken als nicht erfolgreich erwiesen.

Die Berechnung von Guanidinium(1+) ergibt zwei unterschiedliche energetische Minima, ein globales und ein lokales Minimum. Das globale Minimum bestätigt jedoch nicht die experimentellen Ergebnisse aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse, da das Ion dort keine planare Struktur aufweist. Das berechnete Kation des lokalen Minimums zeigt wiederum eine planare Geometrie und ist in guter Übereinstimmung mit der Kristallstruktur von $C(NH_2)_3[SbF_6]$. Diese Beobachtung wurde schon bereits in der Literatur berichtet.^[46, 227] Das globale und das lokale haben einen energetischen Unterschied von $0.284 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aufgrund des kleinen energetischen Unterschieds und der besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, wurde für die Berechnung der Molekülorbitale die Struktur mit planarer Geometrie verwendet. Es wird davon ausgegangen, dass die planare Geometrie durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommt. Somit ist die hohe Stabilität des Guanidinium(1+)-Kations nicht alleine auf die Ausbildung der starken Wasserstoffbrückenbindungen oder auf die Delokalisation der Elektronen zurückzuführen, sondern auf ein Zusammenspiel beider Eigenschaften.

Der Effekt der Protonierungen von Guanidin auf die Delokalisierung der Elektronen über das CN_3 -Gerüst wird bei der Untersuchung der Molekülorbitale veranschaulicht. Abbildung 64 zeigt die Delokalisation der Elektronen über das CN_3 -Gerüst im Guanidin und Guanidinium(1+)-Kation.

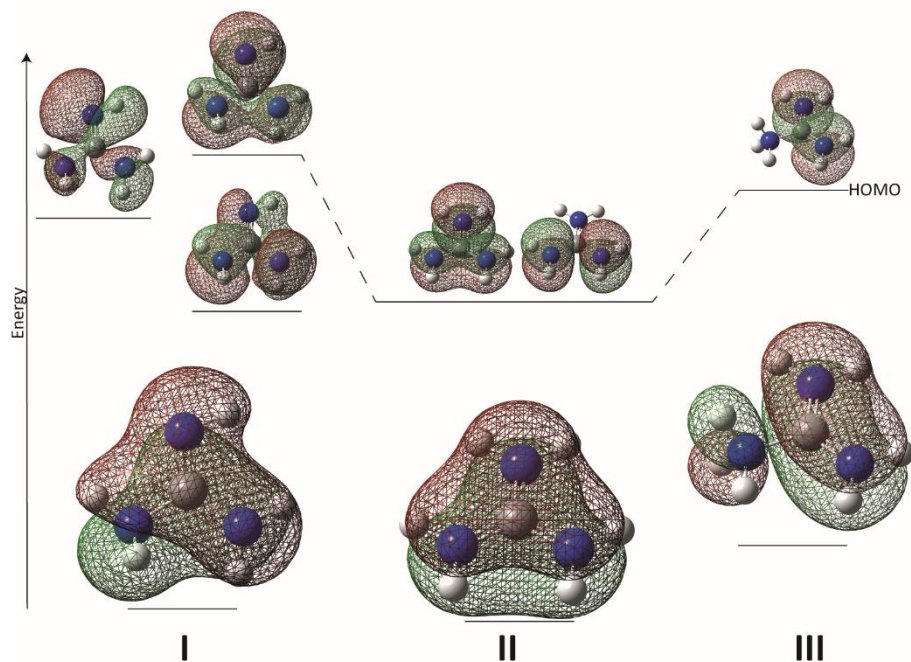


Abbildung 64: Ausgewählte berechnete besetzte Molekülorbitale von Guanidin (I), Guanidinium(1+) (II) und Guanidinium(2+) auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Niveau. ^[228]

Über die Delokalisation im Neutramolekül Guanidin, trotz seiner nicht planaren Geometrie, wird auch in Kristallstrukturen in der Literatur berichtet. Hier zeigen sich die verkürzten CN-Bindungslängen (z. B. 1.366(2) und 1.355(2) Å) im Vergleich zu einer regulären CN-Einfachbindung (1.47 Å). ^[118, 213-215] Auf die Veränderungen der Bindungslängen wird nochmal in Abschnitt 4.4.3.3 eingegangen. Im Guanidinium(1+)-Kation sind die Elektronen gleichmäßig verteilt. Im Guanidinium(2+) ist durch die zweite Protonierung nun, wie zu erwarten, keine Verteilung der Elektronen über das gesamte Ion mehr zu beobachten.

4.4.3.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Salze des Guanidinium(2+)-Kations wurden als $\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)[\text{SbF}_6]_2 \cdot \text{HF}$ (**5**), $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot \text{HF}$ (**6**), und $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot 2\text{HF}$ (**7**) aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Eine Darstellung der asymmetrischen Einheit von **5** ist in Abbildung 65 gezeigt. Ein Ausschnitt der Kristallstrukturen von **6** und **7** sind in Abbildung 68

und 69 zu sehen. Da sich die Parameter des Kations nicht signifikant unterscheiden, wird es zunächst für alle drei Strukturen diskutiert.

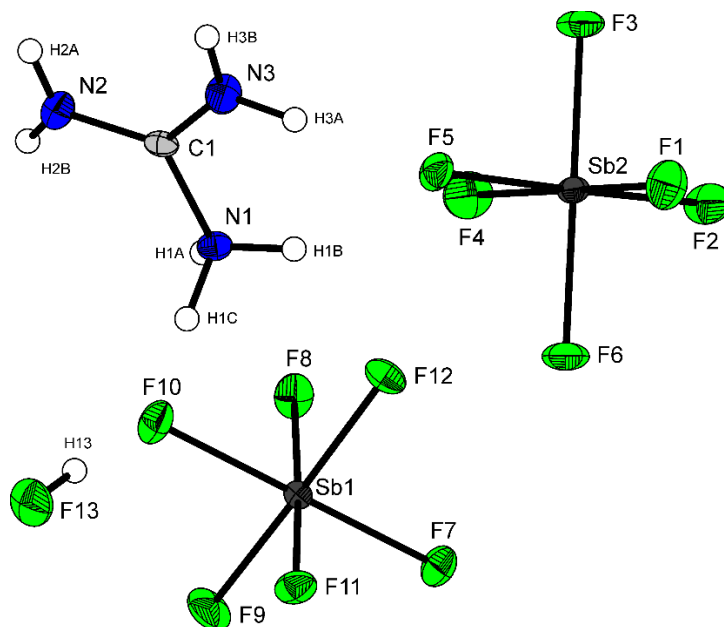


Abbildung 65: Asymmetrische Einheit von $C(NH_2)_2(NH_3)[SbF_6]_2 \cdot HF$ (**5**) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Alle Protonen wurden mittels Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Eine Zusammenfassung der Bindungslängen und Bindungswinkel des Kations von **5**, **6** und **7** befindet sich in Tabelle 59.

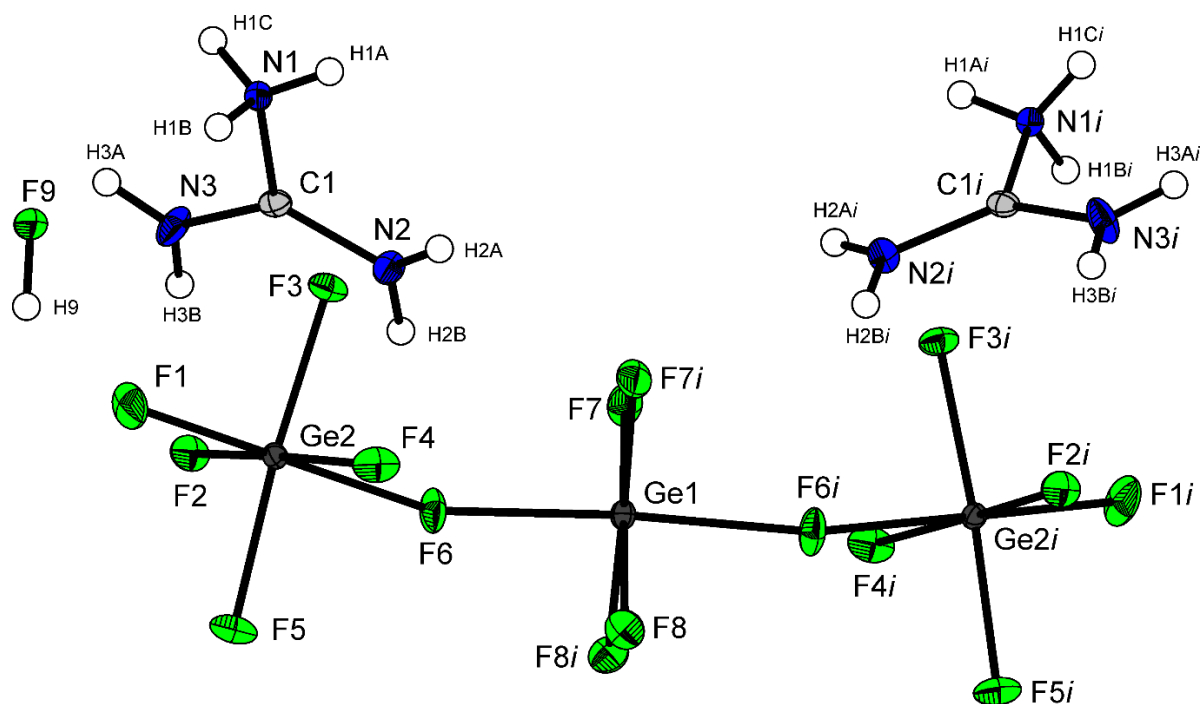


Abbildung 66: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]\cdot\text{HF}$ (**6**) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

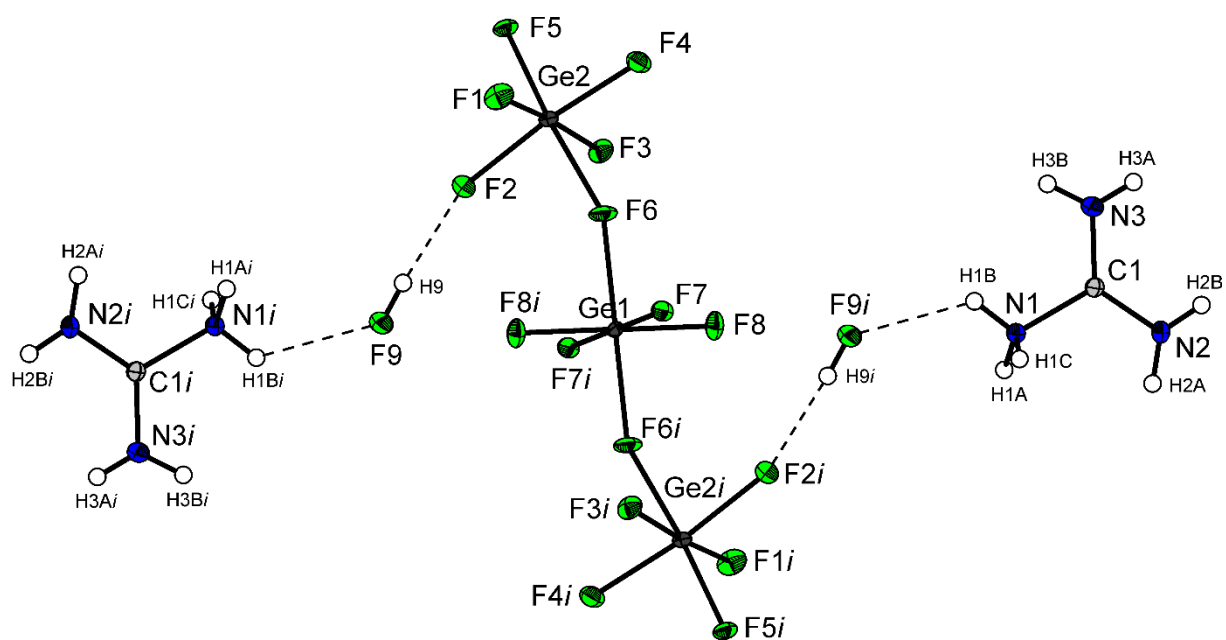


Abbildung 67: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]\cdot 2\text{HF}$ (**7**) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 59: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] der Strukturen $C(NH_2)_2(NH_3)[SbF_6]_2 \cdot HF$ (**5**), $(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot HF$ (**6**), und $(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot 2HF$ (**7**)

Bindungslängen [Å]	$C(NH_2)_2(NH_3)[SbF_6]_2 \cdot HF$	$(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot HF$	$(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot 2HF$
C1-N1	1.453(4)	1.453(5)	1.449(5)
C1-N2	1.286(4)	1.295(4)	1.293(6)
C1-N3	1.293(4)	1.292(4)	1.286(5)
Bindungswinkel [°]			
N1-C1-N2	117.2(3)	116.9(2)	116.5(3)
N2-C1-N3	125.9(3)	126.5(2)	126.3(3)
N1-C1-N3	116.9(3)	116.6(2)	117.2(3)

Im Guanidinium(2+)-Kation, dessen Gerüst eine planare Geometrie aufweist, wird ein CN-Bindungsabstand mit 1.45 Å bestimmt, welches im Rahmen einer formalen CN-Einfachbindung liegt (1.47 Å).^[118-119] Die anderen CN-Bindungsabstände liegen bei 1.29 Å und damit zwischen einer formalen CN-Einfachbindung (1.47 Å) und einer CN-Doppelbindung (1.22 Å)^[119], aber ebenso in der Größenordnung der CN-Doppelbindung der freien Base Guanidin (1.30 Å).^[214]

$C(NH_2)_2(NH_3)[SbF_6]_2 \cdot HF$ (**5**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Sb-F-Bindungslängen des Anions, weisen mit zwischen 1.854(2) und 1.892(2) Å eine leicht verzerrte oktaedrische Struktur auf, befinden sich aber in der normalen Größenordnung eines bereits untersuchten $[SbF_6]^-$ -Anions.^[131, 133] Die Bindungslänge mit dem größten Sb-F-Abstand von 1.892(2) Å (Sb2-F10) ist in einer starken Wasserstoffbrückenbindung beteiligt (F13-(H13)···F10). Die Ionen in der Kristallstruktur von **5** sind über ein dreidimensionales Netzwerk aus N-(H)···F- und F-(H)···F-Wasserstoffbrückenbindungen verbunden, die in Abbildung 68 dargestellt werden.

Die stärkste Wasserstoffbrückenbindung ist F13-(H13)···F10 mit einem Donor-Akzeptor Abstand von 2.514(3) Å, die Schwächsten sind zwischen N2-(H2A)···F12i, mit 3.055(4) Å, und N2-(H2)···F5, mit 3.101(4) Å und sind von mittlerer Stärke. Auch alle übrigen Wasserstoffbrückenbindungen sind mit Donor-Akzeptor Abständen zwischen 2.746(3) und 2.929(4) Å von mittlerer Stärke.^[117]

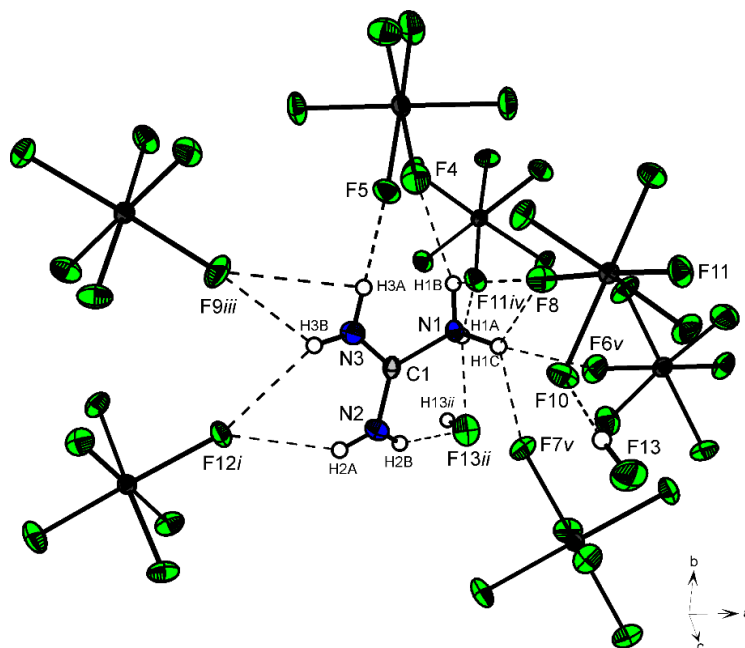


Abbildung 68: Darstellung der interionischen Kontakte in $C(NH_2)_2(NH_3)[SbF_6]_2 \cdot HF$ (**5**) (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien abgebildet; Symmetrieeoperationen: $i = -x, 0.5+y, 0.5-z$; $ii = x, 0.5-y, -0.5+z$; $iii = -0.5+x, y, 0.5-z$; $iv = 0.5-x, 1-y, -0.5+z$; $v = 0.5-x, -0.5+y, z$.

Die Kationen und Anionen bilden Ketten entlang der a -Achse, welche die Wasserstoffbrücken $N2-H2A \cdots F12i$ (D-A: 3.055(4) Å, $N2-(H2B) \cdots F13ii$ (D-A: 2.787(4) Å), $N1-(H1C) \cdots F6v$ (D-A: 2.793(3) Å), $N3-(H3B) \cdots F9iii$ (D-A: 2.795(4) Å) und $N3-(H3B) \cdots F12i$ (D-A: 2.929(4) Å) beinhalten. In der ac -Ebene sind die Kationen und Anionen über ein co-kristallisiertes HF-Molekül verbunden, welche die Wasserstoffbrücken $F13-(H13) \cdots F10$, $N2-(H2B) \cdots F13ii$ und $N1-(H1C) \cdots F6v$ beinhalten.

$(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot HF$ (**6**) kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2bc$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Das Anion $[Ge_3F_{16}]^{4-}$, welches in der Literatur bereits bekannt ist, bildet Ketten dreier leicht verzerrter Oktaeder mit einem Inversionszentrum an Ge1. ^[229-230] Die Oktaeder sind über das verbrückende Fluoratom F6 und F6*i* miteinander verbunden und sind gegeneinander mit einem Ge-F-Ge Winkel von 145° verdreht. Die Ge-F-Bindungslängen des verbrückenden Fluoratoms F6 (1.882(1) Å (Ge1-F6) und 1.945(1) Å (Ge2-F6)) sind, wie erwartet, signifikant länger als die Ge-F-Bindungslängen zu den terminalen Fluoratomen, die zwischen 1.747(1) und 1.783(1) Å liegen. Alle Ge-F-Bindungslängen liegen im Bereich von bekannten Ge-F-Bindungslängen aus der Literatur. ^[229-230] Die Anionen liegen auf einer vierzähligen Drehachse entlang der c -Achse mit einer Drehkomponente von $[0,0,1/2]$ und sind abwechselnd in einer

Schicht parallel zur *a*-Achse und in der nächsten Schicht parallel zur *b*-Achse angeordnet, wie in Abbildung 69 zu sehen.

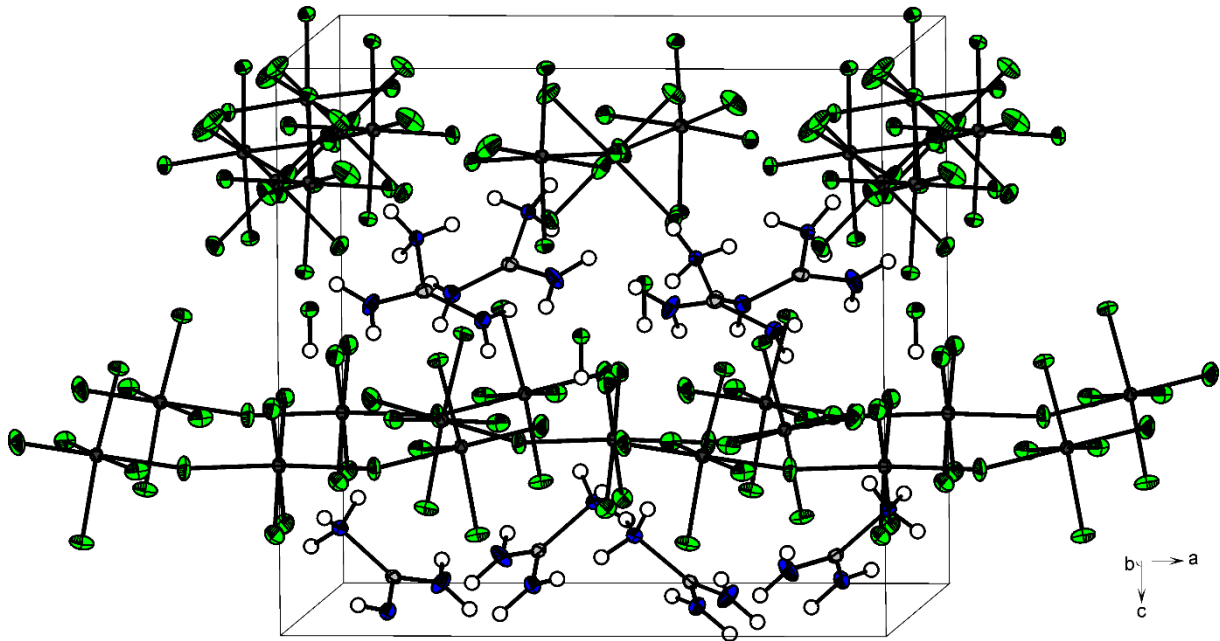


Abbildung 69: Darstellung der Elementarzelle von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]\cdot\text{HF}$ (**6**) mit Blick entlang der *b*-Achse.

Die Wasserstoffbrückenbindungen entlang der *a* und *b*-Achse sind in Abbildung 70 gezeigt, die Wasserstoffbrückenbindung entlang der *c*-Achse in Abbildung 73.

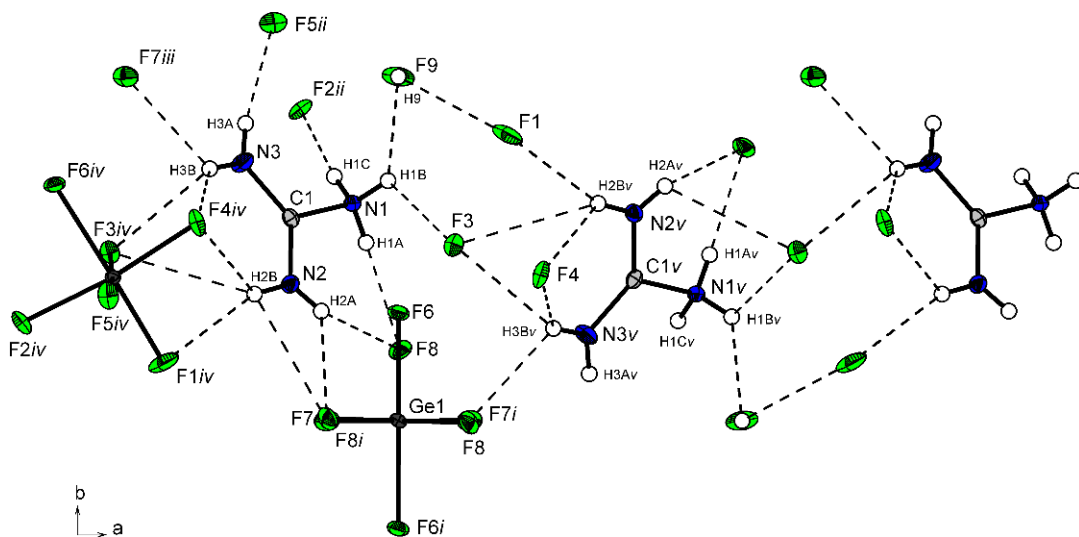


Abbildung 70: Interionische Kontakte in der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]\cdot\text{HF}$ (**6**) entlang der *a* und *b*-Achse; Blick entlang der *c*-Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien abgebildet; Symmetrieoperationen: *i* = $-x, -y, z$; *ii* = $-0.5+y, 0.5+x, -0.5+z$; *iii* = $-0.5-x, 0.5+y, z$; *iv* = $-0.5+x, 0.5-y, z$; *v* = $0.5+x, 0.5-y, z$.

Die Donor-Akzeptor-Abstände in **6** befinden sich zwischen 2.709(2) Å (N1-(H1A)···F8) und 3.243(3) Å (N1-(H1B)···F5) und sind von mittlerer Stärke.^[117] Aufgrund der zweizähligen Rotationsachse entlang der *c*-Achse besitzt das Kation zwei verschiedene Orientierung, wie in Abbildung 70 zu sehen. Die Kationen und Anionen sind entlang der *c*-Achse über einen sechsgliedrigen Ring verbunden, der die Wasserstoffbrücken N3-H3B···F3_v (D-A: 2.936(3) Å) und N2-(H2B)···F3_v (D-A: 3.239(3) Å) und N1-(H1B)···F3 (D-A: 2.803(2) Å) beinhaltet. Das co-kristallisierte HF-Molekül verbindet die Kationen und Anionen entlang der *c*-Achse über die Wasserstoffbrücken F9-(H9)···F2, F9-(H9)···F2_{vi} (D-A: 2.790(2) Å) und F9-(H9)···F1, F9-(H9)···F1_{vi} (D-A: 2.909(2) Å) zusammen mit den Wasserstoffbrücken N1-(H1B)···F9 (D-A: 2.777(2) Å) und N1-(H1C)···F2_{ii} (D-A: 2.743(2) Å) entlang der *b*-Achse (Abbildung 71).

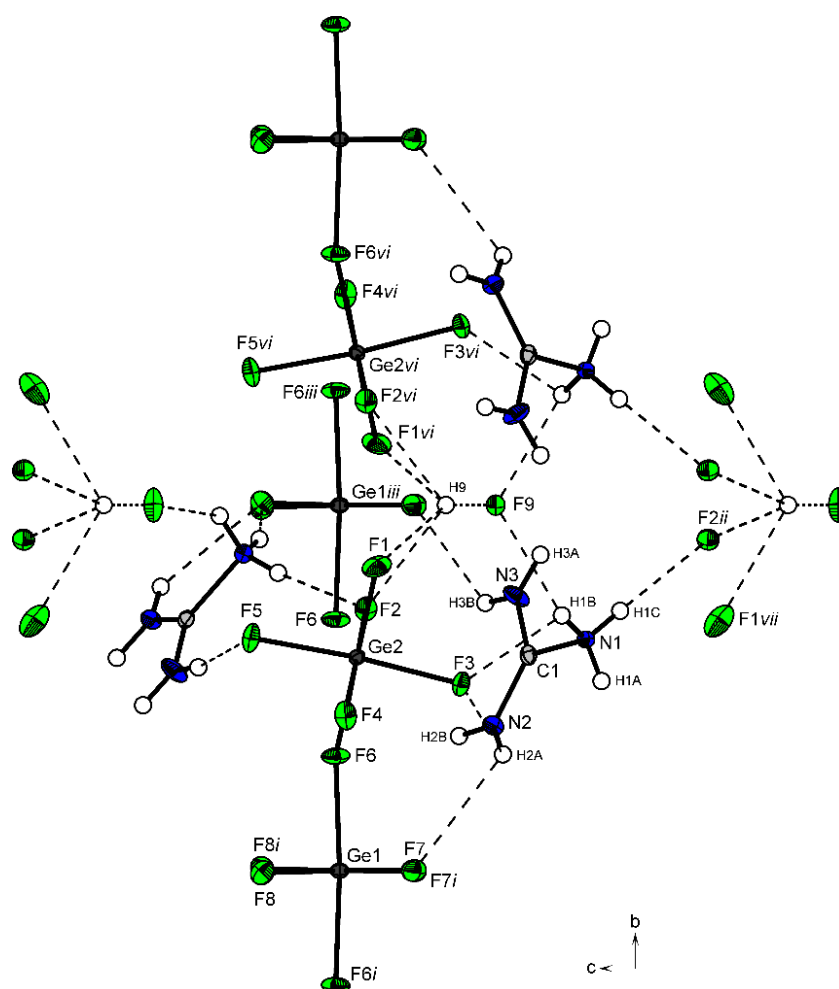


Abbildung 71: Interionische Kontakte in der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]\cdot\text{HF}$ (**6**) entlang der *b* und *c*-Achse; Blick entlang der *a*-Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien abgebildet; Symmetrieoperationen: *i* = $-x, -y, z$; *ii* = $-0.5+y, 0.5+x, -0.5+z$; *iii* = $-0.5-x, 0.5+y, z$; *iv* = $-0.5+x, 0.5-y, z$; *v* = $0.5+x, 0.5-y, z$; *vi* = $-x, 1-y, z$; *vii* = $0.5-y, 0.5-x, -0.5+z$.

$(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot 2[\text{HF}]$ (**7**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

Das Anion $[\text{Ge}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ ist vergleichbar mit dem Anion in **6**, indem es Ketten von drei leicht verzerrten Oktaedern mit einem Inversionszentrum am Ge1 bildet. Die Ketten sind über das Fluoratom F6 miteinander verbunden und sind leicht zueinander mit einem Ge-F-G Winkel von 150° verdreht. Wie in der Kristallstruktur von **6**, sind die Ge-F-Bindungen der verbrückenden Ge-F-Bindungen mit $1.854(2)$ (Ge1-F6) und $1.943(2)$ Å (Ge2-F6) signifikant länger als die der terminalen Ge-F-Bindungen, die zwischen $1.755(2)$ und $1.766(2)$ Å liegen und vergleichbare Werte mit der Literatur aufweisen. ^[229-230] In der Kristallstruktur von **7** sind die Ionen über ein dreidimensionales Netzwerk von N(H)⋯F- und F(H)⋯F-Wasserstoffbrücken verbunden, dargestellt in Abbildung 72.

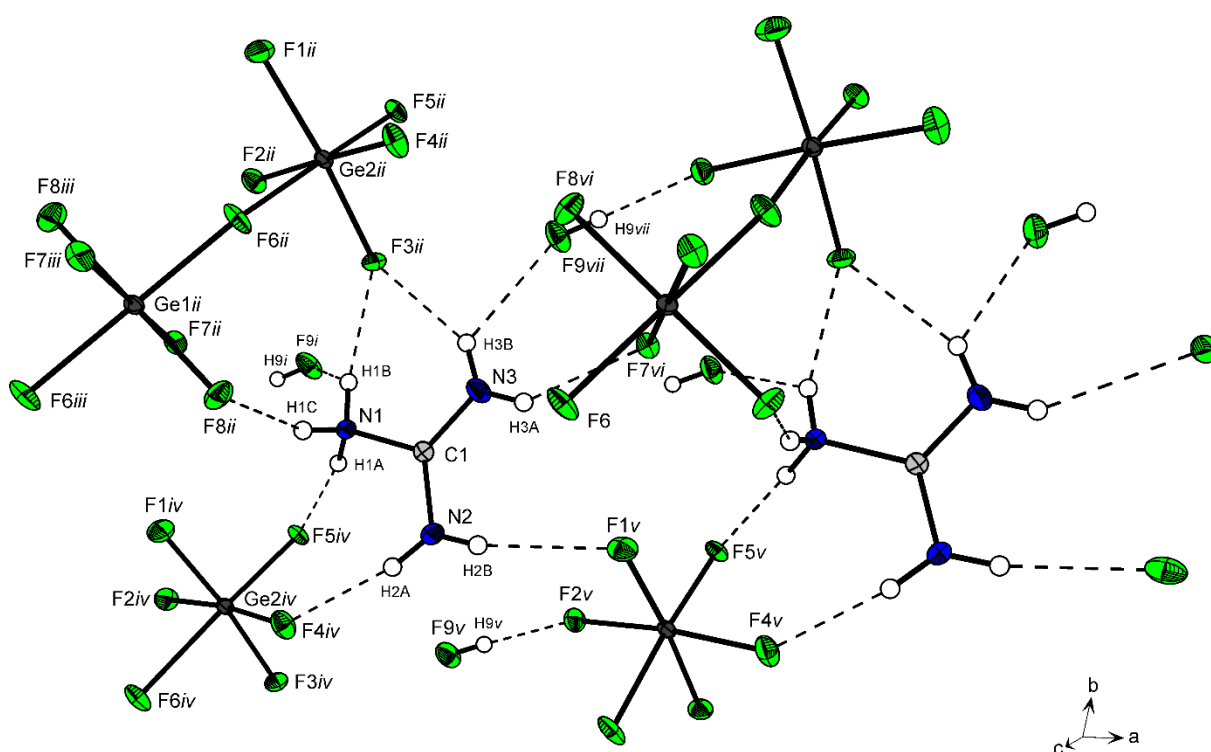


Abbildung 72: Interionische Kontakte in der Kristallstruktur von $(\text{C}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3))_2[\text{Ge}_3\text{F}_{16}] \cdot 2[\text{HF}]$ (**7**) entlang der a und b-Achse (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien abgebildet; Symmetrieoperationen: $i = -x, y, 1+z$; $ii = x, y, 1+z$; $iii = -x, 1-y, 1-z$; $iv = x, -1+y, 1+z$; $v = 1+x, -1+y, 1+z$; $vi = 1-x, -y, 1-z$; $vii = 1+x, y, 1+z$.

Die Wasserstoffbrücke mit dem kürzesten Donor-Akzeptor-Abstand von $2.547(3)$ Å bildet das co-kristallisierte HF-Molekül zum Anion aus $(\text{F9}-(\text{H9}) \cdots \text{F2})$. Die restlichen Donor-Akzeptor-

Abstände liegen zwischen 2.747(3) und 2.953(3) Å und sind von mittlerer Stärke. Die Kationen und Anionen entlang der *a*-Achse sind über die Wasserstoffbrücken N1-(H1C)···F8*ii* (D-A: 2.770(3) Å), N2-(H2A)···F4*iv* (D-A: 2.754(3) Å) und N2-(H2B)···F1*v* (D-A: 2.893(3) Å) verbunden. Entlang der *c*-Achse sind die Ionen über die Wasserstoffbrücken N1-(H1A)···F5*vi* (D-A: 2.780(3) Å) und N3-(H3)···F7*vi* (D-A: 2.786(3) Å). Die Kationen und Anionen, die parallel zur *b*-Achse orientiert sind, sind über einen sechsgliedrigen Ring mit den Wasserstoffbrücken N1-(H1B)···F3*ii* (D-A: 2.747(3) Å) und N3-(H3B)···F3*ii* (D-A: 2.829(3) Å) und über einen achtegliedrigen Ring mit den Wasserstoffbrücken N1-(H1A)···F5*iv* (D-A: 2.780(3) Å) und N2-(H2A)···F4*iv* (D-A: 2.754(3) Å) verbunden. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 60 zusammengefasst.

Ergänzung: Einkristallröntgenstrukturanalyse von Guanidinium(1+)

Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 zu 1 von Guanidin-Hydrochlorid zu Antimonpentafluorid, wurde monoprotoniertes Guanidin C(NH₂)₃[SbF₆] aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Das Salz C(NH₂)₃[SbF₆] kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe *R*-3*m* mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Darstellung des Kations mit den umliegenden Anionen, mit denen es gleichmäßig durch N-(H)···F-Wasserstoffbrücken verbunden ist, ist in Abbildung 73 zu sehen. In der Elementarzelle befinden sich neben dem Guanidinium(1+)-Kation auch zwei symmetrisch unabhängige Anionen. Das Kation und die Anionen sind auf einer dreizähligen Drehachse. Damit liegt das Guanidinium(1+)-Kation planar und mit drei gleich langen CN-Bindungsabständen von 1.323(2) Å vor. Der CN-Bindungsabstand liegt zwischen einer formalen CN-Einfach- und einer CN-Zweifachbindung und liegt ebenfalls in der Größenordnung von CN-Bindungsängen bereits bekannter Guanidinium(1+) Salze, die meist eine niedrigere Symmetrie aufweisen als das C(NH₂)₃[SbF₆].^[116, 119, 231-233] Die Protonen wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert.

Auch wenn die Position der Wasserstoffatome allein durch die Röntgenstrukturanalyse nicht bestätigt werden kann, lässt die gleichmäßige Verteilung der Wasserstoffbrücken um das Kation auch bei den Wasserstoffatomen auf Planarität schließen. Die experimentell ermittelte Geometrie des Guanidinium(1+)-Kations lässt Rückschlüsse einer Elektronenverteilung über das gesamte Kation zu.

Die sehr ähnlich großen Sb-F-Bindungsabstände der symmetrisch unabhängigen Anionen liegen bei 1.8761(13) und 1.8723(13) Å und sind damit im Bereich vergleichbarer Sb-F-Bindungslängen bekannter $[\text{SbF}_6]^-$ -Anionen.^[131, 133, 234]

Die Kationen und Anionen in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{SbF}_6]$ sind über ein dreidimensionales Netzwerk aus den mittelstarken N-(H)···F-Wasserstoffbrückenbindungen $\text{N1}-(\text{H1})\cdots\text{F2vi}$ (D–A: 3.1718(17) Å) und $\text{N1}-(\text{H1})\cdots\text{F1}$ (D–A: 2.9885(12) Å) entlang der *a* und *b*-Achse verbunden (Abbildung 75).

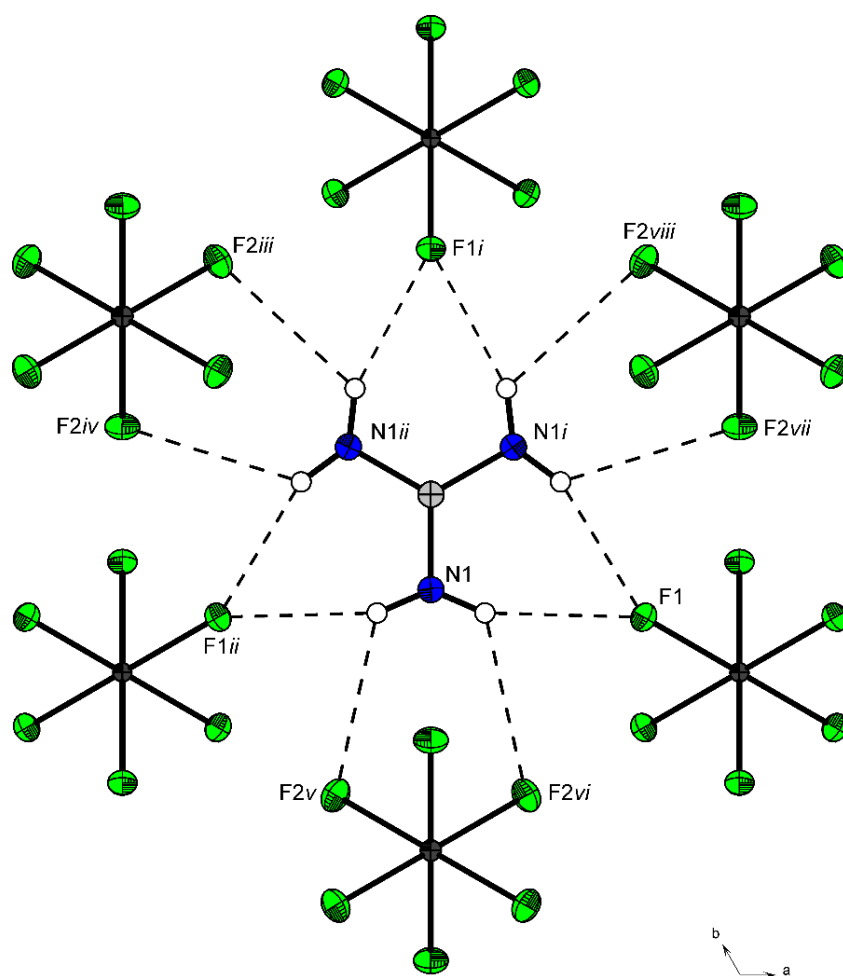


Abbildung 73: Kation mit über interionische Kontakte verbundenen, benachbarten Anionen von $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{SbF}_6]$ (thermische Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); $i = -y, 1+x-y, z$; $ii = -1-x+y, -x, z$; $iii = -1+x, y, z$; $iv = -1-x+y, 1-x, z$; $v = -y, x-y, z$; $vi = -1+x, -1+y, z$; $vii = -x+y, 1-x, z$; $viii = 1-y, 1+x-y, z$.

Entlang der *c*-Achse sind die Kationen und Anionen einer Schicht über die Anionen mit der nächsten Schicht verbunden. In Abbildung 74 ist eine Elementarzelle dargestellt, in denen die Schichtstruktur ebenso sichtbar ist. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 60 zusammengefasst.

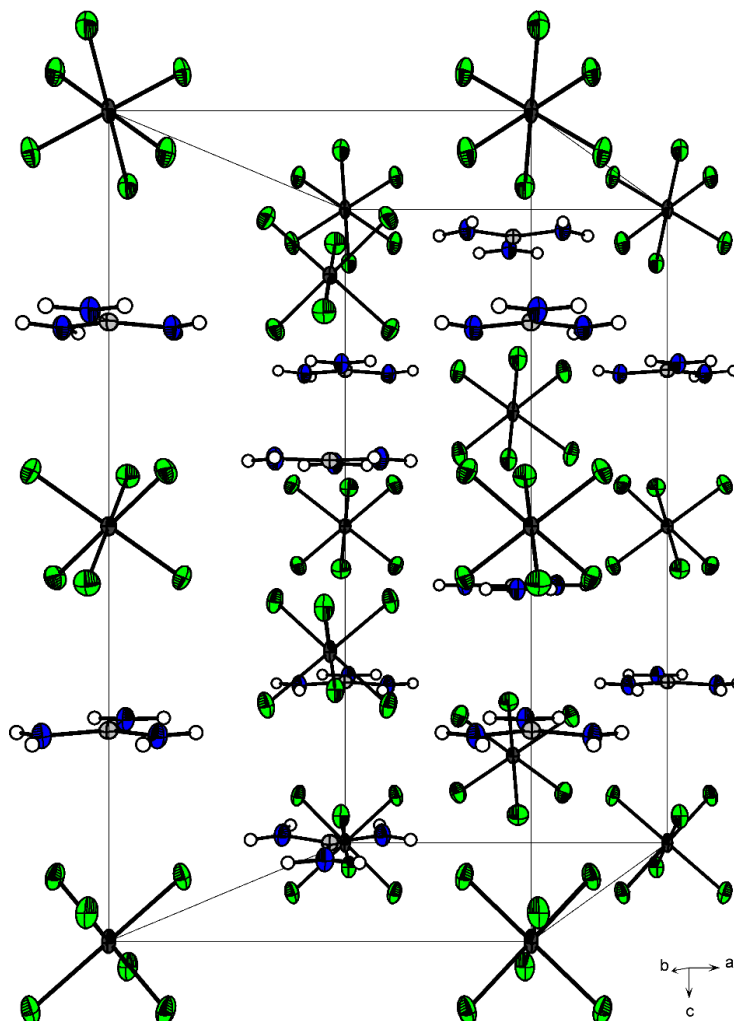
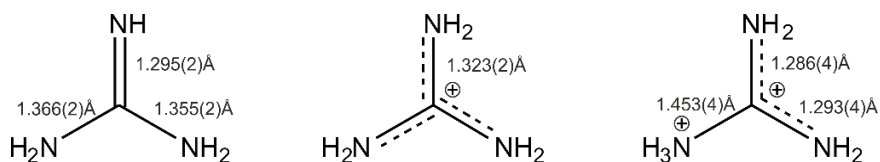


Abbildung 74: Darstellung der Elementarzelle von $C(NH_2)_3[SbF_6]$.

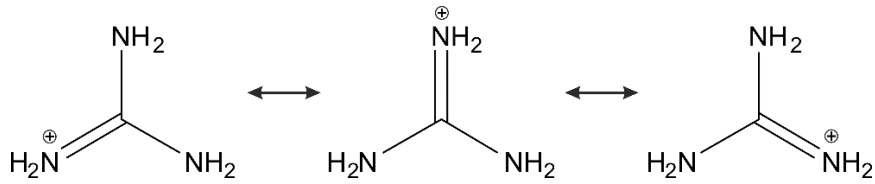
Ein Vergleich der Kristallstrukturen der freien Guanidin-Base, des Guanidinium(1+)-Kations und der Guanidinium(2+)-Dikations zeigt den Effekt der Protonierungen auf die CN-Bindungslänge, welches in Schema 16 dargestellt ist.



Schema 16: Vergleich der C-N-Bindungsängen in [Å] von Guanidin (links) mit dem Guanidinium(1+)-Kation (Mitte) und dem Guanidinium(2+)-Kation (rechts).

Eine Monoprotonierung führt dabei zu einer Verlängerung der CN-Zweifachbindung und zu einer Verkürzung der anderen beiden CN-Bindungen, die auch in der freien Base Guanidin

schon zwischen einer formalen CN-Einfach und CN-Zweifachbindung liegen. Dabei sind die Elektronen gleichmäßig über das ganze Kation verteilt, welches auch mit den mesomeren Grenzstrukturen verdeutlicht werden kann (Schema 17).



Schema 17: Darstellung der mesomeren Grenzstrukturen des Guanidinium(1+)-Kations.

Eine weitere Protonierung vom Guanidinium(1+) zum Guanidinium(2+)-Dikation resultiert in der Verkürzung zweier CN-Bindungen, während die C-NH₃-Bindung verlängert wird und sich nun im Bereich einer formalen CN-Einfachbindung (1.47 Å) befindet. ^[116]

4.4.4 Fazit

Guanidin-Hydrochlorid wurde in den supersauren Systemen AF/AsF₅ (A = H; D), HF/SbF₅ und HF/GeF₄ umgesetzt. Dabei wurden Salze des zweifach protonierten Guanidins C(NA₂)₂(NA₃)[AsF₆]₂, C(NH₂)₂(NH₃)[SbF₆]₂, (C(NH₂)₂(NH₃))₂[Ge₃F₁₆] erhalten. Die Salze sind stark hygroskopisch und bei Temperaturen unter -15 °C stabil. Eine Charakterisierung erfolgte mittels Raman- und Infrarotspektroskopie. Allein schwingungsspektroskopisch sind deutliche Unterschiede bei den CN-Valenzschwingungen von Guanidin, Guanidinium(1+) und Guanidinium(2+) zu beobachten.

Für die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen wurde zusätzlich eine Gasphasenstruktur auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd) Level des [C(NH₂)₂(NH₃)]²⁺ Kations durchgeführt. Aufgrund der hohen Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen, war eine quantenchemische Berechnung mit simulierten Wasserstoffbrücken nicht erfolgreich. Allerdings liegt die Diskrepanz zwischen den berechneten und experimentellen Schwingungsfrequenzen der NH-Valenzschwingungen nur bei etwa 100 cm⁻¹ und ist damit geringer als bei den Monokationen dieser Arbeit.

Zusätzlich wurde eine quantenchemische Berechnung des Guanidinium(1+)-Kations auf PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd)-Basis durchgeführt. Die Berechnung ergab zwei Minima für das Guanidinium(1+)-Kation, wobei das globale Minimum keine planare Struktur vorschlägt. Da der energetische Unterschied beider Minima sehr gering ist und aufgrund der Ergebnisse aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse eine planare Struktur vermutet wird, wurden die weiteren Berechnungen mit dem Guanidinium(1+)-Kation mit planarer Struktur fortgesetzt. Zusätzlich wurden ausgewählte besetzte Bindungorbitale von Guanidin, Guanidinium(1+) und Guanidinium(2+) betrachtet. Diese zeigen, dass die Elektronen nicht nur beim Guanidinium(1+) über das gesamte Kation delokalisiert vorliegen, sondern auch über das gesamte Molekül im neutralen Guanidin. Dies liegt laut Ergebnissen mittels Neutronenbeugung aus der Literatur allerdings nicht planar vor. ^[215]

Zusätzlich wurden Einkristallröntgenstrukturanalysen von C(NH₂)₂(NH₃)[SbF₆]₂·HF, (C(NH₂)₂(NH₃))₂[Ge₃F₁₆]·HF und (C(NH₂)₂(NH₃))₂[Ge₃F₁₆]·2HF durchgeführt. Dabei ist die Struktur des Guanidinium(2+)-Kations unabhängig von den Anionen und weist die gleichen Bindungslängen und -winkel auf. Die Protonierung bewirkt beim Guanidinium(2+) eine signifikante CN-Bindungsverlängerung der CN-Einfachbindung, verglichen mit der freien Base Guanidin. Dies lässt sich dadurch erklären, dass eine Delokalisierung der Elektronen nun nur noch über die beiden anderen CN-Bindungen verlaufen, im Gegensatz zur freien Base Guanidin

und dem Guanidinium(1+)-Kation, bei dem eine Delokalisierung der Elektronen über das gesamte Molekül stattfindet.

Auch vom Guanidinium(1+) als $C(NH_2)_3[SbF_6]$ konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Dabei ist eine sehr gleichmäßige Verteilung der Wasserstoffbrücken auffällig, die auch eine planare Struktur des Kations vermuten lässt. Die Ergebnisse aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse und aus den theoretischen Betrachtungen lassen vermuten, dass die besondere Stabilität des Guanidinium(1+) aus einem Zusammenspiel der Wasserstoffbrückenbindungen und der Delokalisation der Elektronen über das gesamte Kation herrührt.

4.4.5 Experimenteller Teil

Synthese von $C(NA_2)_2(NA_3)[AsF_6]_2$ (A = H (1), D (2))

In einen FEP-Reaktor werden bei -196 °C zunächst Arsenpentafluorid (AsF_5) (2 mmol, 680 mg) und ein Überschuss an wasserfreiem Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) oder wasserfreiem Deuteriumfluorid (DF, 2 mL) über eine Edelstahl-Vakuum-Linie kondensiert. Beim Mischen der Komponenten bei 10 °C bildet sich das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigen Stickstoffs auf -196 °C gekühlt und Guanidin-Hydrochlorid (1 mmol, 96 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für mindestens 10 Minuten auf -50 °C erwärmt, zur Reaktion gebracht und anschließend mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff (oder Deuteriumfluorid) sowie der frei werdende Chlorwasserstoff (HCl), wird im dynamischen Vakuum über Nacht entfernt. Es werden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis -15 °C beständig sind.

Synthese von $C(NH_2)_2(NH_3)[SbF_6]_2$ (3)

In einen FEP-Reaktor wird über eine Glasvakuumlinie bei -196 °C Antimonpentafluorid (SbF_5) (2 mmol, 440 mg) und über eine Edelstahl-Vakuum-Linie wasserfreier Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss kondensiert. Bei Durchmischung der Komponenten bei 10 °C bildet sich das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C runter gekühlt und Guanidin-Hydrochlorid (1 mmol, 96 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für mindestens 10 Minuten auf -50 °C erwärmt und zur Reaktion gebracht. Anschließend wird mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt und der überschüssige Fluorwasserstoff sowie das frei werdende Chlorwasserstoff (HCl), im dynamischen Vakuum über Nacht entfernt. Es werden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis -15 °C beständig sind.

Synthese von $(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}]$

In einen FEP-Reaktor werden bei -196 °C über eine Edelstahl-Vakuum-Linie Germaniumtetrafluorid (GeF_4) (3 mmol, 446 mg) und wasserfreier Fluorwasserstoff (HF, 2 mL) im Überschuss kondensiert. Bei Durchmischung der Komponenten bei 10 °C bildet sich das

supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigen Stickstoffs auf -196 °C runter gekühlt und Guanidin-Hydrochlorid (1 mmol, 96 mg) unter Schutzgas zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für mindestens 10 Minuten auf -50 °C erwärmt und zur Reaktion gebracht. Anschließend wird mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt und der überschüssige Fluorwasserstoff sowie das frei werdende Chlorwasserstoff (HCl), im dynamischen Vakuum über Nacht entfernt. Es werden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute erhalten, die bis -15 °C beständig sind.

Tabelle 60: Strukturdaten von $C(NH_2)_3[SbF_6]$, $C(NH_2)_2(NH_3)[SbF_6]_2 \cdot HF$, $(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot HF$ und $(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot 2HF$

	$C(NH_2)_3[SbF_6]$	$C(NH_2)_2(NH_3)[SbF_6]_2 \cdot HF$	$(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot HF$	$(C(NH_2)_2(NH_3))_2[Ge_3F_{16}] \cdot 2HF$
Summenformel	$CH_6F_6N_3Sb$	$CH_8F_{13}N_3Sb_2$	$C_2H_{15}F_{17}Ge_3N_6$	$C_2H_{16}F_{18}Ge_3N_6$
Molare Masse [g/mol]	295.84	552.60	663.97	683.98
Abmessungen, [mm ³]	0.52 x 0.20 x 0.06	0.19 x 0.17 x 0.12	0.27 x 0.23 x 0.19	0.28 x 0.11 x 0.06
Kristallsystem	trigonal	orthorhombisch	tetragonal	triklin
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	$Pbca$	$P4_2bc$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.5619(3)	15.1699(7)	12.000(5)	7.3073(5)
<i>b</i> [Å]	8.5619(3)	10.1863(4)	12.000(5)	7.4883(6)
<i>c</i> [Å]	16.8114(9)	15.6687(6)	11.230(5)	8.2439(7)
α [°]	90.0	90.0	90.0	86.360(7)
β [°]	90.0	90.0	90.0	80.768(6)
γ [°]	120.0	90.0	90.0	74.743(6)
<i>V</i> [Å ³]	1067.27(8)	2421.21(17)	1617.1(12)	429.46(6)
<i>Z</i>	6	8	4	1
ρ_{calcd} , [g cm ⁻³]	2.762	3.032	2.727	2.645
μ [mm ⁻¹]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	3.937	4.621	5.730	5.406
<i>F</i> (000)	828	2032	1272	328
<i>T</i> [K]	143(2)	143(2)	143(2)	143(2)
Indizierungsbereiche <i>h, k, l</i>	-12:12;-12:12;-20:24	-20:20;-13:13;-17:21	-11:16;-16:16;-15:15	-10:5;-10:11;-11:10
Gesammelte Reflexe	3974	23132	14676	4658
Unabhängige Reflexe	485	3242	2177	2782
<i>R</i> _{int}	0.0275	0.0578	0.0277	0.0336
Parameter	31	204	159	165
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^[a] (alle Daten)	0.0187 / 0.0416	0.0304 / 0.0568	0.0153 / 0.0352	0.0462 / 0.0674
Wichtungsschema ^[b]	0.0194 / 1.2443	0.0210 / 0.0000	0.0197 / 0.2780	0.0143 / 0
<i>S</i> (GoF) ^[c]	1.174	1.098	1.054	1.012
Restdichte [e Å ⁻³]	0.493 / -0.685	1.170 / -1.199	0.364 / -0.258	1.120 / -1.193
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
CCDC	1851662	1851661	1851664	1851663

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

4.4.6 Literatur

- [40] P. Kollman, J. McKelvey, P. Gund, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, 1640.
- [41] J. Klein, A. Medlik, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 275.
- [42] J. Klein, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2733.
- [43] I. Agranat, A. Skancke, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 867.
- [44] T. Ohwada, A. Itai, T. Ohta, K. Shudo, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 7036.
- [45] P. Gund, *Journal of Chemical Education* **1972**, 49, 100.
- [46] A. Gobbi, G. Frenking, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 2362.
- [47] R. Caminiti, A. Pieretti, L. Bencivenni, F. Ramondo, N. Sanna, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 10928.
- [48] K. B. Wiberg, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 4177.
- [49] K. Sakai, N. Akiyama, M. Mizota, K. Yokokawa, Y. Yokoyama, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2003**, 59, m408.
- [73] N. R. Goetz, J. A. H. Axhausen, T. Soltner, C. Rotter, A. J. Kornath, *ChemistrySelect* **2016**, 1, 5517.
- [116] F. Holleman Arnold, in *Grundlagen und Hauptgruppenelemente, Vol. 1*, **2016**.
- [117] T. Steiner, *Angewandte Chemie International Edition*. **2002**, 41, 48.
- [118] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, p. 2006.
- [119] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, S1.
- [131] R. Minkwitz, G. Nowicki, H. Preut, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1992**, 611, 23.
- [133] R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Schobel, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 111.
- [212] A. Strecker, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1861**, 118, 151.
- [213] M. Goebel, T. M. Klapoetke, *Chemical Communications (Cambridge, U. K.)* **2007**, 3180.

- [214] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 5651.
- [215] P. K. Sawinski, M. Meven, U. Englert, R. Dronskowski, *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 1730.
- [216] J. W. Otvos, J. T. Edsall, *The Journal of Chemical Physics* **1939**, *7*, 632.
- [217] W. J. Jones, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1959**, *55*, 524.
- [218] G. A. Olah, A. M. White, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 6087.
- [219] H. Mark, K. Weissenberg, *Zeitschrift für Physik* **1923**, *16*, 1.
- [220] W. E. Keller, *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 1003.
- [221] R. D. Waldron, R. M. Badger, *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 566.
- [222] J. E. Worsham, Jr., H. A. Levy, S. W. Peterson, *Acta Crystallographica* **1957**, *10*, 310.
- [223] A. W. Pryor, P. L. Sanger, *Acta Crystallographica, Section A* **1970**, *26*, 543.
- [224] N. F. Hall, M. R. Sprinkle, *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 3469.
- [225] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *Journal of Chemical Society* **1951**, 2492.
- [226] C. L. Angell, N. Sheppard, A. Yamaguchi, T. Shimanouchi, T. Miyazawa, S. Mizushima, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1957**, *53*, 589.
- [227] G. A. Olah, A. Burcher, G. Rasul, M. Hachoumy, G. K. S. Prakash, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 12929.
- [228] Y. Morgenstern, F. Zischka, A. Kornath, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 17311.
- [229] M. Hopfinger, K. Lux, A. Kornath, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 476.
- [230] T. Soltner, PhD thesis, **2011**.
- [231] K. A. Udachin, M. B. Zaman, J. A. Ripmeester, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2011**, *67*, o2625.
- [232] G. Smith, U. D. Wermuth, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2010**, *66*, o1947.
- [233] G. Smith, U. D. Wermuth, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2010**, *66*, o1946.
- [234] M. Hopfinger, K. Lux, F. Schubert, A. Kornath, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal structure communications* **2011**, *67*, m400.

5 Experimentelles

5.1 Handhabung von binären, supersauren Systemen

Reaktionen mit Fluor und Fluorwasserstoff werden an einer elektropolierten Edelstahl-Vakuum-Linie durchgeführt. Diese besteht aus elektropolierten Edelstahlrohren mit Durchmessern von 6 und 12 mm, drei Kreuzstücken, einem T-Stück und neun Membranventilen (Fa. Swagelok®). Außerdem sind sowohl ein analoges Manometer (-1 bis +0.5 bar) sowie ein Wärmeleitfähigkeits-Vakuummeter (Thermovac-Sensor, Fa. Leybold®) mit digitaler Anzeige (Fa. Leybold®) angeschlossen. Die Vakuumlinie wird über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle aus Duranglas mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Fa. Vacuubrand®) verbunden. Ein weiterer Bestandteil der Vakuumlinie ist der Fluorvernichter, der über zwei Ventile einen Bypass zum Hauptventil bildet. Er besteht aus einem mit Sodalime® (Hauptbestandteile Calciumhydroxid und Wasser) gefülltem Glasrohr. Vor jeder Reaktion werden die Edelstahl-Vakuum-Linie und die Reaktoren mittels Fluor chemisch getrocknet. Das verwendete Fluor wird anschließend durch den Fluorvernichter geleitet und auf diese Weise vernichtet.

Kondensierbare, Glas nicht angreifenden Reagenzien werden mit Standard-Schlenck-Technik in Hochvakuum-Apparaturen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen (Fa. Young®) gehandhabt. Alle Reaktionen werden in einem Reaktionsgefäß durchgeführt, welches aus einem aus FEP-Rohr (Perfluorethylenpropylen-Copolymer, 3/8“) hergestellten Reaktor besteht, der einseitig abgeschmolzen ist. Die Verbindung zur Edelstahl-Vakuum-Linie erfolgt mittels eines T-Stücks aus PFA (Perfluor-Alkoxy-Copolymer, Fa. Swagelok®), welches des Weiteren über ein extrapoliertes Edelstahlrohr (6 mm) mit einem Nadelventil (Swagelok®) verbunden ist.

Reaktionen unter Schutzgas werden mit Stickstoff aus der Hausleitung (Air Liquide, Reinheit 5.0) durchgeführt, welches zuvor durch einen Trockenturm aus drei Glasrohren, gefüllt mit Silicagel und Sicapent® (Hauptbestandteil: Phosphorpentoxid), geleitet wird.

Zur Entsorgung fluoridhaltiger Substanzen, werden diese mit einer wässriger 1M Calciumchlorid-Lösung (CaCl_2) umgesetzt.

Beim Umgang mit Fluor und fluoridhaltigen Substanzen müssen spezielle Maßnahmen für den Arbeitsschutz getroffen werden. Für sicheres Arbeiten sind zusätzlich zur laborüblichen, persönlichen Schutzausrüstung Handschuhe aus chemikalienresistentem Fluorkautschuk (z. B. Viton, KCL®), Armstulpen (Tychem®) sowie ein zusätzlicher Gesichtsschutz zu tragen.

5.2 Chemikalien

Tabelle 61: Auflistung der verwendeten Chemikalien

Bezeichnung	Summenformel	CAS-Nr.	MW [g/mol]	Reinheit	Quelle
Antimon(V)-fluorid	SbF ₅	[7783-70-2]	216.74	>99 %	Acros Organics
2-Aminoacetonitril (Glycinnitril)	C ₂ H ₄ N ₂ ·HCl	[6011-14-9]	92.54	98 %	abcr
2-Aminoethanol (Ethanolamin)	C ₂ H ₇ NO	[141-43-5]	61.08	≥99 %	Sigma- Aldrich
Arsen(V) fluorid	AsF ₅	[7784-36-3]	169.91	-	Arbeitskreis
Deuteriumfluorid	DF	-	21.01	-	Arbeitskreis
Fluor	F ₂	[7782-41-4]	38.00	-	Solvay
Fluorwasserstoff	HF	[7664-39-3]	20.00	-	Linde
Germanium(IV)-fluorid	GeF ₄	[7783-58-6]	148.58	-	Arbeitskreis
Glycin	C ₂ H ₅ NO ₂	[56-40-6]	75.07	99.5 %	abcr
Glycinmethylester-	C ₂ H ₇ NO ₂ ·HCl	[623-33-6]	139.58	99 %	abcr
Guanidin-Hydrochlorid	CH ₅ N ₃ ·HCl	[50-01-1]	95.53	98 %	abcr
Hydroxylamin	NH ₃ O·HCl	[5470-11-1]	69.49	98 %	abcr
Monomethylhydrazin (MMH)	CH ₆ N ₂	[60-34-4]	46.07	98 %	Sigma- Aldrich

5.3 Methoden zur Charakterisierung

1.1.1 Infrarotspektroskopie

Die Tieftemperatur-Infrarot-Spektren wurden mithilfe einer speziell angefertigten Tieftemperatur-IR-Zelle („Woodpeckerzelle“) gemessen. Die Verbindungen wurden mit flüssigem Stickstoff (-196 °C) gekühlt und unter Schutzgas (Stickstoff) gehandhabt. Zur Messung wurde die Substanz auf ein gekühltes CsBr-Einkristall-Fenster und mit einem gekühlten PTFE-Stempel verrieben. Die Messungen erfolgten an einem FT-IR-Spektrometer (Vertex 80V, Fa. Bruker®) mit evakuierbarer Probenkammer. Sowohl die Steuerung des Spektrometers, als auch die anschließende Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mittels der Gerätesoftware OPUS 6.5 (Fa. Bruker®). Falls nötig wurde eine Grundlinienkorrektur durchgeführt.

1.1.2 Raman-Spektroskopie

Die Messungen der Tieftemperatur-Raman-Spektren erfolgten mithilfe spezieller Tieftemperatur-Schutzgasküvetten aus Glas, die mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt wurden. Analog zur IR-Zelle wurden die Verbindungen so neben der Kühlung auch unter Schutzgas (Stickstoff, N_2) gehandhabt. Die Messungen wurden an einem FT-Raman-Spektrometer (MultiRam, Fa. Bruker®) mit einem Nd:YAG-Infrarotlaser ($\lambda = 1064\text{ nm}$, max. Leistung: 1000 mW) durchgeführt. Die Standardmessungen wurden bei Laserleistungen zwischen 350 und 500 mW mit 500 Scans durchgeführt. Analog zur IR-Spektroskopie erfolgte sowohl die Steuerung, als auch die Auswertung der gemessenen Raman-Spektren mittels der Gerätesoftware OPUS 6.5 (Fa. Bruker®). Dabei wurde die intensivste Raman-Linie auf einen Wert von 100 normiert.

1.1.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde an einem Oxford Diffraction XCalibur3 Diffraktometer, mit einem Spellman Generator (50 kV , 40 mA) und einem Kappa CCD-Detektor durchgeführt. Die Messungen erfolgten zwischen -100 und -130 °C mit einer $\text{Mo-}K_\alpha$ Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0.71073\text{ Å}$. Die Einkristalle wurden in einem gekühlten Schutzgasstrom

(Stickstoff, N₂) an einem Stereomikroskop mit Polarisationsfilter in einem Tieftemperatur-PTFE-Öl ausgewählt und auf einem Polyimid-Loop (Durchmesser: 0.2 mm, Molecular Dimensions®) fixiert. Zur Datenaufnahme wurde die Software CrysAlis CCD und zur Reduktion des Datensatzes die Software CrysAlis RED verwendet. ^[235-236] Die Strukturaufklärung erfolgte mithilfe der in das Softwarepaket von WINGX integrierten Programme SHELXS 97, SIR-92 oder SIR-97 und die Strukturverfeinerung erfolgte mithilfe des Programms SHELXL-97. ^[237-241] Anschließend wurde mittels des Programms PLATON geprüft. ^[242] Die Absorptionskorrektur wurde mit der SCALE3 ABSPACK Multiscan Methode durchgeführt. ^[243] Alle Atome außer der Wasserstoffatome wurden, soweit nicht anders angegeben, anisotrop verfeinert.

1.1.4 Theoretische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian09 durchgeführt. ^[244] Für die Visualisierung von Strukturen und Schwingungsmoden und das Erstellen von Eingabedateien wurde GaussView 5.0.8 verwendet. ^[245] Die jeweils angewendeten Methoden sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben. Berechnungen wurden unterstützend zu den synthetischen Arbeiten vorgenommen zur Zuordnung der experimentell erhaltenen Schwingungsfrequenzen.

5.4 Literatur

- [235] CrysAlisCCD, Version 1.171.35.11 (release 16-05-2011 CrysAlis171.NET), Oxford Diffraction Ltd., UK, **2011**.
- [236] CrysAlisRED, Version 1.171.35.11 (release 16-05-2011 CrysAlis171.NET), Oxford Diffraction Ltd., UK, **2011**.
- [237] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [238] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, *32*, 115.
- [239] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [240] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [241] A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 343.
- [242] A. L. Spek, *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1999**.
- [243] SCALE3 ABSPACK, An Oxford Diffraction Program, Oxford Diffraction, Ltd., UK, **2005**.
- [244] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Wallingford CT, **2009**.
- [245] R. D. Dennington II, K. T. A., J. M. Millam, GaussView 5.0.8, Wallingford CT, **2008**.

6 Anhang

6.1 Publikationen

Evidence and exploitation of dicationic ammonium–nitrilium superelectrophiles: direct synthesis of unsaturated piperidinones

Thomas Cantin, Yvonne Morgenstern, Agnès Mingot, Andreas Kornath, Sébastien Thibaudeau, *Chemical Communications* **2020**, 56, 11110-11113.

Diprotonation of Guanidine in Superacidic Solutions

Y. Morgenstern, F. Zischka, A. Kornath, *Chemistry – A European Journal* **2018**, 24, 17311.

Protonation of Malononitrile in Superacidic Solutions

M. Schickinger, Y. Morgenstern, K. Stierstorfer, A. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2017**, 643, 1431.

Investigations on Croconic Acid in Superacidic Media

M. Schickinger, C. Jessen, Y. Morgenstern, K. Muggli, F. Zischka, A. Kornath, *European Journal of Organic Chemistry* **2018**, 2018, 6223.

The Tetrahydroxydicarbenium Cation [(HO)₂CC(OH)₂]²⁺: Synthesis and Structure

M. Schickinger, T. Saal, F. Zischka, J. Axhausen, K. Stierstorfer, Y. Morgenstern, A. J. Kornath, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 12396.

Protonation of p-Benzoquinone in Superacidic Solutions

M. Schickinger, M. Siegert, Y. Morgenstern, F. Zischka, K. Stierstorfer, A. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2018**, 644, 1564.

Methanesulfonamide in Superacids: Investigations of the CH₃SO₂NH₃⁺ Cation

D. Leitz, M. Hopfinger, K. Stierstorfer, Y. Morgenstern, J. Axhausen, A. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2017**, 643, 1202.

Tuning the Anomeric Effect in Sulfamide with Superacids

D. Leitz, M. C. Bayer, Y. Morgenstern, F. Zischka, A. J. Kornath, *Chemistry – A European Journal* **2018**, 24, 15825.

Dimethylhydroxyoxosulfonium(VI) Hexafluoridometallates, [(CH₃)₂SO(OX)]⁺[MF₆]⁻ (X = H, D; M = As, Sb)

D. Leitz, G. Betzenbichler, Y. Morgenstern, F. Zischka, A. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2018**, 644, 816.

The Influence of the Counterions [AsF₆]⁻ and [GeF₆]²⁻ on the Structure of the [ClSO₂NH₃]⁺ Cation

D. Leitz, K. Stierstorfer, Y. Morgenstern, F. Zischka, A. J. Kornath, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2018**, 644, 483.

Preparation and Structure of Protonated Selenourea

D. Leitz, A. Virmani, Y. Morgenstern, F. Zischka, A. J. Kornath, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2018, 5053.

Structural Investigation of Thiourea Dioxide in Superacids

D. Leitz, A. Nitzer, Y. Morgenstern, F. Zischka, A. J. Kornath, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, 2019, 808.

Metal Salts of Dinitro-, Trinitropyrazole, and Trinitroimidazole

I. E. Drukenmüller, T. M. Klapötke, Y. Morgenstern, M. Rusan, J. Stierstorfer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2014**, 640, 2139.

6.2 Konferenzbeiträge

Die Diprotonierung von Guanidin in supersauren Systemen

Yvonne Morgenstern, A. Kornath

18. *Deutscher Fluortag*, Schmitten (Deutschland), **2018**, Vortrag.

The Protonation of Malononitrile

Yvonne Morgenstern, Manuel Schickinger, A. Kornath

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu (Hawaii), **2015**, Poster.

The Protonation of 1,1-Dimethylhydrazine

Yvonne Morgenstern, A. Kornath

21th International Symposium on Fluorine Chemistry, Como (Italien), **2015**, Poster.