Kristallstrukturen und Phasenumwandlungen von Kalium Tetrakis(trifluormethyl)borat, $K[B(CF_3)_4]$.

Eduard Bernhardt

► To cite this version:

Eduard Bernhardt. Kristallstrukturen und Phasenumwandlungen von Kalium Tetrakis(trifluormethyl)borat, $K[B(CF_3)_4]$. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009, 635 (12), pp.2009. 10.1002/zaac.200900144 . hal-00523351

HAL Id: hal-00523351

<https://hal.science/hal-00523351>

Submitted on 5 Oct 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

Kristallstrukturen und Phasenumwandlungen von Kalium Tetrakis(trifluormethyl)borat, $K[B(CF_3)_4]$.

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900144.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	05-May-2009
Complete List of Authors:	Bernhardt, Eduard; Universität Wuppertal, Anorganische Chemie
Keywords:	Crystal Structure, tetrakis(trifluoromethyl)borate, vibrational spectroscopy, weakly coordinating anions

ARTICLE

DOI: 10.1002/zaac.200((will be filled in by the editorial staff))

Kristallstrukturen und Phasenumwandlungen von Kalium Tetrakis(trifluormethyl)borat, $K[B(CF_3)_4]$.

Eduard Bernhardt^{*[a]}, Michael Berkei, Helge Willner^{*[a]}

Herrn Professor Martin Jansen gewidmet anlässlich seines 65. Geburtstages

Keywords: Crystal Structure, tetrakis(trifluoromethyl)borate, vibrational spectroscopy, weakly coordinating anions.

Abstract

Below room temperature $K[B(CF_3)_4]$ was found to be trimorphic according to DSC measurements, single crystal X-ray diffraction and vibrational spectroscopy. In its modification below $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ $K[B(CF_3)_4]$ crystallises in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ (Nr. 19) with $a = 9.2593(14)$, $b = 9.7527(15)$, $c = 10.2170(16)\text{ \AA}$ and four formula units in the unit cell. At this temperature the anion exhibit nearly T - symmetry. Between $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $K[B(CF_3)_4]$ becomes trigonal in the space group $P3_221$ (Nr. 154) / $P3_121$ (Nr. 152) with $a = 6.9064(7)$, $c = 17.1509(18)\text{ \AA}$, and three formula units per unit cell. In this temperature range the CF_3 - groups rotate hindered. At room temperature the salt transforms into a plastic phase in the cubic space group $Fm-3m$ (Nr. 225) with $a = 9.9145(28)\text{ \AA}$, and four formula units per unit cell, and the anions rotate completely. The unusual properties of $K[B(CF_3)_4]$ are in part due to the low coordinating ability of the spherical big anions. In comparison to other anions $[B(CF_3)_4]^-$ is very weakly coordinating as demonstrated by the high $\nu(N-H)$ vibrational frequency (3234 cm^{-1}) of the ion pair $(n-C_8H_{17})_3N^+H\cdots[B(CF_3)_4]^-$ in CCl_4 solution.

Inhaltsübersicht:

Unterhalb von Raumtemperatur ist $K[B(CF_3)_4]$ trimorph wie DSC Messungen, Einkristallstruktur-Untersuchungen und schwingungsspektroskopische Studien belegen. In der Tieftemperaturmodifikation unter $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert $K[B(CF_3)_4]$ in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit $a = 9.2593(14)$, $b = 9.7527(15)$, $c = 10.2170(16)\text{ \AA}$, und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei dieser Temperatur weist das Anion annähernd T – Symmetrie auf. Zwischen $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird

K[B(CF₃)₄] trigonal in der Raumgruppe P3₂21 (Nr. 154) / P3₁21 (Nr. 152) mit $a = 6.9064(7)$, $c = 17.1509(18)$ Å, und drei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Bei dieser Temperatur rotieren die CF₃ - Gruppen gehindert. Bei Raumtemperatur liegt das Salz als eine plastische Phase in der kubischen Raumgruppe Fm-3m (Nr. 225) vor, mit $a = 9.9145(28)$ Å und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei die Anionen weitgehend frei rotieren. Die ungewöhnlichen Eigenschaften von K[B(CF₃)₄] sind zum Teil auf das geringe Koordinationsvermögen des großen, kugelförmigen Anions zurückzuführen. Im Vergleich zu anderen Anionen ist [B(CF₃)₄]⁻ besonders schwach koordinierend wie die hohe $\nu(\text{N-H})$ Schwingungsfrequenz von 3234 cm⁻¹ des Ionenpaars (n-C₈H₁₇)₃N⁺H...[B(CF₃)₄]⁻ in CCl₄-Lösung zeigt.

FB C - Anorganische Chemie

Bergische Universität-GH Wuppertal

Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal (Germany)

Fax: (+49) 202-439-3052

E-mail: edbern@uni-wuppertal.de, willner@uni-wuppertal.de

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.eurjic.org/> or from the author.

Einleitung:

Schwach koordinierende Anionen sind seit Jahrzehnten ein bedeutender Forschungsgegenstand in der Anorganischen und Angewandten Chemie [1-6]. Solche Anionen spielen eine entscheidende Rolle (i) zur Stabilisierung von besonders elektrophilen Kationen, (ii) als Komponente in Ionischen Flüssigkeiten, (iii) in der Elektrochemie als Elektrolyt z. B. in Li-Ionenbatterien, Farbstoffsolarzellen, Brennstoffzellen... (iv) als Gegenion in kationischen Katalysatoren usw.

Durch Umsetzung von [B(CN)₄]⁻ Salzen [7, 8] in wasserfreier Flusssäure mit ClF oder ClF₃ wurde das lange gesuchte, schwach koordinierende Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anion, [B(CF₃)₄]⁻, zugänglich [9]. In dem Anion ist das Boratom vollständig sterisch abgeschirmt und die negative Ladung ist über 12 Fluoratome verteilt. Seine geringe Wechselwirkung zu elektrophilen Kationen ließ sich durch die Stabilisierung von [Ag(CO)₄][B(CF₃)₄] belegen, in dem das Anion mit dem schwach gebundenen CO Liganden konkurriert. Die Stabilisierung dieses Silbertetracarbonyls gelang bisher mit keinem anderen Anion. Allerdings werden [B(CF₃)₄]⁻-Salze in konz. Schwefelsäure quantitativ zu der mit CO stabilisierten Lewis Supersäure (CF₃)₃BCO abgebaut, die eine reiche Chemie aufweist [10, 11]. Neben der vollständigen spektroskopischen Charakterisierung und der Einkristall-Strukturbestimmung von Cs[B(CF₃)₄] wurden auch die thermischen Eigenschaften von einigen [B(CF₃)₄]⁻ Salzen durch DSC-Messungen studiert. Dabei konnten wir beim K[B(CF₃)₄] zwei Phasenübergänge bei -65 °C ($\Delta H = 4.5 \text{ Jg}^{-1}$) und bei -50 °C ($\Delta H = 8 \text{ Jg}^{-1}$) feststellen. Ab 320 °C zersetzt sich das Salz [9]. Wegen der geringen Wechselwirkung zwischen Kation und Anion sollte es zu Rotationen der CF₃ Gruppe und des gesamten

Anions kommen. Gehinderte Rotationen von CF_3 Gruppen wurden auch in der Hochtemperaturmodifikation von $\text{K}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ beschrieben, die mit einer hohen Kaliumionenleitfähigkeit einhergehen [12]. Die hohe zu erwartende Dynamik beim $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ weckte unser Interesse und an dieser Stelle berichten wir über die drei Phasen des $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ an Hand ihrer Einkristall Strukturanalysen und Schwingungsspektren, sowie über ein Vergleich des Koordinationsvermögens von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ mit anderen schwach basischen Anionen.

Ergebnisse und Diskussion:

Kristallstrukturen:

Die Bindungsparameter des $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions wurden bereits früher an Einkristallen des Cs Salzes bei -123°C bestimmt [9]. Mit dem Ionenradius von $1.81\text{ \AA}$ für Cs^+ lässt sich aus der Kristallstruktur von $\text{Cs}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ der Radius von $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ zu $3.38\text{ \AA}$ abschätzen, fast doppelt so groß wie der des Iodid-Ions. Das Kationen / Anionen Radienverhältnis für $\text{Cs}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ beträgt 0.54 - kompatibel mit dem NaCl Strukturtyp. Tatsächlich ist aber die kubisch dichteste Kugelpackung der $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ Anionen (NaCl Strukturtyp) durch die erniedrigte Symmetrie der Anionen und interionischen Wechselwirkungen rhomboedrisch in Richtung des CsCl-Strukturtyps verzerrt [9]. Solche interionischen Wechselwirkungen sind beim $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ geringer, da hier das Kationen ($1.52\text{ \AA}$) / Anionen ($3.4\text{ \AA}$) Radienverhältnis 0.44 beträgt und so das Kaliumion die Oktaederlücken zwischen den Anionen gerade noch ausfüllt. Die Anionen sind bei Raumtemperatur vollständig rotationsfehlgeordnet und $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ kristallisiert in einer kubischen plastischen Phase [13-15] (und dort zitierte Literatur). In der Raumtemperaturphase war es nicht möglich die Struktur des Anions abzuleiten (Abb. 1) und bei der Strukturverfeinerung wurden die aus der Tieftemperaturphase (-100°C) bekannten Geometrieparameter verwendet und festgehalten.

Abb. 1 Abbildung des Anions in $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ bei -100 , -55 , 20°C (von links nach rechts, für alle Atome 50% Schwingungsellipsoide).

Beim $\text{Cs}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ tritt erst oberhalb von $50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Phasenumwandlung auf ($\Delta H = 25\text{ Jg}^{-1}$) und nach pulverdiffraktometrischen Messungen ist die Hochtemperaturphase kubisch (Fm-3m) mit $a = 10.386(3)\text{ \AA}$.

Beim wiederholten Abkühlen von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ bis $-100\text{ }^\circ\text{C}$ und Aufheizen bis $20\text{ }^\circ\text{C}$ werden drei Phasen durchlaufen, wobei der Kristall seine Gestalt nicht verändert und bei Raumtemperatur einkristallin bleibt. Bei Raumtemperatur ist auch eine diffuse Streuung in den Flächenzähleraufnahmen zu erkennen. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es entstehen bei der Phasenumwandlung von der höhersymmetrischen Raumtemperaturstruktur (Fm-3m) zu den weniger symmetrischen Tieftemperaturstrukturen ($\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ bzw. $\text{P3}_2\text{21}/\text{P3}_1\text{21}$) Zwillinge, dabei wird das verschwindende Symmetrieelement der entsprechenden Punktgruppe zum Zwillingselement [16-20] (und dort zitierte Literatur). Der Übergang $\text{Fm-3m} \rightarrow \text{P3}_2\text{21}/\text{P3}_1\text{21}$ sollte zu 8 und der Übergang $\text{Fm-3m} \rightarrow \text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ zu 12 Zwillingskomponenten führen (Abb. 2).

Abb. 2 Gruppe-Untergruppe Beziehungen (Bärnighausen-Stammbaum) zwischen der plastischen Phase (Fm-3m, Punktgruppe O_h) von $\text{M}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$, $\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$ und den Tieftemperaturphasen R3m , Punktgruppe C_{3v} ($\text{M} = \text{Cs}$), $\text{P3}_1\text{21}/\text{P3}_2\text{21}$, Punktgruppe D_3 und $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$, Punktgruppe D_2 ($\text{M} = \text{K}$).

Da $\text{P3}_2\text{21}/\text{P3}_1\text{21}$ und $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ nichtzentrosymmetrische Raumgruppen sind, halbiert sich die Zahl der zu beobachteten Zwillingskomponenten, weil die meroedrische Inversions-Verzwilligung bei der Messung nicht beobachtet werden kann. Diese muss aber bei der Verfeinerung des Strukturmodells berücksichtigt

werden. Unerwartet überwiegen eine oder zwei der Zwillingskomponenten (Tab. 1) und bei dem Übergang $Fm-3m \rightarrow P2_12_12_1$ konnten zwei der zu erwartenden Zwillingskomponenten nicht gefunden werden. Bemerkenswert ist, dass die Kristallstrukturen bei den zwei Tieftemperaturphasen keine gemeinsamen Symmetrieelemente aufweisen. Um die Struktur der Tieftemperaturphase zu verbessern, wurde versucht Einkristalle bei -78 °C aus wasserfreier Flusssäure zu züchten. Dies gelang jedoch nicht, da sich stets Zwillinge bildeten.

In der trigonalen Struktur (-65 bis -50 °C) rotieren die Anionen nicht mehr, aber genauso wie im Fall von $Cs[B(CF_3)_4]$ ($< 50\text{ °C}$), gibt es Splittlagen, so dass zwei Anion - Positionen ineinander durch Spiegelung überführt werden können. Während diese Spiegelebene in $Cs[B(CF_3)_4]$ ein kristallographisches Symmetrieelement ist, gibt es in der trigonalen Struktur (-65 bis -50 °C) von $K[B(CF_3)_4]$ keine Spiegelebenen. Die Fluoratome in der trigonalen $K[B(CF_3)_4]$ Struktur haben große Schwingungsellipsoide, was zu unzuverlässigen Geometrieparametern des Anions führte. Die großen Schwingungsellipsoide der Fluoratome, sowie deren Fehlordnung, sprechen für eine gehinderte Rotation der CF_3 -Gruppen in der trigonalen Struktur. Die Tieftemperaturmodifikation des $K[B(CF_3)_4]$ ($< -65\text{ °C}$) hat, im Gegensatz zu trigonalen und kubischen Modifikationen eine geordnete Struktur, auch die Atome zeigen nur kleine Schwingungsellipsoide, so dass sich die Geometrieparameter des Anions mit guter Genauigkeit ableiten ließen. In der Tab. 2 sind die Geometrieparameter des $[B(CF_3)_4]^-$ -Anions in $K[B(CF_3)_4]$ (-100 °C) und $Cs[B(CF_3)_4]$ (-123 °C) den berechneten gegenübergestellt. Während die Bindungswinkel und Bindungslängen in $K[B(CF_3)_4]$ (-100 °C) und $Cs[B(CF_3)_4]$ (-123 °C) innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind, ist die Abweichung von der T_d -Symmetrie in $K[B(CF_3)_4]$ (-100 °C) deutlich größer, was an den τ -Werten (Verdrehung der CF_3 Gruppen aus der T_d Symmetrie) leicht zu sehen ist. Mit dem mittleren τ -Wert von 12.6 ° ist $K[B(CF_3)_4]$ (-100 °C) dem berechneten Gasphasenwert von 14.2 ° deutlich näher, als der mittlere τ -Wert von 7.3 ° in $Cs[B(CF_3)_4]$ (-123 °C) (Tab. 2).

Mit den Daten in Tabelle 3 lässt sich die Verzerrung der Gitter im Vergleich zur idealen NaCl und CsCl - Struktur diskutieren. Danach weist $K[B(CF_3)_4]$ bei -100 °C und -55 °C nur eine leicht verzerrte NaCl-Struktur auf. $Cs[B(CF_3)_4]$ ist bei -123 °C dagegen stark in Richtung der CsCl-Struktur verzerrt. Die Hochtemperaturstrukturen von $K[B(CF_3)_4]$ (20 °C) und $Cs[B(CF_3)_4]$ (60 °C) sind beide vom unverzerrten NaCl-Typ mit einer dichtesten Kugelpackung der Anionen.

Interessant ist auch die Zunahme der Zellvolumina pro Formeleinheit von der Tief- zur Hochtemperaturphase, die bei $K[B(CF_3)_4]$ 5.6% und bei $Cs[B(CF_3)_4]$ 12.3% beträgt. Die größere Änderung des Cs-Salzes im Vergleich zum K-Salz steht im Einklang mit der größeren Enthalpie, Entropie und Umwandlungstemperatur für die Phasenumwandlung des Cs-Salzes (10.5 kJ mol^{-1} , 33 J K^{-1}

mol⁻¹, 50 °C) im Vergleich zum K-Salz ($1.5 + 2.6 = 4.1$ kJ mol⁻¹, $7 + 12 = 19$ J K⁻¹ mol⁻¹, -65 und -50 °C).

Schwingungsspektren:

Die Schwingungsspektren zeigen deutliche Unterschiede in den drei Phasen des K[B(CF₃)₄] (Abb. 3, 4, Tab. 4). Bei tieferen Temperaturen sind die Banden schärfer und es kommt zu Aufspaltungen entarteter Banden, was auf den Abbau der Symmetrie der Anionen hinweist. Eng benachbarte Banden (ν_9 , T, ν_s (CF₃) und ν_1 , A, ν_s (CF₃), bzw. ν_{10} , T, ν_{as} (CF₃) und ν_5 , E, ν_{as} (CF₃), Tab. 4) werden bei der Aufspaltung der Banden, so miteinander vermischt, dass diese nicht mehr zu unterscheiden sind. Es treten auch mehrere Kombinationsschwingungen auf, die teilweise durch Fermi-Resonanz mit den Grundschwingungen verstärkt sind. Besonders ausgeprägt ist dies im Bereich der ν (CF₃) und ν_{as} (BC₄) Schwingungen (800 - 1400 cm⁻¹, Tab. 4). Bei den tiefer liegenden Schwingungen (100 - 800 cm⁻¹) gibt es keine so gravierenden Änderungen beim Abkühlen. Beim Abkühlen von -50 auf -65 °C (trigonale Phase) werden die Banden kontinuierlich schärfer und die Aufspaltungen größer (Abb. 5), was auf immer weiter behinderte Rotation der CF₃ - Gruppen hinweist.

Abb. 3 IR - und Raman - Spektren von K[B(CF₃)₄] bei Raumtemperatur (20 °C).

Abb. 4 IR - und Raman - Spektren von K[B(CF₃)₄] bei ca. -196 °C.

Abb. 5 IR - Spektren von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ im Bereich der $\nu(\text{CF}_3)$ und $\nu_{\text{as}}(\text{BC}_4)$ Schwingungen bei ca. -196, -65, -50, 20 °C.

Tab. 1: Angaben zur Einkristallstrukturanalyse für K[B(CF₃)₄], Wellenlänge, 0.71073 Å.

Temperatur, °C	-100(2) ^[a]	-55(5) ^[b]	20(2)
Molmasse, g mol ⁻¹	325.95	325.95	325.95
Kristallgröße, mm	0.5*0.4*0.2	0.5*0.4*0.2	0.5*0.4*0.2
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	P3 ₂ 21 (Nr. 154)/ P3 ₁ 21 (Nr. 152)	Fm-3m (Nr. 225)
Kristallsystem	orthorhombisch	trigonal	kubisch
<i>a</i> , Å	9.2593(14)	6.9064(7)	9.9145(28)
<i>b</i> , Å	9.7527(15)		
<i>c</i> , Å	10.2170(16)	17.1509(18)	
Zellvolumen, Å ³	922.63(14)	708.47(10)	974.57(28)
<i>Z</i>	4	3	4
Dichte (berechnet), g cm ⁻³	2.347	2.292	2.222
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	0.75	0.73	0.71
<i>F</i> (000)	624	468	624
gemessener θ -Bereich, °	2.89 - 29.70	3.41 - 29.69	3.56 - 29.35
Indexbereich <i>h, k, l</i>	-12 ÷ 12, -13 ÷ 13, -14 ÷ 14	-8 ÷ 8, -9 ÷ 9, -22 ÷ 22	-13 ÷ 13, -13 ÷ 4, -13 ÷ 13
Reflexe: gemessen/unabhängig/ beob.[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	19011/12091/8173	14906/4620/2800	1756/97/53
<i>R</i> (int)/ <i>R</i> (sigma)	0.0385/0.0483	0.0547/0.0455	0.0244 / 0.0106
variierte Parameter / restraints	172 / 0	144 / 84	40 / 61
GooF / Restrained GooF	0.949 / 0.949	0.868 / 0.917	1.297 / 1.022
<i>R</i> _{<i>I</i>} beob./alle	0.0401/0.0643	0.0370/0.0703	0.0370 / 0.0636
<i>wR</i> ₂	0.1150	0.0839	0.0862
Größtes Max. und Min., e Å ⁻³	0.55 und -0.45	0.53 und -0.41	0.15 und -0.12
Gewichtschema: <i>a, b</i> ^[c]	0.0661 / 0.00	0.0441 / 0.00	0.0500 / 0.00
CCDC			

[a] Zwillingstransformation

(1)→(2)	(1)→(3)	(1)→(4)	(1)→(5)
-1.000 0.001 0.001	-0.052 0.043 -0.904	0.007 -0.948 0.046	-0.095 0.001 -0.903
-0.001 0.047 -0.953	-1.051 -0.003 0.050	1.052 0.004 -0.046	-0.000 -1.001 -0.001
-0.001 -1.047 -0.047	-0.001 1.047 0.045	0.053 0.054 0.997	-1.098 0.000 0.095

$x_1^+ + x_1^- = x_1$ - Anteil der erster Komponente, u.s.w. ± - bezieht sich auf Enantiomerenanteile.

$x_1 = 0.438 + 0.148(29) = 0.586(3)$, $x_2 = 0.080 + 0.112(13) = 0.192(2)$, $x_3 = 0.102 + 0.031(9) = 0.133(2)$, $x_4 = 0.014 + 0.031(4) = 0.045(1)$, $x_5 = 0.014 + 0.029(4) = 0.043(1)$

[b] Zwillingstransformation

(1)→(2)	(1)→(3)	(1)→(4)
0.335 -0.325 -0.331	0.330 0.667 -0.329	-0.336 -0.669 0.328
0.665 0.325 0.329	-0.000 -1.000 -0.001	-0.664 -0.331 -0.330
-1.354 -2.712 0.324	-2.707 -1.352 -0.330	1.357 -1.348 -0.333

$x_1^+ + x_1^- = x_1$ - Anteil der erster Komponente, u.s.w. ± - bezieht sich auf Enantiomerenanteile.

$x_1 = 0.249 + 0.252(39) = 0.501(3)$, $x_2 = 0.117 + 0.129(18) = 0.246(3)$, $x_3 = 0.111 + 0.082(16) = 0.193(3)$, $x_4 = 0.030 + 0.029(8) = 0.059(2)$

[c] $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a P)^2 + b P]$, wo $P = (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2 F_c^2) / 3$

Tab. 2 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) des [B(CF₃)₄]⁻ Anions in K[B(CF₃)₄] und Cs[B(CF₃)₄]

	K[B(CF ₃) ₄], -100 °C	Cs[B(CF ₃) ₄], -123 °C ^[a]	berechnet ^[a]
B-C	1.623(3)	1.625(3)	1.633
C-F	1.354(2)	1.355(3)	1.369
B-C-F	113.8(2)	113.6(2)	113.4
F-C-F	104.8(2)	105.0(2)	105.2
τ ^[b]	12.6	7.3	14.2

[a] [9]

[b] gemittelte Torsionswinkeländerung zu der von *T_d* - Symmetrie des Anions (C-B-C-F = ±60, 180 °)

Tab. 3 Abweichung der Kristallstrukturen von K[B(CF₃)₄] und Cs[B(CF₃)₄] von NaCl - und CsCl - Strukturtyp

Salz, t _{Mess} , °C	t, °C	V/Z, Å ³	Abweichung der Gitterkonstanten von idealen Werten ^[a]	
			NaCl	CsCl ^[b]
K[B(CF ₃) ₄], 20	> -50	243.64(8)	$a/a_0 = 1$	$a/2a_0 = 0.794$ $a/a_0 = 1.587$
K[B(CF ₃) ₄], -55	-65÷-50	236.16(3)	$2^{1/2} a/a_0 = 0.995$ $3^{-1/2} c/a_0 = 1.009$	$2^{-1/2} a/a_0 = 0.790$ $3^{-1/2} c/a_0 = 1.602$
K[B(CF ₃) ₄], -100	< -65	230.66(4)	$a/a_0 = 0.951$ $b/a_0 = 1.002$ $c/a_0 = 1.050$	$2^{-1/2} a_1/a_0 = 0.775$ $2^{-1/2} b_1/a_0 = 0.814$ $3^{-1/2} c_1/a_0 = 1.590$
Cs[B(CF ₃) ₄], 60 ^[c]	> 50	280.1(1)	$a/a_0 = 1$	$a/2a_0 = 0.794$ $a/a_0 = 1.587$
Cs[B(CF ₃) ₄], -123 ^[d]	< 50	249.4(1)	$2^{1/2} a/a_0 = 1.117$ $3^{-1/2} c/a_0 = 0.801$	$2^{-1/2} a/a_0 = 0.887$ $3^{-1/2} c/a_0 = 1.272$

[a] $a_0 = (4 V/Z)^{1/3}$ für NaCl - und $a_0 = (V/Z)^{1/3}$ für CsCl - Strukturtyp.

[b] $2^{-1/2} a_1/a_0 = ((a^2+b^2)/8)^{1/2}/a_0$ und $2^{-1/2} b_1/a_0 = ((b^2+c^2)/8)^{1/2}/a_0$ bzw. $a/2a_0$ entsprechen den *a* - und *b* - Achsen und $3^{-1/2} c_1/a_0 = ((a^2+b^2+c^2)/3)^{1/2}/a_0$ bzw. a/a_0 der *c* - Achse in der trigonalen Aufstellung.

[c] Fm-3m (Nr. 225), *a* = 10.386(3) Å, *V* = 1120.3 Å³, *Z* = 4

[d] R3m (Nr. 160), *a* = 7.883(1), *c* = 13.847(4) Å, *V* = 748.2 Å³, *Z* = 3 [9]

Tab. 4 Experimentelle und berechnete schwingungsspektroskopische Daten für K[B(CF₃)₄]

IR, ^[a]	Raman,	IR, ^[b]	Raman, ^[b]	Band-	IR-Intens.,	Raman-	Zuordnung
-196°C	-196°C	20°C	20°C	position,	ber. ^[b, d]	Aktivität,	
				ber. ^[b, c]		ber. ^[b, e]	
1307, m sh	1306, w	1298, sh	1296, sh	1305	17	2 ^[e]	ν_9 , T, $\nu_s(\text{CF}_3)$ ¹⁰ B
1301, m sh	1301, w						
1291, sh	1289, m	1276, vs	1279, vs	1288	71	8	ν_9 , T, $\nu_s(\text{CF}_3)$ ¹¹ B +
1281, vs	1280, s			1294	0	132	ν_1 , A, $\nu_s(\text{CF}_3)$
1273, vs	1274, sh						
	1145, m						
1137, vs	1135, sh	1112, vs	1111, s, br	1151	100	38	ν_{10} , T, $\nu_{as}(\text{CF}_3)$
1124, vs	1122, sh		1095, s, br	1139	0	10	+ ν_5 , E, $\nu_{as}(\text{CF}_3)$
	1114, s						
1100, vs	1104, vs						
	1098, sh						
1085, sh	1084, w						
1043, w	1048, w	-	1026, m, br	1059	0.00	6	ν_{11} , T, $\nu_{as}(\text{CF}_3)$
1039, w	1038, w						
	1032, w						
1024, w	1024, w						
	1019, w						
941, s	-	931, s	-	947	13	0.2 ^[f]	ν_{12} , T, $\nu_{as}(\text{BC}_4)$ ¹⁰ B
936, s							
929, s							
917, sh		904, vs	900, w	921	42	0.6	ν_{12} , T, $\nu_{as}(\text{BC}_4)$ ¹¹ B
911, vs	909, w						
902, vs	905, w						
728, w	729, vs	-	726, vs	717	0	100	ν_2 , A, $\delta_s(\text{CF}_3)$
694, s	697, w	694, s	696, w	689	8	0.6	ν_{13} , T, $\delta_s(\text{CF}_3)$
-	549, m	-	547, m	541	0	5	ν_6 , E, $\delta_{as}(\text{CF}_3)$
525, sh	524, s	525, sh	527, s	513	0.09	9	ν_{14} , T, $\delta_{as}(\text{CF}_3)$
518, m	-	518, m	518, sh	508	1.3	11	ν_{15} , T, $\delta_{as}(\text{CF}_3)$
^[g]	319, vs	-	321, vs	317	0	26	ν_7 , E, $\rho(\text{CF}_3)$
^[g]	303, m	299, w	301, s	292	0.16	10	ν_{16} , T, $\rho(\text{CF}_3)$
	297, sh						
^[g]	282, vs	-	284, s	270	0	26	ν_3 , A, $\nu_s(\text{BC}_4)$
^[g]	257, w	260, w	-	252	0.02	0.2	ν_{17} , T, $\rho(\text{CF}_3)$
^[g]	-	160, vw	-	130	0.07	0.01	ν_{18} , T, $\delta(\text{CBC})$
^[g]	123, w br	-	118, m	96	0	0.2	ν_8 , E, $\delta(\text{CBC})$

[a] Weitere Banden: 1385, w; 1250, vw; 1211, w; 1198, vw; 1189, vw; 1182, vw; 531, w. [b] [9] [c] B3LYP/6-31G*. [d] Relative IR Oszillatorstärke (ν_{10} 334 km mol⁻¹), alle Werte, mit Ausnahme von ν_9 und ν_{12} , gemittelt aus den berechneten Werten für ¹¹B(80%) und ¹⁰B(20%), 0 = inaktiv, 0.00 = Int. <0.01. [e] Relative Raman Aktivität (ν_2 8.2 Å⁴ AMU⁻¹) für ¹¹B. [f] Berechnet aus dem ¹⁰B/¹¹B Isotopenverhältniss. [g] nicht gemessen.

Das Koordinierungsvermögen (Basizität) des $[B(CF_3)_4]^-$ Anions.

Die ungewöhnlichen strukturellen Eigenschaften des $K[B(CF_3)_4]$ sind auf seine geringe Gitterenergie, sowie der kugelförmigen Gestalt und des geringen Koordinierungsvermögens des Anions zurückzuführen. Kürzlich wurde eine neue qualitative Methode beschrieben mit der sich die Basizität (Koordinierungsvermögen) von Anionen reihen lassen [21], die auf Keder und Burger [22] zurückzuführen ist. Dazu wird die N-H Schwingungsfrequenz von Kontakt-Ionenpaaren ($n-C_8H_{17}$) $_3N^+H\cdots A^-$ in verdünnter CCl_4 -Lösung gemessen. Je geringer nun die Basizität des Anions A^- ist, umso schwächer ist die $N-H\cdots A^-$ Wasserstoffbrückenbindung und umso höher ist die N-H Schwingungsfrequenz. Für schwache Basen A^- gilt $\nu(NH) > 2800\text{ cm}^{-1}$ und die Brückenschwingung $\nu(H\cdots A^-) < 400\text{ cm}^{-1}$. Somit ist $\nu(NH)$ ungekoppelt und kann als charakteristisch angesehen werden. Die Frequenz $\nu(NH)$ reflektiert die intrinsische Säurestärke von monomerem HA wider, analog zu der von isolierten Molekülen in der Gasphase. Aus der nachfolgenden Tabelle 5 wird deutlich, dass das $[B(CF_3)_4]^-$ Anion zu den am schwächsten koordinierenden Anionen gehört. Seine Anwendung ist allerdings eingeschränkt, da es durch starke sauerstoffhaltige Protonensäuren, wie H_2SO_4 , und sehr starken Lewis-Säuren, wie $[Me_3Si]^+$ und SbF_5 , abgebaut wird [10, 11]. In wasserfreiem HF ist das $[B(CF_3)_4]^-$ Anion dagegen stabil.

Tabelle 5 Schwingungswellenzahlen (cm^{-1}) von Kontakt-Ionenpaaren ($n-C_8H_{17}$) $_3N^+H\cdots[B(CF_3)_4]^-$ in CCl_4 -Lösung^[a].

$\nu(N-H),$ cm^{-1}	A^-
3234	$[B(CF_3)_4]^-$ ^[b]
3233	$[B(C_6F_5)_4]^-$
3220	$[C_2H_5CB_{11}F_{11}]^-$ ^[c]
3190	$[AsF_6]^-$
3175	$[SbF_6]^-$
3163	$[HCB_{11}Cl_{11}]^-$
3133	$[BF_4]^-$
3086	$[(CF_3SO_2)_2N]^-$ ^[c]
3080	$[B(CN)_4]^-$ ^[c]
3050	$[ClO_4]^-$

[a] Lit. , [b] diese Arbeit,
[c] nicht veröffentlichte Ergebnisse

Experimentelles

Synthesen

Die Synthese von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ erfolgte nach der beschriebenen Methode [9].

Zur Herstellung von $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ wurden 427 mg (1.31 mmol) $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ in Wasser gelöst und mit 0.3 mL (0.69 mmol) $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$, gelöst in ca. 1 mL (12 mmol) HCl , umgesetzt. Das Produkt wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert, die CH_2Cl_2 Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Die Ausbeute an flüssigem $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ betrug 0.4 g (0.62 mmol, 90 %).

Apparaturen

Zur Handhabung von wasserfreiem HF diente eine Hochvakuumapparatur aus Edelstahl mit Faltenbalg-Ventilen (BPV 25004 Balzers und SS4BG Nupro) und CajonTM und GyrolokTM Verschraubungen. Aufbewahrt wurde aHF (Solvay AG, Hannover) in einem Stahlzylinder über K_2NiF_6 . Zur Kristallzucht von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ fand ein 100ml PFA-Kolben (Bohlender, Lauda) mit NS19 Hülse und einem NS19 Kern mit einem PFA-Nadelventil (204-30 Galtek, fluorowareTM, Chaska, Minnesota, USA) Verwendung. Zusammengehalten wurden die Teile durch einen Metall-Kompressionsflansch.

Raman-Spektren von abgeschmolzenen Proben in 2 mm Schmelzpunktkapillaren wurden mit einem FT-Raman-Gerät Bruker RFS 100/S unter Verwendung eines Nd-YAG-Laser (1064 nm, 500 mW) im Spektralbereich $3500\text{--}80\text{cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} registriert. Für jedes Spektrum wurden 256 Scans addiert. Zur Temperierung der Proben zwischen -196 und $20\text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Kapillaren im Hochvakuum an dem Kühlfinger einer Tieftemperatur-Ramanzelle (Eigenbau) kontaktiert.

Infrarot-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer Bruker IFS 66v mit einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} registriert. Zwei verschiedene DTGS Detektoren zusammen mit zwei verschiedenen Strahlenteilern wurden im Bereich von $4000\text{--}380\text{ cm}^{-1}$ (Ge/KBr Strahlteiler) und in Bereich $600\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ (6 mm Mylar – Folie) verwendet. Im MIR Bereich wurden die $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ Proben als KBr Presslinge in Messing-Ringen präpariert und im Hochvakuum mit einer Tieftemperatur IR-Zelle (Eigenbau) zwischen -196 und $20\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und vermessen. Im FIR Bereich wurde $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ als Nujol Verreibung zwischen Polyethylen - Scheiben vermessen. Die Messung der 0,01 molaren Lösung von $[(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ in CCl_4 erfolgte in einer IR-Küvette mit verstellbarer Schichtdicke.

Kristallzucht von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$

Ein Reagenzglas mit einer Lösung aus ca. 1 g $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ in ca. 10 mL Et_2O wurde in ein großes verschließbares Gefäß platziert, das am Boden mit CH_2Cl_2 bedeckt war. Bei $+5\text{ }^\circ\text{C}$ und langsamer Diffusion von CH_2Cl_2 in diese Lösung bildeten sich bis zu 5 mm große farblose Kristalle.

Zur Züchtung von Kristallen in der Tieftemperaturphase wurden in dem 100 mL PFA-Kolben 330 mg (1.0 mmol) $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ in 20ml wasserfreier HF bei -78°C gelöst. Unter ständigem Kühlen mit einem Trockeneis/Ethanol-Gemisch wurde die HF innerhalb von 10 Tagen abgepumpt. Zur Regulierung der Verdampfungsgeschwindigkeit dient ein PFA-Nadelventil. Nach vollständigem Entfernen der HF verblieb $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ in Form farbloser Kristalle, die unter N_2 -Atmosphäre bei -78°C ohne Modifikationsänderung lagerbar sind.

Strukturanalysen durch Röntgenstrahlbeugung

Zur Durchführung der Strukturuntersuchung wurde ein geeigneter bei 5°C gezüchteter Einkristall von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ an eine Glaskapillare geklebt. Die Datensammlung erfolgte an einem Bruker P4-SMART-Diffraktometer [23], die Bestimmung der Elementarzelle und Orientierungsmatrix mit [24], die Datenreduktion mit [24], die HKL-Files wurden mit [25, 26] erstellt. Auf die Absorptionskorrektur wurde verzichtet, da der Kristall vergleichbare Kantenlängen hat und der Absorptionskoeffizient $\mu < 0.75 \text{ mm}^{-1}$ ($\mu_d < 0.3$) beträgt [18]. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst [27, 28] auf F^2 basierend verfeinert [27, 29] (Tab. 1). Die Abbildungen wurden mit der in der Literatur [30] beschriebenen Programm angefertigt. Aufgrund der Auslöschungsbedingungen und der Laue - Symmetrie kamen bei $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (-100°C) nur die Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ (Nr. 19), bei $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (-55°C) zwei enantiomorphe Raumgruppen $\text{P}3_221$ (Nr. 154) und $\text{P}3_121$ (Nr. 152) und bei $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (20°C) die Raumgruppen $\text{F}432$ (Nr. 209), $\text{F}43m$ (Nr. 216) und $\text{Fm}-3m$ (Nr. 225) infrage. Die Struktur wurde gelöst und verfeinert bei $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (-100°C) in der Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ (Nr. 19), bei $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (-55°C) in der Raumgruppe $\text{P}3_221$ (Nr. 154) (bei anderen Zwillingskomponenten auch $\text{P}3_121$ (Nr. 152)) und bei $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (20°C) in der Raumgruppe $\text{Fm}-3m$ (Nr. 225). Im Falle von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (20°C) wurden alle Geometrieparameter des Anions durch "restraints" festgehalten, da das Anion in dem Kristallgitter rotiert. Im Falle von $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (-55°C) wurden wegen der gehinderten Rotation der CF_3 - Gruppen die C-F Bindungsabstände festgehalten.

Zur Durchführung der Strukturuntersuchung der bei -78°C gezüchteten Kristalle wurden diese unter Schutzgas (N_2) bei -80°C in Glaskapillaren ($d=0,1-0,3\text{mm}$, Wandstärke $\sim 0,01\text{mm}$) überführt. Die Aufnahme der Röntgenstruktur erfolgte bei -100°C an einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer. Es wurden 208 Bilder via ω -Rotation ($\Delta/\omega = 1^\circ$) und zweimal 35s je Bild bei einem Kristall-zu-Detektor Abstand von 3.3 cm aufgenommen. Ein möglicher Zerfall des Kristalls während der Messungen wurde durch Aufnahme der Startbilder kontrolliert. Ein Vergleich der Intensitäten der doppelten Reflexe ergab keine Anzeichen auf einen Zerfall des Kristalls. Aus technischen Gründen konnte keine experimentelle Absorptionskorrektur durchgeführt werden. Unter Verwendung der Datenreduktions-Software SCALEPACK (Minor und Otwinowski), wird jedes Bild mit einem Skalierungsfaktor multipliziert, der

durch Vergleich symmetrieäquivalenter Reflexe gebildet wird [31]. Es wurden 5298 Reflexe zu 1608 symmetrieunabhängigen Reflexen mit einem internen R -Wert von 0.147 gemittelt.

Aufgrund der Auslöschungsbedingungen und der Laue - Symmetrie kam bei $\text{K}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ nur die Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ (Nr. 19) infrage. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst [28] auf F^2 basierend verfeinert [29]. Es zeigte sich aber, dass diese Kristalle auch verzwilligt waren und die Kristallstrukturqualität unbefriedigend war ($R_I = 0.1957$, $wR_2 = 0.3635$).

Die Pulveraufnahmen von $\text{Cs}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ (60 °C) wurden mit dem X'Pert Diffraktometer (PANalytical, Almelo, Niederlanden) unter Verwendung einer Cu Anode (50 kV, 36 mA und einem Focus von $0.4 \times 12 \text{ mm}^2$) durchgeführt.

CSD-420442 (-55 °C), CSD-420443 (-100 °C), CSD-420444 (20 °C) und Supporting Information enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: [crysdata\(at\)fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata(at)fiz-karlsruhe.de), http://www.fiz-karlsruhe.de/request_for_deposited_data.html) erhältlich.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. D. J. Brauer (Universität Wuppertal) und Herrn Dr. C. W. Lehmann (MPI Mülheim) für hilfreiche Diskussionen, Dipl.-Phys. Daniel Krämer (Universität Wuppertal) für die Pulveraufnahmen von $\text{Cs}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$, sowie Herrn Prof. Dr. R. Minkwitz (Universität Dortmund) für die Bereitstellung von Messzeit am Kappa CCD-Diffraktometer.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))
Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

Literatur

1. S.H. Strauss, *Chem. Rev.*, **1993**. 93, 927.
2. K. Seppelt, *Angew. Chem.*, **1993**. 105, 1074.
3. C.A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, **1998**. 31, 133.
4. H. Willner, F. Aubke, *Organometallics*, **2003**. 22, 3612-3633.
5. I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.*, **2004**. 116, 2116-2142.
6. E. Bernhardt, *Habilitationsschrift*, Bergische Universität Wuppertal, **2007**
7. E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**. 629, 1229-1234.
8. E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**. 626, 560-568.
9. E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.*, **2001**. 7, 4696-4705.
10. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem.*, **2007**. 119, 9340 – 9357.
11. M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**. 46, 9180 – 9196.
12. G. Korus, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**. 627, 1599-1605.
13. D. Wilmer, K. Funke, M. Witschas, R.D. Banhatti, M. Jansen, G. Korus, J. Fitter, R.E. Lechner, *Physica B*, **1999**. 266, 60-68.
14. L.P. Singh, S.S.N. Murthy, *J. Chem. Phys.*, **2008**. 129, 094501.
15. J.C.W. Folmer, R.L. Withers, T.R. Welberry, J.D. Martin, *Phys. Rev. B*, **2008**. 77, 144205.
16. H. Bärnighausen, *Commun. Math. Chem.*, **1980**. 9, 139-175.
17. U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1992**. 48, 172-178.
18. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Stuttgart, **1994**, 261.
19. S. Parsons, *Acta crystallogr. Sect. D*, **2003**. 59, 1995-2003.
20. J. Nuss, M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2007**. 63, 843–849.
21. E.S. Stoyanov, K.-C. Kim, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**. 128, 8500-8508.
22. W.E. Keder, L.L. Burger, *J. Phys. Chem.*, **1965**. 69, 3075-3080.
23. *SMART Bruker Molecular Analysis Research Tool*, v. 5.054, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, **1998**,
24. *SAINT, data reduction and correction program*, v. 7.46, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2007**,
25. G.M. Sheldrick, *SADABS Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program*, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2007**,
26. G.M. Sheldrick, *TWINABS*, Bruker-AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2007**,
27. L.J. Farrugia, *WinGX v1.64.05 - An integrated system of Windows programs for the solution, refinement and analysis of single crystal X-ray diffraction data.*, University Glasgow, (*J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837-838), **2003**,
28. G.M. Sheldrick, *SHELXS-97, Programm for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**,
29. G.M. Sheldrick, *SHELXL-97, Programm for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**,
30. K. Brandenburg, *Diamond v.2.1e*, Crystal Impact GbR, **2001**,
31. Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods in Enzymology*, **1997**. 276, 307.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23

-100 °C

Wiley-VCH

-55 °C

20 °C

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

Page 19 of 20
Raman Intensity
IR Absorption

ZAAC

-196 °C

Wiley-VCH

1400 1200 1000 800 600 400 cm⁻¹