

Kristallstrukturchemie und Einschlussverhalten von Salzen der
Benzolhexacarbonsäure (Mellitsäure) und von
Hexaphenylbenzolhexacarbonsäure

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Jörg-Martin Neudörfl
aus Hürth

Köln 2002

Berichterstatter: Prof. Dr. Otto Ermer
Prof. Dr. Axel G. Griesbeck

Tag der mündlichen Prüfung: 14.2.2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1995 bis Oktober 2001
am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. O. Ermer, für das Thema dieser Arbeit, die hervorragende Betreuung und die Förderung dieser Arbeit durch zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Meinen Eltern

Zusammenfassung

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Kristallstrukturchemie von Salzen der Mellitsäure. Es wurden die Ammonium- $((\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$; $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.5}$, Natrium- $(\text{Na}_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7)$ und Kaliumhalbsalze $(\text{K}_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6)$ der Mellitsäure einkristallin dargestellt und deren Kristallstruktur bestimmt. Diese Salze bilden ein durch geladene, kurze Wasserstoffbrückenbindungen verknüpftes zweidimensionales Netzwerk aus Knoten mit einer sechsfachen Verknüpfung. Eine analoge Verknüpfung durch geladene Wasserstoffbrückenbindungen weist auch das Triguanidinium-trihydrogenmellitat-Dihydrat $((\text{CH}_6\text{N}_3)_3 \cdot \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$ auf, hier befinden sich die Guanidiniumionen und Wassermoleküle zwischen den anionischen Schichten und verknüpfen diese durch Wasserstoffbrückenbindungen. Ein weiteres Kaliumhalbsalz der Mellitsäure $(\text{K}_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$ bildet ein durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpftes Raumnetz. Auch das Cäsiumsalz $\text{Cs}_2\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{O}_{12})$ bildet im Festkörper ein durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpftes dreidimensionales Netzwerk. Die anderen hier untersuchten Alkalimetallsalze der Mellitsäure $(\text{Li}_9\text{H}_3(\text{C}_{24}\text{O}_{24}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$; $\text{Na}_5\text{H}(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$) bilden durch geladene Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Ketten, die durch Wassermoleküle zu einem Raumnetz verknüpft werden.

Weiterhin konnten drei Salze der Mellitsäure mit Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) erhalten werden $((\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_2 (\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2) (\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$; $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_8 (\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{27}$ und $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_5 (\text{H}(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13}$. Im erstgenannten dieser drei Salze tritt neben dem doppelt protonierten DABCO das bisher nicht beschriebene Ion $\text{H}_3\text{DABCO}_2^{3+}$ als verknüpfendes Element in der Kristallstruktur auf. Von den Mellitsäuresalzen des 4,4'-Bipyridins konnte das Salz $(\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)) \text{H}_4(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ einkristallin erhalten werden und dessen Struktur bestimmt werden. Neben diesen Hydrogenmellitaten konnten auch die Mellitsäuresalze des Ammoniums $((\text{NH}_4)_6 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_9)$ und des Guanidins $((\text{CH}_6\text{N}_3)_6 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3)$ dargestellt werden, die beide in azentrischen Raumgruppen kristallisieren.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist das Einschlussverhalten von **Hexaphenylbenzol-hexacarbonsäure** (Hexakis(4-Carboxyphenyl)Benzol). Die Hexasäure bildet Einschlussverbindungen mit **1,3,5-Trimethoxybenzol**, **1,3,5-Tribrombenzol**, **Hexamethylbenzol**, und den **Charge-Transfer-Komplexen von 1,3,5-Trinitrobenzol mit Trimethoxybenzol** und **Bromanil mit 1,3,5-Trimethoxybenzol**, deren Kristallstrukturen bestimmt werden konnten. Diese Hexasäure bildet eine weitere Einschlussverbindung mit flüssigkeitsähnlich fehlgeordnetem Lösungsmittel.

In einem weiteren Abschnitt werden die Kristallstrukturen des **Mellitsäuretrianhydrids** und der **Charge-Transfer-Komplexe dieses Anhydrids mit 9,10-Dimethylantracen und Triphenylen** beschrieben.

Abstract

One of the main points of interest in this work is the structural chemistry of salts derived from mellitic acid. The ammonia $((\text{NH}_4)_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4; (\text{NH}_4)_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.5})$, sodium $(\text{Na}_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7)$ and potassium salts $(\text{K}_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6)$ were synthesized as single crystals and their structures determined. These salts form a two dimensional network via charged short hydrogen bonds, constituted of knots with a sixfold connection. An analogous mode of connection via charged hydrogen bonds is observed in the guanidinium salt $((\text{CH}_6\text{N}_3)_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$, in which the guanidinium ions and the water molecules are located between the anionic layers and connect these via hydrogen bonds.

Another potassium salt of the mellitic acid $(\text{K}_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4)$ forms a three dimensional network via hydrogen bonds, as well as the caesium salt $\text{Cs}_2\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{O}_{12})$ in the solid state. Additional salts of mellitic acid containing alkalimetals $(\text{Li}_9\text{H}_3(\text{C}_{24}\text{O}_{24}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}; \text{Na}_5\text{H}(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14})$ investigated in this work show the formation of chains, connected via hydrogen bonds, that are connected three dimensionally by water molecules. Moreover three salts of diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) with mellitic acid $((\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_2 (\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2) (\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2; (\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_8 (\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{27}$ and $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_5 (\text{HC}_{12}\text{O}_{12})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13})$ could be obtained. The former contains the $\text{H}_3\text{DABCO}_2^{3+}$ ion as a connecting unit in the crystal structure, which has not been described so far. Of the salts of mellitic acid with 4,4'-bipyridine single crystals of $(\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)) \text{H}_4(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ were synthesized and the structure determined. Apart from these hydrogen mellitates it was also possible to produce and crystallize $((\text{NH}_4)_6(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_9)$ and $((\text{CH}_6\text{N}_3)_6(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3)$. Both compounds crystallize in acentric spacegroups.

A second aspect of large emphasis in this work is the investigation of the inclusion behaviour of **Hexaphenylbenzene hexacarboxylic acid** (Hexakis(4-Carboxyphenyl)benzene). The hexacid forms inclusion compounds with **1,3,5-Trimethoxybenzene**, **1,3,5-Tribromobenzene**, **Hexamethylbenzene** and the **charge-transfer complexes of 1,3,5-Trinitrobenzene with Trimethoxybenzene and Bromanil with 1,3,5-Trimethoxybenzene**. The crystal structures of these compounds could be determined. This hexacid also leads to other inclusion compound in which the guest molecules are disordered fluid like.

In a further section the crystal structures of **Mellitic Trianhydride** and the **charge-transfer complexes** of these anhydride with **9,10-Dimethylantracene** and **Triphenylene** are described.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Salze der Mellitsäure	5
2.1	Zur Geschichte der Mellitsäure und bekannten Mellitatstrukturen	5
2.2	Allgemeine Bemerkungen zu den Mellitatstrukturen	6
2.3	Salz der Mellitsäure mit Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) mit der Zusammensetzung $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_2 (\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2) (\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	12
2.3.1	Kristallzüchtung und kristallographische Daten	12
2.3.2	Beschreibung der Struktur des Salzes von Mellitsäure und DABCO $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_2 (\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2) ((\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$	13
2.4	Salz der Mellitsäure mit DABCO im Verhältnis 3 : 8	22
2.4.1	Kristallzüchtung und kristallographische Daten	22
2.4.2	Beschreibung der Struktur des Salzes $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_8 (\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{27}$	23
2.5	Salz der Mellitsäure mit DABCO im Verhältnis 2 : 5	29
2.5.1	Kristallzüchtung und kristallographische Daten	29
2.5.2	Beschreibung der Struktur des Salzes $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_5 (\text{H}(\text{C}_{12}\text{O}_{12}))_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13}$	30
2.6	Bipyridylium-tetrahydrogenmellitat-Dihydrat	39
2.6.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	39
2.6.2	Beschreibung der Struktur des Bipyridylium-tetrahydrogenmellitat-Dihydrats	41
2.7	Triguanidinium-trihydrogenmellitat-Dihydrat	49
2.7.1	Kristallzüchtung und kristallographische Daten	49
2.7.2	Beschreibung der Struktur von Triguanidinium-trihydrogen mellitat-Dihydrat.....	50
2.8	Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrat.....	55
2.8.1	Kristallzüchtung und kristallographische Daten.....	55
2.8.2	Beschreibung der Struktur des Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrats	56
2.9	Salz der Mellitsäure mit Guanidin und Ammoniak mit der Zusammensetzung $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2 (\text{NH}_4)_4 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	63
2.9.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten.....	63
2.9.2	Beschreibung der Struktur des Salzes $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2 (\text{NH}_4)_4 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	65
2.10	Triammonium-trihydrogenmellitate	69
2.10.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten.....	69
2.10.2	Beschreibung der Strukturen der beiden Triammonium-trihydrogenmellitate $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (TAM1) und $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4,5}$ (TAM2).....	71
2.11	Hexaammonium-mellitat-Nonahydrat	77

2.11.1	Kristallzüchtung und kristallographische Daten	77
2.11.2	Beschreibung der Struktur des Hexaammonium-mellitat-Nonahydrats	78
2.12	Trinatrium-trihydrogenmellitat-Heptahydrat	82
2.12.1	Kristallzüchtung und kristallographische Daten	82
2.12.2	Beschreibung der Struktur des Trinatrium-trihydrogenmellitat- Heptahydrat	83
2.13	Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat	88
2.13.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	88
2.13.2	Beschreibung der Struktur von Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat	89
2.14	Trikalium-trihydrogenmellitat-Hexahydrat	94
2.14.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	94
2.14.2	Beschreibung der Struktur des Trikalium-trihydrogenmellitat- Hexahydrat	96
2.15	Dicäsium-tetrahydrogenmellitat	100
2.15.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	100
2.15.2	Beschreibung der Struktur von Dicäsium-tetrahydrogenmellitat	101
2.16	Nonalithium-trihydrogendimellitat-Tetradecahydrat	107
2.16.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	107
2.16.2	Beschreibung der Struktur des Nonalithium-trihydrogendimellitat- Tetradecahydrat	108
2.17	Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat	114
2.17.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	114
2.17.2	Beschreibung der Struktur des Salzes Pentanatrium-hydrogenmellitat- Tetradecahydrat	115
2.18	Zusammenfassender Vergleich der untersuchten Salze der Mellitsäure	123
3	Hexaphenylbenzolhexacarbonsäure (Hexakis(4-Carboxyphenyl)Benzol, HPHA)	127
3.1	Vorbemerkungen zu den HPHA-Strukturen	127
3.2	Darstellung von Hexakis(4-Carboxyphenyl)Benzol (HPHA)	129
3.2.1	Hexakis(4-Bromphenyl)Benzol	129
3.2.2	Hexakis(4-Carboxyphenyl)Benzol	129
3.3	Struktur von HPHA	131
3.3.1	Kristallzüchtung und kristallographische Daten	131
3.3.2	Beschreibung der Struktur der Hexasäure „ohne“ Gast	132
3.4	Einschlussverbindung von HPHA mit Trimethoxybenzol (HPHA · (TMB) ₂)	137
3.4.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	137
3.4.2	Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung HPHA · (TMB) ₂	138

3.5	Einschlussverbindung des Charge-Transfer-Komplexes	
	Trinitrobenzol · (1,3,5-Trimethoxybenzol) ₂ im HPHA Netzwerk (HPHA · TNB · (TMB) ₂).....	143
3.5.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	143
3.5.2	Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung HPHA · TNB · (TMB) ₂	144
3.6	Einschlussverbindung von HPHA und dem Charge-Transfer-Komplex aus	
	1,3,5-Trimethoxybenzol und Bromanil	153
3.6.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	153
3.6.2	Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung von HPHA und dem CT-Komplex	
	TMB ₂ · Bromanil	155
3.7	Einschlussverbindung von HPHA mit 1,3,5-Tribrombenzol	160
3.7.1	Kristallzüchtung und kristallographische Daten	160
3.7.2	Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung von HPHA mit	
	Tribrombenzol.....	161
3.8	Einschlussverbindung von HPHA mit Hexamethylbenzol (HPHA · (HME) ₂)	166
3.8.1	Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten	166
3.8.2	Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung HPHA · (HMB) ₂	168
3.9	Einschlussverbindungen von HPHA mit Tolan (Diphenylacetylen) und Azobenzol	173
3.9.1	Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung HPHA mit Azobenzol	176
3.10	Zusammenfassender Vergleich der HPHA-Strukturen	182
4	1,3,5-Tris(3,5-Dicarboxyphenyl)Benzol	185
4.1	Zur geplanten Struktur von 1,3,5-Tris(3,5-Dicarboxyphenyl)Benzol (TPHA)	185
4.2	Synthese von 1,3,5-Tris(3,5-Dicarboxyphenyl)Benzol (TPHA)	188
4.2.1	4-Amino-3,5-Dibrom-Acetophenon	188
4.2.2	3,5-Dibrom-Acetophenon	189
4.2.3	1,3,5-Tris(3,5-Dibromphenyl)Benzol	189
4.2.4	1,3,5-Tris(3,5-Dicarboxyphenyl)Benzol	189
5	Mellitsäuretrianhydrid und Charge-Transfer-Komplexe mit Mellitsäuretrianhydrid.....	191
5.1	Mellitsäure-Trianhydrid (MTA).....	191
5.1.1	Synthese des Anhydrids und Kristallisation.....	191
5.1.1.1	Synthese.....	191
5.1.1.2	Kristallisation des Anhydrids.....	191
5.1.2	Datensammlung, Strukturlösung und kristallographische Daten.....	192
5.1.3	Beschreibung der Struktur des Mellitsäuretrianhydrids.....	193
5.2	Charge-Transfer-Komplexe von MTA mit Triphenylen und	

9,10-Dimethylantracen	198
5.2.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten	198
5.3 Beschreibung der Strukturen der 1:1-Komplexe vom MTA mit Triphenylen und 9,10-Dimethylantracen	200
6 Ausblick	206
7 Anhang	208
7.1 Verwendete Geräte und Software	208
7.1.1 a) Geräte zur Datensammlung	208
7.1.2 b) Verwendete Software	209
7.2 Geometrieparameter der Salze der Mellitsäure	211
7.2.1 Salz der Mellitsäure mit Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) mit der Zusammensetzung $(\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) (\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_2 (\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	211
7.2.2 Salz der Mellitsäure mit DABCO im Verhältnis 3 : 8	215
7.2.3 Salz der Mellitsäure mit DABCO im Verhältnis 2 : 5	224
7.2.4 Bipyridylium-tetrahydrogenmellitat-Dihydrat	231
7.2.5 Triguanidinium-trihydrogenmellitat-Dihydrat	235
7.2.6 Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrat	238
7.2.7 Salz der Mellitsäure mit Guanidin und Ammoniak mit der Zusammensetzung $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2$ $(\text{NH}_4)_4 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	241
7.2.8 Triammonium-trihydrogenmellitate	243
7.2.8.1 Strukturparameter des Salzes $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (TAM1)	243
7.2.8.2 Strukturparameter des Salzes $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.5}$ (TAM2)	245
7.2.9 Hexaammonium-mellitat-Nonahydrat	248
7.2.10 Trinatrium-trihydrogenmellitat Heptahydrat	250
7.2.11 Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat	253
7.2.12 Trikalium-trihydrogenmellitat-Hexahydrat	255
7.2.13 Dicäsium-tetrahydrogenmellitat	257
7.2.14 Nonalithium-trihydrogendimellitat-Tetradecahydrat	260
7.2.15 Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat	264
7.3 Mellitsäure	267
7.3.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten	267
7.3.2 Strukturparameter der Mellitsäure	269
7.4 Geometrieparameter der HPHA-Strukturen	273
7.4.1 HPHA.....	273
7.4.2 Einschlussverbindung von HPHA mit Trimethoxybenzol $(\text{HPHA} \cdot (\text{TMB})_2)$	276

7.4.3	Einschlussverbindung HPHA · TNB · (TMB) ₂	279
7.4.4	Einschlussverbindung von HPHA und dem CT-Komplex aus Trimethoxybenzol und Bromanil	284
7.4.5	Einschlussverbindung von HPHA mit Tribrombenzol	286
7.4.6	Einschlussverbindung von HPHA mit Hexamethylbenzol	293
7.4.7	Einschlussverbindungen von HPHA und Azobenzol	295
7.5	Geometrieparameter der Mellitsäuretrianhydrid Strukturen	301
7.5.1	Mellitsäuretrianhydrid	301
7.5.2	Chargetransfer-Komplex von MTA mit Triphenylen	302
7.5.3	Charge-Transfer-Komplex von MTA mit 9,10-Dimethylantracen	306
8	Literatur	309

1 Einleitung

Ein stetig wachsendes Gebiet der organischen Chemie ist die Supramolekulare Chemie, sie befasst sich mit den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Die wachsende Bedeutung dieses Gebietes der Chemie wird durch die Verleihung der Chemienobelpreise 1987 an D. Cram, J.-M. Lehn und Ch. Pedersen dokumentiert. Die Supramolekulare Chemie kann als die „Chemie jenseits des Moleküls“¹ definiert werden. Sie bezieht sich auf komplexe, organisierte Einheiten, die durch Zusammenlagerung von zwei oder mehr molekularen Einheiten durch zwischenmolekulare Kräfte hervorgehen. Beispiele für solche „Übermoleküle“ sind Komplexe mit Kronenethern, Cryptanden, Enzym-Substrat-, Wirkstoff-Rezeptor- sowie Antigen-Antikörper-Wechselwirkungen.

Die Verknüpfung erfolgt in der Supramolekularen Chemie² analog zur kovalenten Bindung in der molekularen Chemie, durch intermolekulare Wechselwirkungen. „Übermoleküle“ werden also durch bindende intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten, von denen Wasserstoffbrückenbindungen die wichtigsten Kräfte sind. Die Bildung der „Übermoleküle“ wird durch molekulare Erkennung gesteuert. Diese Erkennung wird als Selektion und Bindung eines Substratmoleküls durch einen Rezeptor definiert², die Erkennung kann dabei durch geometrische Komplementarität oder durch komplementäre Funktionalität erfolgen. Die molekulare Erkennung entspricht somit der „Schlüssel-Schloß“-Vorstellung von E. Fischer aus dem Jahr 1894³.

In einer Verallgemeinerung dieses Konzeptes kann ein Kristall als ein perfektes „Übermolekül“⁴ angesehen werden, dessen Aufbau durch molekulare Erkennung im festen Zustand bestimmt wird. Ein Kristall ist also ein „Übermolekül“ aus Millionen von Molekülen, die sich durch gegenseitige Erkennung selbst organisieren und durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Ausgehend vom Konzept der Übermoleküle können Kristalle als Netzwerke von Knoten definiert werden, die durch intermolekulare Kräfte verknüpft werden. In Analogie zur molekularen Chemie stellen die Knoten die Atome und die Wechselwirkungen die kovalenten Bindungen dar. Als Verbindungen der Knoten wirken hier Wasserstoffbrückenbindungen (starke O-H \cdots O, N-H \cdots O, N-H \cdots N, oder schwache C-H \cdots O, C-H \cdots N) oder schwächere Kräfte wie I \cdots I, O \cdots I, N \cdots Cl oder sogar C \cdots H und C \cdots C-Wechselwirkungen. Alle diese Kräfte sind in der Kombination mit dem Wechselwirkungspartner gerichtet, so daß die Orientierung der Moleküle im Feststoff vorausgesagt werden kann. Ausgehend von diesen Überlegungen kann ein Konzept zur Vorhersage und Planung von Kristallstrukturen abgeleitet werden. Das „Kristall-Engineering“⁵ geht von Knoten aus, die durch definierte Verbindungen verknüpft werden. Ist die molekulare Geometrie der Knoten und die Art ihrer Verknüpfung bekannt, ist der Aufbau des Kristalls vorhersagbar. Die Baueinheiten der

Verbindungen der Knoten werden auch als Synthone bezeichnet. Ein besonders prominentes Synthon ist das zentrosymmetrische cyclische Carbonsäuredimer. Die nähere Betrachtung von Kristallstrukturen von Polycarbonsäuren zeigt jedoch auch ein zentrales Problem des Kristall-Engineering. Die oben beschriebene Verknüpfung von Carbonsäuren ist nicht die einzige in Kristallstrukturen beobachtete Verknüpfung von Carbonsäuren durch Wasserstoffbrückenbindungen. Abbildung 1 zeigt das cyclische Dimer und einige weitere Verknüpfungsmuster, andere mögliche Verknüpfungsmuster werden von Leiserowitz⁶ beschrieben.

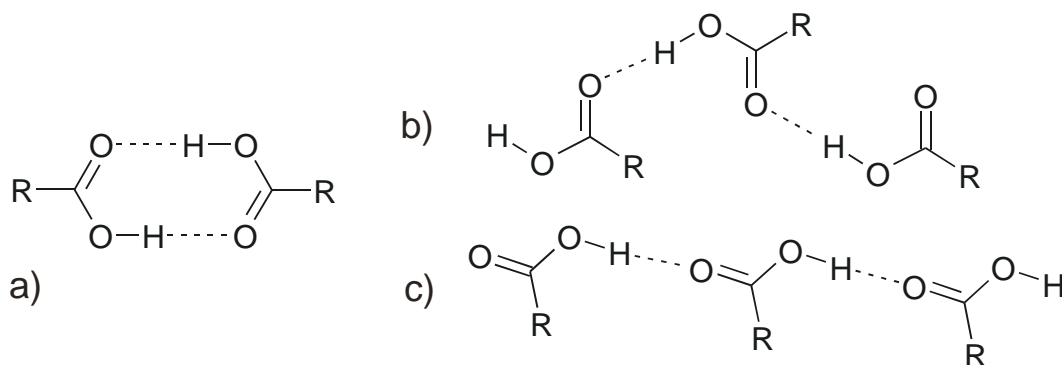


Abbildung 1: Mögliche Wasserstoffbrückenbindungs-Motive in Carbonsäuren. a) cyclisches Dimer; Ketten-Motive b) synperiplanare c) antiperiplanare O=C-O-H-Konformation.

Die Robustheit, das heißt die Vorhersagbarkeit der auftretenden Verknüpfungen zwischen den betrachteten Baueinheiten, ist also ein limitierender Faktor bei der Vorhersage von Kristallstrukturen. Eine sichere Vorhersage der Struktur im Kristall nur anhand der Molekülgeometrie ist also im allgemeinen nicht möglich⁷, wenn gleich einige Verbindungsklassen wie z. B. die Carbonsäuren besser vorhersagbare Strukturen bilden, da hier oft, wenn auch nicht immer das cyclische Carbonsäuredimer als Verknüpfung auftritt. Die Planbarkeit von Strukturen wird jedoch auch durch den Einbau von Wasser in die Strukturen stark beeinträchtigt.

Eine weitere Art von Knoten in Kristallen stellen Übergangsmetallionen dar, die in Kombination mit geeigneten Liganden wie Polycarbonsäuren oder Polynitrilen Netzwerke aufbauen, die aus zwei unterschiedlichen Arten Knoten aufgebaut sind. In diesen Strukturen wirkt die Koordination der Ionen als verbindendes Element (z. B. Zinksalze der Trimesinsäure⁸). Diese Strukturen weisen eine besonders hohe Stabilität auf. Unter diesen Voraussetzungen ist es möglich funktionelle Festkörper zu planen. Dabei kann die Funktionalität in besonderen physikalischen Eigenschaften der Substanzen, wie azentrischen Strukturen mit nichtlinear optischen Eigenschaften, begründet liegen oder in maßgeschneiderten Hohlräumen, die zum Einschluss bestimmter Gastmoleküle dienen. Ein

Beispiel für einen maßgeschneiderten Hohlraum in einem Raumnetz ist die Einschlussverbindung des Fulleren C_{60} in dem Gitter von Hydrochinon⁹.

Ein möglicher Ausgangspunkt für das Design von funktionellen Festkörpern mit großen Hohlräumen ist die Stapelung von zweidimensionalen Netzwerken mit Hohlräumen zu dreidimensionalen Strukturen. In diesen Strukturen wird die zu planende Verknüpfung auf zwei Dimensionen reduziert, so daß diese Strukturen effektiver vorhersagbar sein sollten. Dabei sind prinzipiell alle planaren Netzwerke mit Knoten mit drei, vier und sechs Verknüpfungen, sowie Netzwerke, die aus unterschiedlichen Knoten aufgebaut sind, denkbar. Ein Beispiel für ein Netzwerk aus Knoten mit drei Verknüpfungen ist die Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure). In der Trimesinsäure werden die Knoten durch cyclische Carbonsäuredimere verknüpft. Um die großen Hohlräume, die in diesen Netzwerken verbleiben, auszufüllen, durchdringen sich in der Kristallstruktur der Trimesinsäure fünf voneinander unabhängige Netzwerke, so daß alle Hohlräume gefüllt sind. Dies zeigt eine weitere Einschränkung bei der sicheren Vorhersage von Kristallstrukturen, mögliche Durchdringung kann den Einschluss von potentiellen Gastmolekülen verhindern. Es zeigt sich jedoch, daß durch das Angebot geeigneter Gastmoleküle in vielen Fällen auch Einschlussverbindungen erhalten werden können, in denen ein geringerer Grad der Durchdringung oder keine Durchdringung vorliegt (z. B. Hydrochinon $\cdot C_{60}$, Trimesinsäure \cdot Coronen). In diesem Fall kann man von der Bildung eines durch den Gast induzierten Wirtsgitters sprechen. Ein solcher Fall liegt auch bei den Einschlussverbindungen des Harnstoffs¹⁰ vor. Hier wird das zum Einschluss von Gastmolekülen geeignete Gitter nur bei deren Anwesenheit aufgebaut. Durch die Stapelung von zweidimensionalen Netzwerken können als Extreme zwei unterschiedliche Strukturvarianten erhalten werden. Entweder bilden sich abgeschlossene Hohlräume, in die die Gastmoleküle, oder allgemeiner Gastspezies, Übermoleküle wie die unten beschriebenen Charge-Transfer-Komplexe, eingeschlossen werden können, oder es entstehen Strukturen mit kanalförmigen Hohlräumen, die im Extremfall so stabil sein können, daß sie als organische Zeolith-Analoga aufgefasst werden können. Organische Zeolith-Analoga die oft aus Übergangsmetallkomplexen¹¹ aufgebaut sind, besitzen eine hohe thermische Stabilität, so daß die in den Kanälen eingeschlossenen Lösemittel entfernt werden können, ohne daß die Struktur kollabiert. Im Gegensatz zu den natürlichen Zeolithen können sie größere Hohlräume besitzen, und die Hohlraumgröße kann an die ins Auge gefassten Gastmoleküle angepasst werden. Auch können die Eigenschaften der Hohlraumwände auf die Gastmoleküle ausgerichtet werden (hydrophile bzw. hydrophobe Eigenschaften).

Eine Durchdringung von Netzwerken kann durch das Verhältnis von Hohlraumgröße zur Größe der Verbindungen, also durch sperrige Verbindungen zwischen den Knoten¹², durch störende

Substituenten an den Knoten¹³ oder durch die geometrische Anordnung der Verbindungen verhindert werden. Eine weitere Möglichkeit eine Selbstdurchdringung der Netzwerke zu verhindern ist die Verknüpfung großer cyclischer Moleküle¹⁴, so daß die Hohlräume durch die Makrocyclen gebildet werden.

Die in dieser Arbeit besprochenen Netzwerke von Hexacarbonsäuren besitzen abgesehen von der trigonal-hexagonalen Molekülsymmetrie der Moleküle des Netzwerkes keine Verwandtschaft zu den bekannten Hexahost-Systemen. Bei den Hexahosts handelt es sich um hexasubstituierte Benzole, wie das Hexakis(phenylthio)benzol¹⁵, daß in der Lage ist, eine Vielzahl von Gastmolekülen wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff einzuschließen. In diesen Systemen sind die Moleküle des Wirtes nicht durch starke intermolekulare Kräfte verknüpft und die Moleküle des Wirtes sind nicht scheibenförmig. Die Einschlusseigenschaften dieser Verbindungen beruhen auf der Packung großer sperriger Moleküle, die nicht in der Lage sind eine dichte Packung ohne Hohlräume zu bilden.

Einen Überblick über die Fortschritte auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie geben die in Lit.¹⁶ genannten Monographien.

2 Salze der Mellitsäure

2.1 Zur Geschichte der Mellitsäure und bekannten Mellitatstrukturen

Um das Jahr 1789 wurde in Artern in Thüringen auf Braunkohlen ein gelbes Mineral gefunden, daß von A. G. Werner¹⁷ wegen seiner honiggelben Farbe Honigstein genannt wurde. Bei diesem Mineral handelt es sich um das Aluminiumsalz der Mellitsäure¹⁸. F. Wöhler, dem erstmals die Darstellung der freien Säure gelang, gab der Säure den Namen „Mellithsäure^{19a}“. Im Jahre 1870 erkannte Baeyer²⁰ als erster, daß es sich bei der Mellitsäure um die Benzolhexacarbonsäure handelt. Friedel und Crafts synthetisierten sie erstmals durch Oxidation von Hexamethylbenzol^{19b}). Die Darstellung der Mellitsäure erfolgte klassisch durch Oxidation von Holzkohle, Graphit, Steinkohle oder anderen Kohleprodukten (Koks, Carbon Black, Aktivkohle) mit konzentrierter Salpetersäure oder anderen Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat (siehe z. B. ^{19b}oder ²¹). Die Ausbeuten bei diesen Oxidationsreaktionen liegen erstaunlich hoch, es können bis zu 38 g Mellitsäure pro 100 g eingesetztem Material erhalten werden²¹. Auch die Oxidation von Triphenylen ist dort beschrieben, sie liefert 75 g Mellitsäure pro 100 g Triphenylen. Aus den erhaltenen Salzen, besonders dem Hexaammonium-mellitat, kann die freie Mellitsäure günstig durch Elektrolyse erhalten werden²². Die Darstellung der Mellitsäure aus solch preiswerten Edukten mit einfachen synthetischen Methoden legt den Schluß nahe, daß bei entsprechendem Bedarf die Mellitsäure kostengünstig zu erhalten sein sollte (dies ist neben den kristallographischen Eigenschaften die wichtigste Voraussetzung für die technische Anwendung ihrer Salze). Entsprechend der Darstellung haben die Publikationen aus den Anfängen des letzten Jahrhunderts oft die Oxidationsprodukte von Kohle zum Thema. Die Beschreibung der Kristallstruktur der Mellitsäure erfolgte 1960 von S. F. Darlow²³. In der folgenden Zeit wurden die Kristallstrukturen einiger Salze, hauptsächlich der Übergangsmetalle, Erdalkalimetalle und der Seltenerdmetalle^{28,29} publiziert, doch mit Ausnahme des Pentacäsium-hydrogenmellitat-Heptahydrats²⁴ und des Dicalcium-dihydrogenmellitats²⁶ sind keine Strukturen von Hydrogenmellitaten in der CSD (Cambridge Structural Database) enthalten. In diesen Arbeiten spielt die Beschreibung der durch Wasserstoffbrückenbindungen aufgebauten Netzwerke im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit nicht die Hauptrolle. Kristallstrukturen der Mellitsäure mit Stickstoffbasen sind in der CSD nicht enthalten.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die bisher in der CSD veröffentlichten Kristallstrukturen der Mellitate.

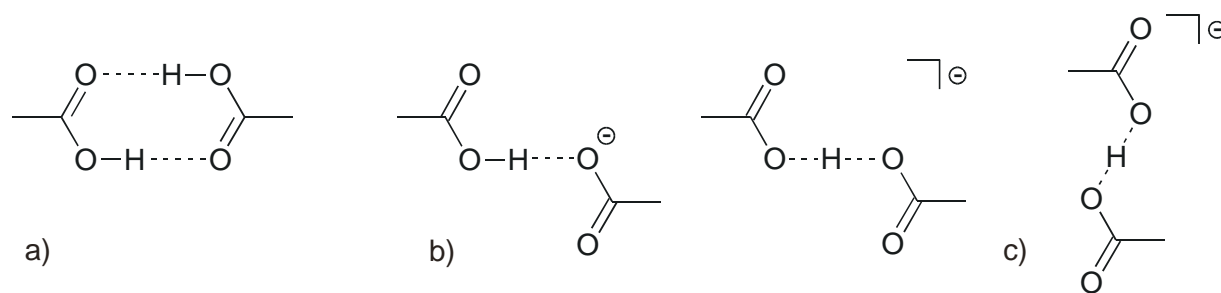
<i>Salz</i>	<i>Summenformel</i>	<i>Lit.</i>
Dialuminium-mellitat-Hexadecahydrat (Mellit, es wurde die Struktur des oben beschriebenen Minerals aus Artern bestimmt)	$\text{Al}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	25
Dicalcium-Dihydrogenmellitat-Nonahydrat	$\text{Ca}_2(\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	26
Mangan(II)mellitat	$[\text{Mn}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27
Lanthanoid-Salze	$[\text{M}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $x=1; 2$ $\text{M}=\text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$	28
Diyttrium-mellitat-Tetradecahydrat	$\text{Y}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	29
Tricobalt(II)-mellitat-Octadecahydrat	$\text{Co}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	30
Hexakalium-mellitat-Octahydrat	$\text{K}_6(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	24
Pentacäsium-hydrogenmellitat-Heptahydrat	$\text{Cs}_5(\text{C}_{12}\text{H O}_{12}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	

2.2 Allgemeine Bemerkungen zu den Mellitatstrukturen

Mellitsäure bzw. Mellitationen können als höchstsymmetrische Konformation eine mit D_{6d} - bzw. D_{6h} -Symmetrie einnehmen, in der die Carboxylgruppen einen Winkel von 90° mit der Ringebene bilden. Diese Konformationen sind jedoch energetisch nicht bevorzugt, da die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Carboxyl(at)gruppe und dem Benzolring minimiert sind. In dieser Anordnung sind die nichtbindenden O-O- bzw. O-C-Abstände jedoch maximiert. Durch conrotatorische Verdrillung der Carboxylgruppen erhält man eine D_6 -symmetrische Konformation im Falle des Mellitations bzw. eine C_6 -symmetrische bei der Mellitsäure. Diese Anordnung der Carboxylgruppen erzeugt propellerförmige Moleküle, die chiral sind. Rechts- und linksgängige Propeller können durch kooperative Drehung der Carboxylgruppen ineinander überführt werden. In der propellerförmigen Konformation der Mellitsäure beträgt der mit molekülmechanischen Methoden (MM+-Kraftfeld³¹) berechnete Verdrillungswinkel der Carboxylgruppen aus der coplanaren Anordnung 57.3° , die Energiedifferenz zur D_{6d} -Konformation beträgt ca. 2.6 kcal/mol (11.1 kJ/mol), so daß in Lösung Racemisierung auftritt. Außer diesen propellerförmigen bzw. näherungsweise propellerförmigen Konformationen treten in den nachfolgend beschriebenen Mellitaten noch verschiedene niedrigersymmetrische Konformationen auf, wie eine C_{2h} -

symmetrische Konformation im Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat, in der zwei Carboxylgruppen senkrecht zur Ebene des Aromaten stehen. Weiterhin treten noch C_2 -, C_1 - und C_3 -symmetrische Konformationen auf. In den C_2 -symmetrischen Konformationen verlaufen die C_2 -Achsen entweder senkrecht oder in der Ebene des Rings. In den Konformationen ohne kristallographische Symmetrie liegen die Mellitionen in einer näherungsweise propellerförmigen Konformationen vor. In allen hier untersuchten Hydrogenmellitaten herrscht mit Ausnahme des Trikalium-trihydrogenmellitat und eines Salzes mit Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) die mehr oder weniger gut angenäherte Propellerform der Mellitionen vor. Jedoch werden mit zunehmenden Abweichungen des Verdrillungswinkels der Carboxyl(at)-Gruppen von 90° und von einer conrotatorischen Verdrillung die nichtbindenden C-O-Wechselwirkungen immer größer. Durch conrotatorische Verdrillung wird das Auftreten kurzer O-O-Abstände verhindert. Die geometrischen Anforderungen, die eine Verknüpfung propellerförmiger Moleküle zu einem planaren Gitter stellt, führt in der Mellitsäure wie auch in den unten beschriebenen Hydrogenmellitaten zu starken Abweichungen von der Coplanarität der Sauerstoffatome in den Wasserstoffbrückenbindungen und zu kurzen C-O-Abständen.

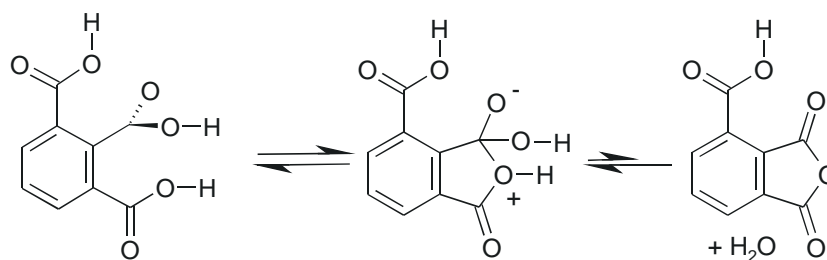
In den Hydrogenmellitaten ist die Verbrückung durch gewöhnliche Carbonsäuredimere, wie sie in der Mellitsäure auftreten, durch eine einfache geladene Wasserstoffbrückenbindung ersetzt. Durch die negative Ladung ist die Wasserstoffbrückenbindung stark, dies wird durch die kurzen O-O-Abstände in den Brücken ausgedrückt. Die in den Hydrogenmellitaten auftretenden O-O-Abstände liegen zwischen 2.43 und 2.52 Å (in dem Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat, tritt durch besondere geometrische Anforderungen ein auf 2.65 Å aufgeweiteter Abstand auf). In den geladenen Wasserstoffbrücken stehen sich die Carboxylgruppen nun nicht mehr colinear gegenüber wie in den ungeladenen Carbonsäuredimeren, sondern sind gegeneinander versetzt. Wie aus dem Schema 1 ersichtlich sind zwei prinzipielle Anordnungen möglich, eine synperiplanare Anordnung des Wasserstoffatoms in der Brückenbindung und eine antiperiplanare Anordnung. Durch die beiden möglichen Anordnungen der Carboxylatgruppen in den Brücken ist die geometrisch mögliche Anordnung der Hydrogenmellitionen stark eingeschränkt. In den unten beschriebenen Strukturen sind beide möglichen Konformationen der Brückenbindung realisiert.



Schema 1: a) Ungeladenes Carbonsäuredimer, b) asymmetrische und symmetrische Alternative der geladenen Wasserstoffbrückenbindung in syn-Konformation, c) symmetrische geladene Wasserstoffbrückenbindung in anti-Konformation.

Eine Verknüpfung zu Schichten mit coplanaren Benzolringen zu einem (3,6)-Gitter^{32, i} wie in der Mellitsäure, ist in den Trihydrogenmellitaten nicht möglich. Um eine weitgehend coplanare Anordnung von zwei Hydrogenmellitationen zu erreichen, ist es notwendig, die Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen möglichst weit in die Ebene des Benzolrings zu drehen, um eine dem Schema 1 b) entsprechende Anordnung der Carboxylgruppen zu erreichen. Die Anordnung dreier Carboxylgruppen mit einem Verdrillungswinkel in der Nähe von 0° zwischen der Ringebene und der Ebene durch die Atome der Carboxylgruppe und den restlichen drei mit einem Winkel nahe 90° ist zwar in Bezug auf die auftretenden O-O-Abstände denkbar, jedoch energetisch ungünstig, da kurze nichtbindende C-O-Kontakte zu den Kohlenstoffatomen der benachbarten Carboxylgruppen auftreten; bei planarer Anordnung einer Carboxylgruppe beträgt der C-O-Abstand lediglich 2.4 \AA . In den Hydrogenmellitaten wie auch in der Mellitsäure treten solche kurzen C-O-Abstände tatsächlich auf, die kürzesten gefundenen C-O-Abstände liegen z. B. bei 2.57 \AA im Dicäsiumtetrahydrogenmellitat.

Die Annäherung eines Sauerstoffatoms an das Carboxylkohlenstoffatom der benachbarten Säure kann als eine nucleophile Wechselwirkung aufgefasst werden, die den ersten Schritt auf der Reaktionskoordinate des nucleophilen Angriffs auf das Carboxylkohlenstoffatom und Ausbildung eines tetraedrischen Übergangszustands bedingt, der unter Wasserabspaltung zum Anhydrid weiterreagieren kann (siehe Schema 2).



Schema 2: Nucleophiler Angriff auf das Carboxylkohlenstoffatom.

i nach A. F. Wells kann die Topologie (Konnektivität) planarer Netzwerke durch den Term (n,p) beschrieben werden, dabei ist p die Zahl der Verknüpfungen, die von einem Knoten ausgehen, und n die Zahl der Knoten im kürzesten geschlossenen Umlauf.

Die nucleophilen Wechselwirkungen³³ werden durch die Pyramidalisierung des Kohlenstoffatoms in Richtung auf das Sauerstoffatom bestätigt, wie sie im Dicäsiumsalz auftreten, welches besonders kurze C-O-Abstände aufweist ($d_{\text{O-C}} = 2.573 \text{ \AA}$). Die kurzen C-O-Abstände in der Mellitsäure und ihren Salzen sind durch die geometrischen Anforderungen der Packung von propellerförmigen Molekülen fixiert, so daß die Annäherung von Nucleophil und Elektrophil, also der erste Schritt der Festkörperreaktion, schon erfolgt ist. Dies würde auch den von Darlow²³ vermuteten Zerfall der Mellitsäurekristalle durch Anhydridbildung sowie die geringe Beständigkeit des Dicäsiumsalzes erklären. Wenngleich der Wassergehalt dieser Kristalle eine Anhydridbildung nicht nahelegt, könnte eine intermediäre Bildung des Anhydrids den langsamen Zerfall der Kristalle erklären. Da die Mellitsäure ohne Kristallwasser kristallisiert, kann hier nur der sehr schnelle Zerfall des Mellitsäuretrianhydrids, der im IR-Spektrum innerhalb von wenigen Minuten erkennbar ist (eigene Beobachtung bei der Darstellung der CT-Komplexe mit Mellitsäuretrianhydrid), als Argument gegen die Anhydridbildung angeführt werden. Diese qualitative Beobachtung sagt jedoch nichts über die Stabilität des Monoanhydrids und den Einfluß der intermediären Bildung des Anhydrids auf die Stabilität der Kristalle aus.

Von den denkbaren Anordnungen der Trihydrogenmellitionen in einem (3,6)-Netzwerk sind in den folgenden Strukturen nur die verwirklicht, in denen Ketten von Mellitaten mit coplanaren Ringen zu gewellten Schichten verknüpft sind. Die Verknüpfung erfolgt dabei in 1,4-Position des Ringes in den Strukturen von Triammonium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat, Trinatrium-trihydrogenmellitat, und Trikalium-trihydrogenmellitat. Eine alternative Verknüpfung tritt im Triammonium-trihydrogenmellitat $\cdot 4.5$ Wasser auf, hier wird die coplanare Wasserstoffbrückenbindung in 1,3-Position ausgebildet. Diese beiden Anordnungen der Trihydrogenmellitionen scheinen unter der Voraussetzung, daß wenig aus der Ringebene herausgedrehte Carboxylatgruppen in 1,2-Positionen nicht auftreten, die beiden einzig möglichen Verknüpfungen zu sein, um aus Ketten coplanarer Trihydrogenmellitionen eine Schicht zu bilden. In den Schichten beträgt der Abstand zwischen den Ringebenen ca. 2.3 \AA . Eine weitere mögliche Anordnung sollte die trigonale Verknüpfung der Trihydrogenmellitionen zu Schichten analog zur Trimesinsäure³⁴ sein; hier sind die Trimesinsäuremoleküle durch je drei cyclische Carbonsäuredimere zu einem zweidimensionalen Netz mit sechseckigen Hohlräumen verknüpft, das in seiner Form Kaninchendraht entspricht (Wabenmuster, chicken-wire motive). Dieses Netzwerk besitzt (6,3)-Topologie. In der Struktur der Trimesinsäure bilden diese zweidimensionalen Netze ein dreidimensionales Netzwerk aus mehreren sich durchdringenden Netzen des obigen Typs. Im Falle der Trihydrogenmellitaten könnte der verbleibende Hohlraum durch eine weitere Mellitsäure, deren Ringebene um ca. 2.3 \AA von den Ringebenen des trigonalen Gitters abweicht, aufgefüllt werden, so daß eine Schicht entsteht, die an

einen Eierkarton erinnert (Abbildung 2). Für diese hypothetische Anordnung würde also die Zusammensetzung eines Tetrahydrogenmellitats resultieren. Die solvatisierten Kationen und Wasser könnten in einer solchen Anordnung wie in den Ammonium- und Alkalimetall-trihydrogenmellitaten zwischen den Schichten eingelagert sein und diese durch Wasserstoffbrücken verknüpfen. Eine solche Anordnung konnte bisher in den hier untersuchten Hydrogenmellitaten nicht nachgewiesen werden. Es kann aufgrund der Gitterkonstanten, die einer solchen Schichtstruktur nicht widersprechen, und einer partiellen Strukturlösung nicht ausgeschlossen werden, daß die Hydrogenmellitationen in dem Ammoniummellitat, dessen Struktur bisher nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte, in dieser Art angeordnet sind. Ausgehend von dieser Anordnung kann auch eine mögliche neue Modifikation der Mellitsäure konstruiert werden, in der die (6,3)-Netze durch die in den Hohlräumen eingeschlossenen Mellitsäuren zu einem Raumnetz verbunden werden. Ein solches Raumnetz ist jedoch bisher nicht beobachtet worden; es sollte eine geringere Dichte als die Mellitsäure besitzen, bzw. Wasser als Gast einschließen. Es würde also ein Raumnetz mit zwei verschiedenen Knoten resultieren, einer mit neun Verknüpfungen und einer mit zwölf Verknüpfungen. Aufgrund der oben beschriebenen kurzen C-O-Abstände, die bei planarer Anordnung dreier Carboxylgruppen der Mellitsäure auftreten, sollten die Carboxylgruppen im Gegensatz zur schematischen Darstellung in Abbildung 2 aus der Ringebene herausgedreht sein.

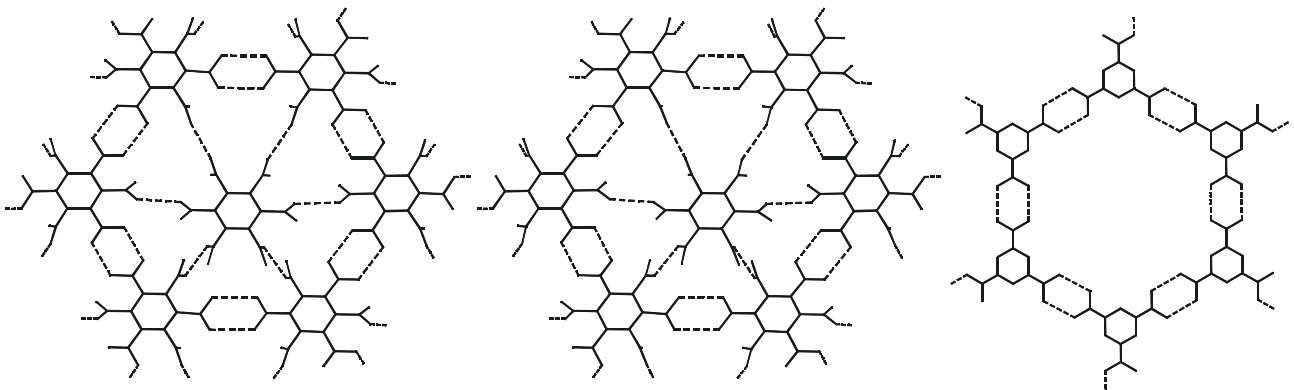


Abbildung 2: Schematische Darstellungen der zur Trimesinsäure analogen Verknüpfung der Mellitsäure und der Verknüpfung der Trimesinsäure (TMA); links Stereopaar der Mellitsäure, die Schichtebene ist aus der Zeichenebene herausgedreht.

Die Vorhersagbarkeit der Strukturen wird durch das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation weiter sehr erschwert. Das häufige Auftretenden der im Schema 1c) dargestellten Verbrückung in den Hydrogenmellitaten der Alkalimetalle zeigt, daß die Verknüpfung über anti-Wasserstoffbrücken als weitere Möglichkeit bei der Planung vom Hydrogenmellitatstrukturen in Betracht gezogen werden muß. Im Sinne der Synthons-Betrachtung⁵ der Baueinheiten von Kristallen muß die erwartete Wasserstoffbrückenbindung mit syn-Konformation

in den Hydrogenmellitaten als nur mäßig robustes Synthone betrachtet werden. Aufgrund der geringen vermuteten Energiebarriere der Racemisierung sind zentrosymmetrische Strukturen mit beiden Händigkeiten der propellerförmigen Moleküle zu erwarten. Unter den unten beschriebenen Strukturen finden sich jedoch überraschend viele (sechs) azentrische Strukturen, in denen nur eine Händigkeit vorkommt; jedoch sollten ohne den Einfluß chiraler Kationen beide Enantiomere gleichermaßen auftreten. Die Auswirkung chiraler Kationen wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Besonders hervorzuheben sind dabei das Pentanatrium- und Dicäsiumsalz, bei denen die Bestimmung der absoluten Struktur gelingt, und das Hexaguanidiniummellitat, das aufgrund der leichten Verfügbarkeit von Kristallen mit mehr als 3 mm Kantenlänge und der monatelangen Beständigkeit an der Luft das größte Potential für die Untersuchung der optischen und elektrischen Eigenschaften der Kristalle besitzt. Die chirale Raumgruppe $P6_3$ (bzw. $P6_5$) ist eine Voraussetzung für interessante nichtlinear optische Eigenschaften wie Frequenzverdopplung und andere kristallphysikalische Eigenschaften. Bei dem Hexaguanidinium-mellitat kann Frequenzverdopplung qualitativ nachgewiesen werden. Die anderen nicht zentrosymmetrischen Mellitate mit Ausnahme des Pentanatrium-hydrogenmellitats scheinen durch ihre mäßige bis sehr geringe Beständigkeit an der Luft und die zum Teil schlechte Zugänglichkeit nicht für die Untersuchungen dieser Eigenschaften geeignet.

2.3 Salz der Mellitsäure mit Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) mit der Zusammensetzung $(H_2(C_6H_{12}N_2))_2 (H_3(C_6H_{12}N_2)_2) (H_5(C_{12}O_{12})_2) \cdot (H_2O)_2$

2.3.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Durch langsames isothermes Verdampfen des Lösemittels einer wässrigen Lösung von drei Äquivalenten DABCO und Mellitsäure kann nur ein glasartiges Produkt erhalten werden. Wird dagegen eine wässrige Lösung der Edukte in einem Reagenzglas mit 16 mm Durchmesser zunächst vorsichtig mit warmen Wasser, dann mit Ethanol überschichtet, bilden sich in 2 - 3 Tagen gut ausgebildete Kristalle mit einer Kantenlänge bis 0.3 mm an den Wänden des Reagenzglases.

Tabelle 1: Kristallographische Daten

Summenformel	$(H_2(C_6H_{12}N_2))_2 (H_3(C_6H_{12}N_2)_2) (H_5(C_{12}O_{12})_2) \cdot (H_2O)_2$
Molmasse [g/mol]	1169.07
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 10.484(3) b = 11.738(5) c = 12.740(7) $\alpha = 115.87(4)$ $\beta = 112.86(3)$ $\gamma = 92.37(3)$
Zellvolumen [Å ³]	1257(1)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.544
Θ_{\max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	5482 (5482)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	4457
wR ₂	0.175
R ₁ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.061
R ₁ für alle Reflexe	0.074
Goodness-of-fit	1.023
Zahl der verfeinerten Parameter	412
Verwendetes Messgerät	Nonius CAD-4
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	SIR92 / SHELXL97

Die Zusammensetzung dieser Kristalle entspricht jedoch nicht der erwarteten 3:1 Stöchiometrie, sondern es handelt sich um ein Salz mit der Zusammensetzung Mellitsäure · (DABCO)₂ · (H₂O)₂. Ein Salz der erwarteten Zusammensetzung kann nicht kristallin erhalten werden. Die beiden anderen bisher untersuchten Salze mit DABCO werden unten besprochen. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung sind im Anhang wiedergegeben.

2.3.2 Beschreibung der Struktur des Salzes von Mellitsäure und DABCO (H₂(C₆H₁₂N₂))₂ (H₃(C₆H₁₂N₂))₂ ((H₅(C₁₂O₁₂))₂) · (H₂O)₂

In diesem Salz liegen zwei über eine sehr kurze, symmetrische, geladene Wasserstoffbrücke mit einem O-O-Abstand von 2.434(3) Å verknüpfte Dihydrogenmellitationen vor, so daß sich ein Pentahydrogendimellitation bzw. formal ein Sesterhydrogenmellitation ergibt. Das Wasserstoffatom in dieser Brückenbindung ist durch Symmetrie in der Mitte der Bindung fixiert, so daß über die Natur dieser Brückenbindung keine Aussage getroffen werden kann. Die Unterscheidung zwischen einem durch das Symmetriezentrum über zwei Positionen fehlgeordneten Wasserstoffatom in einer asymmetrischen Brücke (Doppelminimum-Potential) und einer symmetrischen Anordnung des Wasserstoffatoms ist hier also nicht möglich. Der geringe O-O-Abstand deutet auf eine symmetrische Brücke hin³⁵, doch sind auch sehr kurze Wasserstoffbrückenbindungen mit asymmetrischer Anordnung der Wasserstoffatome publiziert³⁶ (z. B. Lithiumhydrogenphthalat Monohydrat). Im Mellitation sind alle Carboxylgruppen conrotatorisch aus der Ringebene herausgedreht, die Verdrillungswinkel schwanken zwischen 35.1° und 86.7°, deshalb ist das Mellitation nur in schlechter Näherung propellerförmig. Durch diesen kleinen Verdrillungswinkel kommt es zu geringen O-C-Abständen von minimal 2.762 Å zwischen den Sauerstoffatomen dieser Carboxylgruppe und den benachbarten Carboxylatgruppen. Ähnlich geringe Abstände treten in den meisten unten beschriebenen Salzen der Mellitsäure auf, sie sind jedoch deutlich größer als die vergleichbaren Abstände im Diczäsium-tetrahydrogenmellitat und der Mellitsäure. Unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome, und somit der Geometrie der einzelnen Carboxyl(at)-Gruppen ist das Mellitation näherungsweise C₂-symmetrisch. Der zentrale Benzolring des Mellitations ist wie in der Mellitsäure in sehr guter Näherung planar, die mittlere Abweichung der Kohlenstoffatome von der Ringebene beträgt 0.02 Å, der Wert für die Mellitsäure beträgt 0.01 Å. Da die bisher veröffentlichte Struktur der Mellitsäure²³ unter der Voraussetzung eines planaren Benzolrings gelöst und verfeinert wurde, werden hier Daten einer eigenen Messung verwendet, auf einige Details dieser Messung wird später noch eingegangen. Die Verdrillung der Carboxylgruppen

um die C-CO₂ Bindung ist nicht der einzige Mechanismus, der die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den Carboxylgruppen verringert. Einen weiteren Beitrag liefert auch die nichtplanare Deformation des Kohlenstoffgerüsts, die sich am deutlichsten in den [O₂C-C_{ar}-C_{ar}-CO₂]-Torsionswinkeln ausdrückt. Die größte Abweichung von der Planarität (0°) beträgt -11.2°, die weiteren fünf unabhängigen Torsionswinkel liegen zwischen 2.1° und 11.0° (siehe Abbildung 3). Diese Art der nichtplanaren Deformation um eine Benzolring-C-C-Bindung ist bei anderen hexasubstituierten Benzolen und der Phthalsäure³⁷ bekannt, hier ist die Abweichung des [O₂C-C_{ar}-C_{ar}-CO₂]-Torsionswinkels von 0° mit -20.3° deutlich größer als in den hier untersuchten Salzen der Mellitsäure. In der Struktur der Mellitsäure spielt dagegen diese nichtplanare Deformation eine geringere Rolle, hier liegen die [O₂C-C_{ar}-C_{ar}-CO₂]-Torsionswinkel zwischen 0.33° und 3.43° (die Einzelwerte sind im Anhang aufgeführt). Dies legt die Vermutung nahe, daß die nichtplanaren Deformationen des Moleküls auch durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen werden, und nicht nur auf besonders starke intramolekulare nichtbindende Wechselwirkungen, wie O-O- und O-C-Kontakte, zurückzuführen sind.

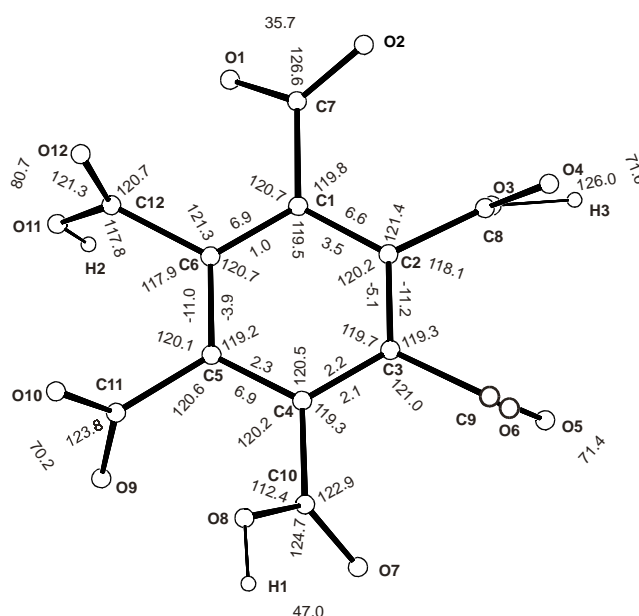


Abbildung 3: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter im Hydrogenmellitat des Salzes $(H_2(C_6H_{12}N_2))_2 (H_3(C_6H_{12}N_2))_2 (H_5(C_{12}O_{12})) \cdot (H_2O)_2$ (Längen in Å, Winkel in Grad, die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Die beiden unabhängigen DABCO-Ionen besitzen keine kristallographische Symmetrie, doch in guter Näherung D₃-Molekülsymmetrie. Die Reduzierung der höchstmöglichen D_{3h}-Symmetrie auf D₃ wird durch die gemittelten N-C-C-N-Torsionswinkel für DABCO1 (-6.3°) und für DABCO2 (7.1°) ausgedrückt (vgl. Abb. 4). Für freies DABCO und die vergleichbaren Moleküle Bicyclo[2.2.2]octan und Azabicyclo[2.2.2]octan ist eine mittlere D_{3h}-Symmetrie zu erwarten^{38,39,40}, da die Energiebarriere zwischen den beiden äquivalenten D₃-Konformationen nur ca. 0.42 kJ/mol

beträgt. Die deutliche Abweichung von der erwarteten D_3 -Konformation kann durch die Umgebung der DABCO-Moleküle erklärt werden, die durch kurze $C-H\cdots O$ Kontakte mit Abständen von $d_{C\cdots O} = 2.97 - 3.5 \text{ \AA}$ eine D_3 -Konformation stabilisieren kann. In dieser Struktur liegt neben einem $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ion ein $(H_3DABCO_2)^{3+}$ -Ion vor (Abbildung 5 Mitte), ein solches Ion, ist bisher in keiner Struktur der CSD beschrieben. In diesem Ion tritt eine sehr kurze, aus Symmetriegründen symmetrische $N-H\cdots N$ -Wasserstoffbrückenbindung mit einem $N-N$ -Abstand von $2.639(3) \text{ \AA}$ auf. $N-H\cdots N$ -Wasserstoffbrücken dieser Länge treten gewöhnlich nur in gespannten intramolekularen Aminsystemen wie den "Protonenschwammverbindungen"⁴¹ auf. Nur in Salzen von tertiären Aminen mit dem nicht protonierbaren Anion Tetraphenylborat⁴², sowie in einigen Übergangsmetallkomplexen¹⁷ sind vergleichbar kurze, intermolekulare $R_3N-H-N^+R_3$ -Wasserstoffbrücken bekannt. Mit dem Anion Tetraphenylborat ist auch ein $(HDABCO_2)^+$ -Ion⁴³ beschrieben, in dem der entsprechende $N-N$ -Abstand 2.79 \AA beträgt und die Wasserstoffbrücke asymmetrisch ist. Dieses Kation ist auch in einem Nickelkomplex⁴⁴ beschrieben, in dem eine kurze, symmetrische Wasserstoffbrückenbindung mit einem $N-N$ -Abstand von 2.66 \AA auftritt. Auch in diesen Strukturen weicht die Geometrie der Bicyclen (unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome), wie im $(H_3DABCO_2)^{3+}$ -Ion, signifikant von der erwarteten D_{3h} -Symmetrie ab. Als Maß für die Abweichung können die $N-C-C-N$ -Torsionswinkel herangezogen werden, sie betragen -7.4° , -7.7° , bzw. 13.9° in Nickelkomplex. Im System der partiell protonierten DABCO-Kationen, tritt ein weiteres reizvolles Ion auf, das $(H_2DABCO_3)^{2+}$ -Ion⁴⁵. Die Darstellung eines Mellitsäuresalzes dieses Ions ist bisher jedoch nicht gelungen. Die Wasserstoffbrückenbindungen zum Carboxylat, die vom $(H_3DABCO_2)^{3+}$ ausgehen, sind mit 2.684 \AA normal lang, demgegenüber sind die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ion und dem Carboxylatsauerstoffatom sehr kurz. Eine Untersuchung aller in der CSD veröffentlichten Verbindungen mit intramolekularen R_3N^+-H -Carboxylat-Wasserstoffbrückenbindungen (210 Einträge mit $d_{(N-O)} < 3.0 \text{ \AA}$, 9 Einträge mit $d_{(N-O)} < 2.60 \text{ \AA}$) führt zu einem mittleren $N-O$ -Abstand von 2.73 \AA . Die kürzesten publizierten $N-O$ -Abstände⁴⁶ betragen 2.571 \AA . In der hier untersuchten Verbindung liegen die $O-N$ -Abstände bei 2.580 bzw. 2.614 \AA , alle Abstände liegen somit signifikant unter dem mittleren $N-O$ -Abstand der publizierten Strukturen im Bereich der kürzesten bisher publizierten R_3N^+-H -Carboxylat-Wasserstoffbrücken. Im $[H_3(C_6H_{12}N_2)]^{3+}$ -Ion sind im Gegensatz zu den bisher besprochenen Vergleichsverbindungen beide Bicyclen symmetriebedingt ideal gestaffelt angeordnet.

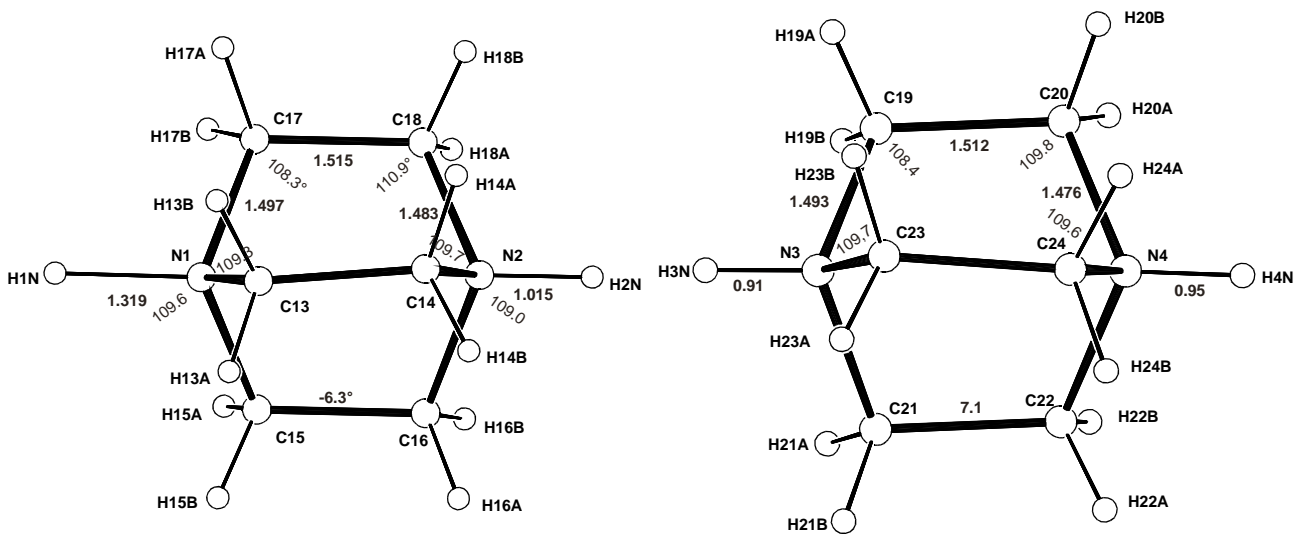


Abbildung 4: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter der DABCO-Moleküle (die Geometrieparameter sind unter der Annahme von C_3 -Geometrie gemittelt, Längen in Å, Winkel in Grad, die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Im Kristall sind die Mellationen neben der Verbrückung über die kurze, geladene Wasserstoffbrückenbindung durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation verbunden. In dieser Brückenbindung ist der O-O-Abstand mit 2.543(3) Å deutlich länger als in der symmetrischen Brückenbindung. Die Geometrie der Carboxylgruppe mit antiperiplanarer Konformation weicht signifikant von der mittleren Geometrie einer synperiplanaren Carboxylgruppe ab. Der O=C-OH Winkel ist auf 121.3(2)° komprimiert und der HO-C-C Winkel auf 117.8(2)° aufgeweitet. Die Mittelwerte der in der CSD publizierten antiperiplanaren Carbonsäuren liegen bei 121.2° bzw. 117.9°, die der synperiplanaren bei 123.7° bzw. 113.5°. Die Geometrie der Carboxylgruppe mit antiperiplanarer Konformation entspricht genau der mittleren Geometrie aus der CSD⁴⁷.

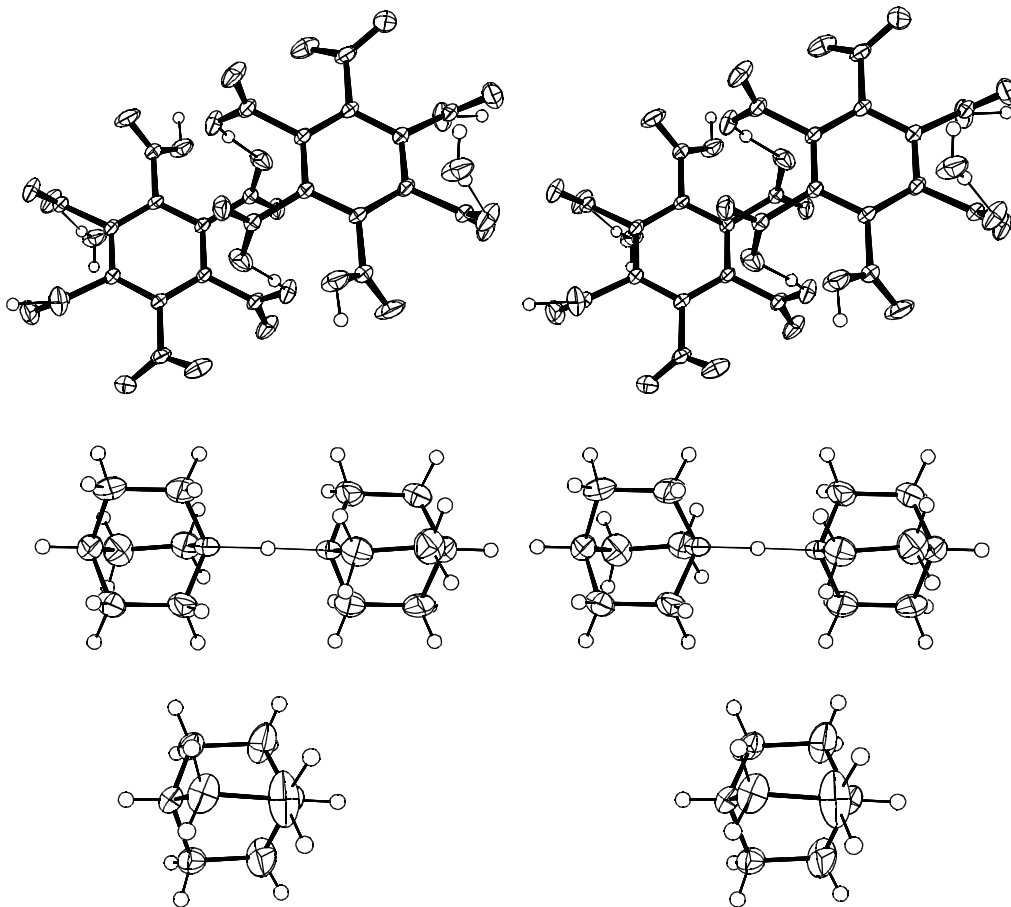


Abbildung 5: Stereoansicht wichtiger Baueinheiten des Salzes $(H_2(C_6H_{12}N_2))_2 (H_3(C_6H_{12}N_2))$
 $((H_5(C_{12}O_{12}))_2 \cdot (H_2O)_2)$ (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit).

Durch die drei Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, bilden die Hydrogenmellitationen gewellte Ketten (Abbildung 6 zeigt einen Ausschnitt aus einer solchen Kette), die durch $(H_3DABCO_2)^{3+}$ -Ionen und Wassermoleküle zu Schichten verbunden sind. Das Wassermolekül wirkt innerhalb der Schichten je einmal als Wasserstoffbrücken-Donor und als Akzeptor, das zweite Wasserstoffatom des Wassermoleküls bildet eine Brückenbindung zu einem Carboxylatsauerstoffatom der nächsten Schicht. Eine Schicht ist in der Abbildung 8 wiedergegeben. Aufeinander folgende Schichten werden weiterhin durch $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ionen verbunden, so daß ein Raumgitter entsteht. Dabei wirken die $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ionen wie auch die $(H_3DABCO_2)^{3+}$ -Ionen als Spacer in einer Wasserstoffbrückenbindung mit anti-Konformation. Im Gegensatz zu der in der übernächsten Verbindung dargestellten Verbrückung (Abbildung 26 rechts), in der übereinander liegende Mellitationen verknüpft werden, jedoch so, daß das $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ion als Abstandhalter (Spacer) in einer Brückenbindung wirkt, in der gegeneinander verschobene Mellitationen verknüpft werden. Die Wasserstoffbrückenbindungsmuster beider Ionen sind in Abbildung 13 dargestellt

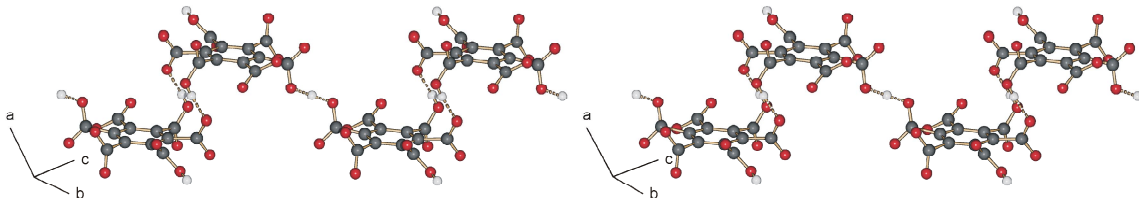


Abbildung 6: Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Ketten aus Hydrogenmellitationen.

In diesem Raumgitter befindet sich kein Platz für weitere Wassermoleküle. Die Verknüpfung der Schichten zu einem Raumnetz wird in Abbildung 7 verdeutlicht, hier ist die Verknüpfung übereinander liegender Ketten durch $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen dargestellt. Zwei übereinander liegende Schichten sind in Abbildung 9 wiedergegeben; da hier alle Moleküle oberhalb bzw. unterhalb der Schichten weggelassen sind, ist nur schwer erkennbar, daß von jedem Hydrogenmellitation neun Wasserstoffbrücken ausgehen. Das Hydrogenmellitation wirkt in diesem Salz 2.5 mal als Donor und 6.5 mal als Akzeptor in einer Wasserstoffbrückenbindung. Die Umgebung eines Sesterhydrogenmellitations ist in Abbildung 10 in Kugelstabdarstellung gezeigt. Hier wird deutlich, daß die Ketten aus Sesterhydrogenmellitationen auch durch die Wassermoleküle zu einem Raumnetz verknüpft werden, in dessen Hohlräumen die $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ - und $(\text{H}_3\text{DABCO}_2)^{3+}$ -Ionen eingeschlossen sind. Die Hohlräume des Wasser-Hydrogenmellitat-Gitters sind dabei nicht voneinander isoliert, es tritt also ein zusammenhängender Hohlraum auf. Diese alternative Beschreibung wird in Abbildung 11 verdeutlicht, in der vier Maschen dieses Raumnetzes mit den eingeschlossenen Ionen, die das Netz weiter verknüpfen, gezeigt werden. Die Struktur kann also auch als ein anionisches Raumnetz aus wasserstoffverbrückten Sesterhydrogenmellitationen und Wassermolekülen aufgefasst werden, in dem die Kationen durch weitere Wasserstoffbrücken eingebunden sind; das anionische Raumnetz ist in Abbildung. 12 in raumerfüllender Darstellung gezeigt.

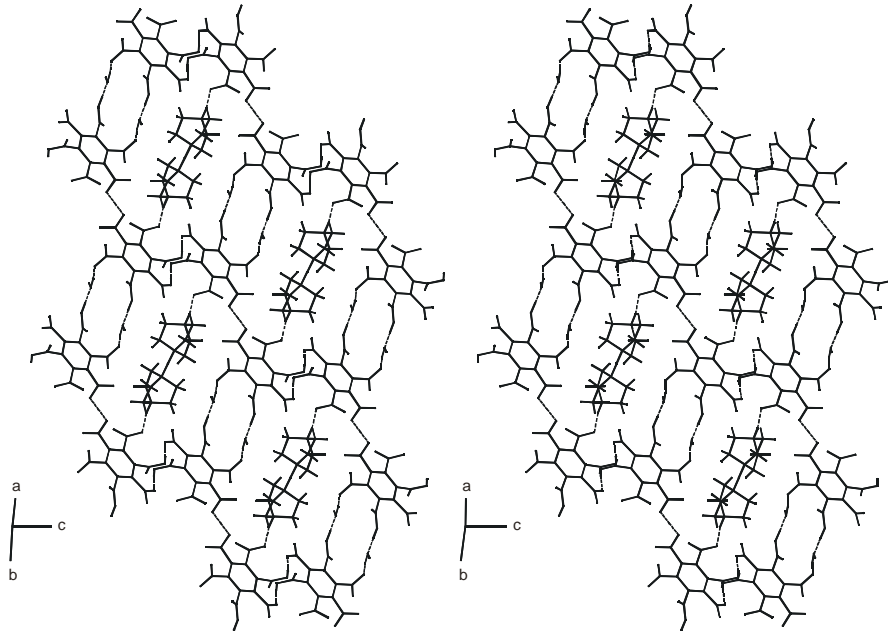


Abbildung 8: Ausschnitt einer Schicht bestehend aus Hydrogenmellitationen, Wassermolekülen und $(H_3DABCO_2)^{3+}$ -Ionen (O-H-Bindungen >1.1 Å sind als dünne, gestrichelte Linien dargestellt).

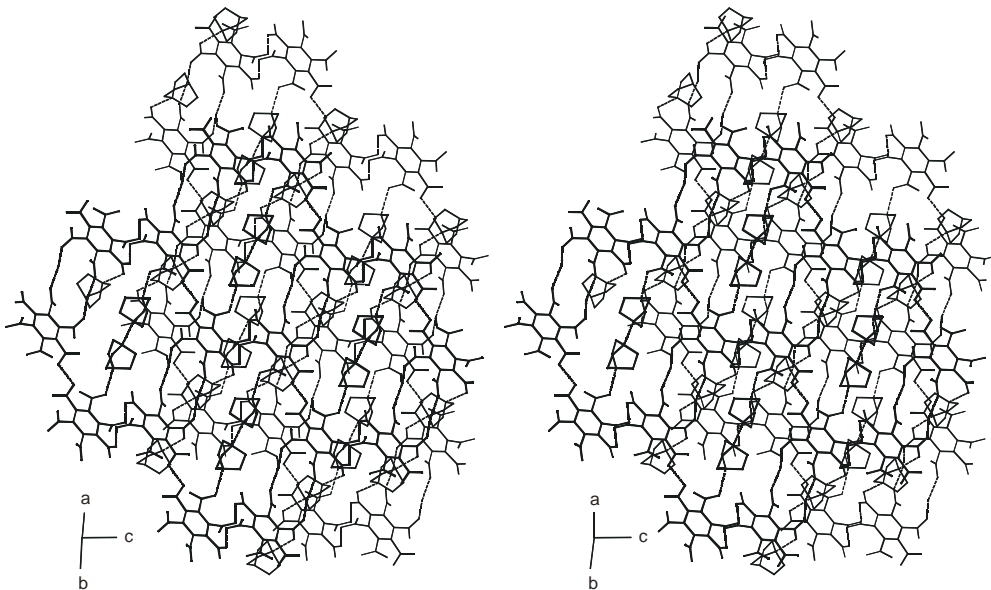


Abbildung 9: Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Gitter, es sind zwei Schichten dargestellt, von denen die obere verstärkt ist. Die Wasserstoffatome sind weggelassen, gestrichelte Linien symbolisieren Wasserstoffbrückenbindungen.

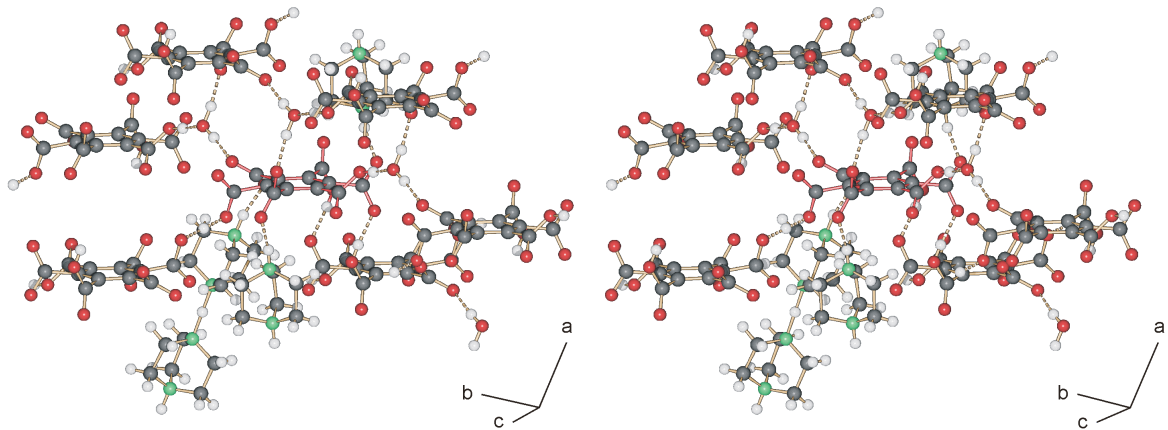


Abbildung 10: Ein Hydrogenmellitation, mit allen durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Molekülen, das zentrale Hydrogenmellitation ist durch rote Bindungen hervorgehoben.

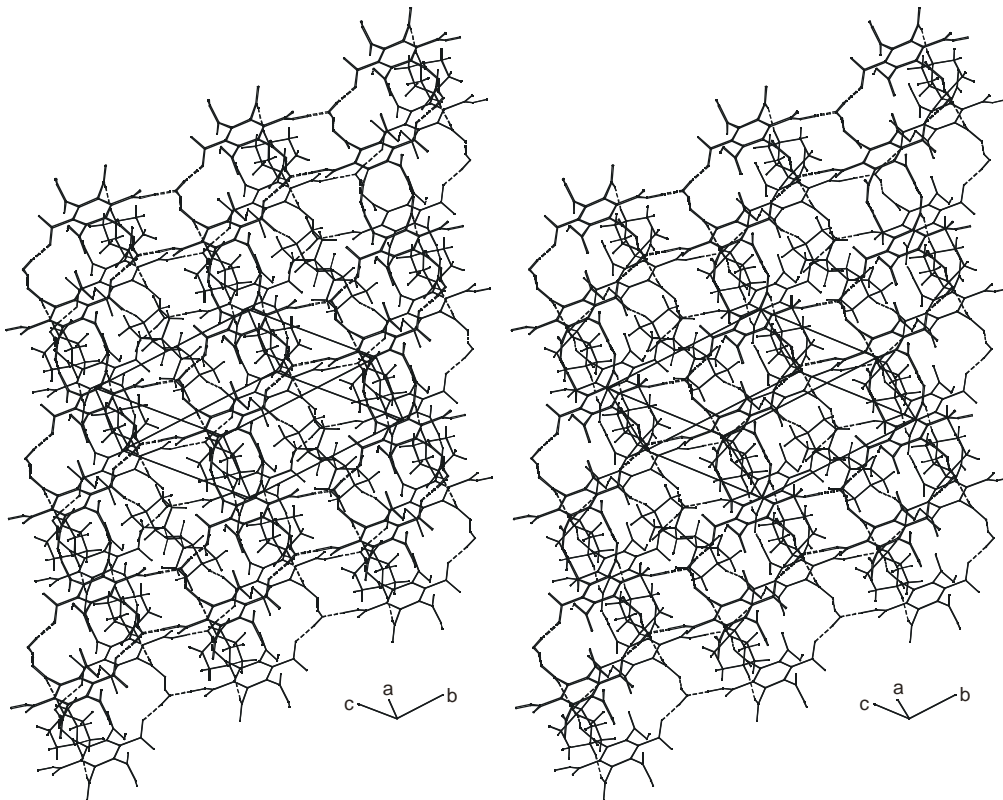


Abbildung 11: Ausschnitt aus dem wasserstoffverbrückten Raumnetz in der Struktur des 1:2 Salzes aus Mellitsäure und DABCO.

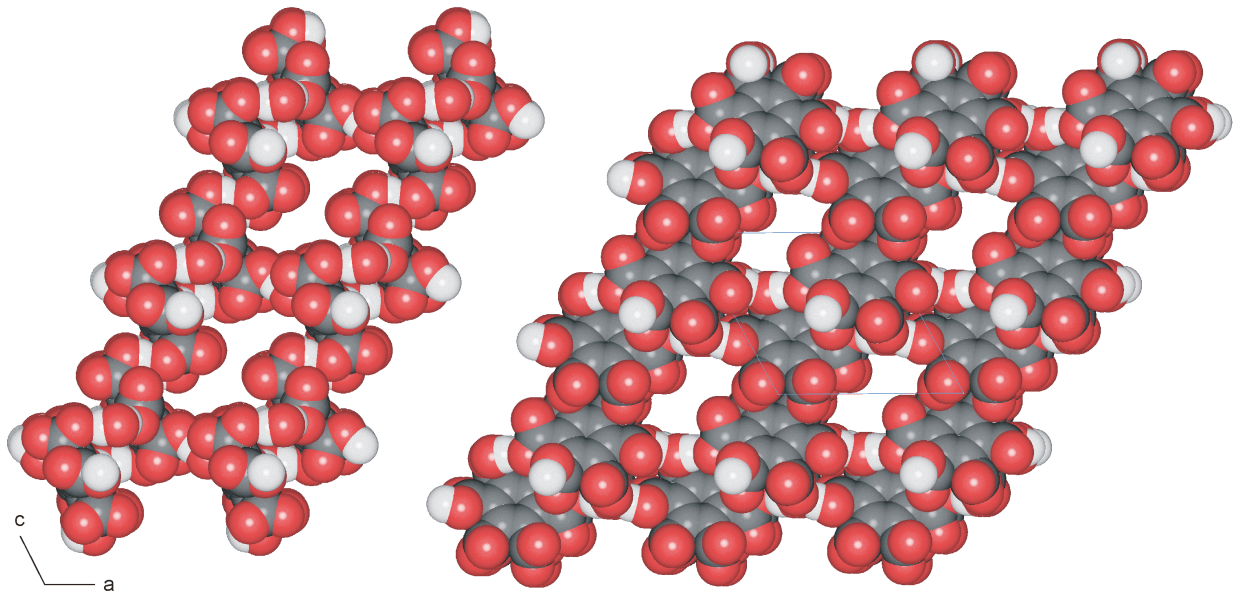


Abbildung 12: Anionisches Raumnetz aus Wasser und Hydrogenmellitationen, das durch die Kationen weiter verbrückt wird. Die Kationen sind nicht dargestellt.

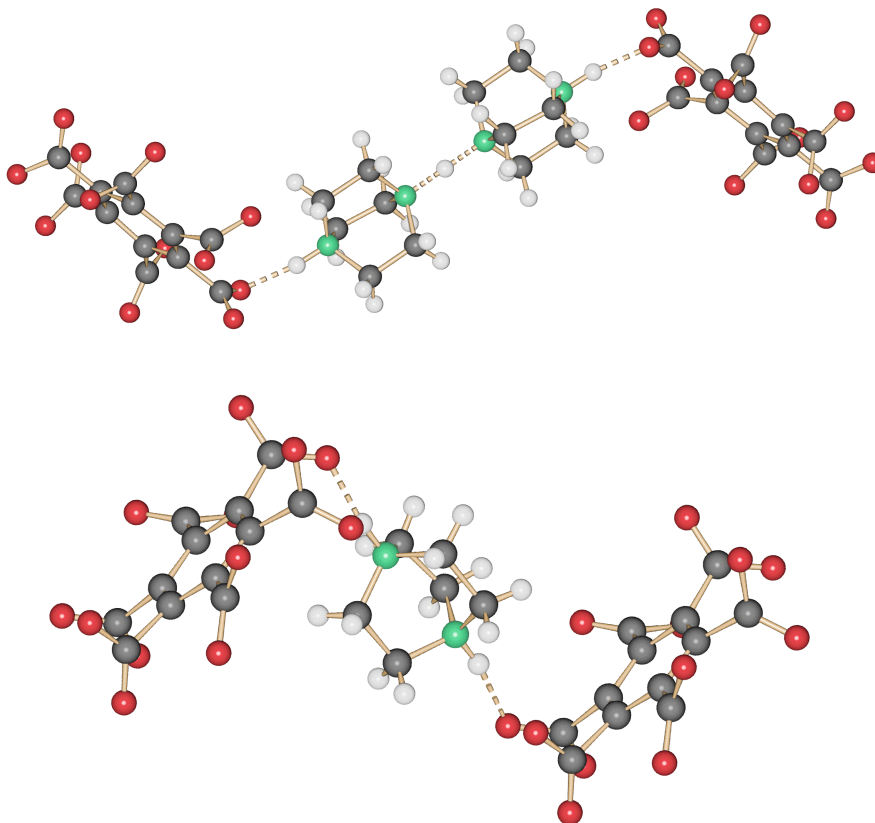


Abbildung 13: Bindungsmuster der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydrogenmellitation und $(H_3DABCO)^{3+}$ - bzw. $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ion.

2.4 Salz der Mellitsäure mit DABCO im Verhältnis 3 : 8 (H₂(C₆H₁₂N₂))₈ (H₂(C₁₂O₁₂)₃) · (H₂O)₂₇

2.4.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Die Kristalle dieser Verbindung wurden aus einem Ansatz mit dem molaren Verhältniss 1:6 (Mellitsäure : DABCO) erhalten. Nachdem das zunächst nicht kristalline, ölige Produkt ca. 4 Wochen an der Luft gestanden hatte, erschienen einzelne Kristalle in der noch pastösen klaren Masse.

Tabelle 2: Kristallographische Daten

Summenformel	(H ₂ (C ₆ H ₁₂ N ₂)) ₈ (H ₂ (C ₁₂ O ₁₂) ₃) · (H ₂ O) ₂₇
Molmasse [g/mol]	2410.3
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 12.9125(4) b = 14.1223(3) c = 16.0908(4) α = 79.705(1) β = 72.368(1) γ = 82.542(2)
Zellvolumen [Å ³]	2742.4(1)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.459
Θ _{max} [°], λ _{Mo} =0.71073 Å	26
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	20878 (10674)
Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	6831
R _{int}	0.0342
wR ₂	0.2248
R ₁ für Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	0.0718
R ₁ für alle Reflexe	0.1157
Goodness-of-fit	1.025
Zahl der verfeinerten Parameter	844
Verwendetes Messgerät	Nonius Kappa-CCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

Die vereinzelt auftretenden Kristalle sind quaderförmig, mit der größten Kantenlänge von 0.3 mm und der größten Dicke von 0.1 mm. Die Strukturlösung mittels direkter Methoden liefert die Atome der Carbonsäuren und die $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen. In den verbliebenen Hohlräumen können in anschließenden Differenzfouriersynthesen die Sauerstoffatome der Wassermoleküle lokalisiert werden. Die Wasserstoffatome an den $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen, mit Ausnahme der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten sind berechnet und an den idealisierten Positionen fixiert, die verbliebenen sind frei verfeinert. An den Wassermolekülen können nicht alle Wasserstoffatome gefunden werden, die aufgefundenen sind frei verfeinert. Als Zusammensetzung des Salzes wird aus der Strukturbestimmung $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_8 (\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{27}$ erhalten. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

2.4.2 Beschreibung der Struktur des Salzes $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_8 (\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{27}$

In der Kristallstruktur dieses Salzes treten zwei kristallographisch unabhängige Mellitationen auf. Ein Mellitation (Mel1) besitzt keine kristallographische Symmetrie, das zweite (Mel2) besitzt ein Symmetriezentrum. Im ersten Molekül sind die Carboxylgruppen gleichsinnig aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht. Der Winkel zwischen der besten Ebene durch den Benzolring und der Ebene durch die drei Atome der Carboxylgruppe liegt zwischen 40.8° und 70.0° (Einzelwerte finden sich in Abbildung 14). Auch in dieser Struktur ist die Mellitsäure nicht planar, die Beträge der $[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CO}_2]$ -Torsionswinkel liegen zwischen 0.3° und 14° , die Deformation ist also keineswegs für das ganze Molekül gleich stark. Aufgrund der starken Abweichung von der Propellerform kann man nur sehr eingeschränkt von einer angenäherten D_6 -Molekülsymmetrie sprechen, jedoch handelt es sich bei diesem Mellitation um ein dissymmetrisches also chirales Objekt. Im Kristall treten entsprechend der zentrosymmetrischen Raumgruppe beide Händigkeiten des Mellitats auf. Das zweite unabhängige Mellitat kann aufgrund seiner Inversionssymmetrie keine Propellerform besitzen, zwei Carboxylgruppen sind um nahezu 90° aus der Benzolringebene herausgedreht, so daß eine nicht gleichsinnige Verdrillung der einzelnen Carboxylgruppen möglich wird. An dieser Carboxylgruppe tritt der in dieser Verbindung kürzeste intramolekulare O-O-Abstand ($2.898(4) \text{ \AA}$) sowie der kürzeste intramolekulare C-O-Abstand ($2.737(5) \text{ \AA}$) auf. Aufgrund der geringen Verdrillung (40.8°) einer der Carboxylgruppen im Mel1 tritt auch hier ein kurzer O-C-Abstand auf ($2.757(4) \text{ \AA}$).

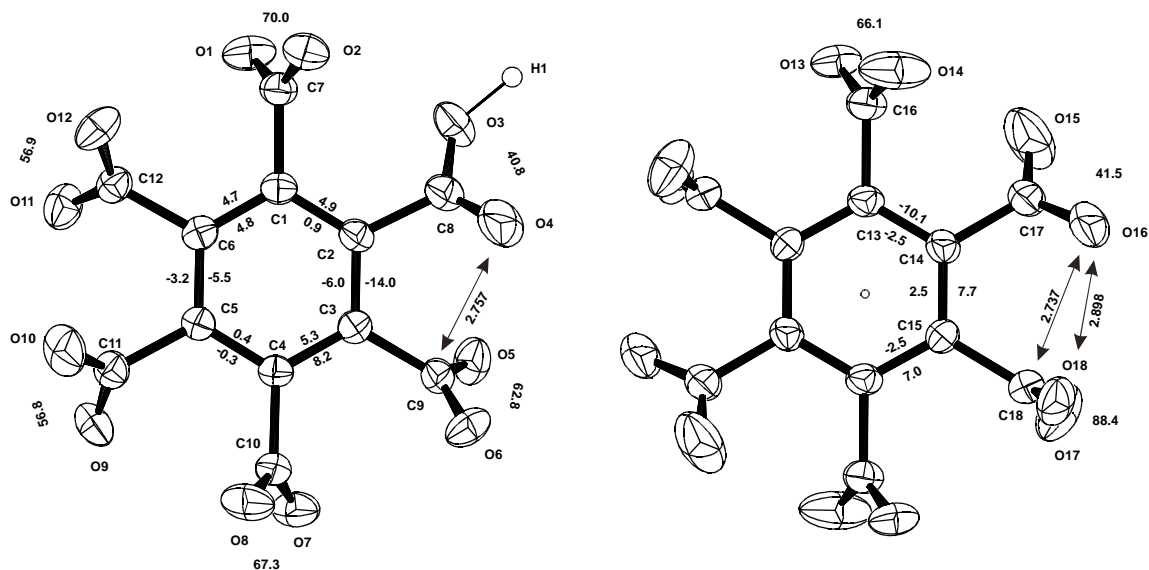


Abbildung 14: Atombenennung, ausgewählte Torsionswinkel und Interplanarwinkel zwischen Carboxylgruppe und Benzolring in beiden unabhängigen Mellitationen des Salzes $(H_2(C_6H_{12}N_2))_8 (H_2(C_{12}O_{12})_3) \cdot (H_2O)_{27}$ (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit; Längen in Å, Winkel in Grad, die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Die vier kristallographisch unabhängigen $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ionen weisen alle stark von 0° abweichende [N-C-C-N]-Torsionswinkel auf, sie besitzen also alle eine angenäherte D_3 -Molekülsymmetrie. Die thermische Bewegung der $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ionen ist sehr groß, was entweder als eine Librationsbewegung eines starren Körpers um die „ D_3 “-Achse, als eine Schwingung um das D_3 -Minimum oder als eine statische Fehlordnung mehrerer alternativer Positionen der $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ionen gedeutet werden kann. Das Modell des starren Körpers, der Librationsbewegungen ausführt⁴⁸, ist für alle $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ionen, besonders für DABCO1 nur schlecht erfüllt, so daß als Ursache für die große Temperaturbewegung (siehe Abbildung 15) auch die beiden anderen Deutungen berücksichtigt werden müssen.

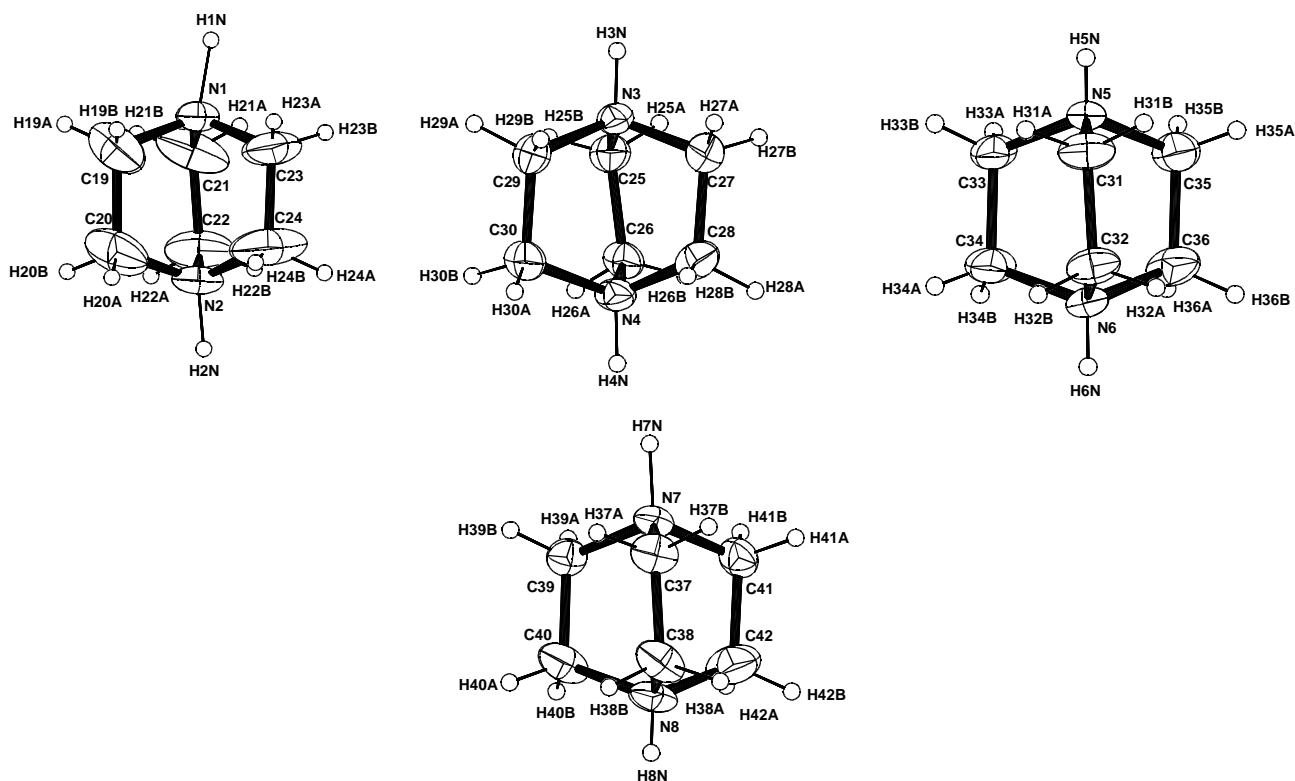


Abbildung 15: Atombenennung der $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen im Salz $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_8 (\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{27}$ (Ellipsoide 30% Wahrscheinlichkeit).

Im Kristall sind drei Mellitationen über zwei kurze, innerhalb der Standardabweichungen symmetrische Wasserstoffbrückenbindungen und zwei Wassermoleküle verknüpft. Der O-O-Abstand in der kurzen Brückenbindung beträgt 2.463(4) Å, die O-H-Abstände 1.21(8) bzw. 1.26(8) Å. Ob es sich bei dieser Wasserstoffbrückenbindung tatsächlich um eine symmetrische Brücke handelt, kann aufgrund der geringen Genauigkeit der Wasserstoffpositionen nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Auch eine Fehlordnung des Wasserstoffatoms über zwei Positionen kann nicht ausgeschlossen werden, somit kann auch über die Protonierung der Mellitationen in diesem Ion keine Aussage getroffen werden. Das resultierende Ion, das am besten durch die Formel $(\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3(\text{H}_2\text{O})_2)^{16-}$ beschrieben werden kann, ist nicht planar, sondern z-förmig gefaltet, mit einem Abstand der besten Ebenen durch die beiden weitgehend parallelen Ringe von 4.69 Å. Abbildung 16 zeigt das Ion in der Aufsicht und Seitenansicht. Diese Ionen werden durch die $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen zu einem komplexen, dreidimensionalen Netzwerk mit großen Hohlräumen verknüpft.

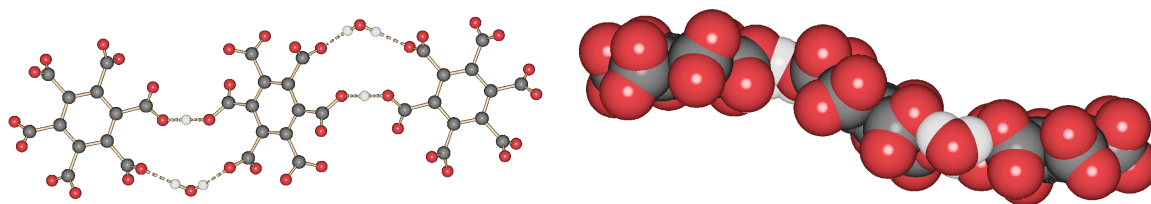


Abbildung 16: Das Ion $(\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3(\text{H}_2\text{O})_2)^{16-}$; O-H-Abstände größer 1.1 Å sind durch gestrichelte Linien wiedergegeben.

Die Verknüpfung der Ionen kann folgendermaßen interpretiert werden: Die $(\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3(\text{H}_2\text{O})_2)^{16-}$ -Ionen werden durch drei $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen zu Schichten verknüpft. Dabei kann die Verknüpfung des zweifach protonierten DABCO2 als eine durch einen DABCO-Spacer aufgeweitete Wasserstoffbrücke mit anti-Konformation betrachtet werden (vgl. Abbildung 17). Ein zweites $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ion bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Mellitation und dem Wassermolekül, das am Aufbau der $(\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3(\text{H}_2\text{O})_2)^{16-}$ -Ionen beteiligt ist. Das dritte am Aufbau der Schicht beteiligte $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ion bildet eine normale Wasserstoffbrückenbindung zum Mellitation und eine Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindung zu einem Mellitation und einem weiteren Wassermolekül, das wie auch das letzte $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ion die Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Die Verknüpfung der $(\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3(\text{H}_2\text{O})_2)^{16-}$ -Ionen innerhalb der Schichten durch $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen und Wassermoleküle ist in den folgenden Abbildungen 18 bis 20 verdeutlicht. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen und den Carboxylatgruppen innerhalb der Schicht sind mit Ausnahme der Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindung mit N-O-Abständen von 2.570 bis 2.670 Å erwartungsgemäß im Vergleich zu anderen N-H \cdots O-Wasserstoffbrücken sehr kurz. Dies entspricht den vergleichbaren Abständen im Salz $\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)^{2+} \cdot (\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2)^{3+} \cdot (\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2)^{7-} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ und der dort erwähnten Untersuchung der in der CSD verzeichneten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen R_3NH^+ -Ionen und Carboxylaten, sowie Lit.⁴⁹. Die O-N-Abstände in der Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindung von N(8), O(22) und O(8) sind mit Abständen von 2.931 bzw. 2.820 Å signifikant größer als in den Wasserstoffbrücken mit einem Akzeptor (zur Definition der Dreizentren-Wasserstoffbrücke siehe Seite 52). Die N-H \cdots O-Bindungswinkel sind, wie für starke H-Brücken³⁵ zu erwarten, mit einem mittleren Winkel von 166° (alle N-H \cdots O-Brücken mit einem Akzeptor) näherungsweise linear. Die Bindungsmuster der $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen sind in Abbildung 17 zusammengefaßt. Hier wird deutlich, daß nur das DABCO1, das die Schichten verbindet, in einer Bindungsgeometrie vorliegt, in der es als Spacer in einer normalen Carboxyl-Carboxylatwasserstoffbrückenbindung zu beschreiben ist. Die N-O-Abstände in den von diesem $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ion ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen sind mit 2.673 bzw. 2.740 Å die längsten N-O-Abstände in dieser Struktur. In dem Netzwerk aus $(\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3(\text{H}_2\text{O})_2)^{16-}$, $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen und den bisher erwähnten Wassermolekülen verbleiben Hohlräume, die mit weiteren Wassermolekülen gefüllt sind (siehe Abbildungen 18 und 19). Diese Wassermoleküle bilden weitere Wasserstoffbrückenbindungen untereinander und zu den Mellitationen aus und vernetzen das zuvor beschriebene Gitter weiter. Die starke Einbindung der Wassermoleküle in Wasserstoffbrückenbindungen kann mit den starken N⁺-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen als Grund für die hohe Luftstabilität dieses Salzes angesehen werden. Die Stabilität erstaunt, da der Anteil des Wassers am Zellvolumen mit 24% bzw. 20% der

Molmasse sehr hoch ist und die thermische Bewegung der Wassermoleküle groß ist. Die Wassermoleküle wirken in dieser Struktur also sowohl als „Lückenfüller“, als auch als weitere Verknüpfung der Mellitationen. Innerhalb der Schichten bildet das Mellitat1 durch $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen verknüpfte Stapel, mit einem Abstand von 7.91 bzw. 8.83 Å zwischen den besten Ebenen durch die Benzolringe. Diese Stapel werden durch die linken beiden Motive aus Abbildung 17 gebildet.

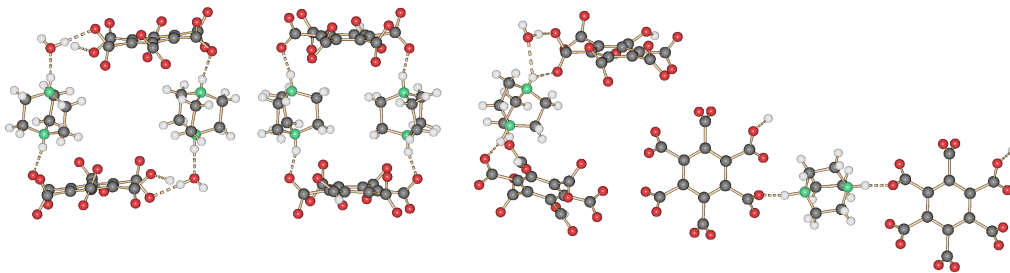


Abbildung 17: Bindungsmuster der $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen im Salz $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_8 (\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{27}$, von links nach rechts: DABCO3, DABCO2, DABCO4 und DABCO1. Die Dreizentren-Wasserstoffbrücke ausgehend von H(8N), sowie die Brücke von H(6N) zu einem Wassermolekül sind hier deutlich zu erkennen. Die Abstände zwischen den besten Ebenen durch die Benzolringe beträgt im linken Motiv 7.91 Å, im darauf folgenden 8.83 Å.

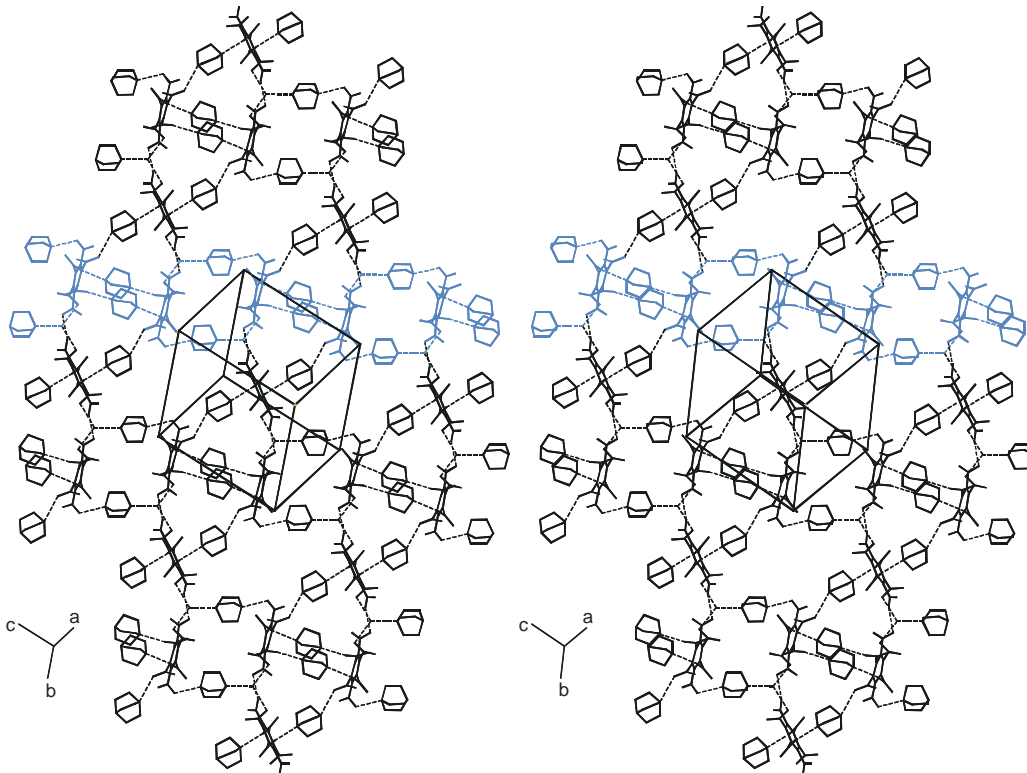


Abbildung 18: Ausschnitt aus einer Schicht aus $(\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3(\text{H}_2\text{O})_2)^{16-}$, $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen und zwei Wassermolekülen. Die $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen, die die Schichten zu einem Raumnetz verbinden, die Wasserstoffatome und die eingeschlossenen Wassermoleküle (mit Ausnahme von O(19) und O(22)) sind nicht dargestellt. Ein Stapel, der aus den beiden linken Bindungsmustern der Abbildung 17 aufgebaut ist, ist farblich hervorgehoben.

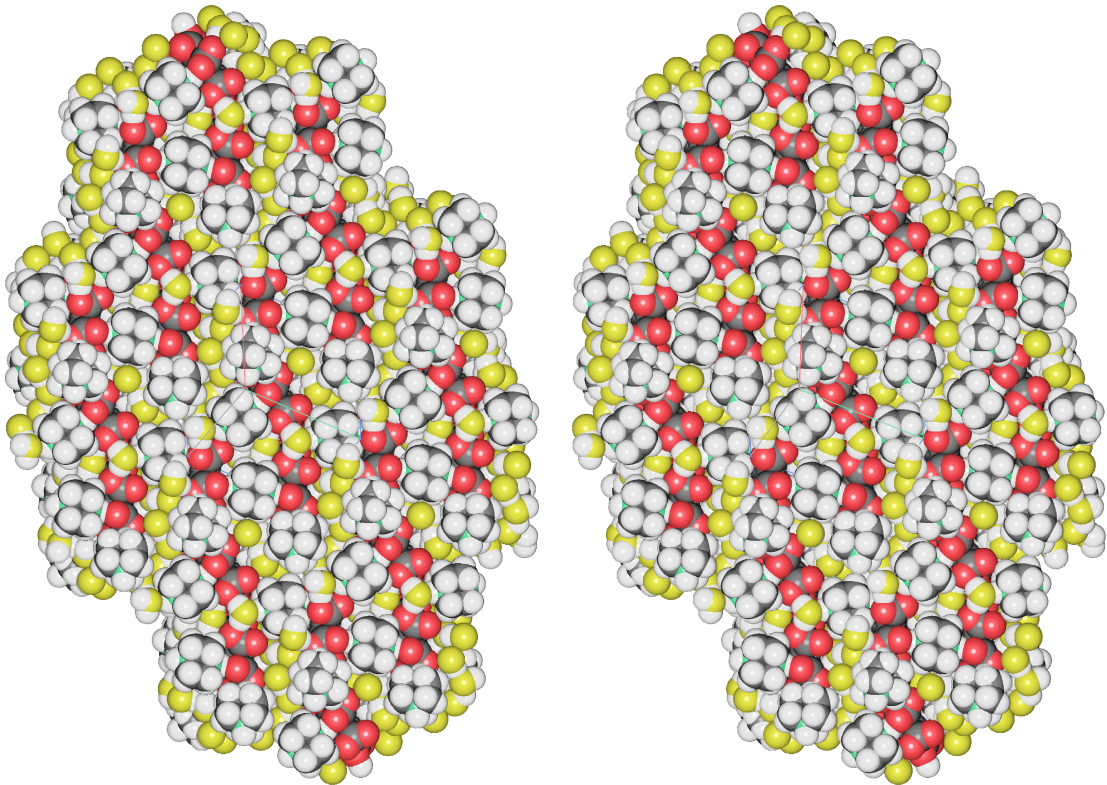


Abbildung 19: Ausschnitt aus einer Schicht in raumerfüllender Darstellung, die Wassermoleküle sind gelb dargestellt.

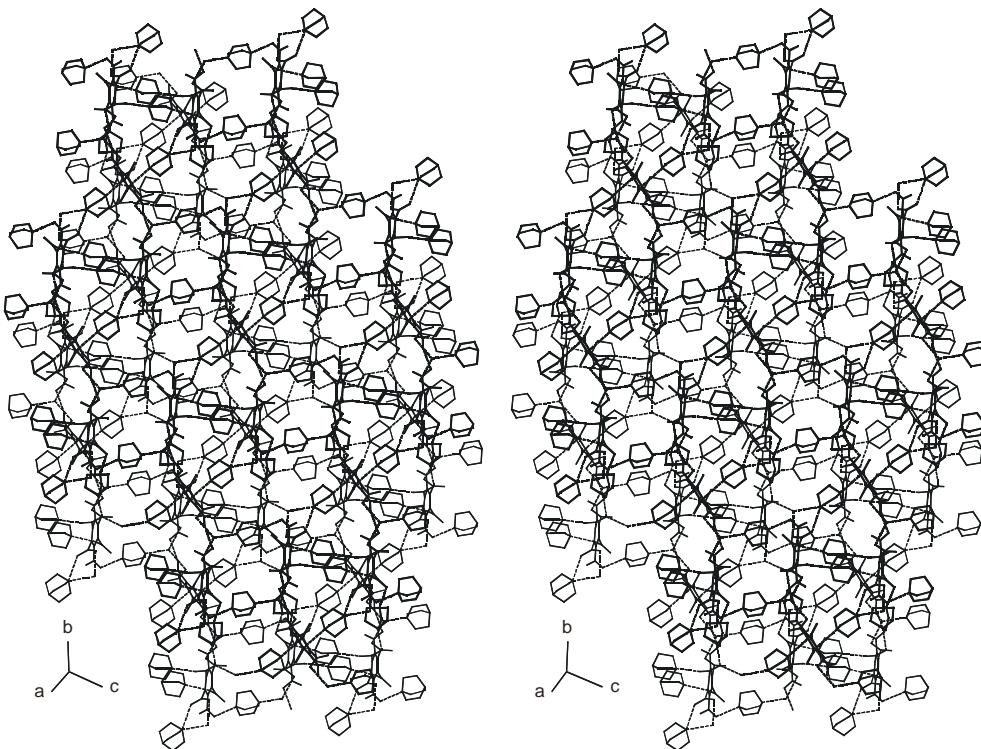


Abbildung 20: Ausschnitt aus zwei übereinander liegenden, verknüpften Schichten in der Struktur $(H_2(C_6H_{12}N_2))_8 (H_2(C_{12}O_{12})_3) \cdot (H_2O)_{27}$. Die obere Schicht ist verstärkt, die Wasserstoffatome und die Wassermoleküle sind mit Ausnahme der am Aufbau der Schichten beteiligten O(19) und O(22) nicht dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien wiedergegeben.

2.5 Salz der Mellitsäure mit DABCO im Verhältnis 2 : 5 $(H_2(C_6H_{12}N_2))_5 (H(C_{12}O_{12}))_2 \cdot (H_2O)_{13}$

2.5.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Die Kristalle wurden wie die oben beschriebenen aus einer Kristallisation mit dem molaren Verhältniss 1:6 (Mellitsäure : DABCO) erhalten, nachdem das zunächst nicht kristalline, ölige Produkt wie im oben beschriebenen Versuch ca. 4 Wochen an der Luft stand. Die vereinzelt auftretenden Kristalle sind rautenförmig und zu Ketten verwachsen. Die größte Kantenlänge beträgt 0.3 mm und die größte Dicke 0.1mm. Neben diesen Kristallen werden feinste Nadeln erhalten, die mit einer maximalen Dicke deutlich unter 0.01 mm für eine Röntgenstrukturbestimmung ungeeignet sind. Eine weitere Analyse dieser Verbindung ist schwierig, da eine sichere Isolierung von den Edukten und möglichen anderen Produkten nicht gelingt. Erschwerend kommt die schlechte Reproduzierbarkeit der Kristallisationen hinzu, die durch das Auftreten von mindestens zwei verschiedenen Salzen aus unterschiedlichen Ansätzen mit gleicher Zusammensetzung deutlich wird. Ein Grund für die schlechte Reproduzierbarkeit der Kristallisationen dürfte in den ungewöhnlichen Kristallisationsbedingungen aus sehr konzentrierten Lösungen von Mellitsäure und DABCO in unterschiedlichen Protonierungsstufenen neben Wasser und nichtprotoniertem DABCO zu suchen sein. Weiterhin ist zu vermuten, daß DABCO als kugelförmiges Molekül mit hohem Dampfdruck aus dem Medium sublimiert. Die erhaltenen Verbindungen scheinen von kleinen Änderungen der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit abzuhängen. Die kristallographischen Daten der Verbindung sind in Tabelle 3 und die Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung im Anhang zusammengestellt. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle können in Differenzfouriersynthesen nicht gefunden werden, die Wasserstoffatome an den DABCO-Molekülen sind berechnet und werden nicht mit verfeinert, ihr Temperaturfaktor ist auf das 1.3-fache des Temperaturfaktors des Kohlenstoffs festgelegt.

Tabelle 3: Kristallographische Daten

Summenformel	$(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_5 (\text{H}(\text{C}_{12}\text{O}_{12}))_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13}$
Molmasse [g/mol]	1461.4
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 21.4400(4) b = 19.0727(4) c = 17.6691(4) $\beta = 110.628(1)$
Zellvolumen [Å ³]	6762.0(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.436
Θ_{max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	25
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	46572 (11907)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	7173
R_{int}	0.071
wR ₂	0.318
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.098
R_1 für alle Reflexe	0.152
Goodness-of-fit	1.034
Zahl der verfeinerten Parameter	978
Verwendetes Messgerät	Nonius Kappa-CCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

2.5.2 Beschreibung der Struktur des Salzes $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_5 (\text{H}(\text{C}_{12}\text{O}_{12}))_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13}$

In diesem Salz liegen zwei unabhängige Hydrogenmellitationen und fünf unabhängige $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen vor, keines besitzt kristallographische Symmetrie. Die Geometrie beider Hydrogenmellitationen ist sehr ähnlich, die Carboxylgruppen sind conrotatorisch aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht. Der mittlere Verdrillungswinkel beträgt bei beiden Hydrogenmellitationen 60°, die Einzelwerte, die stark voneinander abweichen, sind in Abbildung 21 zusammengestellt. Deshalb kann auch bei diesen Hydrogenmellitationen nur sehr eingeschränkt von einem molekularen Propeller gesprochen werden. Da die kleinsten Verdrillungswinkel 47.1° bzw. 48.4° betragen, treten in beiden Mellitationen kurze, nichtbindende O-C-Abstände von 2.800 bzw. 2.920 Å auf, die zwar deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien⁵⁰ liegen, jedoch treten in

den anderen hier besprochenen Salzen um einiges kürzere Abstände auf. Die nicht planare Deformation des Benzolrings bewegt sich in der gleichen Größe wie in den beiden vorhergehenden Strukturen (die Beträge der $[O_2C-C_{ar}-C_{ar}-CO_2]$ -Torsionswinkel liegen in beiden unabhängigen Hydrogenmellitationen zwischen 0.8° und 14.5° , die Einzelwerte finden sich in Abb. 21).

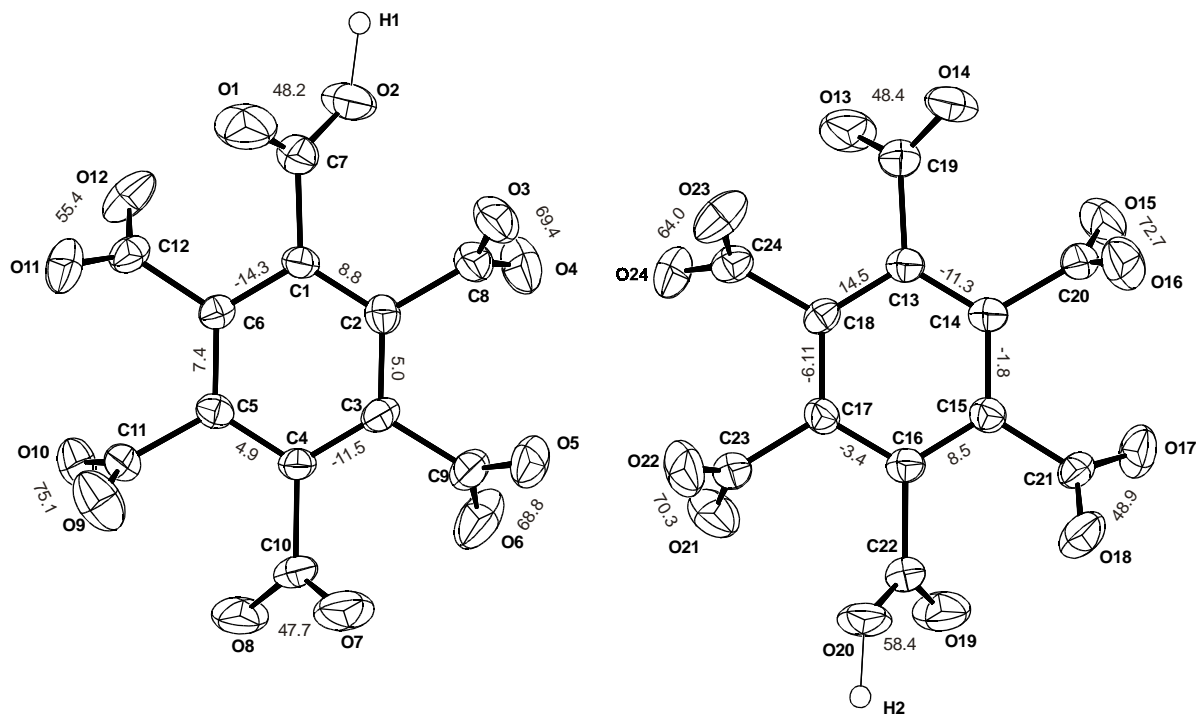


Abbildung 21: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter der Hydrogenmellitationen in der Struktur $(H_2(C_6H_{12}N_2))_5(H(C_{12}O_{12}))_2 \cdot (H_2O)_{13}$ (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit; Längen in Å, Winkel in Grad, die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Alle fünf kristallographisch unabhängigen $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ionen weisen eine sehr große Temperaturfaktoren auf. Alle N-C-C-N-Torsionswinkel weichen signifikant von 0° ab, doch lassen sich nur die Moleküle DABCO2 bis DABCO4 durch eine angenäherte D_3 -Symmetrie beschreiben. In den beiden anderen $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ionen treten N-C-C-N-Torsionswinkel mit ungleichen Vorzeichen auf, was mit einer angenäherten D_3 -Symmetrie nicht vereinbar ist. Dies und die sehr hohe Temperaturfaktoren deutet auf eine Fehlordnung der Moleküle über beide alternativen D_3 -symmetrischen Konformationen oder über mehrere alternative Positionen, die durch Rotation um die N-N-Achse ineinander überführt werden können, hin. Die Verfeinerung eines Fehlordnungsmodells für beide Ionen ist mit dem vorhandenen Datensatz nicht möglich. Auch alle Wassermoleküle weisen eine hohe thermische Bewegung auf. Für die Wassermoleküle wird ein Fehlordnungsmodell eingeführt, das drei über zwei Positionen fehlgeordnete Wassermoleküle berücksichtigt, eine genauere Beschreibung der Wassermoleküle in dieser Struktur gelingt jedoch nicht.

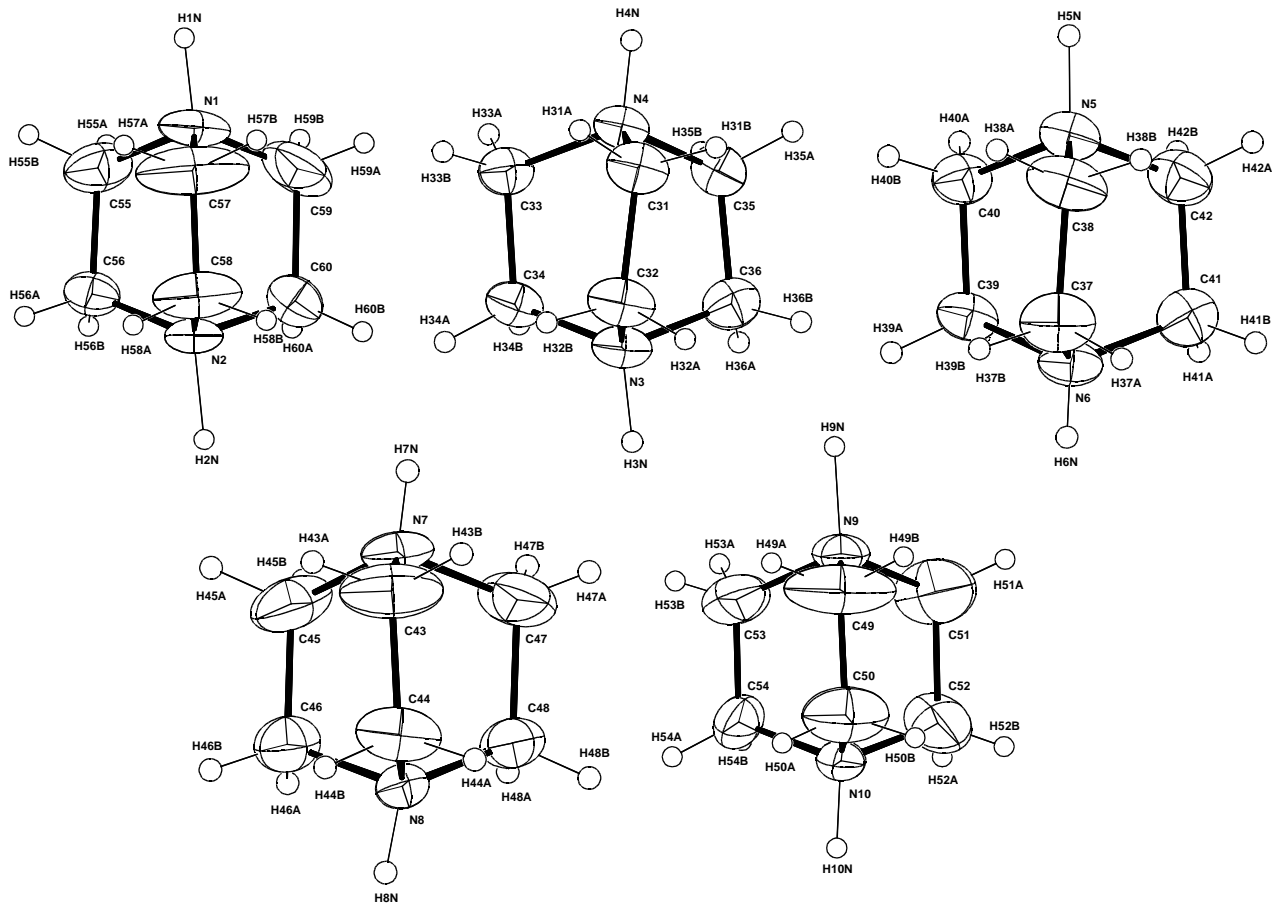


Abbildung 22: Atombenennung in den $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen, von links nach rechts DABCO1 bis DABCO3, unten DABCO4 und DABCO5. (Ellipsoide 30 % Wahrscheinlichkeit)

Im Kristall bilden beide kristallographisch unabhängige Hydrogenmellitionen gewellte Ketten, die durch geladene Wasserstoffbrückenbindungen zwischen symmetrieäquivalenten Hydrogenmellitionen aufgebaut sind. Die O-O-Abstände in diesen Wasserstoffbrückenbindungen sind mit 2.505 und 2.515 Å im Vergleich zu denen in geladenen Wasserstoffbrücken in den anderen Salzen der Mellitsäure deutlich vergrößert. Die Kette, die aus MEL1 aufgebaut ist, wird zusätzlich noch durch ein Molekül Wasser verknüpft. Die Verknüpfung dieser Kette ähnelt der Verknüpfung des $(\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3(\text{H}_2\text{O})_2)^{16-}$ -Ions in der oben besprochenen Struktur. Beide gewellten Ketten sind in Abbildung 23 dargestellt.

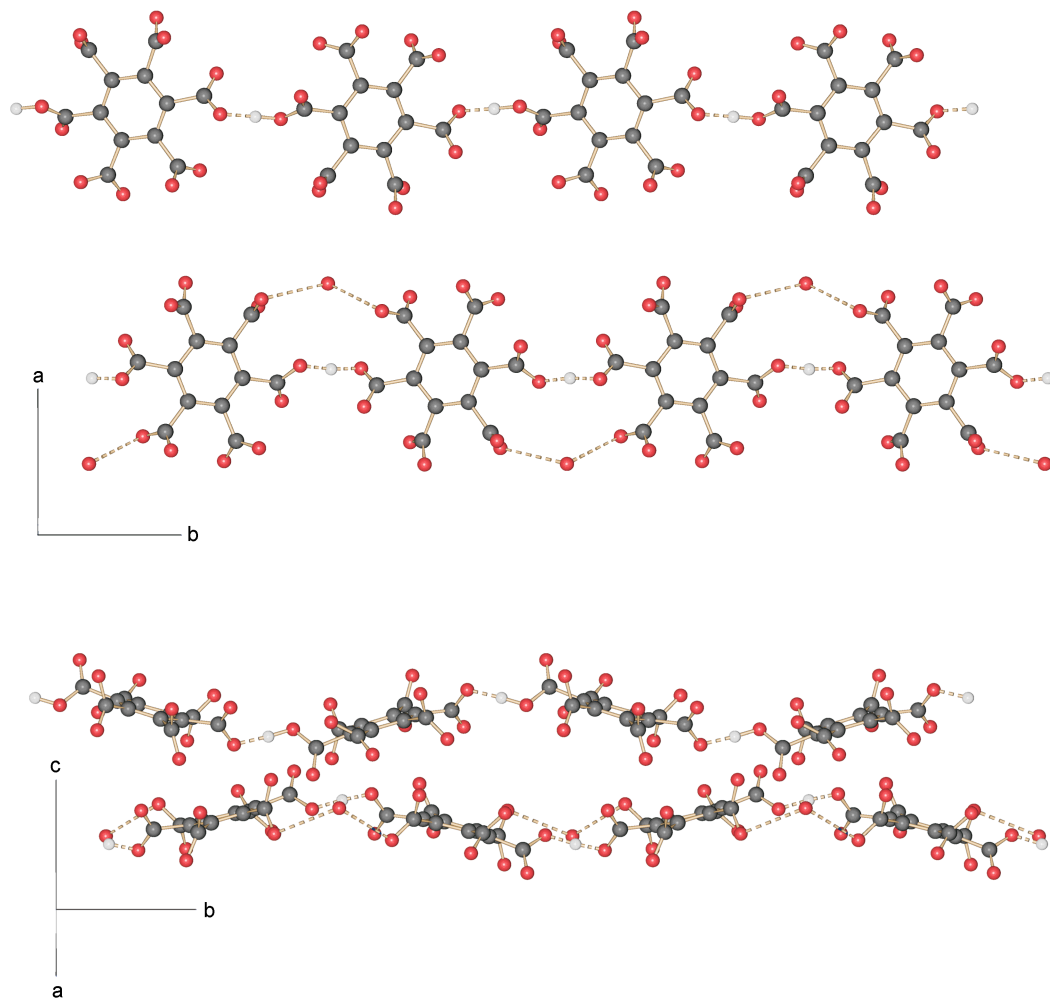


Abbildung 23: Ketten aus Hydrogenmellitationen, die über geladene Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Die jeweils obere Kette wird von MEL2 gebildet.

Die beiden Ketten werden jeweils durch zwei $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen zu Schichten verbunden, in denen die Hydrogenmellitationen weitgehend senkrecht zur Schichtebene stehen. Beide kristallographisch unabhängige Schichten sind in Abbildung 24 als Strichdiagramm und in Abbildung 25 als raumerfüllendes Modell dargestellt. Die aus dem Hydrogenmellitation Mel1, DABCO3 und DABCO4 aufgebaute Schicht ist aus den beiden linken Baueinheiten aus Abbildung 17 aufgebaut, die andere Schicht ist aus einer doppelt und einer einfach verbrückenden Baueinheit aufgebaut (sie entsprechen den mittleren beiden Baueinheiten in Abbildung 17, hier jedoch ohne Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindung). In den Schichten und zwischen ihnen treten mit 2.564(7) bzw. 2.566(7) Å sehr kurze $\text{R}_3\text{N}^+\text{-H-Carboxylat}$ -Wasserstoffbrückenbindungen auf (siehe auch Seite 15), die etwa genau so lang sind wie im vorhergehenden Salz. Eine Aufweitung der O-N-Abstände in den die Schichten verbindenden Wasserstoffbrückenbindungen, wie zwischen den Schichten des

oben beschriebenen Salzes, kann hier nicht beobachtet werden.

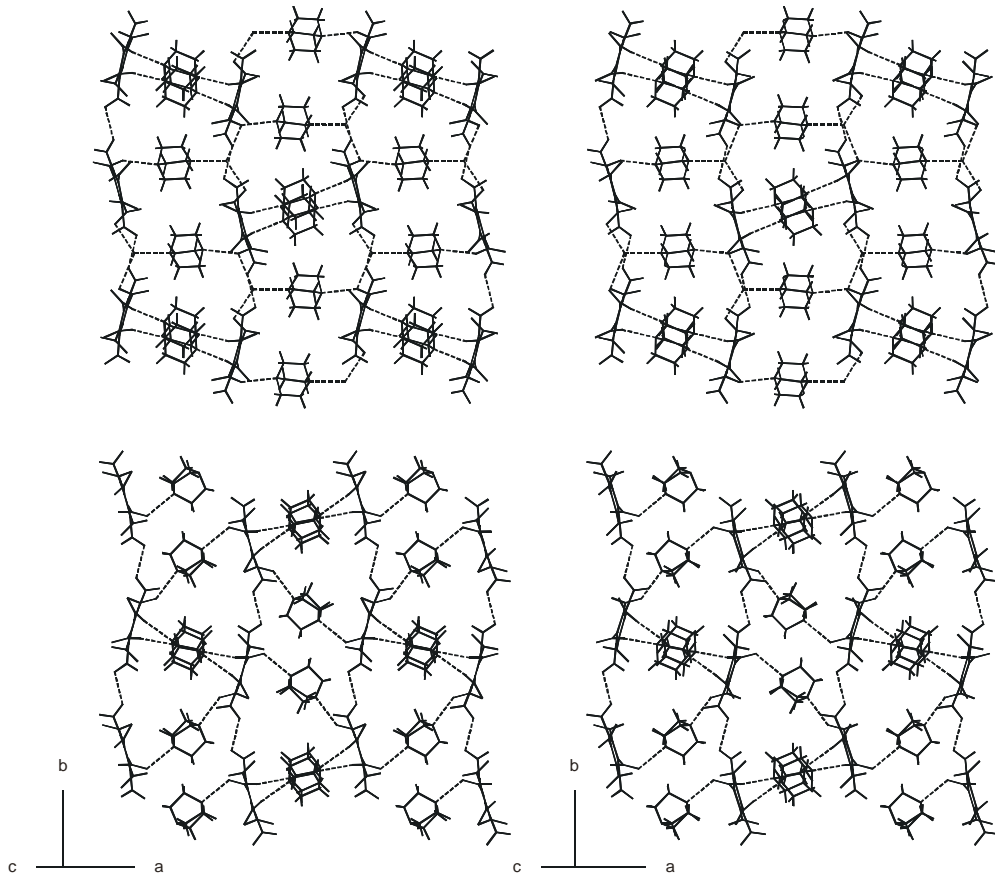


Abbildung 24: Stereoabbildung eines Ausschnittes aus beiden unabhängigen Schichten bestehend aus Ketten wasserstoffverbrückter Hydrogenmellitionen und $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen, oben ist die Schicht aus MEL1, DABCO3, und DABCO4 gezeigt.

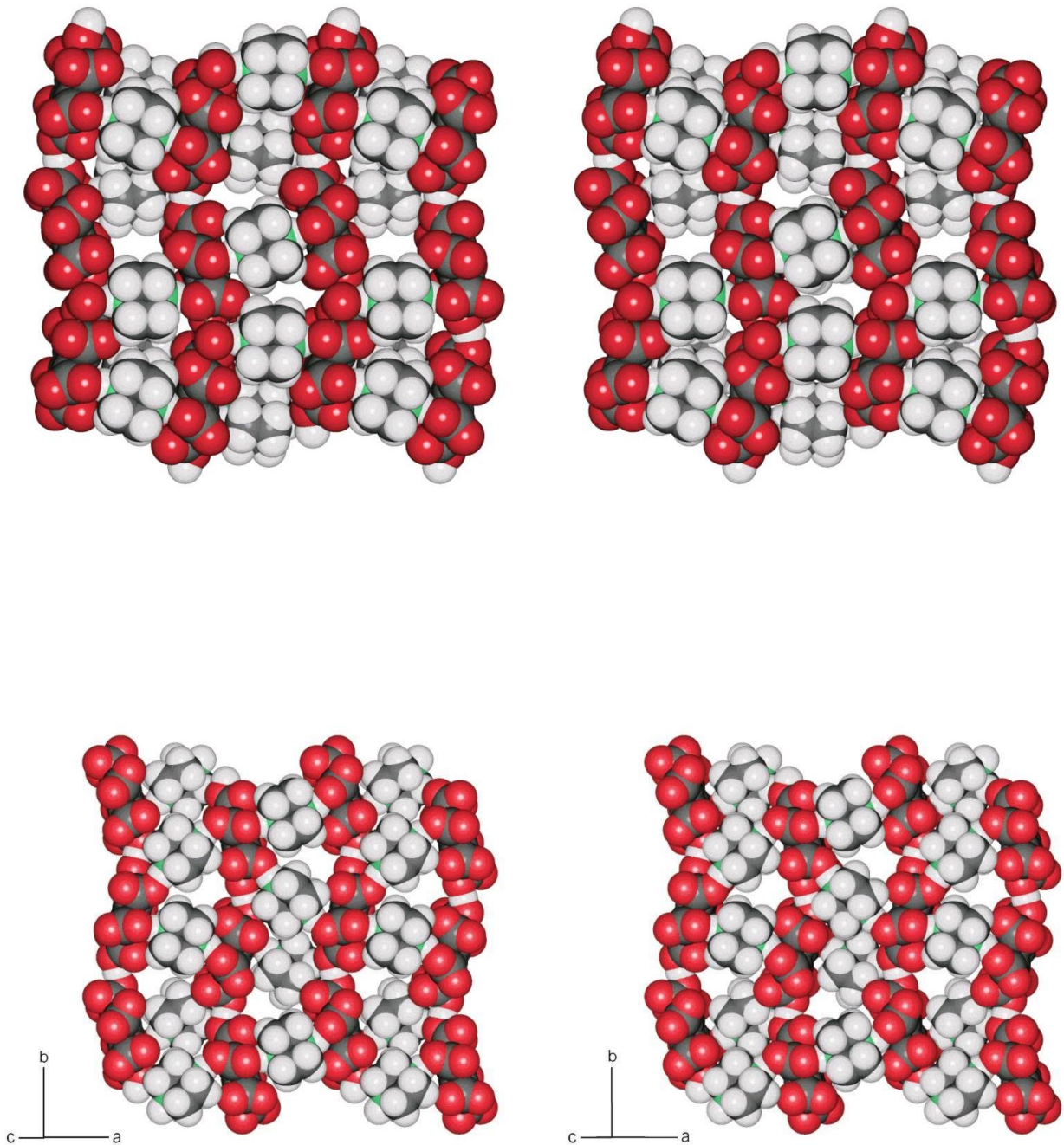


Abbildung 25: Stereoabbildung eines Ausschnittes aus beiden unabhängigen Schichten in raumerfüllender Darstellung. Oben die Schicht, die aus Me11 aufgebaut ist.

Beide Schichten werden durch ein weiteres $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. In den verbleibenden Hohlräumen ist Wasser eingeschlossen. Für den Einschluss anderer Moleküle scheinen die Hohlräume in diesem Salz zwar geeignet, jedoch ist der Einbau

anderer Moleküle als Wasser bisher nicht gelungen. Die Wassermoleküle bilden mit den Mellitationen und untereinander Wasserstoffbrückenbindungen, aber nur ein Wassermolekül O(12a) bildet eine Wasserstoffbrückenbindung, die zusätzlich zu DABCO1 die beiden Schichten verbindet. Zwei verbundene Schichten zeigt Abbildung 27 als Strichdiagramm, alle O-O-Abstände $< 3.2 \text{ \AA}$ sind als rote gestrichelte Linien dargestellt. Sie symbolisieren die vermuteten Wasserstoffbrückenbindungen, die vom Wasser gebildet werden. Wasserstoffatome können an den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle nicht gefunden werden. Auch in dieser Struktur ist der Anteil des Wassers am Zellvolumen bzw. am Molekulargewicht groß, doch ist er mit 15% deutlich kleiner als im obigen Salz. Wie dort wirken einige $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen (DABCO2 und DABCO3) als Spacer in Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation (vgl. Abb. 26), in diesen Brücken sind die Positionen der Stickstoffe der $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen signifikant aus der Verbindungslinie beider Carboxylsauerstoffatome herausgerückt. Dies bewirkt eine Verkleinerung des C-O-H(N)-Winkels von 150° bei einer Stickstoffposition auf der O-O-Verbindungslinie auf etwa 120° , was dem erwarteten Winkel⁵¹ entspricht. Diese Verschiebung ermöglicht die Anordnung der Mellitationen übereinander, im Gegensatz zu normalen Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation, wo eine Anordnung der Wasserstoffatome mit einem C-O-H-Winkel nahe 120° nur durch versetzte Mellitationen möglich ist (vgl. Abb. 26). Alle Wasserstoffatome in diesen Brückenbindungen weichen signifikant von der Ebene durch die Carboxylgruppe ab, dies wird durch O-C-O-H-Torsionswinkel von -137° bis -155° ausgedrückt. Für eine Wasserstoffbrückenbindung mit anti-Konformation sollte er bei planarer Anordnung bei 180° liegen. Die gleiche Verschiebung tritt auch im oben beschriebenen Salz auf, sie führt weiterhin zu einer besseren Raumerfüllung durch die $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen. Das Auftreten gleicher Verbrückungsmuster in beiden Strukturen, der in beiden Strukturen ähnliche Aufbau aus Schichten aus $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen und Mellitat, dessen Ringebene weitgehend senkrecht zu den Schichtebenen steht, und die Verknüpfung dieser Schichten durch ein weiteres $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ion zeigen die Ähnlichkeit beider Strukturen. Der geringe Anteil der beiden Salze am Kristallisat legt den Schluß nahe, daß in dem System Mellitsäure-DABCO noch weitere Salze mit vermutlich unterschiedlicher Protonierung der Mellitsäure auftreten könnten. Die Isolierung weiterer Salze wie der Verbindung $(\text{DABCO})_3\cdot\text{Mellitsäure}$, das aus Netzen mit Knoten sechsfacher Verknüpfung aufgebaut sein könnte, indem $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ionen als Spacer in einer geladenen Wasserstoffbrückenbindung wirken, oder weiteren Salzen, in denen die oben beschriebenen $(\text{H}_3\text{DABCO}_2)^{3+}$ -Ionen auftreten, ist bisher nicht gelungen. $(\text{DABCO})_3\cdot\text{Mellitsäure}$ könnte analog zur unten besprochenen hypothetischen Verbindung Mellitsäure $\cdot (4,4'\text{-Bipyridin})_3$ aufgebaut sein, mit $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ als Spacer. Hier ist der vermutete Abstand zwischen den Schwerpunkten der

Mellitationen kleiner (14.8 Å) als im Bipyridylium-tetrahydrogenmellitat (19.6 Å), und der verbleibende Hohlraum muß aufgrund der größeren Dicke des DABCO ebenfalls kleiner sein. Das Ion $(\text{H}_3\text{DABCO}_2)^{3+}$ sollte bei einer analogen Verknüpfung einen Schwerpunktsabstand von 19.9 Å ergeben, doch müßten für die Realisierung einer solchen Struktur Gastmoleküle mit geeigneter Ladung bzw. kleine Gegenionen neben Gastmolekülen in die Struktur eingebaut werden. Wenngleich die beiden letzten Strukturen zeigen, daß es prinzipiell möglich ist mit der Mellitsäure (pK_a -Werte: 2.0, 2.2, 3.3, 4.8, 5.9, 7.0⁵²) $\text{H}_2\text{DABCO}^{2+}$ ($\text{pK}_{a1} = 8.6$, $\text{pK}_{a2} = 2.95$ ⁵³) vollständig zu protonieren, kann aus den pK_a -Werten jedoch nicht auf die Möglichkeit oder Unmöglichkeit geschlossen werden das Salz Mellitsäure · $(\text{DABCO})_3$ darzustellen. Die bei der Kristallisation aller drei beschriebenen Salze herrschenden Bedingungen sind nicht mit denen vergleichbar, für die die pK_a -Werte bestimmt wurden (wässrige Lösungen mit niedriger Ionenkonzentration). Das erste Salz kann aus ethanolischen Lösungen unbestimmter Konzentration durch Diffusion von Ethanol in die wässrige Lösung erhalten werden, die beiden an DABCO reicheren Salze wurden aus sehr konzentrierten viskosen Lösungen mit sirupöser Konsistenz erhalten. Die vorhergehende Verbindung zeigt, daß es zumindest formal möglich ist eine Mellitsäure mittels DABCO vollständig zu deprotonieren. Der Vergleich der pK_a -Werte zeigt jedoch, daß für die Darstellung des gesuchten Salzes Bedingungen gewählt werden müssen, die von denen in verdünnter wässriger Lösung abweichen, wie nichtwässrige Lösemittel oder Lösemittelgemische bzw. hohe Ionenkonzentrationen. Eine weitere mögliche Struktur des 1:6-Adduktes wäre das Auftreten von sechs einfach protonierten DABCO in einer Struktur, in der kein wasserstoffverbrücktes Netzwerk auftritt. Abgesehen von den drei bisher untersuchten Salzen, sind alle Versuche brauchbare Kristalle anderer Verbindungen zu erhalten, jedoch erfolglos geblieben.

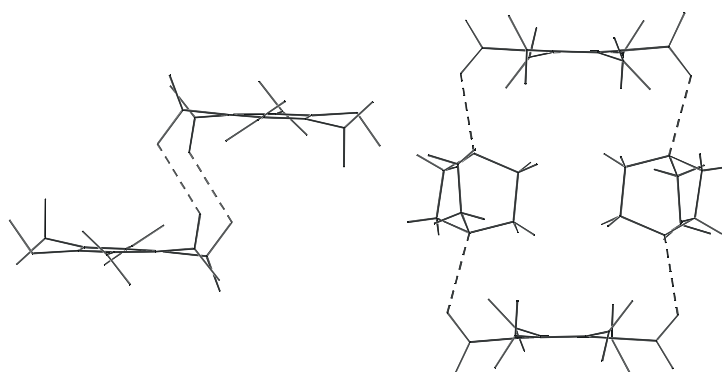


Abbildung 26: Vergleich der Wasserstoffbrückenbindung mit antiplanarem Torsionswinkel im Salz $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2)(\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2)(\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ und einer „verlängerten“ Wasserstoffbrückenbindung in dieser Struktur (MEL2 und DABCO2).

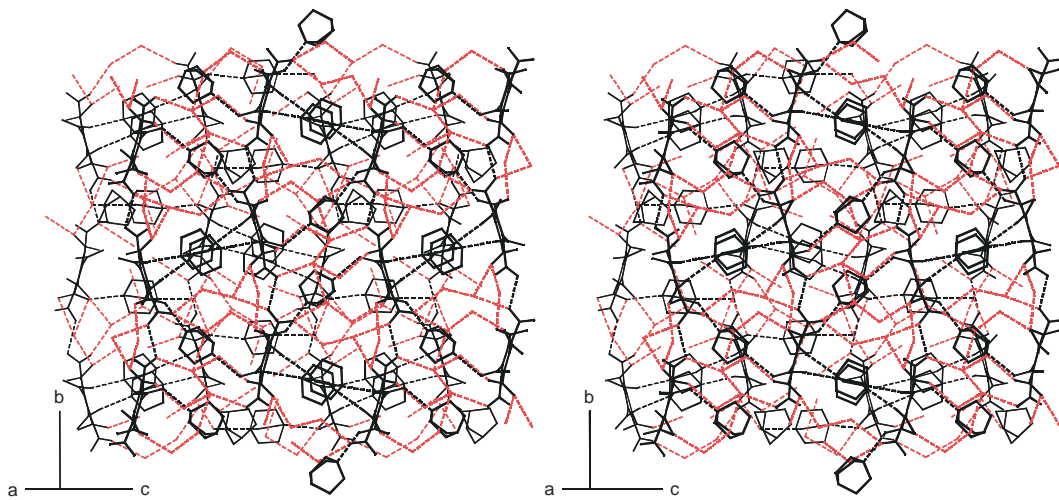
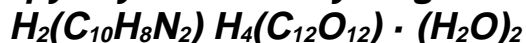


Abbildung 27: Ausschnitt aus zwei übereinanderliegenden Schichten aus Hydrogenmellitationen und $(H_2DABCO)^{2+}$ -Ionen, die obere Schicht ist verstärkt dargestellt. Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen von Wassermolekülen ($O^{\cdot\cdot}O$ -Abstände $<3.2 \text{ \AA}$) sind durch rote gestrichelte Linien wiedergegeben, es sind beide Positionen der fehlgeordneten Wassermoleküle gezeigt.

2.6 Bipyridylium-tetrahydrogenmellitat-Dihydrat



2.6.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Bei der Umsetzung von Mellitsäurelösung in 50% igem Ethanol mit ethanolischer Lösung von 4,4'-Bipyridin erhält man einen in diesem Lösungsmittel schwerlöslichen Niederschlag. Aus gravimetrischen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß der mikrokristalline Niederschlag die Zusammensetzung (Mellitsäure) · (4,4'-Bipyridin)₂ · (H₂O)_x besitzt. Dazu wird Mellitsäure mit einem definierten Überschuß (dreifache molare Menge) von 4,4'-Bipyridin versetzt und der entstandene Niederschlag abgetrennt. Nach dem Waschen des Niederschlags mit Ethanol wird aus den vereinigten Filtraten das Hydrat des Bipyridyls auskristallisiert und dessen Masse bestimmt. Die Züchtung von Kristallen dieses Salzes, die zur Röntgenstrukturaufklärung geeignet sind, ist bisher nicht gelungen. Alle Versuche der Kristallisation aus anderen Lösemitteln, oder durch Diffusion führen nur zu mikrokristallinen Niederschlägen. Bei der Diffusion von Mellitsäure in ein Gel das Wasser, Ethanol und Bipyridin enthält können jedoch neben einem mikrokristallinen Niederschlag, der vermutlich die obige Zusammensetzung aufweist, wenige bis ca. 4 mm lange, 0.2 mm dicke, nadelförmige Kristalle isoliert werden, die für die Röntgenstrukturaufklärung geeignet sind. Für die Diffusion wird in Anlehnung an⁵⁴ ein Gel aus wässrigem Ethanol und 5 % Tetramethoxysilan verwendet, das durch Erwärmen auf 50°C über einige Tage geliert. Eine Diffusion über eine Trennschicht aus einem Gel des Lösemittels bringt gegenüber einer Schicht aus einem etwas wasserreicheren Ethanol keine Verbesserung der Kristallisationsergebnisse, weder größere Kristalle noch eine höhere Ausbeute. Das geeignetste Gefäß für die Diffusionen ist ein normales Reagenzglas mit 16 mm Durchmesser. Die Verwendung einer H-Zelle mit einer Trennschicht aus einem Kieselsäuregel im waagerechten Teil der H-Zelle führt zu deutlich schlechteren Ergebnissen, flüssig-flüssig Diffusion ergibt keine brauchbaren Kristalle, sondern nur mikrokristalline Niederschläge. Aus den durchgeführten Versuchen kann die folgende Arbeitsvorschrift abgeleitet werden:

In einem Reagenzglas mit 16 mm Durchmesser werden 10 ml 70% -iges wässriges Ethanol, 0.5 ml Tetramethoxysilan und 4.6 mg 4,4'-Bipyridin gemischt. Das verschlossene Reagenzglas wird so lange auf 50° C erwärmt, bis ein festes Gel entstanden ist (einige Tage). Über das Gel wird 1 cm 50 % -iges Ethanol und dann 10 mg Mellitsäure in 10 ml warmem 70% -igem Ethanol geschichtet. Eine Trübung an der Grenzschicht zeigt sich nach wenigen Stunden, Kristalle werden nach einigen

Tagen sichtbar. Die Kristalle wachsen dabei von der Grenzfläche des Gels in die Lösung, so daß die Präparation problemlos ist.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturaufklärung des größten Kristalls aus mehreren Versuchen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 4: Kristallographische Daten

Summenformel	$\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2) \text{H}_4(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$
Molmasse [g/mol]	534.38
Zellkonstanten [\AA bzw. $^\circ$]	a = 8.3444(3) b = 17.0653(7) c = 15.5036(7) β = 100.039(1)
Zellvolumen [\AA^3]	2173.9(1)
Messtemperatur	100 K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.627
Θ_{max} [$^\circ$], λ_{Mo} =0.71073 \AA	30
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	12460 (6343)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	5361
R_{int}	0.020
wR_2	0.168
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.061
R_1 für alle Reflexe	0.072
Goodness-of-fit	1.060
Zahl der verfeinerten Parameter	416
Verwendetes Messgerät	Nonius Kappa-CCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

2.6.2 Beschreibung der Struktur des Bipyridylium-tetrahydrogenmellitat-Dihydrats

In diesem Salz besitzt weder die Mellitsäure noch das 4,4'-Bipyridyliumion kristallographische Symmetrie. Das annähernd propellerförmige Tetrahydrogenmellitation ist wie in den vorhergehenden Hydrogenmellitaten signifikant nichtplanar verzerrt, mit Torsionswinkeln zwischen 1.4° und $-7,8^\circ$, die einzelnen Werte sind in Abbildung 28 wiedergegeben. Diese Abweichungen von der Planarität sind vergleichbar mit denen in den oben beschriebenen DABCO-Salzen. Auch in diesem Salz sind Carboxyl(at)gruppen nicht gleichmäßig aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht, die Verdrillungswinkel bewegen sich hier zwischen 42.1° und 63.7° . Entsprechend dem kleinsten Verdrillungswinkel von 42.1° treten im Bereich dieser Carboxylgruppe kurze intramolekulare, nichtbindende C-O-Abstände auf. Der kürzeste Abstand beträgt 2.698 \AA , der zugehörige O-O-Abstand liegt mit 2.943 \AA deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien. Die Geometrie des Bipyridyls entspricht den Erwartungen, die Ringe sind leicht gegeneinander verdrillt, mit einem Winkel von 9.1° zwischen den besten Ebenen durch die Pyridinringe. Dadurch ergeben sich kurze intramolekulare Wasserstoff-Wasserstoff-Abstände von 2.14 bzw. 2.06 \AA zwischen den ortho-Wasserstoffatomen. Diese Abstände verkleinern sich für idealisierte Wasserstoffpositionen mit einer C-H-Bindungslänge von 1.09 \AA auf 1.92 bzw. 1.90 \AA . Die Verdrillung um 9.1° führt nur zu einer geringen Vergrößerung des H-H-Abstands im Vergleich zur planaren Konformation, der berechnete Wert für die planare Konformation beträgt 2.03 \AA für die gefundenen Wasserstoffpositionen und 1.88 \AA für die berechneten Wasserstoffpositionen. Die Auswirkung der Verdrillung auf die nichtbindenden C-H-Abstände ist also gering. In der Struktur des Bipyridins⁵⁵ liegen die Winkel für beide kristallographisch nicht äquivalenten Bipyridine bei 34.9° und 18.5° , dies bedingt für die gemittelten H-H-Abstände 2.36 bzw. 2.15 \AA . Die Ringe sind also deutlich stärker gegeneinander verdrillt als im Bipyridylium-tetrahydrogenmellitat-Dihydrat. Unter den zahlreichen Verbindungen des Bipyridins treten jedoch auch häufig weitgehend planare Konformationen des Bipyridins (bzw. Bipyridyls) auf.

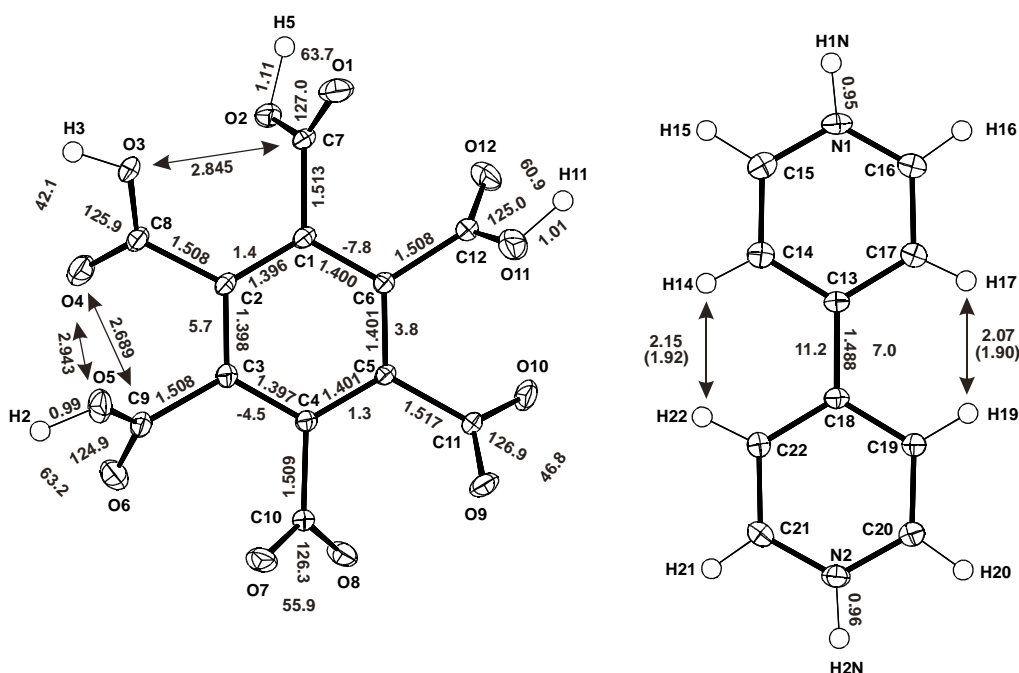


Abbildung 28: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter des Tetrahydrogenmellitons und des Bipyridyliumions. (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit; Längen in Å, Winkel in Grad, die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen)

Im Festkörper bilden die Tetrahydrogenmellitionen gewellte Schichten, innerhalb derer sie untereinander durch je vier einfache, kurze, geladene Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Es resultiert ein Netzwerk mit (4,4)-Topologie, welches Abbildung 29 zeigt. Hier ist auch ein weiterer Aspekt der Schicht zu erkennen, innerhalb der Schichten sind nicht alle kleinen Hohlräume (Maschen des Netzes) äquivalent, sondern es treten zwei unterschiedliche Arten von Maschen auf. In eine Masche ragen Carboxylgruppen, die nicht am Aufbau der Schichten beteiligt sind, die andere ist mit den Bipyridylen gefüllt. In Abbildung 30 links sind diese Maschen des Mellitatzitters durch Bipyridyle gefüllt, die durch Carboxylgruppen gefüllten sind sichtbar. Ein Maß für die Wellung der Schichten ist der Abstand der besten Ebenen durch die Benzolringe der jeweils oberen und unteren Säuren einer Schicht, er beträgt 2.92 Å. Die O-O-Abstände in den Brücken der Schicht sind mit 2.453(2) (O(2)-O(8)) bzw. 2.501(2) Å (O(3)-O(10)), wie für geladene Wasserstoffbrücken zu erwarten, sehr kurz, beide Wasserstoffatome liegen jedoch unsymmetrisch in der Brückenbindung. In diesen Schichten werden die Tetrahydrogenmellitionen zusätzlich durch je zwei kurze Wasserstoffbrücken zu Bipyridylen verbunden, die N-H \cdots O-Abstände in diesen Brücken betragen 2.633(2) bzw. 2.670(2) Å. Wie in Abbildung 30 erkennbar, werden so weitgehend ebene Schichten gebildet, die noch kleine Hohlräume enthalten. Der Einbau eines Bipyridyliumions pro Mellitsäure ermöglicht also im Gegensatz zu den unten besprochenen vermuteten Verbindungen anderer Stöchiometrie eine weitgehend dichte Packung ohne den Einschluss anderer Gäste als

Wasser. Das Bipyridyliumion verbrückt jeweils Tetrahydrogenmellitionen, die nicht direkt benachbart sind, sondern die oberen bzw. unteren Tetrahydrogenmellitionen einer Schicht. Die übereinanderliegenden Ringe der Bipyridyliumionen einer Schicht besitzen einen Ebenenabstand von 4.10 \AA , er ist also um 0.7 \AA größer als die Summe der van-der-Waals-Radien.

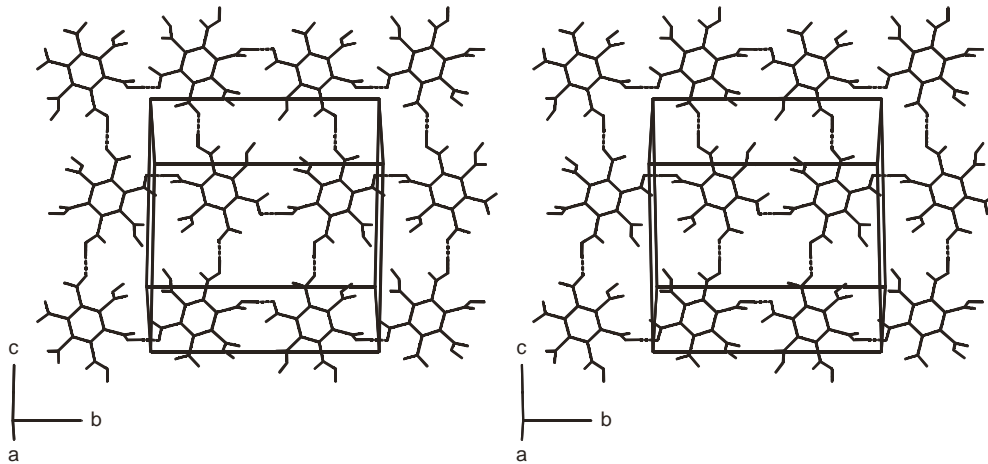


Abbildung 29: Stereoabbildung der wasserstoffverbrückten Schichten aus Tetrahydrogenmellitionen in der Struktur $H_2(C_{10}H_8N_2) H_4(C_{12}O_{12}) \cdot (H_2O)_2$, die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

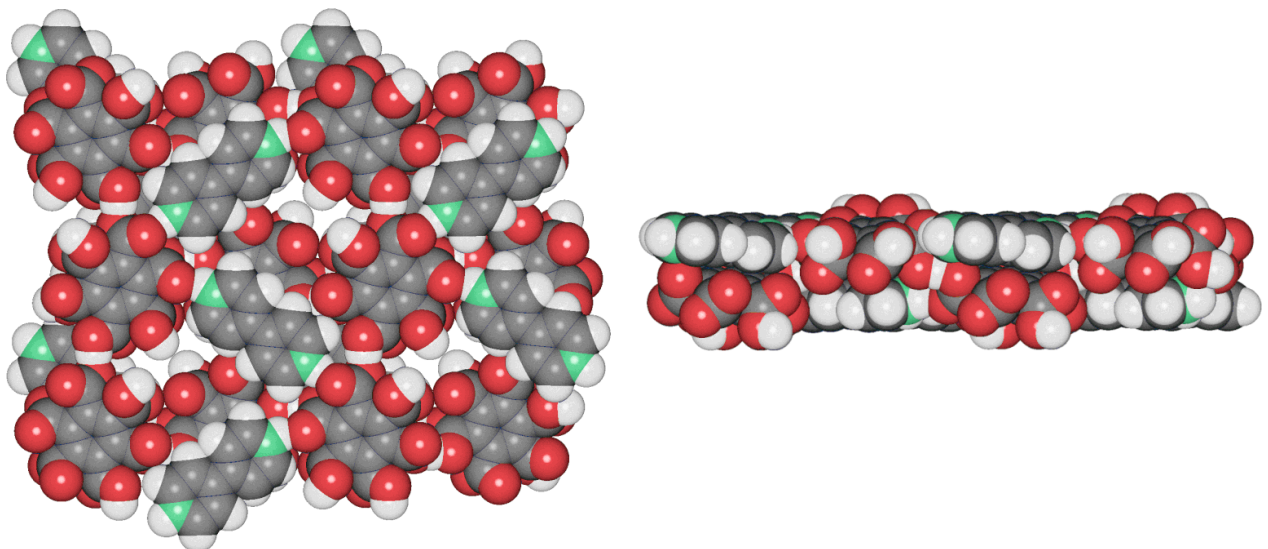


Abbildung 30: Raumerfüllende Darstellung einer Schicht aus Tetrahydrogenmellit- und Bipyridyliumionen.

Die in den Schichten verbleibenden Hohlräume sind mit zwei kristallographisch unabhängigen Wassermolekülen gefüllt, die die Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbinden. Ein Wassermolekül ist dabei über zwei Positionen mit den Besetzungen 0.8 und 0.2 fehlgeordnet. Beide Wassermoleküle verbinden zwei Schichten sowohl direkt durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Carboxylsauerstoffen zweier benachbarter Schichten, als auch durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Wassermolekül der Nachbarschicht. Abbildung 33 zeigt die Umgebung eines

wassergefüllten Hohlraumes, mit den umgebenden Tetrahydrogenmellitionen und Bipyridyliumionen. Hier ist erkennbar, daß die Wassermoleküle mit zwei Carboxylsauerstoffatomen einen wasserstoffverbrückten Ring aus sechs Sauerstoffatomen bilden. Dieser Ring besitzt wie der Ring im Pentanatrium-hydrogenmellitat Sesselkonformation. Die in den Abbildungen bisher nicht dargestellte zweite Position des Wassermoleküls ist in Abbildung 32 gezeigt. Auch dieses Wassermolekül bildet mit den Carboxylsauerstoffatomen einen Sechsring mit Sesselkonformation. Aus den Abbildungen ist weiterhin ersichtlich, daß die Hohlräume keine Kanäle senkrecht zur Schichtrichtung, sondern einzelne durch Verjüngungen im Querschnitt voneinander getrennte Cavitäten bilden. Die Schichten sind also nur durch Wasserstoffbrücken über Wassermoleküle untereinander verbunden, nicht direkt durch Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation, wie die ähnlich aufgebauten Schichten im Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat. Diese Schichten werden auch durch vierfach verknüpfte Trihydrogenmellitionen gebildet, die ein zweidimensionales Netzwerk mit (4,4)-Topologie aufbauen.

In dieser Verbindung ist das Bipyridin doppelt protoniert, im Gegensatz zu dem Pyromellitsäuresalz des Bipyridyls (1 : 2)⁵⁶ in dem das Bipyridin nur einfach protoniert ist. Das Bipyridin wirkt auch hier als Spacer in einer Wasserstoffbrücke, doch über je eine O-H \cdots N- und eine N⁺-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung. π - π -Wechselwirkungen zwischen geladenem und ungeladenem Ring, wie sie im Pyromellitsäuresalz auftreten, sind im Salz der Mellitsäure also nicht zu beobachten. Wie auch im Pyromellitsäuresalz treten im Salz der Mellitsäure kurze C-H \cdots O-Abstände auf, der H \cdots O-Abstand liegt hier zwischen 2.26 und 2.76 Å, diese Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren das Netzwerk zusätzlich. In der Abbildung 31 sind H \cdots O-Kontakte mit einem C-H \cdots O-Winkel kleiner 120° nicht berücksichtigt, da sie repulsive Kräfte⁵⁷ ausüben (es treten erzwungene Kontakte mit H \cdots O-Abständen größer als 2.560 Å auf). Die Einbindung aller Wasserstoffatome des Bipyridyls in Wasserstoffbrückenbindungen verhindert eine partielle Fehlordnung des Rings aus C(13), C(14), C(15), C(16), C(17) und N(1) jedoch nicht. Eine Betrachtung der Schwingungsellipsoide der betroffenen Atome legt die Annahme nahe, daß Fehlordnung durch Verdrillung beider Ringe entlang der Achse durch C(13) und N(1) erklärt werden kann. Die Verfeinerung eines entsprechenden Fehlordnungsmodells gelingt jedoch nicht.

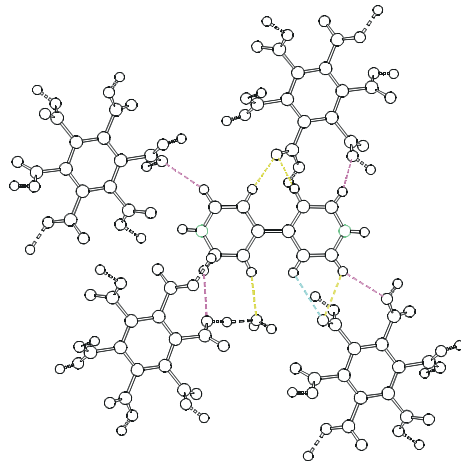


Abbildung 31: C-H...O-Wasserstoffbrücken im Bipyridylum-tetrahydrogenmellitat (C-H...O-Brückenbindungen sind entsprechend der H-O-Abstände farblich kodiert: gelb $d_{H-O} < 2.6 \text{ \AA}$; türkis $2.6 \text{ \AA} < d_{H-O} < 2.7 \text{ \AA}$; violett $d_{H-O} > 2.7 \text{ \AA}$), H...O-Kontakte mit einem C-H...O-Winkel kleiner 120° sind nicht berücksichtigt.

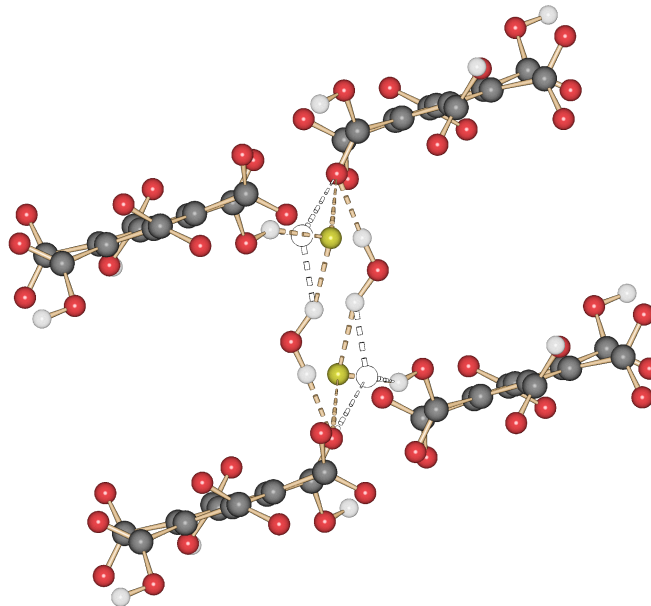


Abbildung 32: Wasserstoffverbrückter Ring aus Wassermolekülen und Carboxylsauerstoffatomen in der Struktur des Bipyridylum-tetrahydrogenmellitat-Dihydrat. Die zweite alternative Position des fehlgeordneten Wassermoleküls ist durch offene schwarze Kreise wiedergegeben.

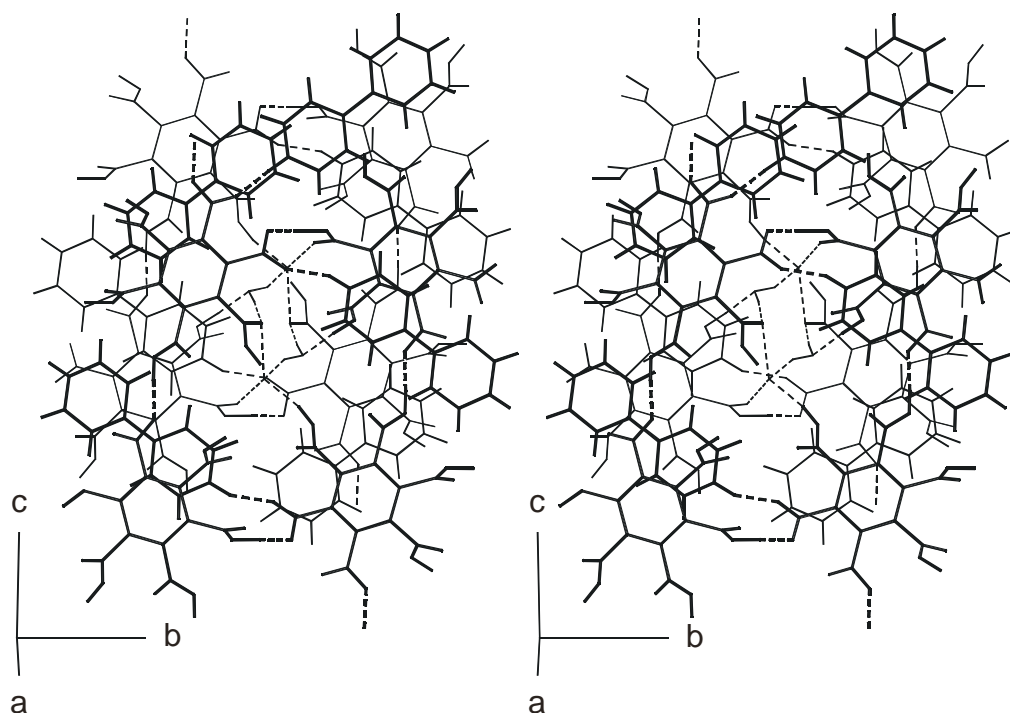


Abbildung 33: Ring aus Wassermolekülen und Carboxylsauerstoffatomen mit allen umgebenden Tetrahydrogenmellitationen, die zweite Position des fehlgeordneten Wassermoleküls ist nicht dargestellt.

Das Ziel, durch Einfügen von Spacern in die Wasserstoffbrückenbindungen zu supramolekularen Verbindungen zu gelangen, die große Hohlräume aufweisen, und zur Aufnahme von Gastmolekülen geeignet sind, konnte in dieser, wie auch in den vorhergehenden Strukturen nicht, verwirklicht werden. Die Einführung von Pyrazin an Stelle des Bipyridins als kurzen flachen Spacer gelingt nicht. Aus einer Lösung der Edukte in Isopropanol kristallisiert nur Mellitsäure und Pyrazin aus. Eine Vorhersage der Struktur der oben beschriebenen supramolekularen Verbindung (Mellitsäure) · (4,4'-Bipyridin)₂ · (H₂O)_x ist anhand der hier gefundenen Bindungsverhältnisse schwierig, da in der hier untersuchten Struktur die nicht in die Wasserstoffbrücken zu Bipyridyl involvierten Carboxylgruppen nicht wie erwartet doppelt verknüpfte, cyclische Carboxyldimere bilden, sondern Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser. Eine mögliche Verknüpfung ohne die Beteiligung von Wassermolekülen, ist die Bildung von über Carboxyldimere verknüpften Ketten aus Dihydrogenmellitaten, die durch Bipyridyliumionen zu Schichten verknüpft sind. Dabei könnten in einer Dihydrogenmellitatschicht wie im Hexaguanidiniummellitat zwei Bipyridyliumionen übereinander als Brücken fungieren, wobei beide um ca. 0,5 Å aus der Ebene der Carboxylatsauerstoffatome, zu denen sie Wasserstoffbrücken bilden, ausgelenkt sind. Diese Schichten könnten durch Wasser, das die verbleibenden Hohlräume füllt, zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sein. Die Verknüpfung in den Schichten ist in Abbildung 34 skizziert. Weitere Untersuchungen zur Struktur dieser Verbindung stehen noch aus, da aufgrund der bemerkenswert schlechten Löslichkeit des

Salzes in üblichen Lösungsmitteln und der damit verbundenen Bildung von feinstkristallinen Niederschlägen, auch unter diffusionskontrollierten Bedingungen, die Züchtung von hinreichend großen Einkristallen bisher nicht gelungen ist. Die Darstellung des ursprünglich geplanten Komplexes Trisbipyridylium-mellitat, der ein Netzwerk mit der gleichen Topologie wie die Mellitsäure, bzw. Hexakis(4-Carboxyphenyl)benzol (HPHA, siehe unten) bilden sollte, also große Hohlräume enthält, ist auch mit bei der Kristallisation angebotenen Aromaten, die analog zur HPHA als Gäste fungieren sollen, nicht gelungen. Als Gäste wurden die beiden unten beschriebenen Charge-Transfer-Komplexe, die mit HPHA Einschlussverbindungen bilden, und andere substituierte Aromaten untersucht. Für diese Untersuchungen wurden die potentiellen Gastmoleküle in die flüssige Phase der oben beschriebenen Diffusion von Mellitsäure in ein Gel aus ethanolischer Bipyridinlösung gebracht. Es konnten neben farblosen Niederschlägen (vermutlich (Mellitsäure) · (4,4'-Bipyridin)₂ · (H₂O)_x da die Lösung im Falle der CT-Komplexe gefärbt bleibt) jedoch nur Kristalle der oben beschriebenen Verbindung erhalten werden. Da die Hohlräume in einer zur HPHA analogen Verbindung mit einer Maschenweite von 19.2 Å größer als dort sind, sollten Hexamethylbenzol bzw. Trimethoxybenzol geeignete Gäste sein. Wenngleich die unterschiedliche Verdrillung der Carboxylgruppen gegen die Ringebene bei den hier untersuchten Mellitsäuresalzen und der weitere Freiheitsgrad der Anordnung des Bipyridyls relativ zu den Carboxylatgruppen eine Vorhersage der Struktur dieses Netzwerkes sehr erschwert, ist in Abbildung 35 eine raumerfüllende Darstellung dieses erwarteten Hohlraums wiedergegeben. Sie geht von einer D_{6h}-symmetrischen Konformation der Säure und zu den Carboxylgruppen senkrechten Bipyridylen aus. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des 2 : 1 Komplexes ist die Bildung dieses Komplexes jedoch sehr unwahrscheinlich, bzw. an besondere bisher noch nicht gefundene Bedingungen geknüpft.

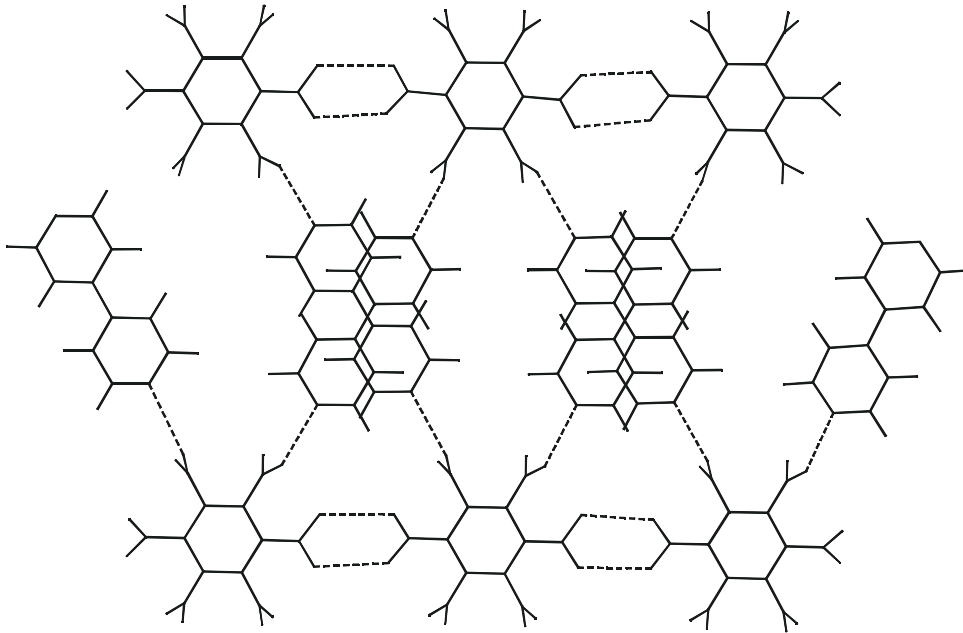


Abbildung 34: Vermutete Verknüpfung der Schichten in der Verbindung Bis-4,4'-Bipyridylium-dihydrogenmellitat.

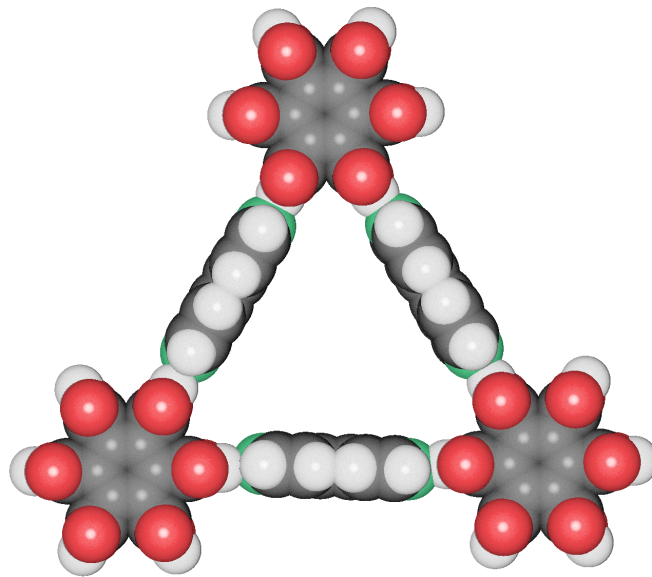


Abbildung 35: Kalottenmodell des für den geplanten, jedoch nicht erhaltenen 1:3 Salz von Mellitsäure und Bipyridin erwarteten Hohlraums.

2.7 Triguanidinium-trihydrogenmellitat-Dihydrat



2.7.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Durch langsames Verdampfen einer wässrigen Lösung von Mellitsäure und Guanidin-Lösung im molaren Verhaltis 1 : 3 können große prismenförmige Kristalle neben hexagonalen Säulen erhalten werden. Dabei handelt es sich um Triguanidinium- und das unten beschriebene Hexaguanidiniumsalz der Mellitsäure.

Tabelle 5 Kristallographische Daten

Summenformel	$(\text{CH}_6\text{N}_3)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$
Molmasse [g/mol]	564
Zellkonstanten [Å bzw. $^\circ$]	a = 9.581(5) b = 15.849(4) c = 16.406(4) β = 93.99(3)
Zellvolumen [Å^3]	2485.18
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.485
Θ_{max} [$^\circ$], λ_{Mo} =0.71073 Å	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	5714 (5403)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3977
R_{int}	0.015
wR ₂	0.125
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.046
R_1 für alle Reflexe	0.070
Goodness-of-fit	1.018
Zahl der verfeinerten Parameter	443
Verwendetes Messgerät	Nonius CAD-4
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	SHELXS86 / SHELXL97

Die Guanidin-Lösung sollte dabei möglichst frisch aus Guanidiniumsulfat dargestellt werden, um eine Verunreinigung mit den Zerfallsprodukten des Guanidins zu vermeiden (näheres zum Zerfall von Guanidin siehe unten). Alternativ bietet sich die Verwendung von Guanidiniumcarbonat als Edukt an. Die Ergebnisse der Strukturlösung mittels direkter Methoden und anschließender Verfeinerung sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

2.7.2 Beschreibung der Struktur von Triguanidinium-trihydrogen mellitat-Dihydrat

Im Kristall besitzt das Trihydrogenmellitation keine Symmetrie. Wie auch in den anderen hier beschriebenen Trihydrogenmellitaten sind die Abweichungen von der C_6 -Symmetrie bei vernachlässigten Wasserstoffatomen, in den verschiedenen Interplanarwinkeln zwischen den Ebenen durch die Carboxyl(at)gruppen und der Ebene durch den Benzolring und der Geometrie der Carboxylgruppen zu sehen. Im Vergleich mit den übrigen Trihydrogenmellitaten zeigt die Geometrie des Ions keine Besonderheiten, der kleinste nichtbindende C-O-Abstand liegt mit 2.786 Å im Bereich der in den übrigen Trihydrogenmellitat-Strukturen auftretenden Abstände. Wie erwartet tritt dieser Abstand zwischen einem Sauerstoffatom der am wenigsten aus der Ringebene herausgedrehten Carboxylatgruppe (um C(10)) und dem Kohlenstoffatom einer benachbarten Carboxylgruppe auf. Auch die Geometrien der Guanidiniumionen weichen nicht von den erwarteten Werten ab. Wie aus der zentrosymmetrischen Raumgruppe ersichtlich ist, treten in dieser Struktur beide Händigkeitkeiten des näherungsweise propellerförmigen Trihydrogenmellitats nebeneinander auf. Auch die nichtplanare Deformation des Kohlenstoffgerüsts des Trihydrogenmellitats ähnelt den bisher besprochenen Verbindungen (vgl. Abbildung 36). Die Geometrie der Guanidiniumionen entspricht mit C-N-Bindungslängen von 1.32 Å und sehr gut angenäherter D_{3h} -Symmetrie den Geometrien in anderen Guanidiniumsalzen⁵⁸. Die Positionen der Wasserstoffatome weichen im Gegensatz zu denen im Hexaguanidiniummellitat nicht signifikant von der Ebene durch das Kohlenstoffatom und die Stickstoffatome ab. Aufgrund der zentrosymmetrischen Struktur dieses Salzes können polare Eigenschaften, die bei azentrischen Guanidiniumsalzen⁵⁹ beobachtet werden, nicht auftreten.

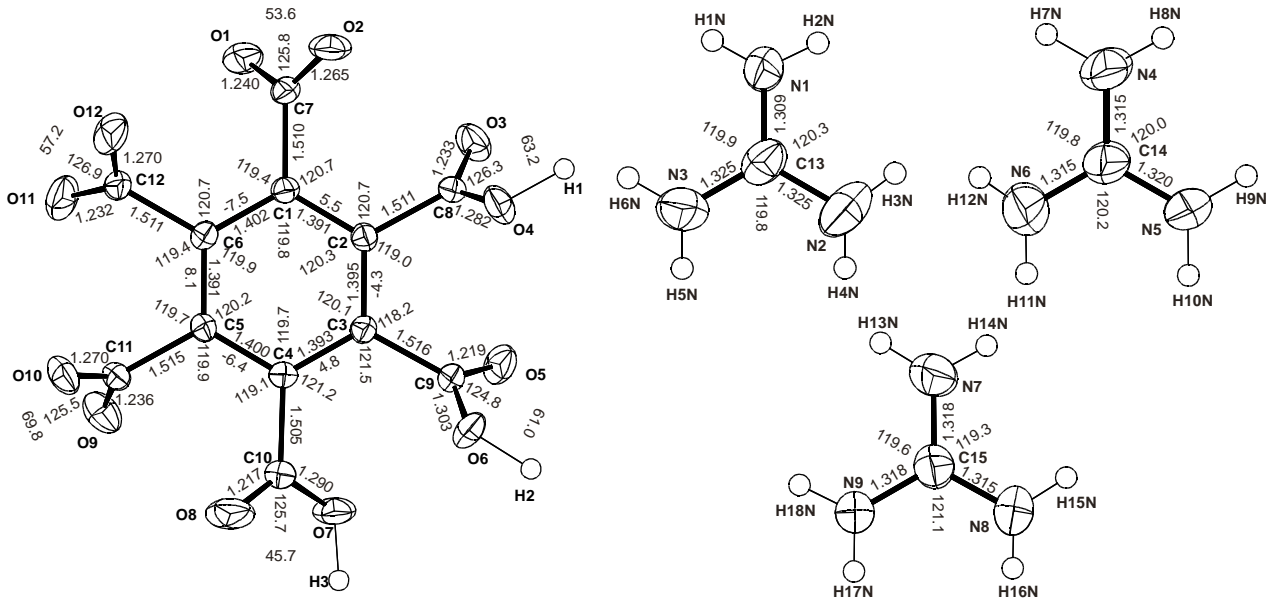
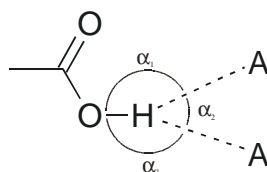


Abbildung 36: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter im Triguanidinium-trihydrogenmellitat-Dihydrat (Ellipsen 50 % Wahrscheinlichkeit, Längen in Å, Winkelangaben in Grad).

In diesem Salz bilden die Trihydrogenmellitationen gewellte Schichten. In den Schichten sind die Trihydrogenmellitationen durch geladene kurze Wasserstoffbrücken verbunden (d_{O-O} : 2.475 - 2.495 Å), so daß das Trihydrogenmellitation als Knoten mit sechs Verknüpfungen wirkt und somit Netze mit (3,6)-Topologie entstehen. Dies entspricht den Schichten in den Trihydrogenmellitaten der Alkalimetalle und des Ammoniums. Innerhalb der Schichten besitzen alle Mellitationen die gleiche Händigkeit; da aufeinander folgende Schichten durch ein Symmetriezentrum erzeugt werden, weisen diese die entgegengesetzte Händigkeit auf. Der Abstand zweier Schichten, die entlang [001] gestapelt sind, beträgt im Mittel $c/2 = 8.203$ Å. Da die Ringebenen der Trihydrogenmellitationen stark gegen die Stapelrichtung der Schichten geneigt sind, ist die Definition eines Abstands der Mellitationen in der Schicht, der mit den Abständen in den Alkalimetallsalzen vergleichbar ist, nicht möglich. Abbildung 38 zeigt zwei aufeinander folgende Schichten als Strichdiagramm, hier ist deutlich die Wellung der Schichten und die entgegengesetzte Händigkeit der Trihydrogenmellitationen in den benachbarten Schichten erkennbar. In Abbildung 39 ist der Aspekt der gewellten Schichten durch die Ansicht entlang der Stapel Ebene noch weiter verdeutlicht. Die Schichten sind durch die beiden Wassermoleküle zu einem Raumnetz verbunden. Der große Abstand zwischen den Schichten (1.8 Å größer als der Abstand z. B. in den beiden Ammoniumtrihydrogenmellitaten) ermöglicht den Einschluss von nahezu senkrecht zwischen den Schichten stehenden Guanidiniumionen, die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Trihydrogenmellitaten und dem Wasser ausbilden. Die gewellten Schichten aus Trihydrogenmellitaten sind durch Schichten aus Guanidiniumionen und Wasser verbunden. Das Salz kann also als Schichtstruktur aus anionischen

Trihydrogenmellitatschichten und kationischen Guanidinium-Schichten aufgefasst werden, die durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft sind. Das Wasser ist in die kationischen Schichten eingelagert und verknüpft die anionischen Schichten zusätzlich. Zwei übereinanderliegende Schichten mit den dazwischen eingelagerten Guanidiniumionen zeigt Abbildung 40. In der Struktur treten gleich viele potentielle Wasserstoffbrückendonatoren und Akzeptoren auf, doch bildet nicht jedes Carboxyl(at)sauerstoffatom zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus. Einige Sauerstoffatome bilden dementsprechend drei Wasserstoffbrücken zu Guanidinium bzw. Wassermolekülen aus, wie es auch bei anderen Guanidiniumsalzen⁶⁰ beobachtet wird. Eine weitere Auffälligkeit bei der Wasserstoffverbrückung in diesem Salz ist das Auftreten von Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindungen (zur Definition siehe Schema 3 und ⁶¹).



Schema 3: Definition einer Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindung: coplanare Anordnung von A, A, H und O, sowie $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \approx 360^\circ$.

Für beide Wasserstoffatome H(4N) und H(15N) sind beide Bedingungen für Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindungen, coplanare Anordnung der Akzeptoren, des Donors und des Wasserstoffatoms und eine Winkelsumme von $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^\circ$ gut erfüllt. Dabei verbrückt H(4N) zwei Carboxylgruppen eines Mellitates und H(15N) zwei Carboxyl(at)gruppen, die eine geladene Wasserstoffbrücke bilden. Abbildung 37 verdeutlicht diesen Aspekt der Struktur.

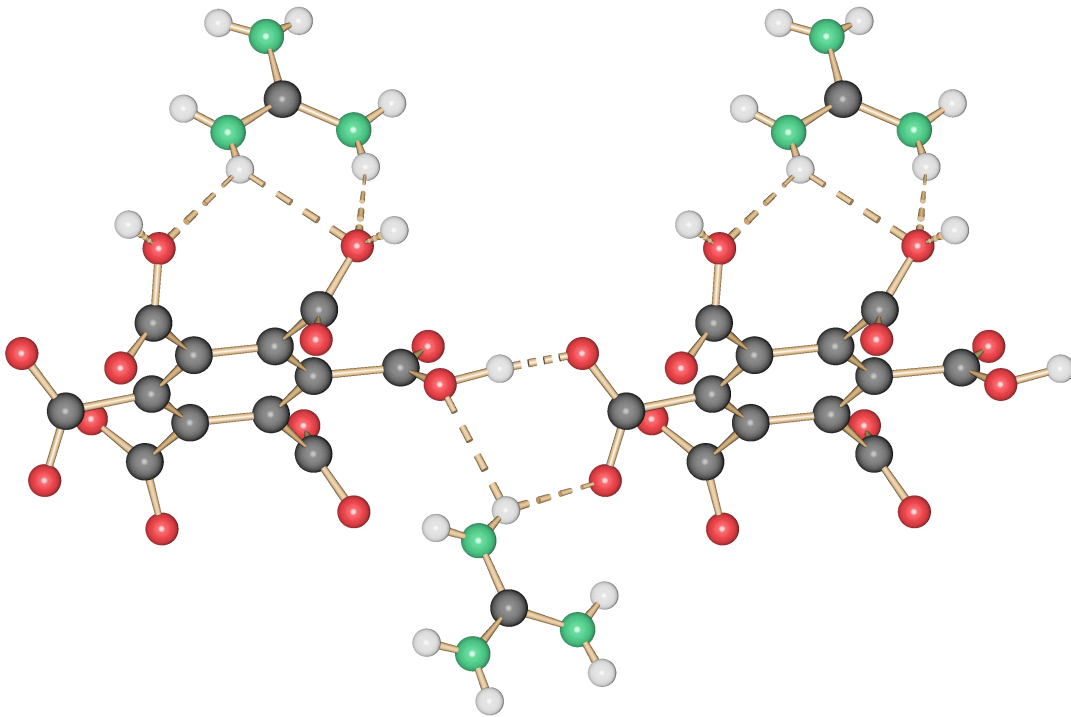


Abbildung 37: Durch Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Trihydrogenmellitationen.

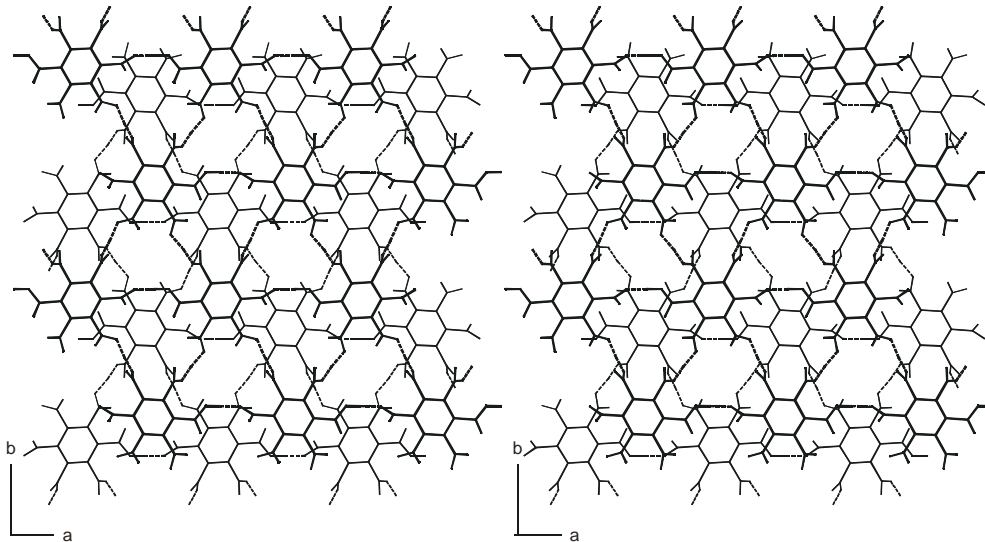


Abbildung 38: Ausschnitt aus zwei übereinanderliegenden, gewellten Schichten aus Trihydrogenmellitationen im Triguanidinium-trihydrogenmellitat-Dihydrat. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Bindungen dargestellt, die obere Schicht ist verstärkt.

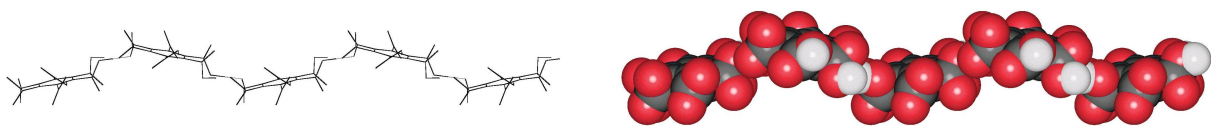


Abbildung 39: Ausschnitt aus einer gewellten Schicht aus Trihydrogenmellitationen, entlang [100], links in Strichdarstellung, rechts als raumerfüllendes Modell.

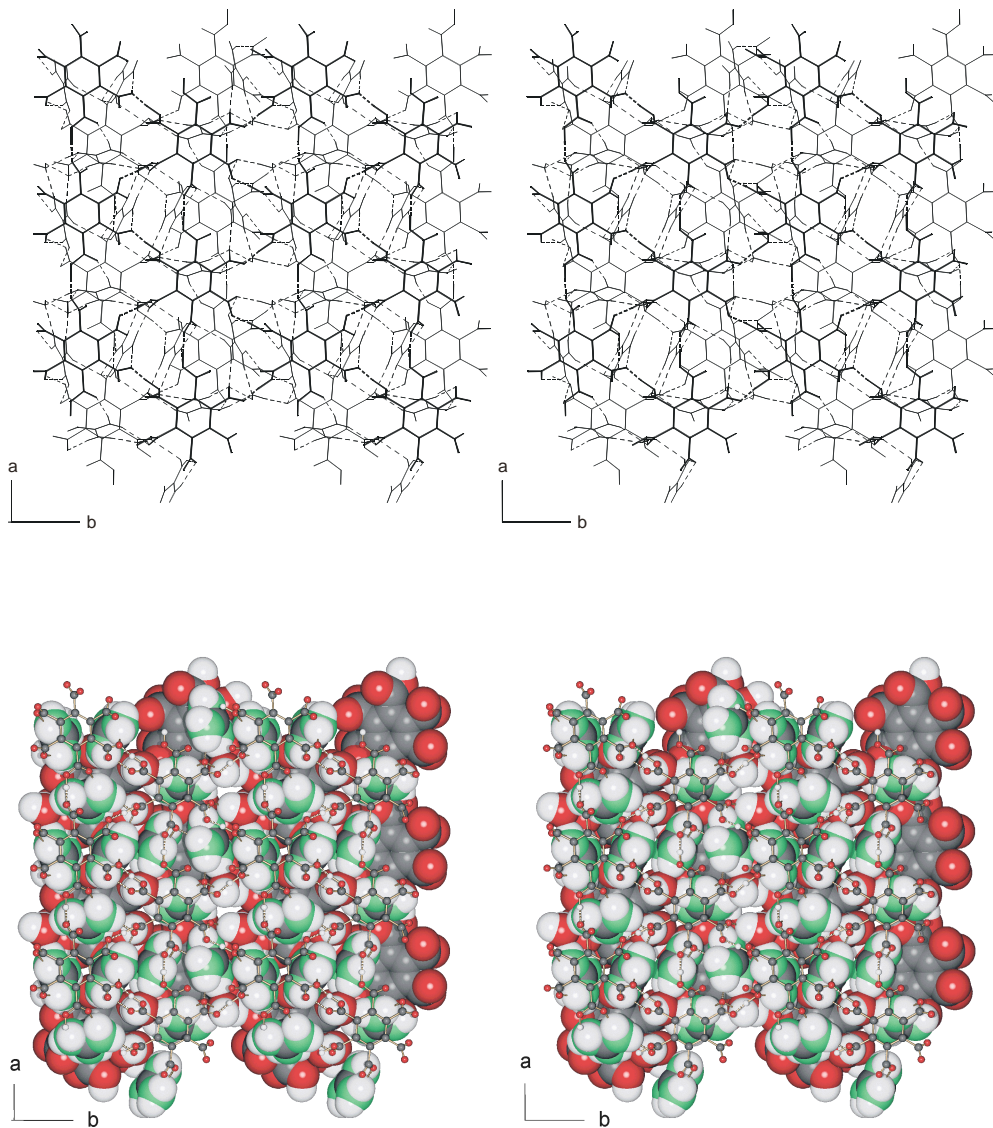


Abbildung 40: Ausschnitt aus zwei übereinanderliegenden Trihydrogenmellitat-Schichten mit dazwischen liegenden Guanidiniumionen und Wassermolekülen. Oben in Strichdarstellung, unten in kombinierter Kugelstab- und raumerfüllender Darstellung.

2.8 Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrat

2.8.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Die Kristallisation der Verbindung gelingt gut aus einer Mischung von Mellitsäure mit der 6-fachen molaren Menge Guanidinlosung. Alternativ kann auch Guanidiniumcarbonatlosung mit der entsprechenden Menge Mellitsurelosung versetzt und erwärmt werden.

Tabelle 6: Kristallographische Daten

Summenformel	$(\text{CH}_6\text{N}_3)_6 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$
Molmasse [g/mol]	750.6
Zellkonstanten [Å]	a = 11.4183(2) c = 15.1971(3)
Zellvolumen [Å ³]	1715.91(5)
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6 ₃ (Nr. 173)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.453
Θ_{max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	30
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	19321 (1729)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1634
R_{int}	0.028
wR ₂	0.189
R ₁ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.059
R ₁ für alle Reflexe	0.062
Goodness-of-fit	1.097
Zahl der verfeinerten Parameter (Restraints)	169 (1)
Verwendetes Messgerät	Nonius Kappa-CCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelx197

Das Salz Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrat ist in kaltem Wasser bemerkenswert schlecht löslich, so kristallisiert von 43 mg des Salzes aus ca. 20 ml heißem Wasser beim Abkühlen ein großer Teil in gut ausgebildeten, aber recht kleinen und miteinander verwachsenen gekappten hexagonalen Pyramiden aus. Werden die so erhaltenen Kristalle in ca. 50 ml heißem Wasser gelöst, können bis 3 mm große Kristalle guter Qualität erhalten werden. Dieses Vorgehen ist günstig, da so eine teilweise Zersetzung vom Guanidin in Ammoniak und Kohlendioxid in wässriger Lösung vermieden wird und eine Reinigung des Salzes erfolgt. Der vermessene Kristall war in jeder Richtung ca. 0.25 mm groß. Die kristallographischen Daten des Salzes sind in Tabelle 6 zusammengefaßt, die Lageparameter finden sich im Anhang.

2.8.2 Beschreibung der Struktur des Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrats

Das Salz kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P6_3$ mit $Z = 2$. Die Molekülgeometrien der Mellitat- und der Guanidiniumionen⁶⁴ weisen keine Ungewöhnlichkeiten auf. Das Mellitation besitzt kristallographische C_3 -Symmetrie (Wyckoff-Symbol 2b) und bei Vernachlässigung der verschiedenen Verdrillungswinkel der Carboxylatgruppen gegen den Benzolring in guter Näherung D_6 -Molekülsymmetrie. Die nichtplanare Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts ist gering (vgl. Abb. 27). Drei Guanidiniumionen besitzen kristallographische C_3 -Symmetrie (Wyckoff Symbol 2a bzw. 2b) und bei Vernachlässigung der Wasserstoffatome D_{3h} -Molekülsymmetrie, beziehungsweise unter Berücksichtigung der Wasserstoffatome C_{3v} -Molekülsymmetrie. Die Wasserstoffatome wurden an den in Differenzfouriersynthesen gefundenen Positionen festgelegt und nur der Temperaturfaktor verfeinert, da eine Verfeinerung der Positionen mit dem vorhandenen Datensatz nicht möglich ist. Das letzte Guanidiniumion besitzt keine kristallographische Symmetrie, aber in guter Näherung D_{3h} -Molekülsymmetrie. Die Abweichungen der Nichtwasserstoffatome von der Planarität sind in allen vier unabhängigen Guanidiniumionen innerhalb der Standardabweichungen Null. Ausgewählte Geometrieparameter sind in der Abbildung 41 zusammengefaßt.

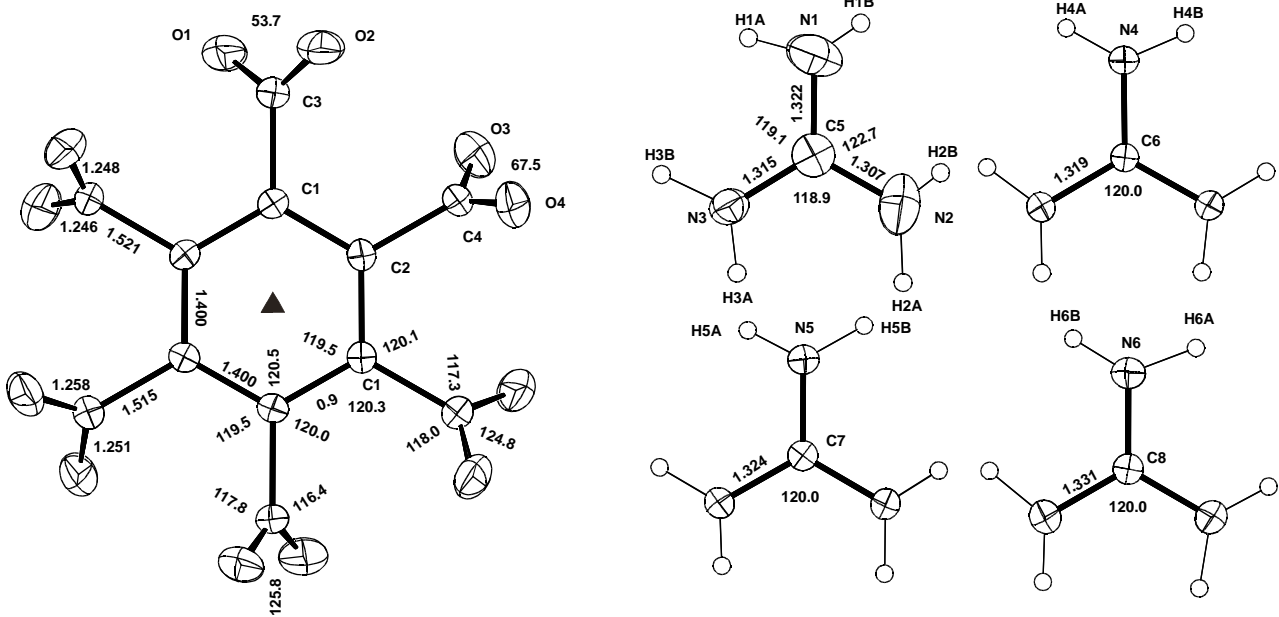


Abbildung 41: Atomenennung und ausgewählte Geometrieparameter des Mellitans und der Guanidiniumionen, (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit beim Mellitat, 30% für die Guanidiniumionen; Längenangaben in Å, Winkelangaben in Grad, Standardabweichungen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

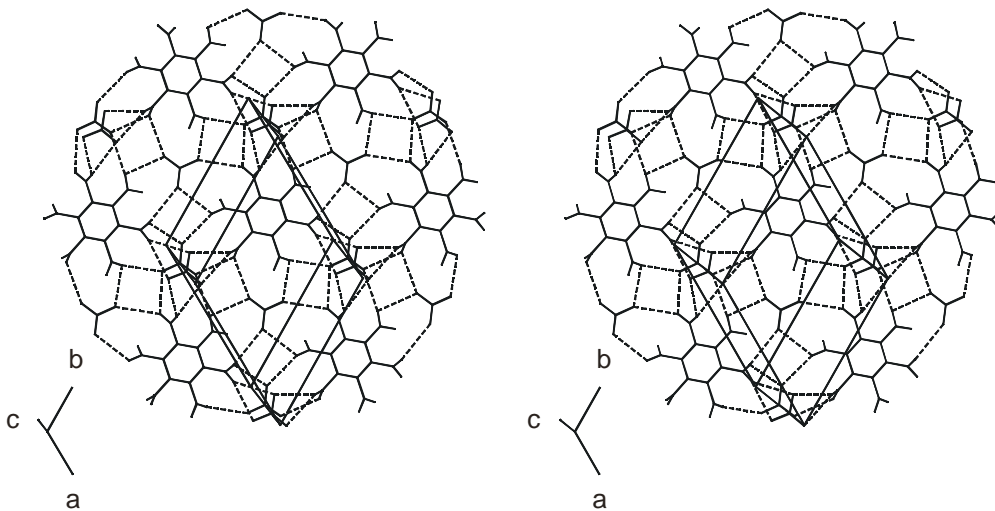


Abbildung 42: Eine Schicht aus Mellitat- und Guanidiniumionen, Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Im Kristall bilden die Mellitationen Schichten mit einem Schichtabstand von 7.59 \AA ($c/2$). In diesen Schichten werden die Carboxylatsauerstoffatome durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Guanidiniumionen verbunden (Abbildung 42). Dabei liegen die Guanidiniumionen ober- bzw. unterhalb der besten Ebene durch die entsprechenden Carboxylsauerstoffatome; so beträgt der Abstand von N(4) bzw. N(6) von der Ebene durch O(2), O(4) 0.23 bzw. 0.61 \AA und der Abstand von N(5) zur Ebene durch O(1), O(3) 0.81 \AA . Dies erklärt die Lage der ermittelten Wasserstoffatome ober- bzw. unterhalb der C,N-Ebenen der Guanidiniumionen. Wie aus der Abbildung 42 hervorgeht,

bilden bei der Hälfte der Carboxylgruppen beide Carboxylsauerstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen zu Guanidiniumionen in der Schicht aus, bei der anderen Hälfte wirkt nur ein Carboxylsauerstoffatom als Wasserstoffbrückenakzeptor in der Schicht. Die Verknüpfung der Guanidiniumionen in dem Teil der Schicht, in dem alle Sauerstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen zu Guanidiniumionen ausbilden (in Abbildung 42 die oberen Sauerstoffatome) gleicht die Verbrückung der Guanidiniumionen der in der Einschlussverbindung von Tribenzo-27-Krone-9⁶² mit Guanidiniumsalzen gefundenen Verknüpfung. Die Schichten haben also die Zusammensetzung $[(\text{CH}_6\text{N}_3)_3 (\text{C}_{12}\text{O}_{12})]^{3-}$. Die verbleibenden Carboxylatsauerstoffatome bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu einem weiteren Guanidiniumion auf allgemeiner Lage aus, das nahezu senkrecht zu den Schichten steht. Dieses Guanidiniumion verbindet die Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk. In diesem Netzwerk befinden sich noch Hohlräume, die durch fehlgeordnete Wassermoleküle gefüllt sind. Eine Differenzfourierkarte des Hohlraums (Abbildung 44) zeigt eine nahezu radiale Verteilung der Elektronendichte mit neun niedrigen Maxima. Aufgrund dieser Elektronendichteverteilung wird als Fehlordnungmodell ein über drei Positionen fehlgeordnetes Wassermolekül mit jeweils 1/3 Besetzung isotrop verfeinert. Daraus resultiert ein wasserstoffverbrückter Dreiring.

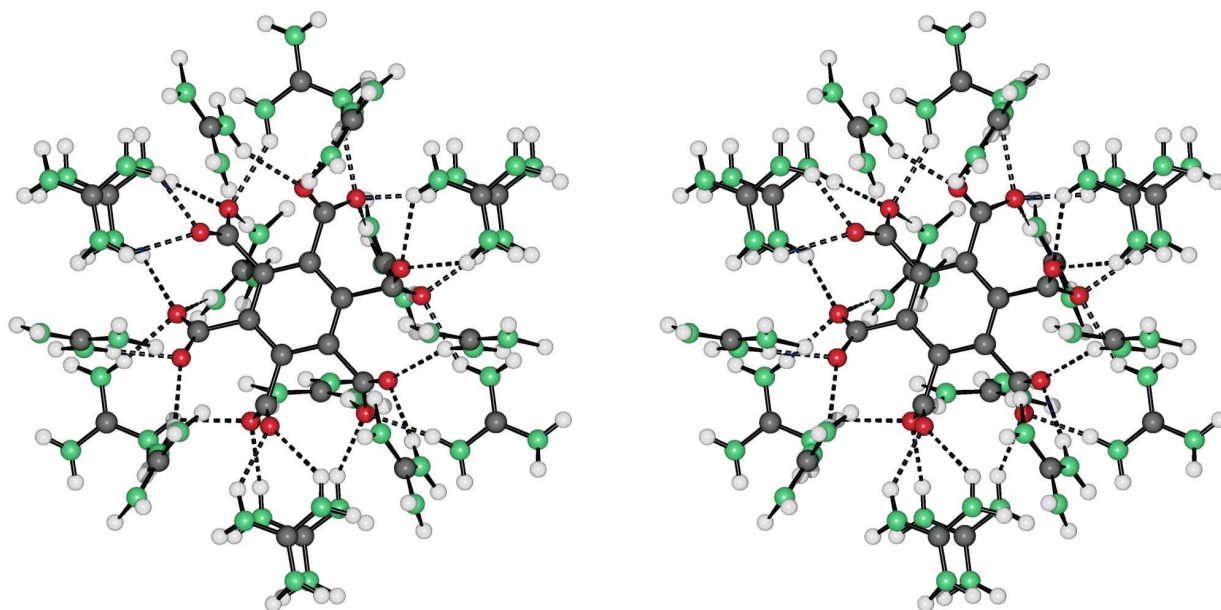


Abbildung 43: Umgebung eines Mellitations, $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstände kleiner 2.3 \AA sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Abbildung 43 zeigt alle von einem Mellitation ausgehenden Sauerstoff-Wasserstoff-Kontakte kleiner als 2.3 \AA , dies entspricht Stickstoff-Sauerstoff-Abständen kleiner als 3.1 \AA . Das Wasserstoffbrückengerüst dieses Salzes weist einige Besonderheiten auf, zu den Sauerstoffatomen O2 und O4 treten je drei Abstände zu Wasserstoffatomen auf, die kleiner als 3.1 \AA sind. Die Sauerstoffatome treten hier also als Akzeptor von drei Wasserstoffbrückenbindungen auf, dies ist

auch für andere Guanidiniumsalze wie Guanidinium-hydrogenoxalat-Monohydrat⁶³ oder Trisguanidinium- hydrogenphosphat^{64a)} bekannt. Eine signifikante Verlängerung des N...O-Abstands gegenüber den Sauerstoffatomen, die als Akzeptoren für zwei Wasserstoffbrückenbindungen wirken (vgl.: Trisguanidinium-trihydrogenmellitat-Dihydrat oder ^{64b)}), findet nicht statt. Zwei Wasserstoffatome des Guanidiniumions zwischen den Schichten bilden keine Wasserstoffbrückenbindungen zu Carboxylsauerstoffatomen aus, diese zeigen in Richtung der fehlgeordneten Wassermoleküle. Eine der drei alternativen Orientierungen der Wassermoleküle im Hohlraum ist raumerfüllend in der Abbildung 45 dargestellt. Der geringe Abstand der Sauerstoffatome der Wassermoleküle zu den Carboxylsauerstoffatomen von 2.75 - 2.90 Å deutet auf weitere Wasserstoffbrückenbindungen von O(1) und O(3) zum Wasser (O(1a)-O(3a)) hin. Alle Carboxylat-sauerstoffatome der Mellitationen bilden also mehr als zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus.

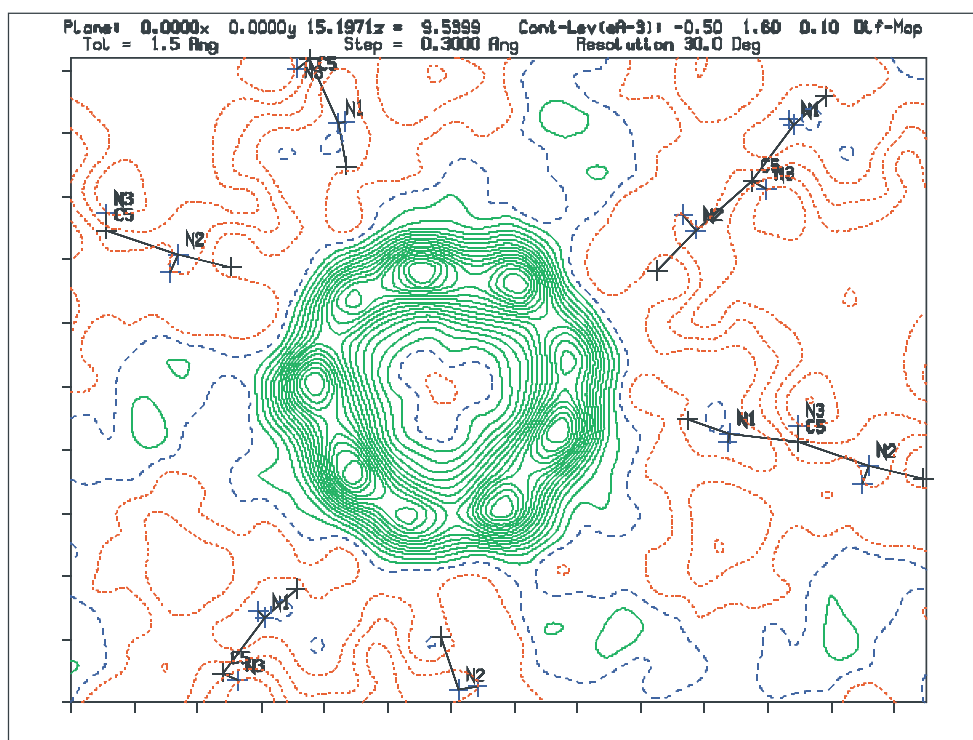


Abbildung 44: Differenzfourierkarte des Hohlraums in der Struktur des Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrats.

Der Einschluss eines anderen Gastmoleküls als Wasser ist bisher nicht gelungen, da die Geometrie des nahezu zylinderförmigem Hohlraums mit einem Volumen von 106 \AA^3 , einem Durchmesser von 6.3 \AA und einer Höhe von 3.3 \AA nur flache, kleine scheibenförmige Moleküle mit C_3 -Symmetrie als Gast zulässt. Zwei verknüpfte Schichten sind in Abbildung 46 gezeigt; hier ist deutlich erkennbar, daß zwei kristallographisch unabhängige Guanidiniumionen Stapel entlang [001] bilden. Der Guanidinium-Guanidinium-Abstand in den Stapeln beträgt 3.314 \AA innerhalb der Schichten bzw.

4.276 Å zwischen ihnen. Der Abstand ist also zwischen den Mellitatschichten um ca. 1 Å gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien vergrößert, während er in den Schichten etwa der Radiensumme entspricht. Eine Veränderung des Schichtabstands und somit auch eine Anpassung an mögliche andere Gäste als Wasser durch weitergehende Neigung (gefunden: 10.9° aus der Senkrechten) der Guanidiniumionen zwischen den Schichten unter Erhalt der Wasserstoffbrückenbindungen ist nur in geringen Grenzen möglich, da der Schichtabstand vom Sinus des Neigungswinkels abhängt, also nur große Neigungswinkel merklichen Einfluß auf den Schichtabstand haben.

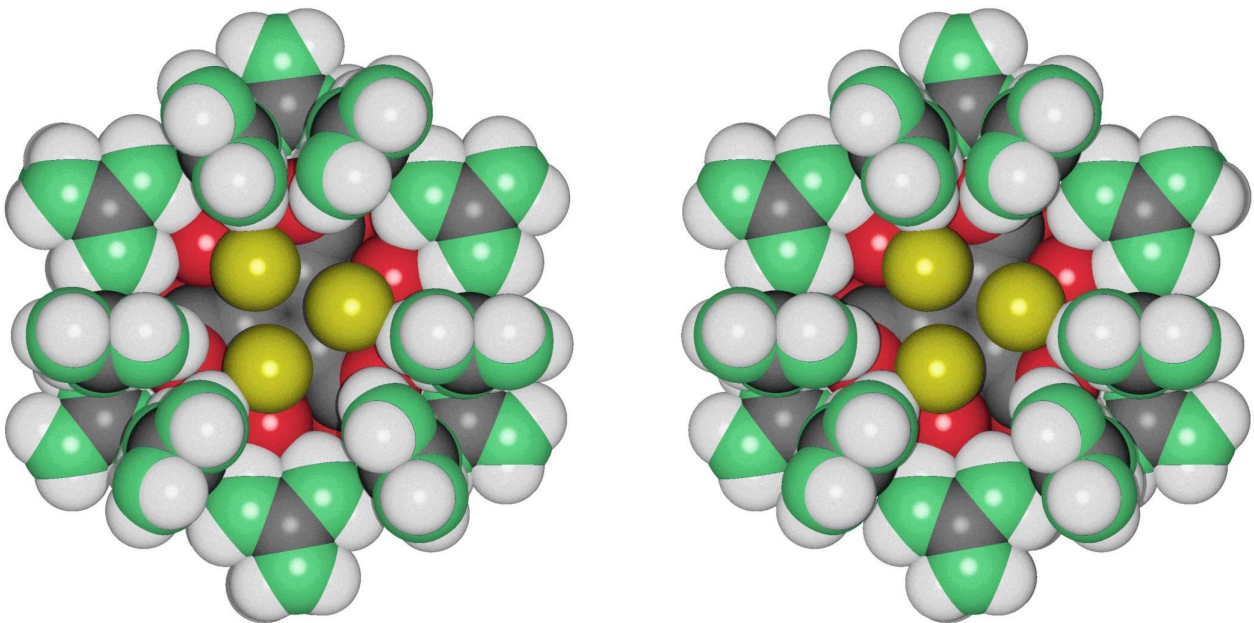


Abbildung 45: Eine alternative Position der Wassermoleküle im Hohlraum, die Sauerstoffatome der Wassermoleküle sind gelb dargestellt.

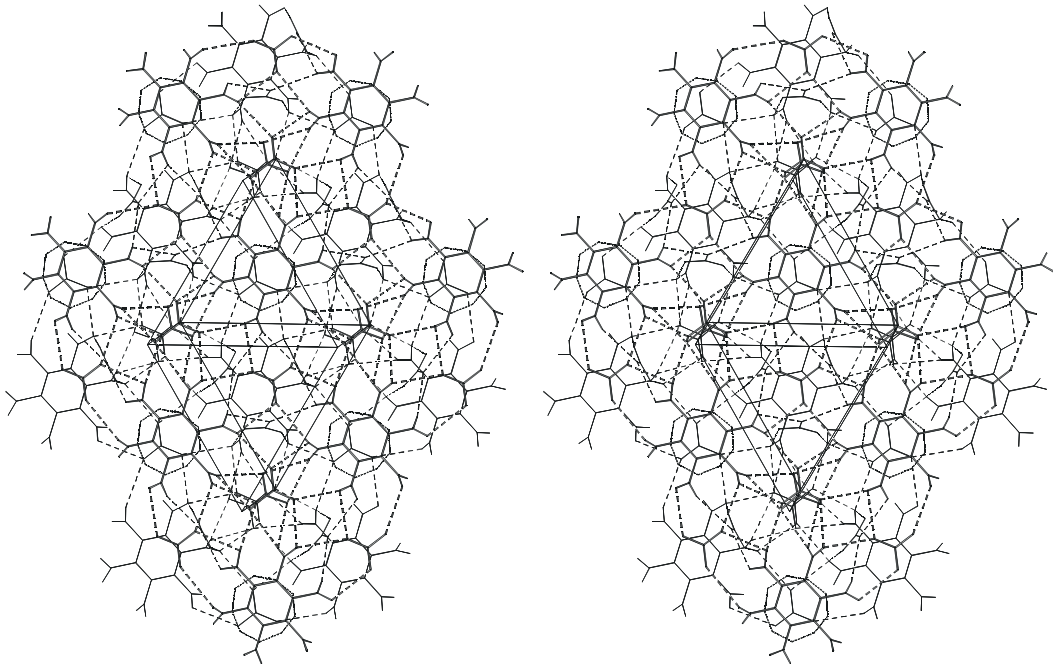


Abbildung 46: Zwei durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Mellitat-Schichten, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien, die fehlgeordneten Wassermoleküle sind durch einen gepunkteten Neuring wiedergegeben (es sind alle alternativen Positionen der fehlgeordneten Wassermoleküle wiedergegeben, die Atome des Neurings besitzen also nur das Gewicht 1/3).

Nichtlinear optische Eigenschaften⁶⁵ und andere interessante Materialeigenschaften, wie der piezoelektrische Effekt und der elektrooptische Effekt sind an eine azentrische Raumgruppe gebunden (genauer an die 20 Punktsymmetriegruppen, in denen der piezoelektrische Effekt auftreten kann: 1, 2, m, mm2, 4, 6, $\bar{4}$, 3m, 222, 4mm, 6mm, $\bar{4}2m$, 32, $\bar{6}$, 422, 622, $\bar{6}2m$, 23, $\bar{4}3m$). Sie können also in allen hier beschriebenen azentrischen Salzen der Mellitsäure auftreten. Der auffälligste und am einfachsten qualitativ zu beobachtende nichtlinear optische Effekt ist die Frequenzverdoppelung (SHG, second harmonic generation). Man versteht darunter die Umwandlung einer Lichtwelle mit einer Frequenz ν in eine solche mit der doppelten Frequenz 2ν in einem nichtlinearen optischen Medium. Die Abweichungen vom linearen optischen Verhalten sind nur bei großen Feldstärken wesentlich, in der Optik ist dies bei der Verwendung von Lasern der Fall. Mit dem in hohem Maße kohärenten und monochromatischen Laserlicht lassen sich sehr hohe Feldstärken erreichen, so daß in entsprechender Anordnung nichtlinear optische Effekte zu beobachten sind. Zur Beobachtung des SHG-Effektes wurde die fundamentale Strahlung eines Nd:YAG-Lasers (GCR 11, Spectra Physics, 1064 nm, 8 ns Pulslänge, 100mJ/Puls) verwendet. Beim Einbringen einer phasenreinen Pulverprobe von Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrat in den Strahlengang wurde eindeutig grüne Strahlung der Wellenlänge 532 nm beobachtet. Die Verwendung von Kristallpulvern zur qualitativen Detektion des Effektes und die visuelle Beobachtung lassen jedoch keine quantitativen Schlüsse auf die Größe

des Effektes zu. Zur quantitativen Bestimmung des Effektes würden einkristalline Präparate mit Kantenlängen im Bereich von Zentimetern benötigt, die eine definierte Orientierung im Bezug auf das kristallographische Bezugssystem aufweisen. Da die Gewinnung dieser Präparate sehr aufwendig ist, konnten bisher keine weiteren Untersuchungen an den in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen durchgeführt werden, die eine Aussage über die Größe der nichtlinear optischen Effekte und die Verwendbarkeit der Salze als Frequenzverdoppler oder nichtlinear optische Bauteile zulassen.

2.9 Salz der Mellitsäure mit Guanidin und Ammoniak mit der Zusammensetzung $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2 (\text{NH}_4)_4 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$

2.9.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Aus einem Ansatz von Mellitsäure mit Guanidinlösung, die schon einige Zeit am Licht gestanden hatte, konnten einige hexagonale Plättchen mit einer Größe von 0.2 x 0.2 x 0.1 mm isoliert werden. Die Hauptmenge der entstandenen Kristalle besteht aus feinsten Nadeln, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung ungeeignet sind. Diese Plättchen sind im Gegensatz zu den Kristallen des obigen Salzes nicht sehr luftstabil und zerfallen, auch im Markröhrchen eingeschlossen, binnen weniger Stunden. Die Kristalle unterscheiden sich also sowohl durch ihre Beständigkeit an der Luft als auch durch ihre Morphologie von den oben beschriebenen. Mit dem schnellen CCD-Diffraktometer gelingt es dennoch einen verwertbaren Datensatz aufzunehmen. Die Strukturlösung gelingt zunächst problemlos in der zentrosymmetrischen hexagonalen Raumgruppe P6/mcc. Es können 1/6 Molekül Mellitsäure und 1/3 Guanidiniumion gefunden werden. Mit dieser Strukturlösung verbleiben Hohlräume von 1080 Å³ bzw. 37.6 % des Zellvolumens. In den Hohlräumen können in Differenzfouriersynthesen nur Elektronendichten, die auf fehlgeordnete Moleküle hinweisen, aufgefunden werden. Da die Carboxylgruppen der Mellitationen einen geringfügig größeren Abstand als in der vorhergehenden Struktur aufweisen, kann es sich bei diesem Salz nicht um ein weiteres Hydrogenmellitat handeln. Die sorgfältige Inspektion von Differenzfouriersynthesen zeigt, daß oberhalb der Ebenen durch die Carboxylsauerstoffatome Elektronendichten mit je drei Abständen kleiner 3 Å zu Carboxylatsauerstoffatomen liegen. Zieht man nun die Eigenschaft von Guanidinlösung⁶⁶, langsam in Ammoniak und Harnstoff zu zerfallen, in Betracht, können diese Elektronendichten Ammoniumionen zugeordnet werden; Differenzfourierkarten der Ammonium-Positionen und eines der beiden übrigen vermutlich mit fehlgeordnetem Wasser gefüllten Hohlräume sind in Abbildung 47 wiedergegeben. Mit diesen Annahmen kann das unten beschriebene Strukturmodell verfeinert werden. Eine genauere Untersuchung der Kristalle ist aufgrund der geringen Stabilität nicht durchgeführt worden.

Tabelle 7 Kristallographische Daten

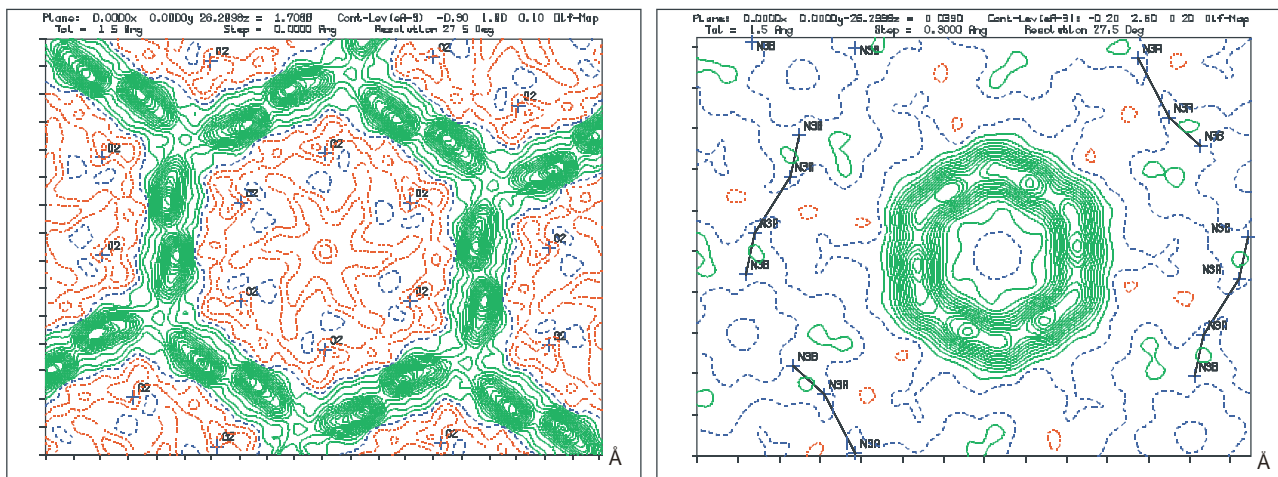


Abbildung 47: Differenzfourierkarten, links sind die als Ammoniakmolekül bzw. Ammoniumion verfeinerten Positionen, rechts ist einer der beiden wassergefüllten Hohlräume dargestellt.

Summenformel	$(\text{CH}_6\text{N}_3)_2 (\text{NH}_4)_4 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$
Molmasse [g/mol]	634
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 11.2271(4) c = 26.2998(10)
Zellvolumen [Å ³]	2870.90(18)
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6/mcc (No. 192)
Zahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.468
Θ_{max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	27.5
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	19651 (1150)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	896
R_{int}	0.062
wR_2	0.231
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.076
R_1 für alle Reflexe	0.094
Goodness-of-fit	1.048
Zahl der verfeinerten Parameter	87
Verwendetes Messgerät	Nonius KAPPA-CCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	SHELXS97 / SHELXL97

2.9.2 Beschreibung der Struktur des Salzes (CH₆N₃)₂ (NH₄)₄ (C₁₂O₁₂) · (NH₃)₂ · (H₂O)₄

Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P6/mcc mit $Z = 4$. Das Mellitation besitzt in der Struktur D_6 -Molekülsymmetrie und kristallographische C_6 -Symmetrie (Wyckoff-Symbol 4e). Aufgrund des vergleichsweise großen Verdrillungswinkels der Carboxylgruppen aus der Benzolringebene sind die intramolekularen C-O-Abstände mit 3.015 Å deutlich größer als in den weniger symmetrischen Mellitationen und Hydrogenmellitationen. Guanidinium besitzt kristallographische C_3 -Symmetrie (Wyckoff-Symbol 8h) und D_{3h} -Molekül-Symmetrie, wenn nur Kohlenstoff- und Stickstoffatome betrachtet werden, ansonsten C_{3v} -Molekülsymmetrie. Abbildung 48 zeigt die Atomnummerierung und ausgewählte Geometrieparameter der Moleküle.

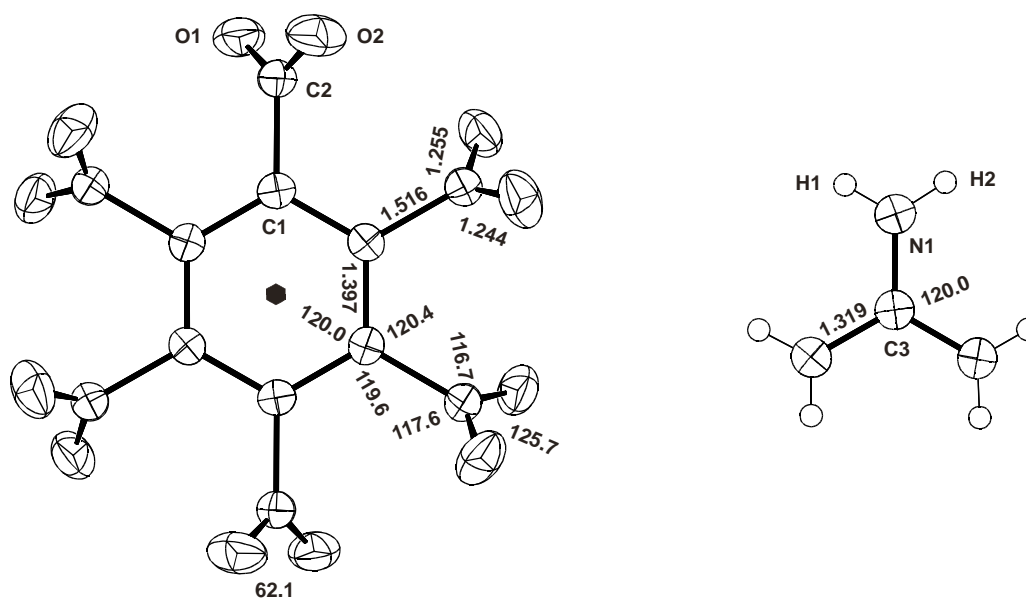


Abbildung 48: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter (Ellipsoide 50%, Längen in Å, Winkel in Grad, die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen)

Im Kristall bilden die Mellitationen Schichten, in denen sie über Guanidiniumionen durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Die Schichten weisen die gleiche Verknüpfung auf wie der Teil der Schicht in der vorhergehenden Struktur, in dem alle Carboxylatsauerstoffatome je zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu Guanidinium ausbilden. Eine Gegenüberstellung dieses Strukturaspektes in beiden Strukturen zeigt Abbildung 49, in Abbildung 50 ist dieser Strukturteil mit fehlgeordnetem Wasser oberhalb der Mellitationen als Kugel-Stab-Modell dargestellt. Dabei liegen die Guanidiniumionen wie in der vorhergehenden Struktur oberhalb der besten Ebene durch die Carboxylat-Sauerstoffatome, zu denen sie Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die

Wasserstoffatome des Guanidiniumions sind deshalb signifikant aus der Ebene der Stickstoffatome in Richtung auf die Carboxylatsauerstoffatome herausgeneigt. Der Abstand der besten Ebenen beträgt 0.39 \AA , er liegt sehr nahe am mittleren Ebenenabstand der beiden symmetrieunabhängigen Guanidiniumionen in der Struktur des Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrat, die im rechten Teil der Abbildung 49 gezeigt sind. Innerhalb der Schichten sind die Mellitationen homochiral, in aufeinanderfolgenden Schichten weisen sie entgegengesetzte Händigkeit auf. In den Wasserstoffbrücken betragen die O-N-Abstände 2.88 bzw. 2.96 \AA , was den erwarteten Abständen entspricht.

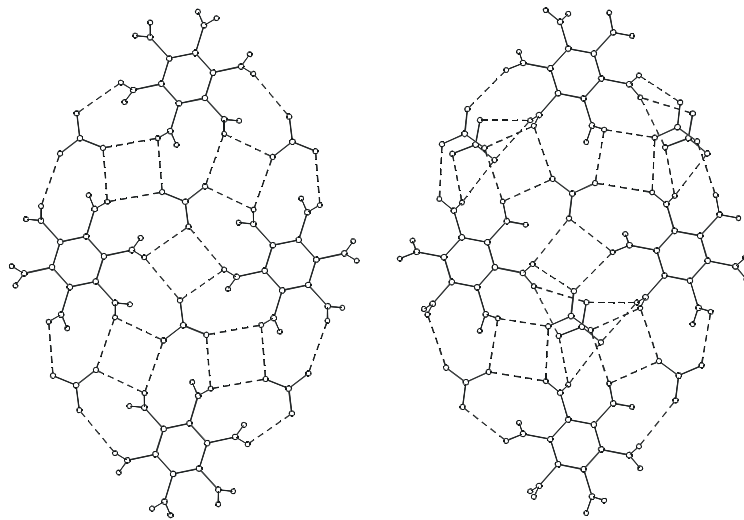


Abbildung 49: Ausschnitt aus der Verbrückung innerhalb der Mellitatschichten in beiden Guanidiniumsalzen; links dieses Salz, rechts Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrat.

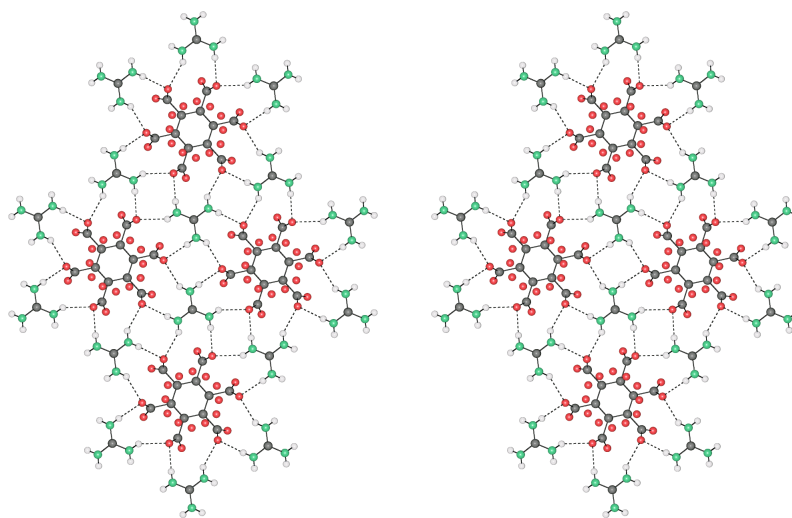


Abbildung 50: Durch Guanidiniumionen verknüpfte Mellitationen. Oberhalb der Mellitationen sind alle alternativen Positionen der Sauerstoffatome des fehlgeordneten Wassermoleküls wiedergegeben.

Zwischen den verbliebenen Sauerstoffatomen befinden sich die in Abbildung 47 gezeigten Elektronendichtemaxima, die als fehlgeordnete Ammoniumionen bzw. Ammoniakmoleküle verfeinert wurden. Zur Erhaltung der Elektroneutralität muß es sich dabei um vier Ammoniumionen und zwei Ammoniakmoleküle handeln. Abbildung 51 zeigt die alternativen Positionen der Stickstoffatome, sowie alle Stickstoff-Sauerstoff-Abstände kleiner 3.2 \AA als gestrichelte Linien.

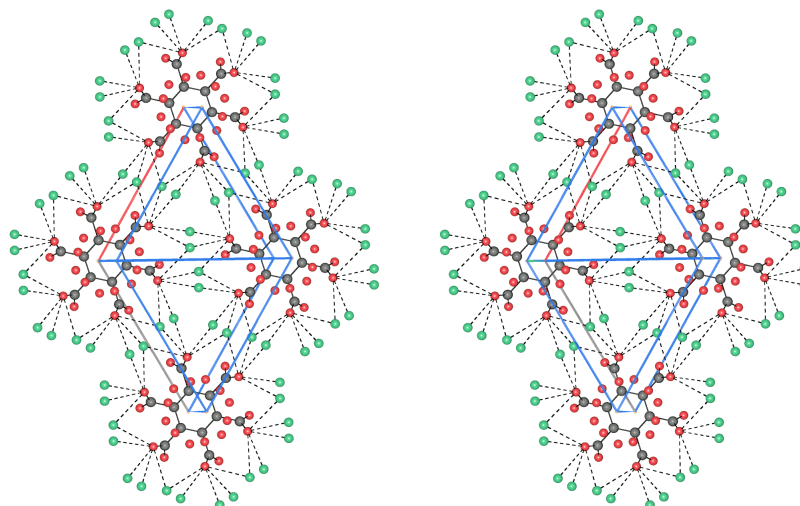


Abbildung 51: Fehlordnungsmodell für Ammoniak bzw. Ammoniumionen, Sauerstoff-Stickstoffkontakte kleiner 3.2 \AA sind gestrichelt dargestellt

Die Schichten aus Mellitationen sind mit einem Schichtabstand von 6.63 bzw. 6.52 \AA gestapelt. Die zwischen den Schichten eingelagerten, fehlgeordneten Wassermoleküle bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den Carboxylatsauerstoffatomen, mit Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen von 2.8 bis 3.2 \AA . Zwischen den Wassermolekülen treten Wasserstoffbrücken kleiner 3 \AA auf. Die Wassermoleküle verknüpfen also die Mellitatschichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die möglichen Wasserstoffbrückenbindungen einer der je drei alternativen Positionen der Wassermoleküle zu den Mellitationen sind in Abbildung 52 dargestellt. Der rechte Teil dieser Abbildung zeigt das Fehlordnungsmodell für beide kristallographisch unabhängigen, vermutlich wassergefüllten Hohlräume (eine Differenzfourierkarte eines Hohlraums ist im rechten Teil von Abbildung 47 gezeigt). Diese Anordnung der Wassermoleküle zwischen den Mellitatschichten entspricht der in der Struktur des Hexaammonium-mellitat-Nonahydrats gefundenen Anordnung von Wassermolekülen und Ammoniumionen. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich auch in dieser Struktur um einen Ring aus Wasser und Ammoniumionen handeln könnte, dies kann jedoch aufgrund der erheblichen Fehlordnung weder sicher ausgeschlossen, noch bestätigt werden. Die R-Werte bei einer versuchsweisen Zuordnung von Stickstoff zu den entsprechenden Positionen

sprechen jedoch eher für den Einschluss von Wasser. Eine sichere Zuordnung nur anhand von Röntgenbeugungsdaten ist schwierig, da durch die Fehlordnung, eine experimentelle Bestimmung der Wasserstoffpositionen nicht möglich ist. Eine Bestimmung der Zusammensetzung dieser Verbindung mit Hilfe anderer Methoden ist durch an den Kristallen anhaftenden Verunreinigungen erschwert und kann die Verteilung von Wasser über die fehlgeordneten Positionen nicht klären. Der Einschluss von Ammoniak bzw. Ammoniumionen neben Guanidinium, der aufgrund der pK_a -Werte von Ammoniak ($pK_a=9.25$) und Guanidin ($pK_a=13.6$)⁶⁷ möglich ist, wirft die Frage auf, ob mit Ammoniak alleine eine solche Struktur, in der die besten Ebenen durch die Benzolringe einer Schicht alle auf einer Ebene liegen, aufgebaut werden kann. Diese Frage kann zwar nicht endgültig verneint werden, doch zeigt die Struktur des Hexaammonium-mellitat-Nonahydrats, daß zumindest das bisher bekannte Hexaammoniumsalz in anderer Weise kristallisiert. Dieses Salz wird weiter unten eingehender beschrieben.

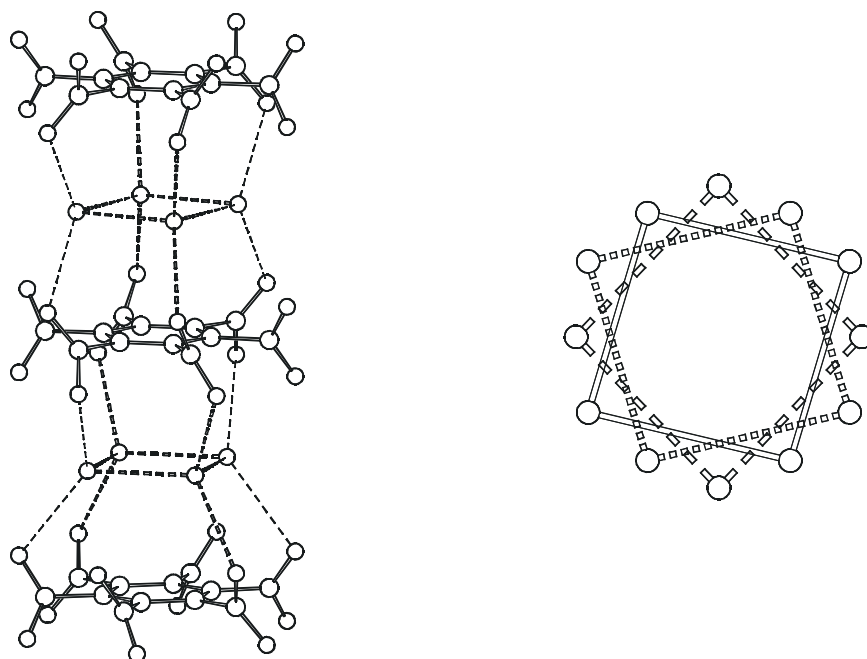


Abbildung 52: Wassermoleküle in der Struktur des $(CH_6N_3)_2 (NH_4)_4 (C_{12}O_{12}) \cdot (NH_3)_2 \cdot (H_2O)_4$. Linkes Teilbild: je eine mögliche Position der Wassermoleküle, alle Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände kleiner 3 Å sind dargestellt. Eine mögliche Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen ist durch stärkere Bindungen hervorgehoben. Das rechte Teilbild zeigt die drei alternativen Positionen der Wassermoleküle am Beispiel O1a/O1b.

2.10 Triammonium-trihydrogenmellitate

2.10.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Wird Mellitsäure mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt, können nach isothermem Verdampfen des Lösungsmittels große derbe Kristallbrocken mit einer Kantenlänge von mehreren Millimetern neben mikrokristallinen faserigen Anteilen isoliert werden. Die genaue Stöchiometrie des Ansatzes hat dabei nur geringen Einfluß auf das Ergebnis, so werden die unten beschriebenen Salze sowohl aus Ansätzen 1 : 3 als auch 1 : 6 (Mellitsäure : NH_3 -Äquivalente des Carbonats) erhalten. Es können zwei Sorten orthorhombischer Kristalle mit nahezu gleichem Zellvolumen von ca. 2000 \AA^3 , wobei die Gitterkonstanten eines Salzes denen des Trikalium-trihydrogenmellitat-Hexahydrats ähneln, sowie Kristalle mit trigonaler bzw. hexagonaler Metrik und einem Zellvolumen von 1528 \AA^3 unterschieden werden. Eine Röntgenstrukturuntersuchung der ersten beiden Verbindungen ergibt, daß es sich bei den Kristallen um Hydrate des Triammonium-trihydrogenmellitates handelt, eine zufriedenstellende Strukturlösung der hexagonalen Kristalle gelingt nicht. Aufgrund einer partiellen Strukturlösung kann jedoch angenommen werden, daß es sich auch bei diesen Kristallen um ein Ammonium-hydrogenmellitat handelt. Da die Zellkonstanten bei verschiedenen Kristallen gefunden wurden und eine sorgfältige Untersuchung der Rohdaten keine Hinweise auf Überstrukturreflexe oder eine fehlerhafte Elementarzelle liefern, dürften die Probleme bei der Strukturlösung auf Fehlordnung oder Verzwillingung zurückzuführen sein. Von einer weiteren Verfolgung dieses Problems wird daher abgesehen. Sowohl in Ansätzen mit dem Verhältnis 1 : 3 als auch 1 : 6 können diese drei verschiedenen Hydrate isoliert werden. Eine Unterscheidung anhand der Kristallmorphologie ist in diesen Ansätzen durch schlechte Ausprägung der Kristallform nicht möglich. Die schlechte Ausprägung der Kristallform kann durch die sehr gute Wasserlöslichkeit der Salze erklärt werden. So löst sich das Salz aus 50 mg Mellitsäure in 2 ml Wasser. Eine Diffusion von Ethanol in eine wässrige Lösung aus Mellitsäure und Ammoniumcarbonat im Verhältnis 1 : 5 (bezogen auf den Ammoniakgehalt des Ammoniumcarbonates) liefert innerhalb von drei Tagen besser ausgeprägte Kristallindividuen der beiden ersten Salze. Diese rhombischen Prismen sind deutlich kleiner (Kantenlänge $< 1 \text{ mm}$) als die durch Verdampfen erhaltenen Kristalle und nur wenig durch anhaftende Kristallite verunreinigt. Auch hier ist eine sichere Unterscheidung der beiden Triammonium-trihydrogenmellitrate nicht möglich. Eine getrennte experimentelle Bestimmung der Dichten für beide Hydrate kann somit nicht durchgeführt werden, jedoch liefert die Dichtebestimmung durch Flotation in einer Chloroform-Methylenbromid-Mischung die Dichte für die dichteren Kristalle und einen Schätzwert für die wenig leichteren

Kristalle. Da kleine Luft- bzw. Lösemiteileinschlüsse und Aufwachsungen nicht ausgeschlossen werden können, kann nur die größere Dichte sicher bestimmt werden. Das für den 1 : 6 Ansatz erwartete Hexaammonium-mellitat kann durch einen Überschuß von Ammoniak bei der Kristallisation erhalten werden. Die Struktur dieses Salzes wird weiter unten vorgestellt. Die kristallographischen Daten der beiden orthorhombischen Salze, sowie die Zellkonstanten des hexagonalen Salzes, sind in der Tabelle 8 gegenübergestellt.

Tabelle 8: Kristallographische Daten der Triammonium-trihydrogenmellitate

Summenformel	$(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (TAM1)	$(\text{NH}_4)_3 (\text{H}_3\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.5}$ (TAM2)	$(\text{NH}_4)_n \text{H}_n(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$
Molmasse [g/mol]	465.334	473.334	
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 9.5163(2) b = 13.6605(3) c = 15.5350(4)	a = 16.163(1) b = 18.095(1) c = 6.8494(4)	a = 15.9839(5) c = 6.9056(2)
Zellvolumen [Å ³]	2019.51(8)	2003.1(2)	1527.9
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	hexagonal
Raumgruppe	Pbnb [Pccn] (Nr.56)	P2 ₁ 2 ₁ 2 (Nr. 18)	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4	4	3 ?
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.530	1.573	
gemessene Dichte [g/cm ³]	1.5	1.574	
Θ_{max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	27	27	
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	4099 (2201)	13068 (2515 Friedeläquivalente gemittelt)	8818
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1720	2201	
R_{int}	0.019	0.105	
wR_2	0.252	0.210	
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.077	0.085	
R_1 für alle Reflexe	0.095	0.096	
Goodness-of-fit	1.077	1.131	
Zahl der verfeinerten Parameter	151	302	
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 Shelxl97	Shelxs97 Shelxl97	Shelxs97

Die Strukturlösung vollzieht sich bei beiden orthorhombischen Salzen problemlos, das heißt, das Gitter des Wirts aus Trihydrogenmellitationen kann in beiden Fällen gefunden werden. Anhand der nachfolgenden erstellten Differenzfourierkarten können die Positionen der Hydratwassermoleküle und der Ammoniumionen, sowie deren Besetzungsfaktoren abgeschätzt werden. Da die Wasserstoffatome der Ammoniumionen und der Wassermoleküle nicht aufgefunden werden können, kann die Zuordnung der Ammoniumionen zu den Restelektronenpeaks nur anhand der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen und geringer Differenzen der R-Werte bei der versuchsweisen Zuordnung getroffen werden. Die Besetzungsfaktoren der fehlgeordneten Atome beider Strukturen sind in den Tabellen im Anhang vermerkt.

2.10.2 Beschreibung der Strukturen der beiden Triammonium-trihydrogenmellitate $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (TAM1) und $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.5}$ (TAM2).

Die Molekülgeometrien der Mellitationen in beiden Strukturen entsprechen den Erwartungen, die Kohlenstoffgerüste der Mellitationen sind weitgehend planar, die Abweichungen der $[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{CO}_2]$ -Torsionswinkel von der Planarität betragen maximal 4.3° . Im Salz TAM2 beträgt der kleinste intramolekulare nichtbindende Sauerstoff-Sauerstoff-Kontakt 2.997 \AA (2% kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien), weitere Sauerstoff-Sauerstoff-Kontakte, die signifikant kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind, treten in beiden Salzen nicht auf. Die Carboxylgruppen sind conrotatorisch um 45° bis 70° aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht. Die einzelnen Zahlenwerte gehen aus der Abbildung 53 hervor. In beiden Strukturen ist das Trihydrogenmellitat näherungsweise propellerförmig. Die stark voneinander abweichenden Interplanarwinkel bedingen die im Vergleich zur höchstmöglichen C_6 -Symmetrie auf C_2 (TAM1) bzw. C_1 (TAM2) erniedrigte Symmetrie.

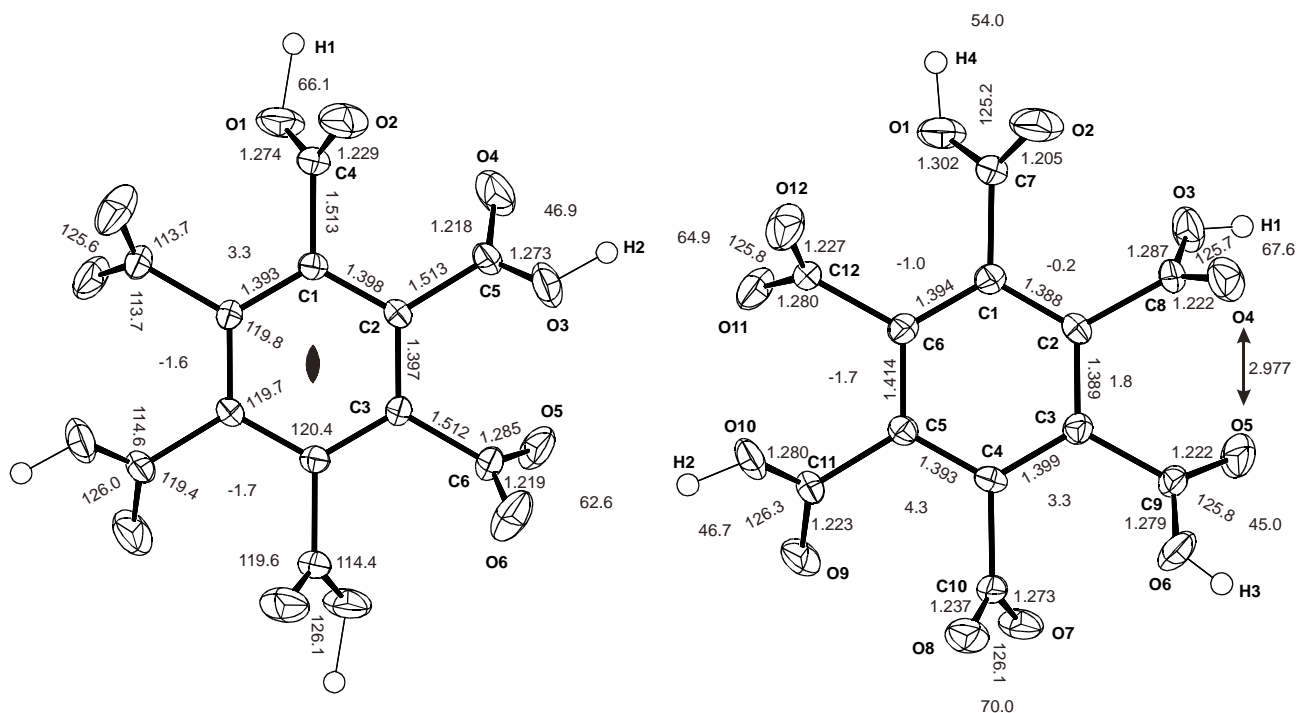


Abbildung 53: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter für TAM1 (links) und TAM2 (rechts) (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit, Bindungslängen in Å und Winkel in Grad, Standardabweichungen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Im Kristall bilden die Trihydrogenmellitionen beider Salze gewellte Schichten mit (3,6)-Topologie, die durch kurze, geladene Wasserstoffbrückenbindungen mit Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen von 2.463 bis 2.499 Å verbunden sind. Die Schichten des Salzes TAM1 sind analog zu den Schichten im Salz des Trikalium-trihydrogenmellitat-Hexahydrat aus linearen, planaren Ketten aus Trihydrogenmellitaten aufgebaut, die senkrecht zur besten Ebene durch die Benzolringe um 2.31 Å gegeneinander verschoben sind. Daraus resultieren wellblechförmige Schichten, die mit einem Schichtabstand von 6.83 Å ($c/2$) gestapelt sind. Aufeinanderfolgende Schichten sind nicht translationsäquivalent, sondern werden durch eine n -Gleitspiegelebene ineinander überführt. In Abbildung 54 wird dieser Schichtaufbau anhand zweier übereinander liegenden Schichten verdeutlicht. Dies bedingt, daß alle Trihydrogenmellitionen einer Schicht homochiral sind, und die Nachbarschichten den jeweils anderen Drehsinn der propellerförmigen Moleküle besitzen. Im Salz TAM2 sind die Trihydrogenmellitionen auch in Schichten angeordnet, doch werden diese Schichten aus zusätzlich in der Benzolringebene gewellten Ketten aufgebaut. Die resultierende Schicht ist in der Abbildung 55 wiedergegeben. Aufeinander folgende Schichten sind translationsäquivalent mit dem Abstand $c = 6.845$ Å, somit sind alle Trihydrogenmellitionen homochiral. Der dargestellte Drehsinn ist willkürlich, da die absolute Struktur nicht bestimmt werden kann. Da die Ringebene der Mellitionen gegen die Stapelrichtung geneigt ist, kann der

Abstand zweier Ketten als der mittlere Abstand der besten Ebenen, die durch die Ringkohlenstoffatome definiert sind, aufgefasst werden. Er ist mit 2.45 \AA um 0.14 \AA größer als der entsprechende Abstand in TAM1.

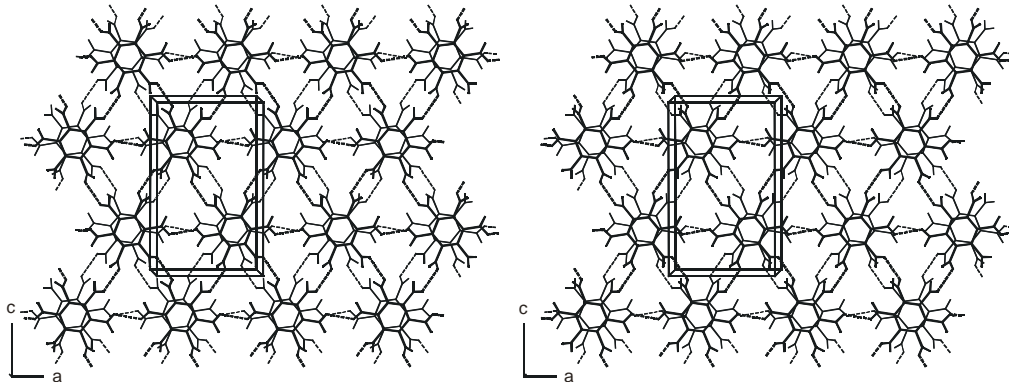


Abbildung 54: Zwei übereinander liegende Schichten aus Trihydrogenmellitationen in der Struktur TAM1, die obere Schicht ist verstärkt, die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

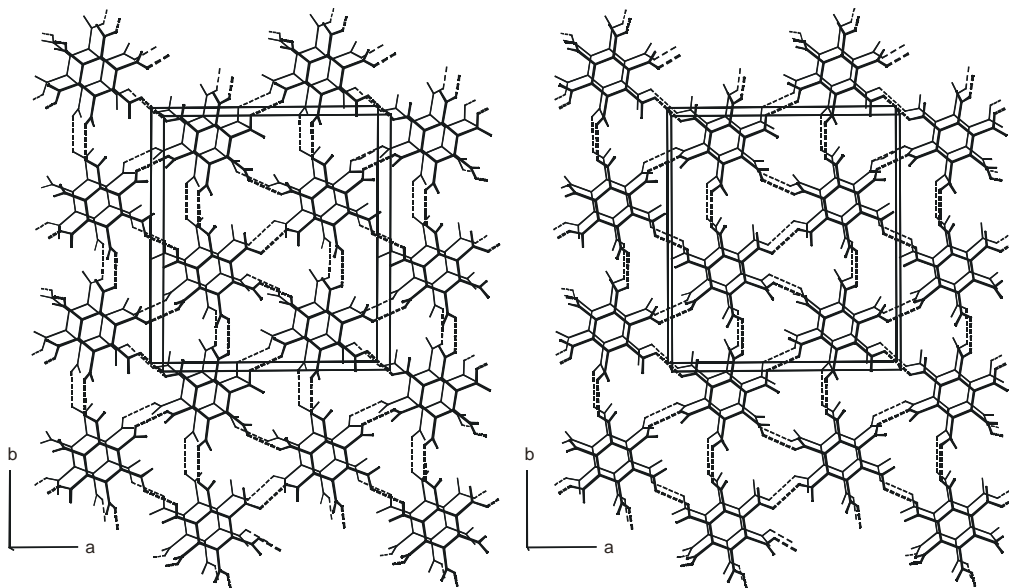


Abbildung 55: Übereinanderliegende Schichten aus Trihydrogenmellitationen in der Struktur TAM2.

Aus dieser Anordnung der Trihydrogenmellitat-Schichten resultieren Hohlräume in Kanalform, die ca. 40 % des Zellvolumens ausmachen. Die Kanäle nehmen sowohl die Ammoniumionen als auch das Hydratwasser auf. Die Kanäle haben näherungsweise einen rechteckigen Querschnitt, mit Ausbuchtungen im Bereich der Wasserstoffbrückenbindungen, die die Schichten aufbauen. Die

Abbildungen 56 und 57 zeigen die Form der Kanäle. Die Kanäle im TAM1 sind linear, im TAM2 sind sie durch die nicht linearen Ketten, die sie aufbauen, gewellt. Beide Strukturen können auch als anionische Netze aufgefasst werden, zwischen denen die Kationen und das Wasser eingelagert sind. Die Schichten nähern sich einander soweit es möglich ist. Die kürzesten O-O-Abstände zwischen den Schichten betragen im TAM1 3.224 Å und im TAM2 3.257 Å, sie sind also nur um 0.2 Å gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien aufgeweitet.

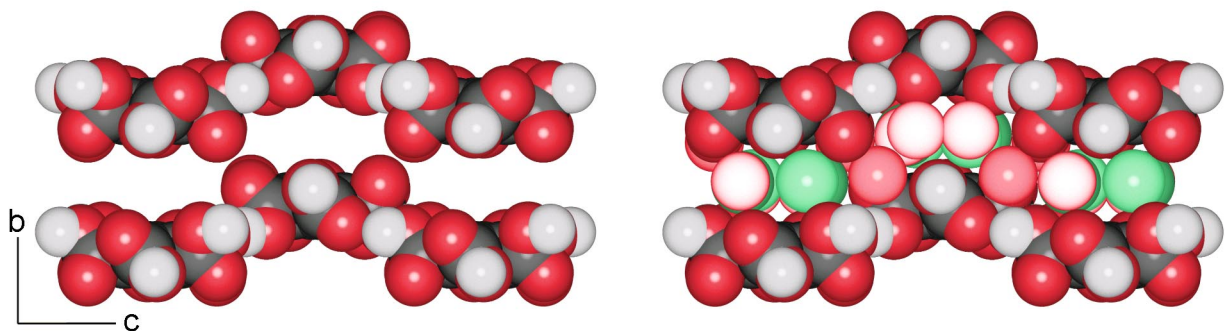


Abbildung 56: Kanäle zwischen den Trihydrogenmellitat-Schichten in der Struktur TAM1, im rechten Teilbild ist der gefüllte Kanal dargestellt. Die Ammoniumionen und Hydratwassermoleküle sind heller gezeichnet. Es ist nur eine mögliche Anordnung der fehlgeordneten Ammoniumionen und Wassermoleküle gezeigt, die Helligkeit ist entsprechend des Besetzungsfaktors abgestimmt.

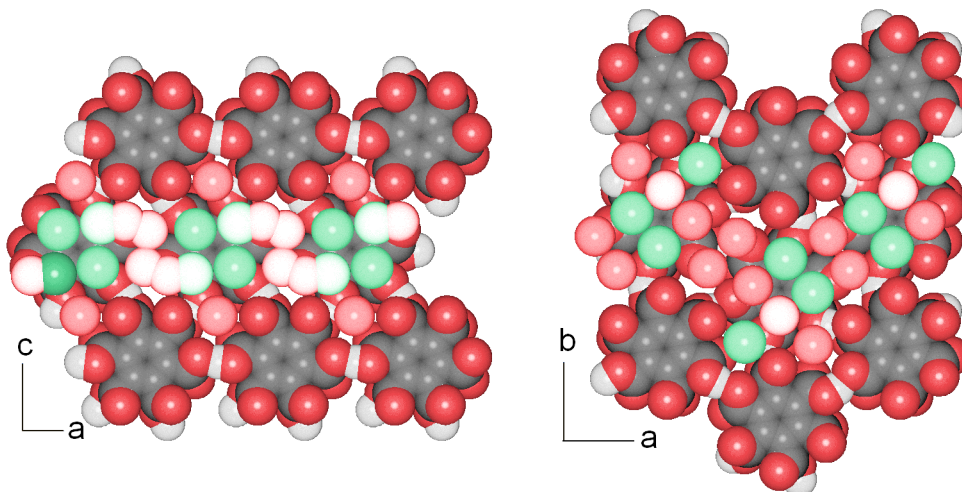


Abbildung 57: Je ein kanalformiger, mit Ammoniumionen und Wassermolekülen gefüllter Hohlraum, rechts in der Struktur TAM1, links in der Struktur TAM2. Wassermoleküle und Ammoniumionen sind heller dargestellt, es sind alle alternativen Positionen von Wasser und Ammoniumionen wiedergegeben.

In beiden Strukturen sind die Abstände der Stickstoffatome von den Carboxylatsauerstoffatomen im Vergleich zu anderen ähnlichen Strukturen (wie z. B. Hexaammonium-mellitat) deutlich aufgeweitet. So liegen die Stickstoff-Carboxylatsauerstoff-Abstände in der Struktur TAM1 zwischen 2.902 und 3.032 Å, und in der Struktur TAM2 zwischen 2.831 und 3.026 Å (zum Vergleich, in der Struktur des unten beschriebenen Hexaammonium-mellitat-Nonahydrats betragen die N-C_{carb}-Abstände 2.789 – 2.897 Å). Das Gleiche trifft auch auf die Abstände der Sauerstoffatome der Wassermoleküle zu den Carboxylatsauerstoffatomen zu. Dies kann die hohe Temperaturbewegung der Wassermoleküle und der Ammoniumionen erklären, die das Auffinden der Wasserstoffatome verhindert und die Genauigkeit der Strukturparameter stark beeinträchtigt. In den folgenden beiden Abbildungen sind Sauerstoff-Sauerstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Abstände kleiner als 3.1 Å als gestrichelte Linien dargestellt, sie repräsentieren mögliche Wasserstoffbrückenbindungen. Dieses willkürliche Abstandskriterium basiert auf der Annahme, daß ein Nichtwasserstoffatomabstand kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien ein hinreichendes, wenn auch nicht notwendiges Kriterium für das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen ist⁶⁸. Die Aufweitung auf 3.1 Å beruht auf einer Untersuchung von T. Steiner und W. Saenger⁶⁹ an Strukturen von sechs Cyclodextrin-Hydraten, die mittels Neutronenbeugung gewonnen wurden. Dabei konnten 94 % der O-O-Abstände zwischen 3.0 und 3.1 Å Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet werden. Die unter diesen Voraussetzungen vermuteten Verbrückungen sind in Abbildung 58 und 59 wiedergegeben. Eine zweifelsfreie Zuordnung von Wasserstoffbrückenbindungen und nichtbindenden O-O-Kontakten ist in den Fällen, in denen mehr O-O-Kontakte kleiner 3.1 Å als mögliche Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, mit den vorhandenen Daten nicht möglich. Der Aufbau der Strukturen aus weitgehend ebenen Schichten, die durch starke, geladene Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, und schwächere Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten, erklärt auch die sehr gute Spaltbarkeit der Kristalle, die besonders bei TAM2 senkrecht der Längsrichtung des Prismas, vermutlich senkrecht zu c auftritt. Die gute Spaltbarkeit der Kristalle erschwert die Präparation der Kristalle zur Datensammlung, was ein weiterer Grund für die reproduzierbar schlechte Qualität der Daten ($R_{\text{int}} = 0.105$, TAM2), sowie die geringe Genauigkeit ist.

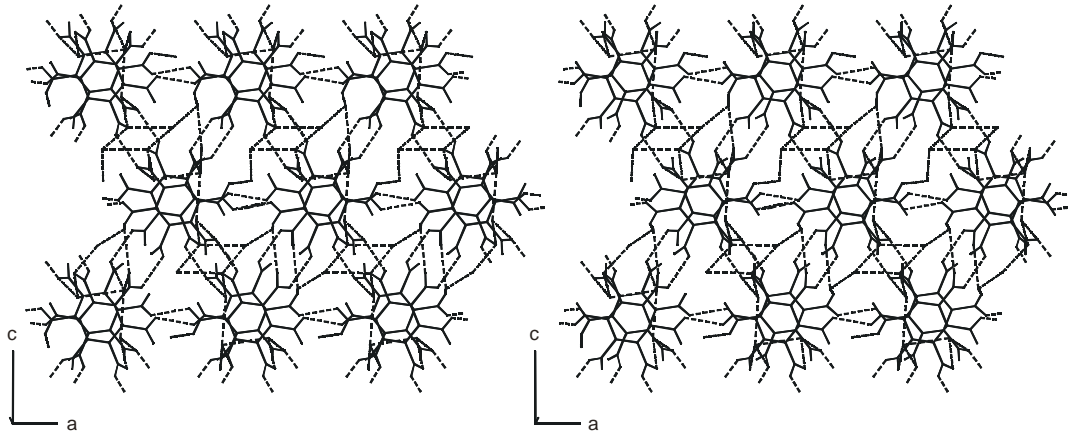


Abbildung 58: Trihydrogenmellitat-Schichten mit Ammoniumionen und Wassermolekülen in der Struktur von TAM1, N-O- und O-O Abstände kleiner als 3.1 Å sind als gestrichelte Linien dargestellt. Es ist nur eine mögliche Anordnung der fehlgeordneten Ammoniumionen und Wassermoleküle wiedergegeben.

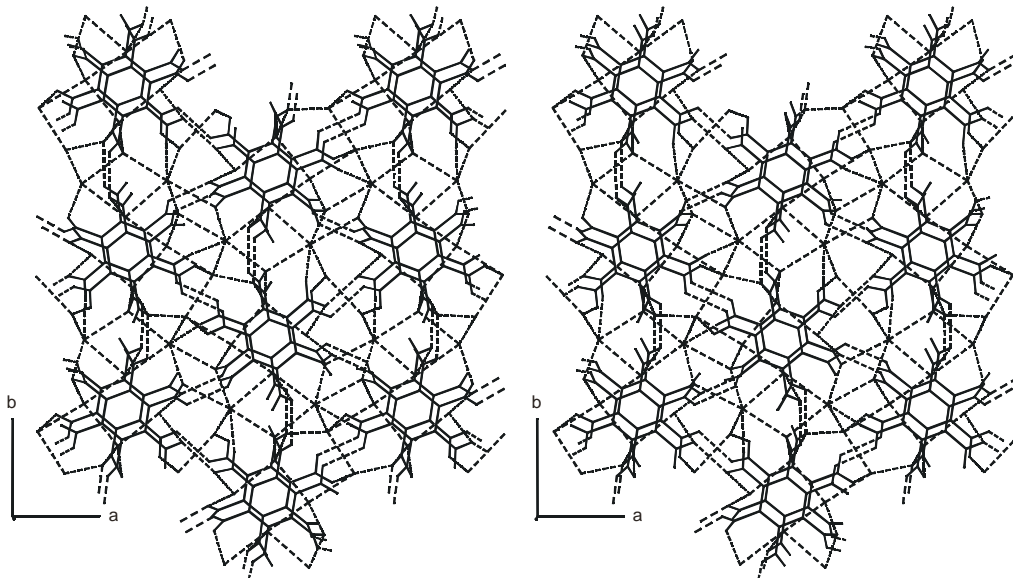


Abbildung 59: Zwei Trihydrogenmellitatschichten in der Struktur von TAM2 mit Ammoniumionen und Wassermolekülen, N-O- und O-O Abstände kleiner als 3.1 Å sind als gestrichelte Linien dargestellt. Die Unterbesetzung der Position des Wassermoleküls O(5W) ist nicht berücksichtigt.

2.11 Hexaammonium-mellitat-Nonahydrat

2.11.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Durch isothermes Verdampfen einer Lösung aus Mellitsäure in überschüssigem Ammoniakwasser wird das unten beschriebene Salz in Form von tafelförmigen Kristallen mit Kantenlängen von bis zu 8 mm erhalten. Im Vergleich zu den beiden Triammonium-trihydrogenmellitaten ist dieses Salz schlechter in Wasser löslich, und es bilden sich besser ausgeprägte Kristallindividuen, die nach Verdampfen des Lösungsmittels jedoch binnen weniger Stunden zerfallen. Mit etwas Mutterlauge im Markröhrchen eingeschlossen sind die Kristalle jedoch für eine Datensammlung ausreichend stabil.

Tabelle 9: Kristallographische Daten

Summenformel	$(\text{NH}_4)_6 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$
Molmasse [g/mol]	606.49
Zellkonstanten [Å bzw. $^\circ$]	a = 11.8433(3) b = 18.2417(4) c = 6.5449(1)
Zellvolumen [Å^3]	1413.97(5)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 (Nr. 18)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.425
Θ_{max} [$^\circ$], λ_{Mo} =0.71073 Å	30
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	14718 (2372 Friedeläquivalente gemittelt)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2237
R_{int}	0.031
wR ₂	0.101
R ₁ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.036
R ₁ für alle Reflexe	0.038
Goodness-of-fit	1.056
Zahl der verfeinerten Parameter	262
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

In der Literatur⁷⁰ ist die deutliche Verschlechterung der Löslichkeit des Salzes durch überschüssigen Ammoniak beschrieben, die bei der Kristallisation ausgenutzt wurde. Aus äquimolaren Ansätzen (Ammoniak aus „Ammoniumcarbonat“) konnten nur die drei oben beschriebenen Salze erhalten werden. Die kristallographischen Daten des Hexaammonium-mellitat sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

2.11.2 Beschreibung der Struktur des Hexaammonium-mellitat-Nonahydrats

Das Mellitation besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie. Die für das mit propellerförmiger Konformation vorliegende Molekül höchstmögliche D_6 -Symmetrie ist nur schlecht angenähert, da wie bei den beiden oben beschriebenen Salzen die Winkel zwischen der Benzolringebene und den besten Ebenen durch die Carboxylgruppen stark voneinander abweichen. Der Benzolring ist weitgehend eben. Ausgewählte Geometrieparameter des Hexaanions sind in der Abbildung 60 zusammengefaßt.

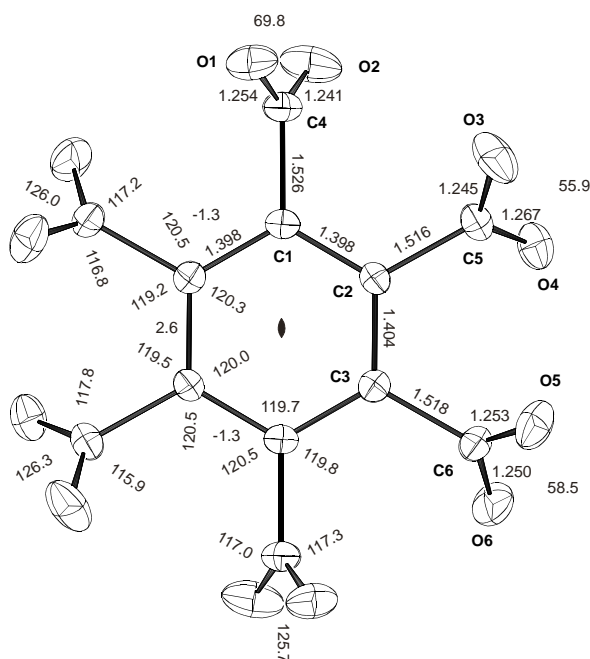


Abbildung 60: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter für das Mellitation in der Struktur des Hexaammonium-mellitat-Nonahydrats (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit, Längenangaben in Å, Winkelangaben in Grad, Die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Die Anordnung der Mellitationen im Kristall ähnelt der Anordnung der Trihydrogenmellitationen in der Struktur TAM1. Sie bilden gewellte, wellblechartige Schichten, in denen die O-O-Abstände

jedoch von 2.45 Å auf 4.85 Å innerhalb der planaren Ketten und auf 3.89 Å zwischen den Ketten aufgeweitet sind. Die Schichten sind mit einem Abstand von c (6.5499 Å) gestapelt. Dabei sind alle Schichten wie in der Struktur von TAM2 translationsäquivalent. Der Abstand beider Ketten, aus denen die Schicht aufgebaut ist, beträgt 2 Å, ist also um 0.45 Å kleiner als in den Triammonium-trihydrogenmellitaten. Zur Verdeutlichung der Analogie zu diesen Strukturen zeigt Abbildung 61 eine Schicht aus Mellitationen mit den Wassermolekülen und Ammoniumionen (O(10), O(11) und N(3)), die durch Wasserstoffbrückenbindungen eine zu den obigen Strukturen analoge Verknüpfung zu Schichten ausbilden. Diese Moleküle können als Abstandhalter in einer zu den Schichten in den Triammonium-trihydrogen-mellitaten analogen Verknüpfung aufgefaßt werden.

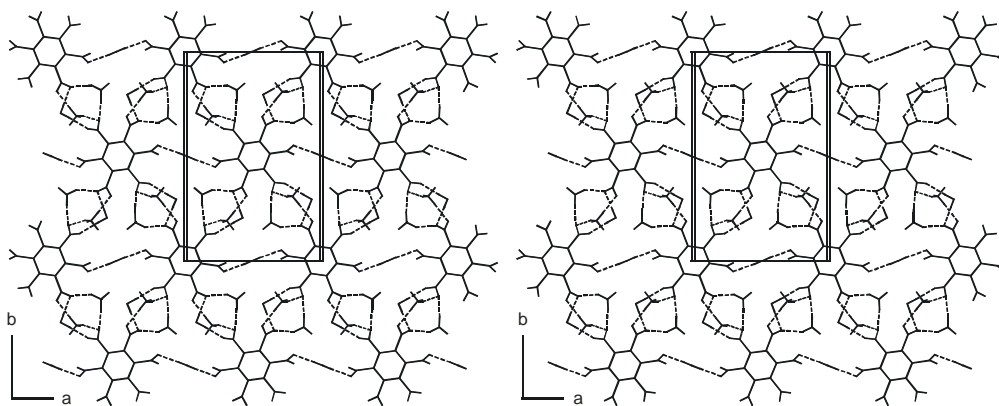


Abbildung 61: Ausschnitt aus einer Schicht aus Mellitationen, Wassermolekülen und Ammoniumionen, die eine den Triammonium-trihydrogenmellitaten analoge Schicht aufbauen.

Die verbleibenden Wassermoleküle und Ammoniumionen verbinden diese Schichten zu einem dreidimensionalen Raumnetz und bilden auch weitere Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Schichten. Zwei übereinanderliegende Schichten mit weiteren verbrückenden Wassermolekülen und Ammoniumionen sind in Abbildung 62 gezeigt.

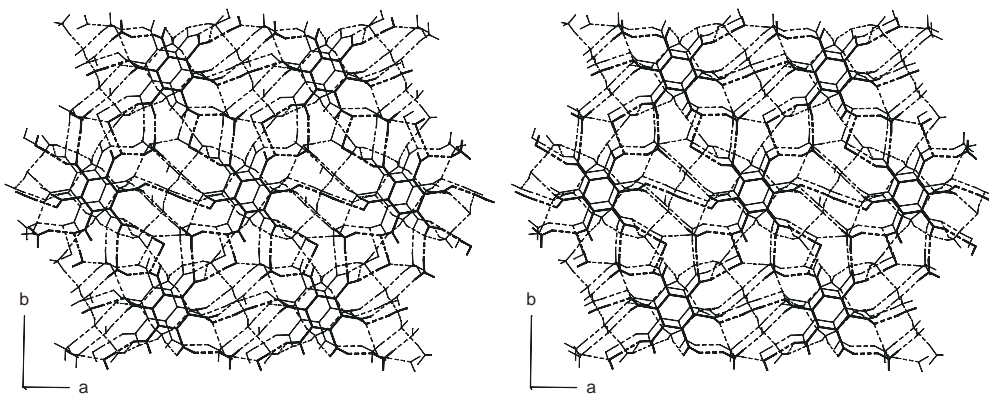


Abbildung 62: Zwei Schichten aus Mellitationen mit allen Wassermolekülen und Ammoniumionen, die obere Schicht ist verstärkt dargestellt.

Durch je vier Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen und Ammoniumionen sind die Mellitationen mit je einem Ammoniumion und einem Wassermolekül zu Stapeln entlang [001] verknüpft. In diesen Stapeln sind propellerförmige Mellitationen gleichen Drehsinns miteinander verbunden, so daß diese Stapel chiral sind. In Abbildung 63 ist ein chiraler Stapel sowohl in Kugel-Stab-, als auch in raumerfüllender Darstellung wiedergegeben. Da die absolute Struktur nicht bestimmt werden kann, ist der Drehsinn der dargestellten Stapel willkürlich (die Bestimmung der absoluten Struktur bedingt in der Raumgruppe $P2_12_12$ die Bestimmung der absoluten Konfiguration⁷¹, also des Drehsinns des Mellitations). Die Anordnung der Mellitationen, ohne Berücksichtigung der Wasserstoffverbrückung in den Stapeln, entspricht einer Schraube mit sechs Gewindegängen und einer Ganghöhe von $6c$ (39.27 \AA). Dies entspricht einer sechsfachen Helix mit dieser Ganghöhe. Die Wasserstoff-Verbrückung in den Stapeln folgt der Helix nur zum Teil; das Ammoniumion verbindet Carboxylatsauerstoffatome derart, daß sie einen Teil eines Gewindes bilden, das Wassermolekül verbindet zwei Carboxylatsauerstoffatome entlang [001]. Für eine dieser Interpretation folgende Verbrückung aller Carboxylatsauerstoffatome ist ein Sechsring aus je drei Wassermolekülen und Ammoniumionen notwendig. Bei schlechterer Wasserstoffbrückengeometrie und einem Hohlraum mit ca. 2.7 \AA Durchmesser in dessen Mitte scheint dies geometrisch möglich zu sein. Ein solcher Stapel wird in den bisher beschriebenen Strukturen jedoch nicht beobachtet. Als verbindendes Element zwischen den Mellitationen der Stapel wirkt ein Vierring aus zwei Wassermolekülen und zwei Ammoniumionen. Von den zwölf Wasserstoffbrücken, die die Bauelemente des Rings ausbilden können, werden vier für den Aufbau des Rings und acht für die Verbindung der Mellitationen verwendet. Dabei wirken die Moleküle des Vierrings ähnlich wie die $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ in der Struktur des Salzes $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_5 (\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13}$ als Spacer in Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation. Der Vierring ermöglicht mit $\text{C}\cdots\text{H}$ - bzw $\text{C}\cdots\text{O}\cdots\text{N}(\text{O})$ -Bindungswinkeln von ca. 114° eine gute Geometrie der Wasserstoffbrücken, ein planarer Sechsring als Verbrückung würde diesen Winkel auf 133° aufweiten. Eine zu diesem Vierring analoge Verbindung von Mellitationen durch einen vermutlich nur durch Wasser gebildeten Vierring kann auch im oben beschriebenen Salz von Mellitsäure mit Guanidin und Ammoniak beobachtet werden.

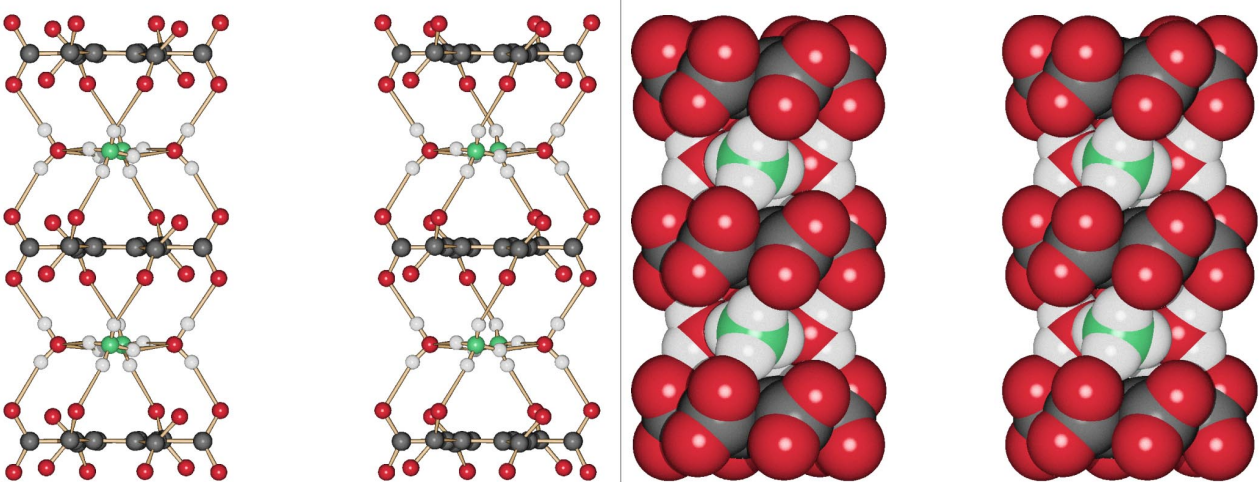


Abbildung 63: Ein chiraler Stapel aus Mellitationen, Ammoniumionen und Wassermolekülen in der Struktur des Hexaammonium-mellitats. Stereoabbildungen der Kugel-Stabdarstellung (rechts) und der raumerfüllenden Darstellung (links).

Ausgehend von den Stapeln, die die Form von Zylindern mit Einschnürungen haben, kann eine alternative Beschreibung der Struktur erfolgen. Die Stapel werden von zwei Wassermolekülen (O(11) und O(9)) zu Schichten verknüpft, die durch die verbleibenden Wassermoleküle und Ammoniumionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Die chiralen Stapel sind vollständig durch Wassermoleküle und Ammoniumionen voneinander getrennt, so daß sie als in eine Matrix aus Wassermolekülen und Ammoniumionen eingebettete chirale Objekte betrachtet werden können. In dem Netzwerk ist die Zahl der Wasserstoffbrückendonatoren gleich der der Akzeptoren, jedoch akzeptieren zwei Wassermoleküle (O(8) und O(10)) nur eine Wasserstoffbrückenbindung und zwei Carboxylatsauerstoffatome (O(1) und O(4)) je drei. Dieses Verhalten ist mit den oben beschriebenen Guanidiniumsalzen der Mellitsäure vergleichbar. Aufgrund der starken Einbindung von Wasser und Ammoniumionen in das Netzwerk überrascht die geringe Luftstabilität der Kristalle dieser Verbindung, die nur durch den Verlust oder die Aufnahme von Wasser erklärt werden kann. Wenngleich der Anteil des Wassers an der Molmasse mit 27 % sehr hoch ist, ist der Packungsindex mit 0.69 nicht ungewöhnlich klein und die Dichte unterscheidet sich nur wenig von der der stabilen Triammonium-trihydrogenmellitate. Auch kann von dem hohen Wassergehalt nicht auf eine geringe Stabilität geschlossen werden, so ist das Pentanatriumhydrogenmellitat mit einem um 10 % höherem Wassergehalt deutlich stabiler.

2.12 Trinatrium-trihydrogenmellitat-Heptahydrat

2.12.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Kristalle dieser Verbindung werden durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels aus einer Lösung von Mellitsäure in drei Äquivalenten 0.1 N Natronlauge in Form von Oktaedern erhalten. Die Kristalle sind an der Luft über einige Wochen haltbar und zerfallen dann langsam. Neben den untersuchten Kristallen sind noch Kristalle einer wenig luftstabilen Verbindung zu beobachten, die nicht weiter untersucht wurden. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 10: Kristallographische Daten

Summenformel	$\text{Na}_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$
Molmasse [g/mol]	534.22
Zellkonstanten [\AA bzw. $^\circ$]	a = 9.5270(9) b = 13.750(3) c = 15.888(3)
Zellvolumen [\AA^3]	2081.3(6)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ (Nr. 19)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.705
Θ_{max} [$^\circ$], λ_{Mo} =0.71073 \AA	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	2406(2383)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2138
wR_2	0.084
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.033
R_1 für alle Reflexe	0.039
Goodness-of-fit	1.060
Zahl der verfeinerten Parameter	375
Verwendetes Messgerät	Nonius CAD-4
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Sir92 / Shelxl97

Das Auftreten zweier unterschiedlicher Sorten Kristalle, die sich in ihrer Morphologie und ihrer Beständigkeit an der Luft unterscheiden, legt den Schluß nahe, daß es sich analog zu den Trikalium-

trihydrogenmellitaten, bei denen das instabilere Hydrat dem hier beschriebenen Natriumsalz ähnelt, beim instabileren Natriumsalz um ein zum Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat analoges Salz handelt.

2.12.2 Beschreibung der Struktur des Trinatrium-trihydrogenmellitat-Heptahydrat

Das Natriumhalbsalz der Mellitsäure kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Dies bedeutet, daß nur eine Form des in einer im weitesten Sinne propellerartigen Konformation vorliegenden Trihydrogenmellitations vorkommt. Der hier wiedergegebene Drehsinn des Trihydrogenmellitations ist willkürlich, da die absolute Struktur nicht bestimmt wurde, es ist jedoch anzunehmen, daß beide möglichen Formen nebeneinander vorliegen. In dieser Struktur besitzt das Trihydrogenmellitation keine kristallographische Symmetrie; aufgrund der hier besonders stark voneinander abweichenden Winkel zwischen der besten Ebene durch den Benzolring und den Ebenen durch die Carboxyl(at)-gruppen besitzt das Molekül nur eine angenäherte C_2 -Molekülsymmetrie. Dabei sind zwei Carboxylgruppen besonders wenig aus der Ringebene herausgedreht (35.0° bzw. 45.2°), während die übrigen Winkel den sonst gefundenen entsprechen. Alle Werte sind in Abbildung 64 wiedergegeben. Eine Folge der geringen Drehung einer Carboxylatgruppe (35.0°) aus der Ebene des Benzolrings bei gleichzeitig geringer Abweichung des $[O_2C-C_{ar}-C_{ar}-CO_2]$ -Torsionswinkels von 0° sind die kurzen nichtbindenden O-O- und C-O-Abstände, die zwischen den Sauerstoffatomen dieser Carboxylatgruppe und den Kohlenstoffatomen der benachbarten Carboxylgruppen auftreten ($d_{O(11)-C(11)} = 2.642 \text{ \AA}$). Der entsprechende Abstand würde bei einer zum Benzolring coplanaren Carboxylgruppe und planarer Anordnung aller Kohlenstoffatome und ansonsten unveränderter Geometrie auf 2.4 \AA schrumpfen. Die Drehung der Carboxylgruppe aus der Ebene des Benzolrings ist also eine effektive Möglichkeit diesen Abstand zu vergrößern, jedoch nur bei großen Verdrillungswinkeln, da der C-O-Abstand vom Sinus des Verdrillungswinkel abhängt. Eine weitere Möglichkeit zur Vergrößerung dieses Abstands ist die nicht planare Verzerrung des Benzolrings, die durch die Abweichung des C-C_{ar}-C_{ar}-C-Torsionswinkels von 0° beschrieben werden kann, dies spielt hier jedoch eine untergeordnete Rolle. Die betroffene Carboxylatgruppe ist innerhalb der Standardabweichungen planar, der Abstand von C(11) zu der Ebene, die durch C(5), O(9) und O(10) definiert wird, beträgt lediglich $0.002(3) \text{ \AA}$. Da ein weiterer Abstand kleiner 3 \AA auf der anderen Seite der betroffenen Carboxylgruppe nicht auftritt, ist die Planarität der Carboxylgruppe wahrscheinlich auf ein Fehlen der oben beschriebenen nucleophilen Wechselwirkung und nicht auf geometrische Gegebenheiten zurückzuführen. Dies ist verständlich, da das Kohlenstoff-

atom C(5) zu einer Carboxylatgruppe gehört, die nicht nucleophil angegriffen wird. In der Struktur der Mellitsäure ist der kleinste beobachtete C-O-Abstand mit 2.545 Å noch deutlich kleiner. Da diese Daten jedoch unter der Voraussetzung eines planaren Kohlenstoffgerüsts verfeinert wurden, sind die Beiträge der nichtplanaren Deformation des Kohlenstoffgerüsts nicht berücksichtigt. Eine aktuelle Datensammlung und Auswertung⁷² für die Mellitsäure liefert etwas größere, jedoch weiterhin sehr kurze nichtbindende C-O-Abstände (kleinster C-O-Abstand 2.581 Å). Die Abweichungen zwischen beiden Messungen sind jedoch nicht nur durch die Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts zu erklären, der überwiegende Anteil der Unterschiede zwischen beiden Messungen rührt von Änderungen in der Geometrie der Carboxylgruppen her. Derart kurze C-O-Abstände zwischen zwei Carboxylgruppen sind zwar nicht häufig, werden jedoch beobachtet. Eine Analyse der CSD führt zu 301 Strukturen mit C-O-Abständen unter 2.65 Å, dabei sind jedoch auch Mehrfachnennungen, d. h. sowohl unterschiedliche Abstände innerhalb eines Moleküls, als auch mehrfach in der CSD vorhandene Strukturen, berücksichtigt. (Es wurden gesucht: C-O-Abstände zwischen zwei Carboxylgruppen, jeweils zwischen doppelt und einfachgebundenem Sauerstoffatomen und dem Kohlenstoffatom der zweiten Carboxylgruppe, dies ergibt: 1907 Strukturen mit $1.7 < d_{C-O} < 2.9$ Å, 123 mit $d_{C-O} < 2.60$ Å und 37 mit $d_{C-O} < 2.55$ Å. Eine weitere Auswahl, wie die Unterscheidung zwischen rein organischen und metallorganischen Strukturen wurde dabei nicht getroffen). Die für das Trinatrium-trihydrogenmellitat gefundenen Abstände sind also bemerkenswert, jedoch nicht ungewöhnlich kurz.

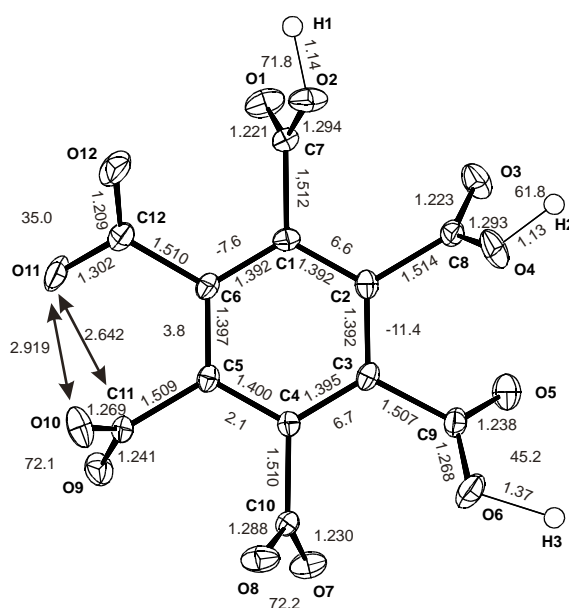


Abbildung 64: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter des Trihydrogenmellitats in der Struktur des Trinatrium-trihydrogenmellitat-Heptahydrats (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit, Längen in Å, Winkel in Grad, Standardabweichungen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Die Trihydrogenmellitationen bilden im Kristall durch kurze Wasserstoffbrückenbindungen ($d_{O-O} = 2.472; 2.481; 2.492 \text{ \AA}$) verknüpfte gewellte Schichten, die aus linearen Ketten aufgebaut sind. Innerhalb der Ketten liegen die wenig aus der Benzolringebene herausgedrehten Carboxylgruppen, die weiter herausgedrehten Carboxylgruppen verbinden die Ketten zu Schichten. Die Schichten sind mit einem mittleren Abstand von $b/2 = 6.875 \text{ \AA}$ gestapelt; da die besten Ebenen durch die Benzolringe nicht parallel zu (101), also nicht genau senkrecht zur Stapelrichtung verlaufen, ist der Abstand zwischen den Ketten nicht einfach zu definieren. Der mittlere Abstand der Benzolringe des unteren Teils der Doppelschicht von der besten Ebene durch die Benzolringe des oberen Teils beträgt 2.27 \AA , dies ist das Maß für die Wellung der Schicht. Dabei sind die aufeinander folgenden Schichten nicht translationsäquivalent, sondern werden durch eine 2_1 -Achse ineinander überführt. Abbildung 65 zeigt eine Strichdarstellung zweier übereinander liegender Schichten ohne Wassermoleküle und Natriumionen. Die Natriumionen und Wassermoleküle liegen zwischen den Schichten aus Mellitationen, so daß alle Natriumionen oktaedrisch von Sauerstoffatomen im Abstand von 2.225 bis 2.545 \AA umgeben sind. Dabei sind die Oktaeder um Na(2) und Na(3) über eine gemeinsame Fläche verknüpft. Diese Doppeloktaeder sind wiederum über eine gemeinsame Ecke zu Ketten verbunden. Der Abstand zwischen zwei Natriumionen beträgt in den flächenverknüpften Oktaedern 3.313 \AA . Abbildung 66 zeigt eine Stereodarstellung dieser Kette als verknüpfte Koordinationspolyeder. Innerhalb der Ketten treten Wasserstoffbrückenbindungen auf, die die Wassermoleküle untereinander und mit den Trihydrogenmellitationen verbinden. Das verbleibende Natriumion ist nur von Sauerstoffatomen umgeben, die kurze Kontakte ($2.369 - 2.488 \text{ \AA}$) zu jeweils einem Natriumion besitzen, die koordinierenden Sauerstoffatome sind aber durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Das Koordinationspolyeder kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Die komplexe Verknüpfung der Wassermoleküle untereinander und mit den Trihydrogenmellitatschichten ist in Abbildung 67 wiedergegeben. Hier ist sowohl die Koordination der Natriumionen als auch die Wasserstoffverbrückung der Wassermoleküle untereinander und mit den Trihydrogenmellitatschichten erkennbar. In diesem Salz bilden Wassermoleküle und Natriumionen eine Schicht mit nur kleinen Lücken, die die Trihydrogenmellitatschichten trennen. Abbildung 68 zeigt rechts einen Ausschnitt aus einer dieser Schichten und links eine raumerfüllende Ansicht der Trihydrogenmellitatschichten in [100]-Richtung, dort sind die zwischen den Schichten aus Trihydrogenmellitationen verbleibenden Hohlräume erkennbar.

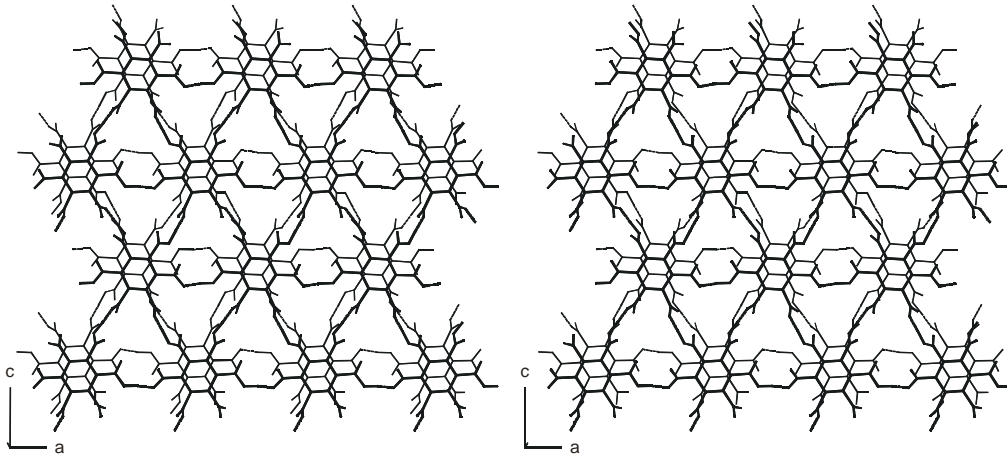


Abbildung 65: Stereodarstellung eines Ausschnitts aus zwei übereinander liegenden Schichten aus Trihydrogenmellitationen. Die obere Schicht ist verstärkt dargestellt.

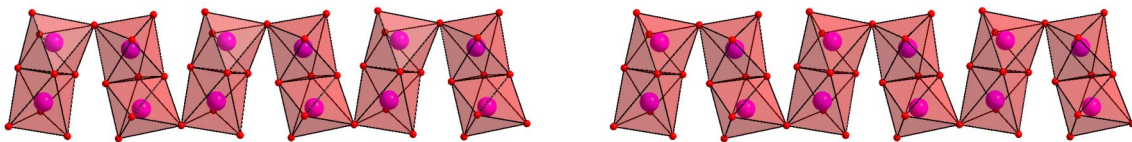


Abbildung 66: Stereodarstellung einer Polyederdarstellung einer Kette aus eckenverknüpften Paaren flächenverknüpfter Oktaeder.

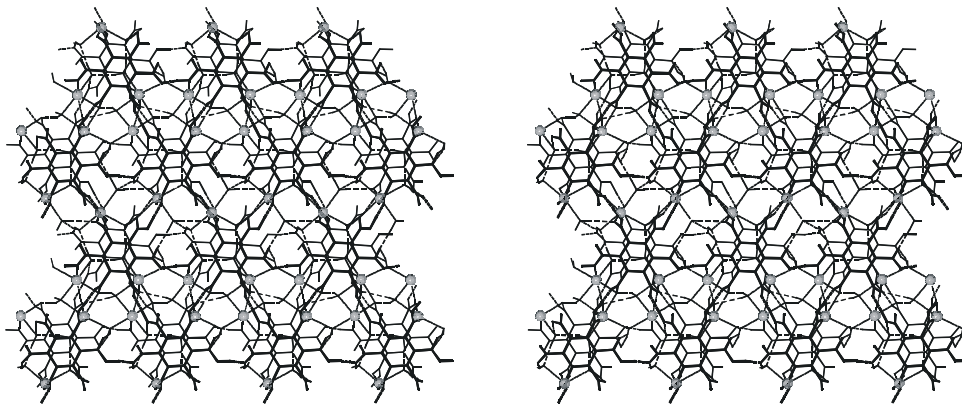


Abbildung 67: Stereodarstellung eines Ausschnitts zweier übereinander liegender Schichten aus Trihydrogenmellitationen mit dazwischen liegenden Wassermolekülen und Natriumionen. Die Natriumionen sind als Kugeln, die Wasserstoffbrückenbindungen gestrichelt und die Natrium-Sauerstoffabstände kleiner 3.2 \AA als feiner gestrichelte Linien, die obere Schicht ist verstärkt dargestellt.

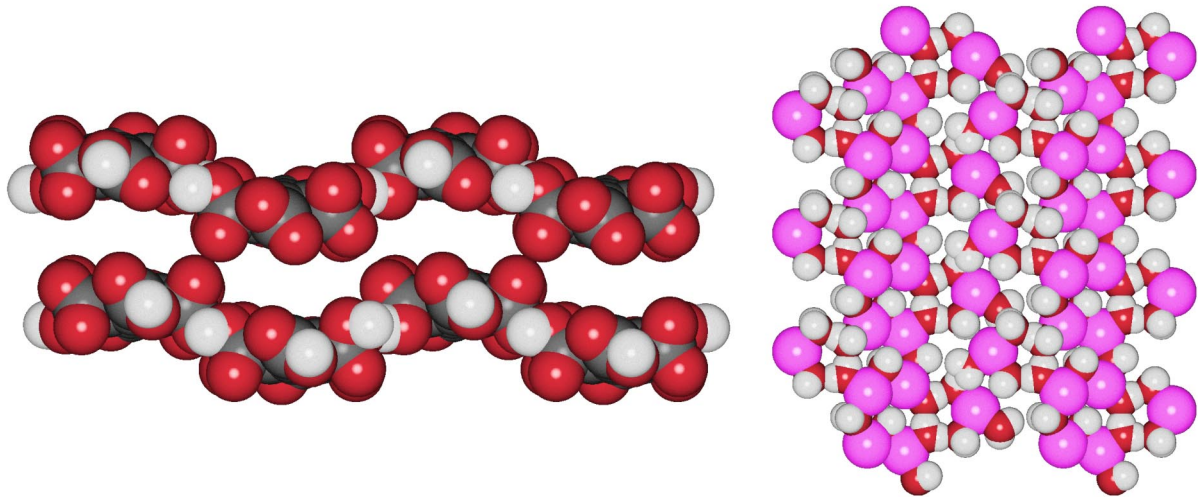


Abbildung 68: links: Raumerfüllende Darstellung zweier Schichten aus Trihydrogenmellicationen, Blick entlang $[100]$; rechts: zwischen diesen Schichten liegende Natriumionen und Wassermoleküle.

2.13 Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat

2.13.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Beim langsamen, isothermen Verdampfen einer Lösung von Mellitsäure in drei äquivalenten wässriger 0.1M Kalilauge treten zwei Sorten Kristalle mit unterschiedlichem Habitus auf. Zum einen entstehen oktaederformige Kristalle, die über einige Tage an der Luft stabil sind und dann langsam zerfallen. Zum anderen derbe Blöcke ohne ausgeprägte Kristallflächen, die an der Luft in kurzer Zeit zerfallen. Das Mengenverhältnis beider Kristalltypen schwankt bei identischen Ansätzen und scheinbar gleichen Kristallisationsbedingungen stark.

Tabelle 11: Kristallographische Daten

Summenformel	$K_3H_3(C_{12}O_{12}) \cdot (H_2O)_4$
Molmasse [g/mol]	528.51
Zellkonstanten [Å bzw. $^\circ$]	a = 6.795(1) [10.344]
[Metrik der C-zentrierten Zelle]	b = 15.063(2) [15.063]
	c = 9.061(2) [6.795]
	β = 99.95(2) [120.37]
Zellvolumen [Å^3]	913.5
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/m (Nr. 12) Nichtstandardaufstellung von C2/m
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.921
Θ_{\max} [$^\circ$], λ_{Mo} =0.71073 Å	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	1128 (1049)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	978
R_{int}	0.020
wR_2	0.220
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.068
R_1 für alle Reflexe	0.071
Goodness-of-fit	1.083
Zahl der verfeinerten Parameter	92
Verwendetes Messgerät	Nonius CAD-4
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

Dabei handelt es sich um das hier beschriebene, an der Luft stabile Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat und um das unten beschriebene Trikalium-Trihydrogenmellitat-Hexahydrat, das an der Luft sehr instabil ist.

Wie aus der Tabelle 11 hervorgeht, wurde für die Beschreibung der Struktur die Aufstellung I2/m der Raumgruppe C2/m gewählt, da in der Standardaufstellung der Winkel $\beta=120.37^\circ$ ist und immer die Aufstellung gewählt werden sollte, in der β möglichst nahe bei 90° liegt⁷³.

2.13.2 Beschreibung der Struktur von Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat

Im Kristall besitzt das Trihydrogenmellitat C_{2h} -Symmetrie, ist also achiral. Die auf der Spiegelebene liegende Carboxylgruppe ist symmetriebedingt um 90° aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht, die zweite unabhängige Carboxylgruppe ist um 52.2° gegen die Ebene des Benzolrings gedreht. In dieser Konformation des Trihydrogenmellitats sind die intramolekularen C-O-Abstände größer als in einer verzerrt propellerförmigen Anordnung der Carboxylgruppen mit teilweise geringen Verdrillungswinkeln. Der kleinste intramolekulare C-O-Abstand (C(4)-O(2)) beträgt 2.851 \AA , dieser tritt zwischen dem Carboxylkohlenstoffatom auf der Spiegelebene und einem Sauerstoffatom der zweiten unabhängigen Carboxylgruppe auf. Der kleinste intermolekulare O-O-Abstand tritt zwischen O(2) und O(4) auf, er beträgt 2.998 \AA , ist also nur wenig kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien. Das Kohlenstoffgerüst ist erheblich nichtplanar deformiert, so weicht der $[O_2C-C_{ar}-C_{ar}-CO_2]$ -Torsionswinkel zwischen den um 52.2° aus der Ringebene herausgedrehten Carboxylgruppen um 15° von 0° ab. Diese Deformation vergrößert den C-O-Abstand zwischen C(3) und O(1) um 0.13 \AA im Vergleich zu einer hypothetischen Anordnung mit planarem Kohlenstoffgerüst auf 2.946 \AA . Da dieser Abstand im Vergleich zu den in den anderen Salzen der Mellitsäure auftretenden C-O-Anständen eher groß ist (minimaler Abstand 2.573 \AA im Dicäsium-tetrahydrogenmellitat), dürfte die nichtplanare Verzerrung des aromatischen Systems eher auf die Einflüsse der Wasserstoffbrückenbindungen und der Kristallpackung zurückzuführen sein, als auf intramolekulare Effekte. Weitere Besonderheiten weist das Trihydrogenmellitation in dieser Struktur nicht auf. Einige ausgewählte Geometrieparameter sind in Abbildung 69 zusammengefasst.

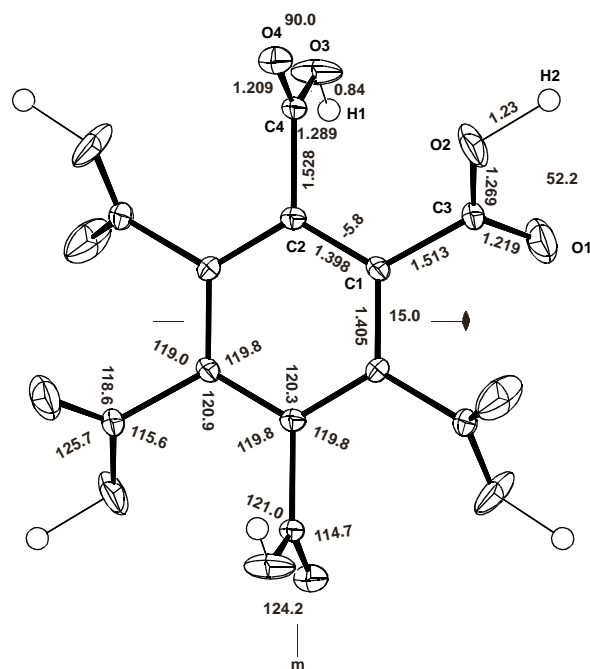


Abbildung 69: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter des Trihydrogenmellitats im Salz Trikalium-trihydrogenmellitat-Hexahydrat, die Ebene des Benzolrings ist etwas aus der Papierebene herausgedreht. Die Wasserstoffatome besitzen alle den Gewichtungsfaktor $\frac{1}{2}$. (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit; Längen in Å, Winkel in Grad, Standardabweichungen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Die Trihydrogenmellitationen sind über vier kurze, geladene Wasserstoffbrückenbindungen mit O-O-Abständen von 2.453(5) Å zu einer Schicht mit großen Lücken verknüpft. Innerhalb der Schichten wirkt das Trihydrogenmellitation als Knoten mit vier Verknüpfungen. Das Netz besitzt somit (4,4)-Topologie. In den Schichten treten Hohlräume auf, die mit Kaliumionem (K(1)) und Wassermolekülen gefüllt sind. Die Abbildungen 70 und 71 zeigen eine Strichdarstellung zweier übereinander liegender Schichten und die Anordnung von Kaliumionen und Wassermolekülen in einem Hohlraum. Diese Schichten sind über eine weitere Wasserstoffbrückenbindung mit anti-Konformation zu einem dreidimensionalen Raumnetz verknüpft, der O-O-Abstand in dieser Wasserstoffbrückenbindung ist mit 2.477(5) Å nur wenig größer als der in der Brückenbindung mit syn-Konformation. Auch weicht die Geometrie dieser Carboxylgruppe nur wenig von der Geometrie der Brücke in syn-Konformation ab. Im Gegensatz zu der in der Struktur des $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_2 (\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2) (\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ beobachteten Geometrie, in der der O=C-O-Winkel auf 121.3 ° komprimiert ist, ist dieser Winkel hier mit 124.1° so groß wie in Carboxylgruppen mit syn-Konformation (mittlerer Wert für 3353 Säuren aus der CSD: 123.7°). Die durch normale Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Schichten sind leicht gewellt, da die Benzolringe gegen die Stapelrichtung geneigt sind. Der Abstand der besten Ebenen durch zwei über Wasserstoffbrücken mit anti-Konformation verknüpfte Mellitationen beträgt 4.28 Å. Da die besten Ebenen durch die Aromaten nicht senkrecht zur Stapelrichtung sind, kann der Schichtabstand nur

als der mittlere Abstand der Atome des Sechsrings zur besten Ebene durch die Atome der aromatischen Ringe der benachbarten Schicht definiert werden. Dieser Abstand beträgt 4.96 \AA . Der Schichtabstand ist also deutlich kleiner als in den Trihydrogenmellitatstrukturen mit sechsfach verknüpften Schichten. Es resultiert also ein Raumnetz aus stark verzerrt oktaedrischen Knoten, mit Schwerpunktsabständen von 9.701 \AA in der Schicht und 6.795 \AA zwischen den Schichten. Durch die versetzte Anordnung der Trihydrogenmellitationen in aufeinander folgenden Schichten entstehen Hohlräume, die oben und unten von je einem Trihydrogenmellitation begrenzt und in der Mitte von vier Säuren umschlossen werden, die eine Schicht bilden. Die Hohlräume bilden Kanäle entlang $[100]$, in denen die Kaliumionen und das Wassermolekül eingeschlossen sind. Der Aufbau der Schichten unterscheidet sich wesentlich von dem in der Struktur des Bipyridylum-tetrahydrogenmellitat-Dihydrat. In diesem fungieren auch Mellitationen als Knoten, die in 1,2,4,5-Position untereinander verknüpft sind. Dort sind nicht alle Hohlräume in den Schichten äquivalent, die Carboxylgruppen, die nicht am Aufbau der Schichten beteiligt sind, ragen in einen Hohlraum, der andere wird durch den „Gast“ gefüllt. Diese Schichten werden die durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen verknüpft und nicht direkt wie hier.

Beide kristallographisch unabhängigen Kaliumionen sind verschieden koordiniert, so ist K(1) oktaedrisch von zwei Carboxylsauerstoffatomen und vier Wassermolekülen umgeben. K(2) ist verzerrt quadratisch antiprismatisch von sechs Carboxylatsauerstoffatomen und zwei Wassermolekülen koordiniert. Die Kaliumionen sind so in den Kanälen angeordnet, daß je zwei Antiprismen über eine gemeinsame Polyederkante verknüpft sind. Beide Antiprismen dieser Paare sind über je eine gemeinsame Polyederkante mit den Oktaedern zu Ketten verbunden. Diese Ketten sind so in das wasserstoffverbrückte Gitter eingebaut, daß die oktaedrisch koordinierten Kaliumionen in den Schichten liegen und die quadratisch antiprismatisch umgebenen zwischen den Schichten. Abbildung 72 zeigt die Koordination der Kaliumionen und deren Verknüpfung durch Sauerstoffatome.

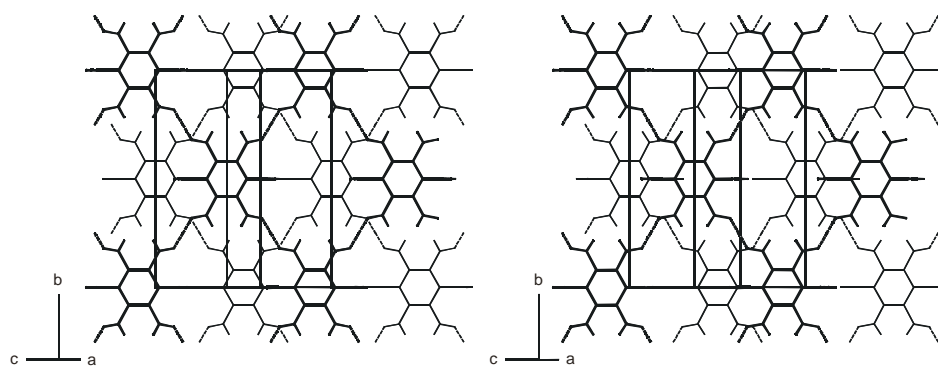


Abbildung 70: Ausschnitt aus zwei übereinander liegenden Schichten aus Trihydrogenmellitationen, die obere Schicht ist verstärkt wiedergegeben, die Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation verlaufen in der Blickrichtung.

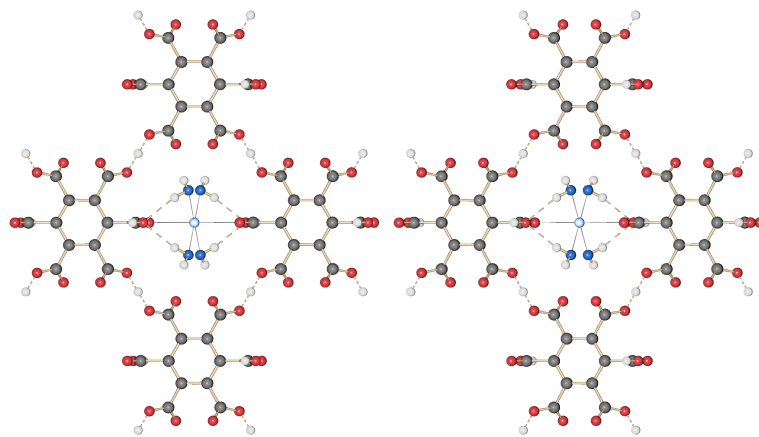


Abbildung 71: Ein von vier Trihydrogenmellitationen umgebener Hohlraum, der mit Kaliumionen und Wasser gefüllt ist.

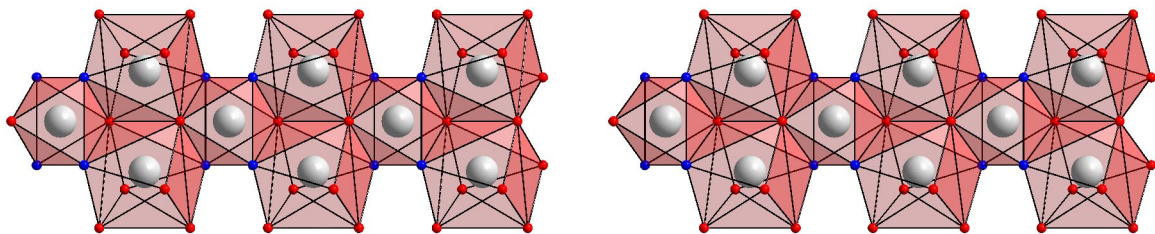
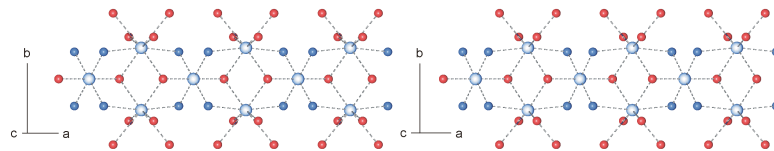


Abbildung 72: Ausschnitt aus einer Kette durch Sauerstoffatome koordinierter Kaliumionen, oben Kugel-Stab-Darstellung, in der alle K-O-Abstände kleiner 3 Å als gestrichelte Linien dargestellt sind; unten Polyederdarstellung. Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle sind blau dargestellt.

Zusätzlich zu den K-O-Kontakten bilden die Wassermoleküle noch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Trihydrogenmellitationen, die aufgefundenen Wasserstoffatome deuten auf zwei lange (3.03 und 3.27 Å) Wasserstoffbrückenbindungen zum Trihydrogenmellitation hin. Ein weiterer kurzer O-O-Abstand von 2.876 Å fällt auf, doch ist in dieser möglichen Brückenbindung kein Wasserstoffatom zu verfeinern. Das Wasserstoffatom würde jedoch nur einen Abstand von 2.5 bis 2.6 Å zum nächsten Kaliumion aufweisen, was das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung unwahrscheinlich macht.

Zusammenfassend kann dieses Salz als ein durch geladene, kurze Wasserstoffbrückenbindungen

aufgebautes dreidimensionales Netz aus verzerrt oktaedrischen Knoten beschrieben werden, in dessen Hohlräume die Kaliumionen und die Wassermoleküle eingebaut sind. Das Trihydrogenmellitation wirkt hier nicht wie erwartet als planarer hexagonaler Knoten wie in dem anderen Trikalium-trihydrogenmellitat oder den Triammonium-trihydrogenmellitaten, sondern durch die Bildung von zwei Wasserstoffbrücken mit anti-Konformation als Knoten in einem Raumnetz. In dieser Betrachtungsweise des Netzes bilden die Knoten ein primitives Gitter aus verknüpften Trihydrogenmellitationen, in dem ein Kaliumion eine Flächenmitte (die durch die normal verknüpften Knoten gebildet wird) besetzt, das andere Kaliumion füllt die beiden innerhalb der „Elementarzelle“ verbleibenden Hohlräume. Abbildung 73 zeigt das Gitter in Stereodarstellung und eine „Elementarzelle“ mit den Schwerpunkten der Mellitationen als Ecken und den Wasserstoffbrückenbindungen entsprechenden Verbindungen als Kanten.

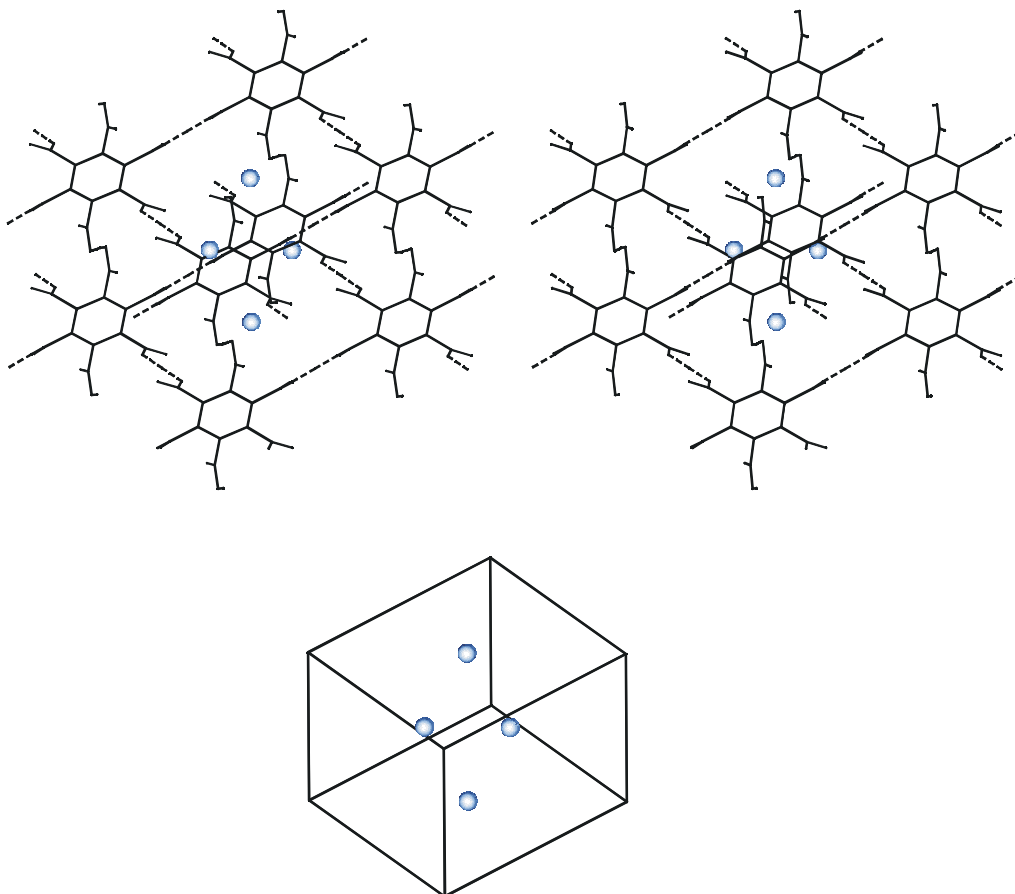


Abbildung 73: Primitives Raumnetz, das durch wasserstoffverbrückte Trihydrogenmellitationen gebildet wird. Oben: Stereodarstellung einer „Elementarzelle“ ohne Wassermoleküle. Unten: verbundene Molekülschwerpunkte der Mellitationen mit Kaliumionen, die Verbindungen der Schwerpunkte entsprechen den Wasserstoffbrückenbindungen.

2.14 Trikalium-trihydrogenmellitat-Hexahydrat

2.14.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Kristalle des Trikalium-trihydrogenmellitates können neben stark wechselnden Anteilen des vorher beschriebenen Salzes durch langsames isothermes Verdampfen einer wässrigen Lösung von Trikalium-trihydrogenmellitat erhalten werden. Dieses Reaktionsgemisch kann durch Lösen von Mellitsäure in drei Äquivalenten 0.1M wässriger Kalilauge oder durch Mischen von wässrigen Lösungen von Mellitsäure und Kaliumcarbonat erhalten werden. Eine alternative Möglichkeit, für eine Röntgenstrukturaufklärung geeignete Kristalle des Salzes zu erhalten, ist die Diffusion von Ethanol in ein Gel aus der wässrigen Lösung des Salzes und ca. 10% Tetramethoxysilan. Das Gel wird analog zu den oben beschriebenen Gelen durch längeres Erwärmen der Edukte auf 50°C dargestellt. Bei allen aus dem Gel isolierten Kristallen handelt es sich um das Hexahydrat. Die Kristalle aus wässriger Lösung sind größer als die aus Gelen gewonnenen und lassen sich einfacher isolieren, da keine Anhaftungen des Gels entfernt werden müssen, doch muß hier nach Verdampfen des Wassers sofort mit der Präparation begonnen werden, da die Kristalle innerhalb weniger Stunden an der Luft zerfallen. Ein aus einem derben Kristallblock geschnittener röntgenfähiger Kristall mit 0.2 mm Kantenlänge, der feucht in ein Markröhrchen eingeschlossen ist, zerfällt innerhalb von 40 Stunden vollständig. Zur Röntgenstrukturbestimmung wurde deshalb ein Block mit 0.3 mm Kantenlänge aus einem großen Kristall geschnitten und die Intensitätsmessung binnen drei Stunden abgeschlossen, um einen Intensitätsabfall während der Messung zu verhindern. Wenige Kristalle eines Ansatzes hatten die Form von rhombischen Prismen, sie besitzen die gleiche Metrik wie der untersuchte Kristall, sind mit Kantenlängen von 0.1 mm und Dicken kleiner 0.05 mm jedoch nicht für die Intensitätsmessung innerhalb weniger Stunden geeignet. Die Strukturlösung gelingt mittels direkter Methoden problemlos in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pbn_2 , sofern kein Kalium in der Summenformel für das Programm SHELXS97 angegeben wird. Dieses Salz ist also ein Beispiel für eine Struktur, bei der die Programme zur Strukturlösung mittels direkter Methoden sehr empfindlich auf die angegebene Summenformel reagieren. Es treten jedoch neben den Peaks, die dem Mellitation zugeordnet werden, nur Peaks auf, deren Intensität der von Sauerstoffatomen entspricht. Da die supramolekulare Verknüpfung der Mellitationen durch je sechs geladene Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Mellitationen auf das Vorliegen eines Trikalium-trihydrogenmellitates schließen läßt, werden diese Peaks als fehlgeordnete Kaliumionen mit dem Gewicht 0.5 verfeinert. In anschließenden Differenzfouriersynthesen tauchen noch sechs weitere Peaks auf, die als fehlgeordnete Wassermoleküle mit halbem Gewicht verfeinert werden. In einer abschließenden Differenzfouriersynthese können die

Wasserstoffatome in den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Trihydrogenmellitionen lokalisiert werden. Die Richtigkeit des Strukturmodells wird durch die gemessene Dichte eines schon äußerlich partiell zerfallenen großen Kristalls mit geringen Anhaftungen des Zerfallsproduktes bestätigt. Die gemessene Dichte beträgt 1.86 g/cm^3 , was nur wenig unter der für diese Zusammensetzung berechneten Dichte von 1.90 g/cm^3 liegt. Die Abweichungen von der berechneten Dichte können durch die Anhaftung von wenig Zerfallsprodukt an den verwendeten Kristallen erklärt werden. Das Ergebnis der Verfeinerungen eines Strukturmodells mit drei fehlgeordneten Kaliumionen und sechs isotrop verfeinerten Wassermolekülen mit jeweils halbem Gewicht ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Die Wasserstoffatome der fehlgeordneten Wassermoleküle sind nicht berücksichtigt. Der verhältnismäßig schlechte R-Wert ist durch die lediglich isotrop verfeinerten Wassermoleküle zu erklären.

Tabelle 12: Kristallographische Daten

Summenformel	$\text{K}_3\text{H}_3[\text{C}_{12}\text{O}_{12}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$
Molmasse [g/mol]	564.54
Zellkonstanten [Å]	a = 9.5117(2) b = 13.5022(5) c = 15.4103(6)
Zellvolumen [Å ³]	1979.1(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbnb (Nr. 56)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.895
gemessene Dichte [g/cm ³]	1.86
Θ_{max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	30
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	20134 (2889)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2534
R_{int}	0.034
w R_2	0.231
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.082
R_1 für alle Reflexe	0.090
Goodness-of-fit	1.115
Zahl der verfeinerten Parameter	168
Verwendetes Messgerät	Nonius Kappa-CCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelx197

2.14.2 Beschreibung der Struktur des Trikalium-trihydrogenmellitat-Hexahydrat

Im Kristall besitzt das Trihydrogenmellitation kristallographische C_2 -Symmetrie. Vernachlässigt man die nichtplanare Deformation des Benzolrings und die unterschiedlichen Winkel zwischen den besten Ebenen durch den Benzolring und den Carboxylgruppen (64.4° , 63.9° bzw. 46.6°) sowie die Geometrien der Carboxylgruppen, so besitzt das Molekül D_6 -Molekülsymmetrie. Die nichtplanare Deformation des Benzolrings ist geringer als in einigen der vorhergehenden Salze, die Werte der $[O_2C-C_{ar}-C_{ar}-CO_2]$ -Torsionswinkel sind in der Abbildung 74 wiedergegeben. Ansonsten weist die Molekülstruktur des Trihydrogenmellitates keine Besonderheiten auf. Der kleinste intramolekularen C-O-Abstand ist mit 2.80 \AA größer als in der Mellitsäure und den meisten ihrer Salze.

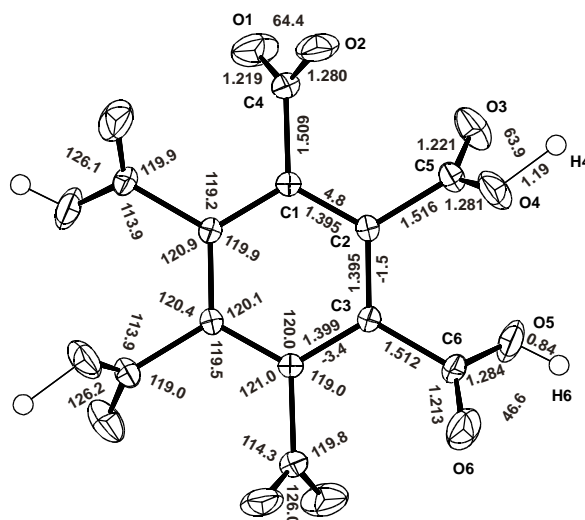


Abbildung 74: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter des Trihydrogenmellitates in der Struktur Trikalium-trihydrogenmellitat-Hexahydrat (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit, Winkel in Grad, Längen in \AA ; Standardabweichungen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Untereinander bilden die Trihydrogenmellitionen je sechs geladene kurze Wasserstoffbrückenbindungen zu sechs anderen Trihydrogenmellitionen aus, also ein zweidimensionales Netz mit (3,6)-Topologie. Die O-O-Abstände in den Wasserstoffbrückenbindungen betragen $2.469(3)$ bzw. $2.459(3) \text{ \AA}$. Die Wasserstoffatome sind in der längeren Wasserstoffbrückenbindung aufgrund der Symmetrie über zwei Positionen fehlgeordnet, das Wasserstoffatom in der anderen Wasserstoffbrückenbindung liegt innerhalb der experimentellen Unsicherheit symmetrisch zwischen beiden Carboxylatsauerstoffatomen (d_{H-O} : $1.29(6)$ bzw. $1.18(6) \text{ \AA}$). Da die Genauigkeit der Wasserstoffpositionen begrenzt ist, kann die Frage, ob es sich bei dieser Wasserstoffbrücken-

bindung um eine symmetrische oder unsymmetrische Bindung handelt, nicht schlüssig beantwortet werden. Durch die supramolekulare Verknüpfung der Trihydrogenmellitationen wird eine wellblechartige Schicht aus Trihydrogenmellitationen gebildet, die den Schichten in der Struktur des Trinatrium-trihydrogenmellitates sehr ähnlich ist und der Schicht in der Struktur TAM1 gleicht. Abbildung 75 zeigt beide nicht translationsäquivalente Schichten. Innerhalb der Schichten sind alle Trihydrogenmellitationen homochiral, in benachbarten Schichten weisen sie entgegengesetzten Drehsinn auf.

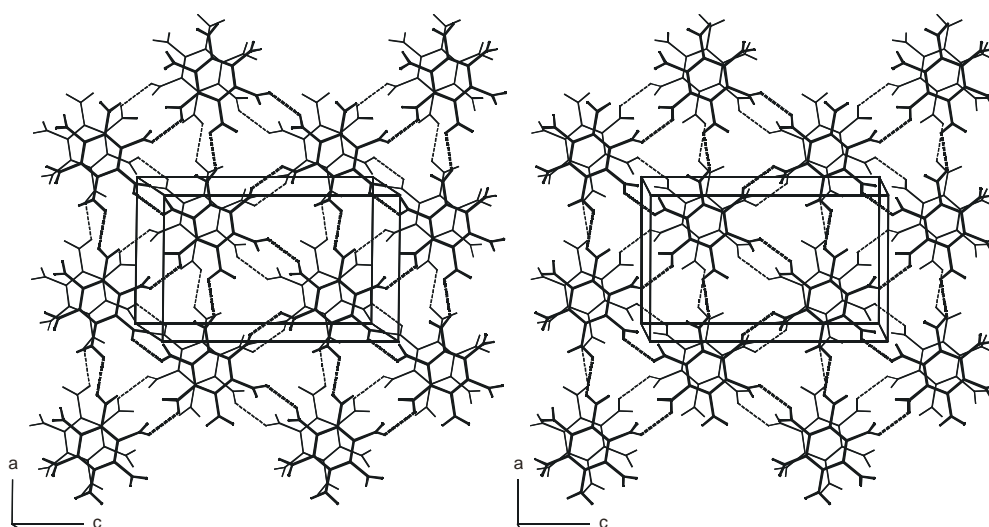


Abbildung 75: Ausschnitt aus zwei übereinander liegenden nicht translationsäquivalenten Schichten aus Trihydrogenmellitationen, die obere Schicht ist verstärkt dargestellt

Der Abstand zwischen den Schichten beträgt $b/2$ (6.75 \AA) zwischen übereinander liegenden Mellitaten, er ist also um 0.08 \AA kleiner als im TAM1. Dies stimmt mit den vergleichbaren Radien der Ionen überein, der geringfügig größere Abstand in der Ammoniumverbindung kann mit dem größeren Ionenradius des Ammoniumions im Vergleich zum Kaliumion⁷⁴ erklärt werden. Innerhalb der Schichten beträgt der Abstand zwischen den versetzten Trihydrogenmellitationen 2.29 \AA , so daß sich die Carboxylsauerstoffatome zweier benachbarter Schichten bis auf 3.154 \AA nähern. Daraus ergibt sich ein Hohlraum zwischen den Schichten mit einer Höhe von 2.3 \AA zwischen den Carboxylsauerstoff-atomen und 3.4 \AA zwischen den Benzolringen übereinander liegender Trihydrogenmellitationen. Die fehlgeordneten Kaliumionen sind in Form eines Sechsrings in Sesselkonformation in diesen Hohlräumen angeordnet. In den Sechsringen kann nur jede zweite Kaliumposition besetzt sein, da die Kalium-Kalium-Abstände im Ring kleiner 3 \AA sind (die einzelnen Abstände sind in Abbildung 77 wiedergegeben). In den verbleibenden Kanälen entlang $[100]$ befinden sich die fehlgeordneten Wassermoleküle. In Abbildung 76 ist eine Schicht aus wasserstoffverbrückten Trihydrogenmellitationen mit einem Satz alternativer Kaliumpositionen als

raumerfüllendes Modell dargestellt. Die Schicht oberhalb ist als Kugel-Stab-Modell gezeigt, die fehlgeordneten Wassermoleküle sind nicht dargestellt. Die Kaliumionen sind mindestens siebenfach koordiniert, K(1) ist von sieben Sauerstoffatomen im Abstand von 2.81 bis 3.21 Å umgeben, das Koordinationspolyeder ist als überkapptes trigonales Prisma zu beschreiben. K(2) und K(3) sind von acht Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten Dodekaeders (Bisdisphenoid) umgeben. Die Koordination der Kaliumionen ist in Abbildung 78 durch eine Polyederdarstellung der Koordinationssphären verdeutlicht.

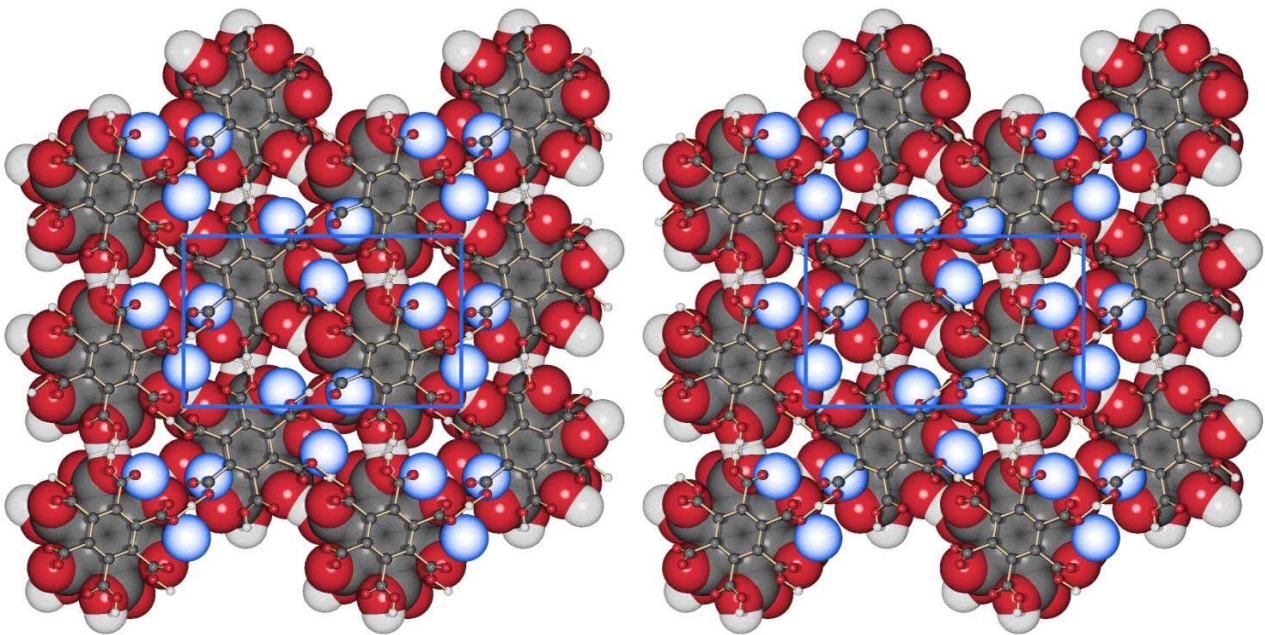


Abbildung 76: Stereodarstellung zweier aus Trihydrogenmellitat gebildeter Schichten mit einer möglichen Anordnung der fehlgeordneten Kaliumionen.

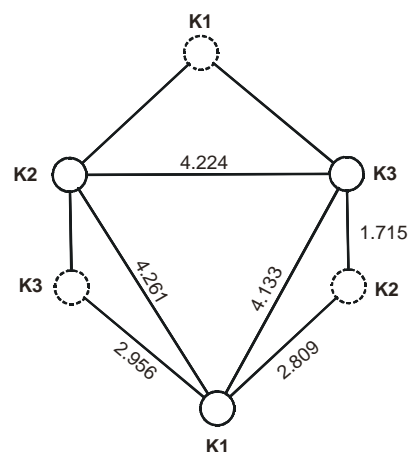


Abbildung 77: Kalium-Kalium-Abstände zwischen den fehlgeordneten Kaliumionen, die zweite mögliche Anordnung der Kaliumionen ist gestrichelt dargestellt (Abstandsangaben in Å).

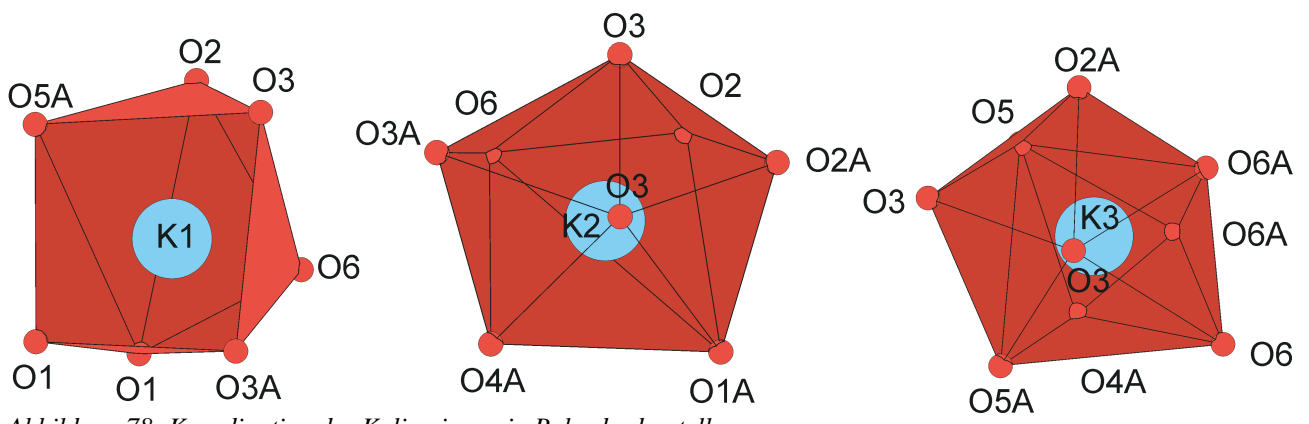


Abbildung 78: Koordination der Kaliumionen in Polyederdarstellung.

2.15 Dicäsium-tetrahydrogenmellitat

2.15.1 Kristallzucht, Strukturlösung und kristallographische Daten

Durch isothermes Verdampfen einer Lösung von Mellitsäure mit drei Äquivalenten Cäsiumcarbonat in Wasser erhält man neben mikrokristallinen Nadeln große hexagonale Prismen des Salzes Dicäsium-tetrahydrogenmellitat. Die großen, gut ausgeprägten Kristalle mit Durchmessern von einigen Millimetern zerfallen an der Luft binnen einiger Tage. Das Salz neigt zur Bildung von verzwilligten Kristallen, bei denen eine Strukturlösung nicht möglich ist. Bei einem nicht verzwilligten Kristall gelingt die Strukturlösung in der azentrischen Raumgruppe $P6_5$.

Tabelle 13: Kristallographische Daten

Summenformel	$C_8H_4(C_{12}O_{12})$
Molmasse [g/mol]	605.97
Zellkonstanten [Å]	a = 9.5584(5) c = 29.889(1)
Zellvolumen [Å ³]	2364.9(2)
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_5$ (Nr. 170)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	6
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.553
Θ_{\max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	17404 (3355)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3189
R_{int}	0.046
wR_2	0.050
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.027
R_1 für alle Reflexe	0.030
Goodness-of-fit	1.122
Flack x Parameter	0.01(2)
Zahl der verfeinerten Parameter (Restraints)	252 (1)
Verwendetes Messgerät	Nonius Kappa-CCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelx197

Eine Absorptionskorrektur der Daten, die über die normale Skalierung der Daten mit dem Programm Scalepack⁷⁵ hinausgeht, erbringt keine Verbesserung der Daten (eine versuchsweise durchgeführte semiempirische Absorptionskorrektur⁷⁶ ergibt $A_{\min} = 0.9646$; $A_{\max} = 1.0599$ und nur wenig veränderte Werte für R_1 und R_{int}). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung sind in der Tabelle 13 zusammengefaßt.

2.15.2 Beschreibung der Struktur von Dicäsium-tetrahydrogenmellitat

Im Festkörper besitzt das Tetrahydrogenmellitation keine kristallographische Symmetrie, eine Propellerform des Mellitates ist nur schlecht angenähert, da eine Carboxylgruppe nahezu eine Ebene mit dem Benzolring bildet. Der Winkel durch die Atome dieser Carboxylgruppe bildet mit der besten Ebene durch den Benzolring nur einen Winkel von 16.4° , die übrigen Carboxylgruppen sind conrotatorisch um 48.1° bis 72.4° gegen den Benzolring verdrillt (die Einzelwerte sind in Abbildung 79 wiedergegeben). Aufgrund der Raumgruppe $P6_3$ weisen alle „Propeller“ den gleichen Drehsinn in dem untersuchten Kristall rechts (P)⁷⁷ auf. Die Anordnung der Carboxylgruppen mit einem kleinen Interplanarwinkel bedingt zwei sehr kurze intramolekulare C-O-Abstände von 2.573 bzw. 2.685 Å. Der kürzeste Abstand ist vergleichbar mit dem kürzesten in der Mellitsäure auftretenden analogen Abstand ($d_{\text{C-O}} = 2.545$ Å in der, publizierten bzw. 2.581 Å in der neuen Strukturbestimmung, siehe Anhang Seite 267). Im Gegensatz zu den Carboxylgruppen im Trinatrium-trihydrogenmellitat sind die beiden dieser Carboxylgruppe benachbarten Carboxylgruppen leicht pyramidalisiert, dies bewirkt jedoch eine Verkürzung der nichtbindenden O-C bzw. O-O-Abstände und nicht wie erwartet eine Vergrößerung. Die Carboxylkohlenstoffatome C(7) bzw. C(9) sind 0.038(5) bzw. 0.051(5) Å von der Ebene durch die Sauerstoffatome und dem zugehörigen Ringkohlenstoffatom entfernt. Diese Pyramidalisierung deutet auf eine nucleophile Wechselwirkung zwischen Carboxylkohlenstoff- und Sauerstoffatom hin, wie sie oben beschrieben worden ist. Das Auftreten der Pyramidalisierung in nur dieser Verbindung kann durch die sehr unterschiedliche Umgebung beiderseits der besten Ebene durch die betreffenden Carboxylgruppen und die Protonierung erklärt werden. Im vorliegenden Fall tritt nur eine kurze C-O-Wechselwirkung auf, so daß eine Kompensation der Pyramidalisierung durch beidseitige Annäherung eines Sauerstoffatoms an das Carboxylkohlenstoffatom nicht auftreten kann. Diese Wechselwirkung, die der erste Schritt auf der Reaktionskoordinate zur Bildung eines Anhydrids ist (vgl. Schema 2), könnte einen Grund für die überraschend geringe Stabilität des Salzes sein. Der Benzolring ist mäßig nichtplanar verzerrt, wie die Torsionswinkel in Abbildung 79 zeigen. Die größte Abweichung eines $[\text{O}_2\text{C-C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}\text{-CO}_2]$ -Torsionswinkels von 0° beträgt 8.3° . Der Winkel O(5)-C(9)-

O(6) in der Carboxylgruppe, die eine Wasserstoffbrückenbindung mit anti-Konformation ausbildet, ist mit 120.7° erwartungsgemäß gegenüber den analogen Winkeln in den Carboxylgruppen mit Wasserstoffbrückenbindungen mit syn-Konformation komprimiert. Dies entspricht den oben genauer beschriebenen Untersuchungen mit Daten der CSD.

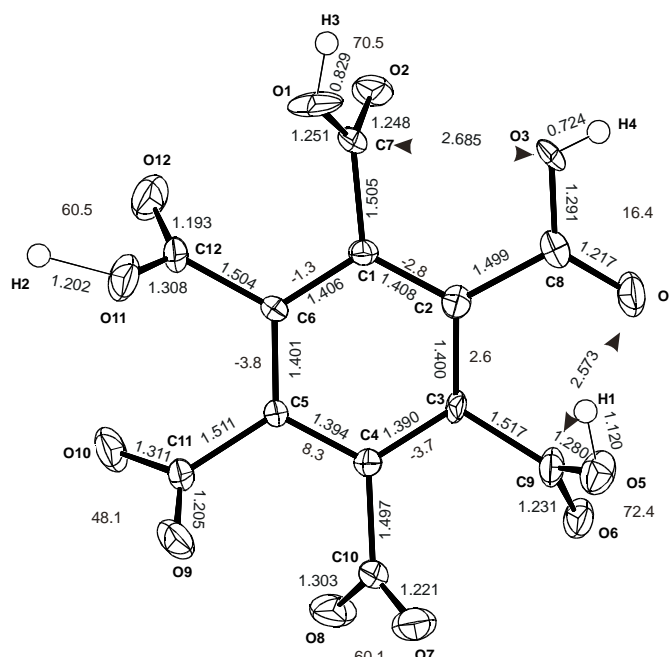


Abbildung 79: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter im Tetrahydrogenmellitat in der Struktur des Dicäsium-tetrahydrogenmellitats. (Ellipsoide: 50 % Wahrscheinlichkeit, Längen in Å, Winkel in Grad, Standardabweichungen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen)

Im Kristall ist das Tetrahydrogenmellitat über eine kurze Wasserstoffbrückenbindung mit anti-Konformation zu Stapeln parallel der 6_5 -Schraubenachse verknüpft, in denen die rechtsgängigen Propeller so gestapelt sind, daß äquivalente Carboxylgruppen benachbarter Schichten jeweils um 60° entgegen dem Uhrzeigersinn gegeneinander verdreht sind (vgl. Abbildung 80). Da die Ebene durch den Benzolring nicht senkrecht zur Stapelrichtung [001] ist, somit aufeinander folgende Ringebenen nicht parallel sind, ist der Abstand der Tetrahydrogenmellitationen in den Stapeln nicht als der Abstand zwischen den Ebenen durch die Benzolringe zu definieren. Der mittlere Abstand in den Stapeln beträgt $c/6 = 4.982 \text{ \AA}$. Dies entspricht dem vergleichbaren Abstand im Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat (4.96 \AA), in dem gleichfalls Trihydrogenmellitationen über Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation verknüpft sind. In den beiden anderen hier besprochenen Strukturen, in denen Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation auftreten, sind die Mellitationen parallel zur Stapelrichtung angeordnet, hier beträgt der Abstand zwischen zwei derart verknüpften Mellitationen 4.34 \AA im $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_2 (\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2) (\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ und 3.93 \AA im unten beschriebenen Nonalithium-trihydrogendimellitat-Tetradecahydrat. Der

entsprechende Abstand in dieser Struktur kann als der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen der verknüpften Carboxylgruppen definiert werden, er liegt mit 4.30 \AA nahe bei den vergleichbaren Abständen der anderen Strukturen. Der Schichtabstand wird durch die Neigung der Mellitationen gegen die Stapelrichtung also um 0.7 \AA aufgeweitet. Die Stapel sind so gepackt, daß jeder Stapel von sechs weiteren Stapeln umgeben ist, zu denen er Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Es resultiert ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen. In dem Netzwerk verbleiben kanalartige Hohlräume mit Einschnürungen, in denen sich die Cäsiumionen befinden. Jeder dieser Hohlräume ist von drei Stapeln aus Tetrahydrogenmellitationen umgeben.

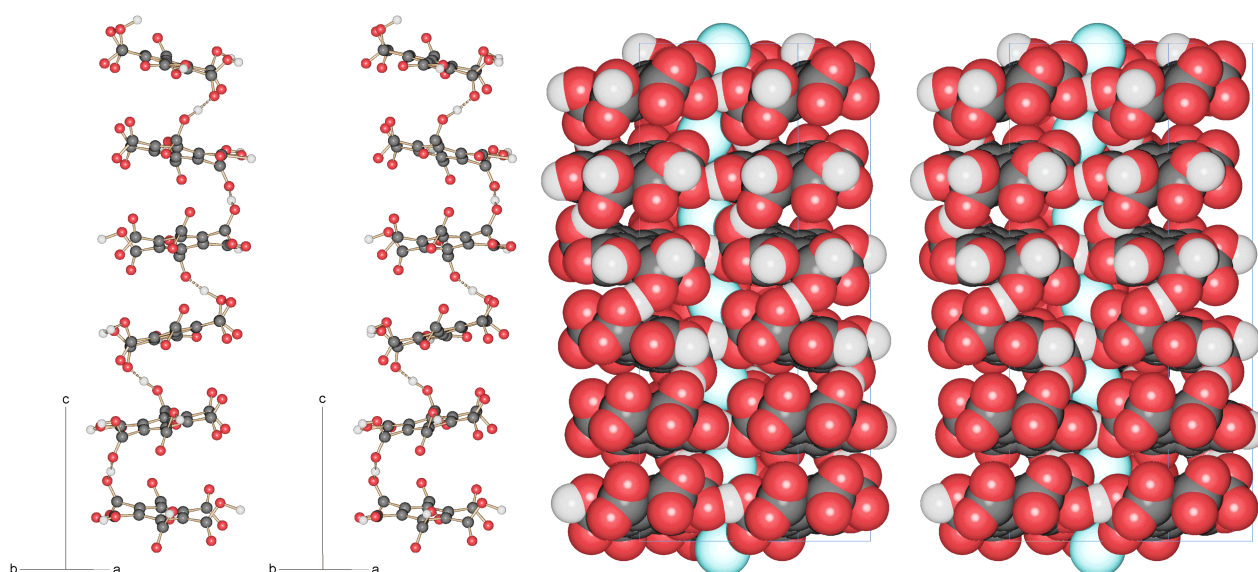


Abbildung 80: Durch anti-Wasserstoffbrücken verknüpfte Stapel von Tetrahydrogenmellitationen in der Struktur von Dicäsium-tetrahydrogenmellitat; links ein Stapel in Kugelstabdarstellung, rechts drei Stapel, die die Cäsiumionen umschließen, in raumerfüllender Darstellung (der hintere Stapel ist zum großen Teil verdeckt).

Die Cäsiumionen befinden sich unter- und oberhalb der Mellitationen, so daß jedes Cäsiumion von zwölf Carboxylgruppen umgeben ist. Da die Mellitationen gegen die Stapelrichtung geneigt sind und die Carboxylgruppen stark verschiedene Interplanarwinkel zur Ebene durch den Benzolring besitzen, ist die Umgebung beider symmetrieunabhängigen Cäsiumionen verschieden. So besitzt Cs(1) neun Kontakte kleiner 3.45 \AA zu Sauerstoffatomen und drei weitere kleiner 3.8 \AA ; Cs(2) sechs kleiner 3.45 \AA und sieben weitere kleiner 4 \AA . Die Abbildung 81 zeigt die Koordination beider Cäsiumionen. Innerhalb der Hohlräume betragen die Cs-Cs-Abstände 4.92 bzw. 5.18 \AA , zwischen den Cäsiumionen verschiedener Kanäle ist der Abstand mit 5.19 bis 5.96 \AA noch größer. Metall-Metall-Kontakte treten im Dicäsium-tetrahydrogenmellitat also nicht auf.

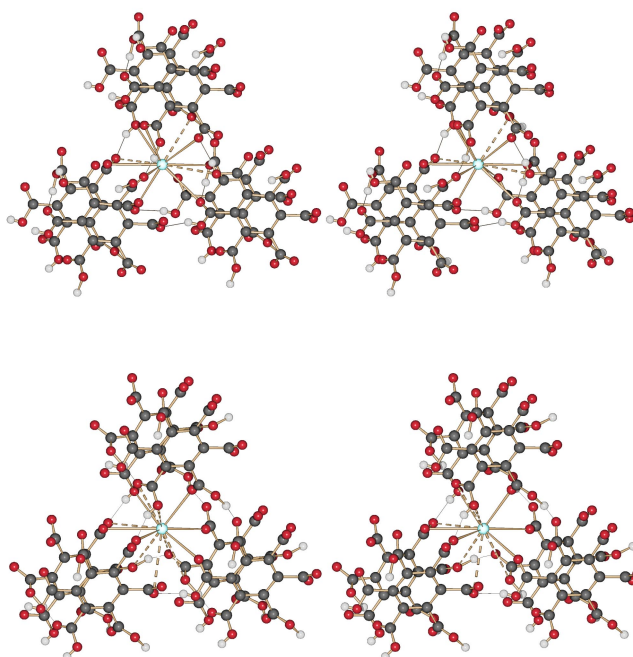


Abbildung 81: Stereodarstellung der Koordination der Cäsiumionen im Dicäsium-tetrahydrogenmellitat, oben Cs(1), unten Cs(2). Cs-O-Abstände kleiner als 3,45 Å sind als normale Bindungen, größere Abstände als gestrichelte Linien und Wasserstoffbrückenbindungen als dünne Linien dargestellt.

Alternativ läßt sich das Netzwerk als Schichtstruktur aus leicht gewellten, durch drei Wasserstoffbrückenbindungen pro Mellitation aufgebauten Schichten beschreiben. Diese Schichten sind durch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung senkrecht zu den Schichten zu einem Raumnetz verknüpft. Abbildung 82, in der eine Strichdarstellung zweier übereinanderliegender Schichten aus Mellitationen gezeigt ist, verdeutlicht diesen Aspekt der Struktur. Zwischen den Schichten befinden sich die Cäsiumionen, Abbildung 83 zeigt ihre Anordnung. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, verbleibt zwischen den Schichten ein im Mittel 1,7 Å hoher leerer Raum mit dem Durchmesser des Benzolrings. Dieser Hohlraum ist zu klein, um Gastmoleküle aufnehmen zu können, er könnte jedoch ein weiterer Grund für die überraschend geringe Stabilität der Kristalle dieses Salzes sein. Innerhalb der Schichten betragen die O-O-Abstände in den Wasserstoffbrücken 2,481(7), 2,509(5) und 2,585(7) Å, in den Stapeln 2,478(5) Å; damit ist diese Wasserstoffbrückenbindung mit anti-Konformation genau so kurz wie die geladene Wasserstoffbrückenbindung gleicher Konformation im Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat.

Es treten also drei nahezu gleich lange kürzere Wasserstoffbrückenbindungen und eine längere auf. Aufgrund der Ladung des Mellitations wäre das Auftreten von zwei kurzen geladenen

Wasserstoffbrückenbindungen und zwei ungeladenen längeren zu erwarten. Im Vergleich zu den geladenen Wasserstoffbrücken in den anderen hier untersuchten Hydrogenmellitaten sind die drei kurzen Brücken nur wenig verlängert und die längste beobachtete Brückenbindung ist für eine ungeladene Wasserstoffbrücke recht kurz (zum Vergleich: in der Mellitsäure beträgt der mittlere O-O-Abstand in den Brücken 2.67 Å). Die geladenen Wasserstoffbrückenbindungen sind also anhand der O-O-Abstände nicht eindeutig von den ungeladenen zu unterscheiden.

Alternativ zu der bisherigen Beschreibung kann die Struktur auch als ein durch Wasserstoffbrücken zwischen Tetrahydrogenmellitationen aufgebautes, anionisches Raumnetz beschrieben werden, in dessen Hohlräume die Kationen eingelagert sind. Die Schichten des Gitters bestehen aus in bekannter Weise zu einem Netzwerk mit (3,6) Topologie verknüpften Tetrahydrogenmellitationen. Diese Netze sind durch weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Raumnetz verknüpft, in dem die Tetrahydrogenmellitationen als Knoten mit acht Verknüpfungen wirken. Die Verknüpfungen sind hexagonal bipyramidal um den Knoten angeordnet. Die kürzesten Umläufe betragen folglich drei Knoten in den Schichten und vier zwischen ihnen. Dieses Gitter entspricht der Verknüpfung in einem hexagonalen Gitter, mit den Cäsiumionen in den verbleibenden Hohlräumen. In der Abbildung 84 sind zur Verdeutlichung dieser Beschreibung die Maschen des anionischen Mellitattgitters durch die Verbindung der Schwerpunkte der Tetrahydrogenmellitationen und die Cäsiumionen schematisch dargestellt. Hier wird die Umgebung der beiden kristallographisch unabhängigen Cäsiumionen besonders deutlich: sie sind von sechs Tetrahydrogenmellitaten, also zwölf Carboxylgruppen umgeben. Diese Verknüpfung der Tetrahydrogenmellitationen ist nicht die einzig denkbare für ein Tetrahydrogenmellitation. Eine von der Mellitsäurestruktur abgeleitete Verknüpfung zu einem (4,4)-Netz mit Carboxyldimeren als verknüpfendes Element ist ebenfalls denkbar. Diese Verknüpfung würde die gleiche Topologie wie die Schichten im Trikaliumtrihydrogenmellitat-Tetrahydrat besitzen, in denen jedoch eine geladene einfache Wasserstoffbrücke als verknüpfendes Element auftritt. Die Schichten in dieser hypothetischen Struktur wären nur durch Sauerstoff-Cäsium-Wechselwirkungen verknüpft. Ein Auftreten einer solchen Struktur konnte bisher nicht beobachtet werden.

Die polare Raumgruppe dieses Salzes ermöglicht interessante physikalische Eigenschaften der Substanz, doch erschweren die oben erwähnten Probleme bei der Kristallisation und die langsame Zersetzung der Kristalle an der Luft die Untersuchung dieser Effekte sehr.

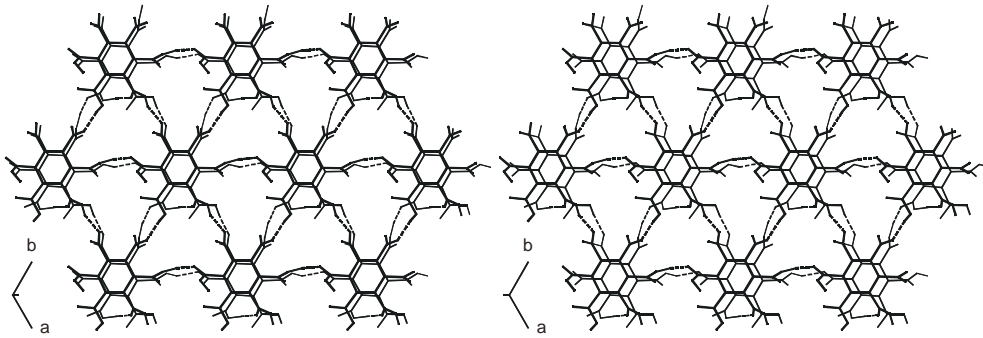


Abbildung 82: Stereodarstellung eines Ausschnitts aus zwei benachbarten Schichten aus wasserstoffverbrückten Tetrahydrogenmellitionen.

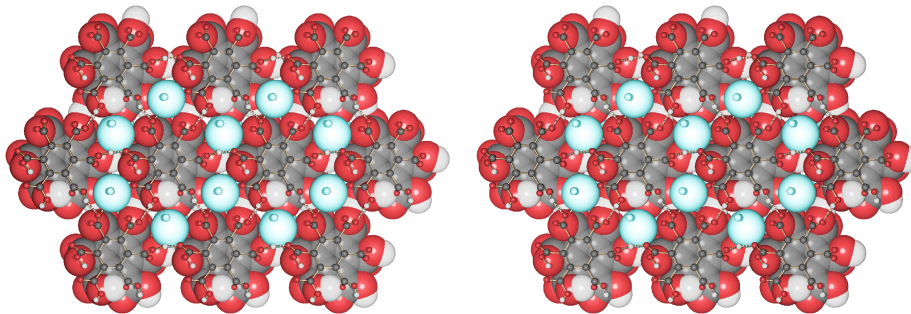


Abbildung 83: Stereodarstellung zweier Schichten mit Cäsiumionen. Die untere Schicht ist raumerfüllend, die obere als Kugel-Stab-Modell dargestellt.

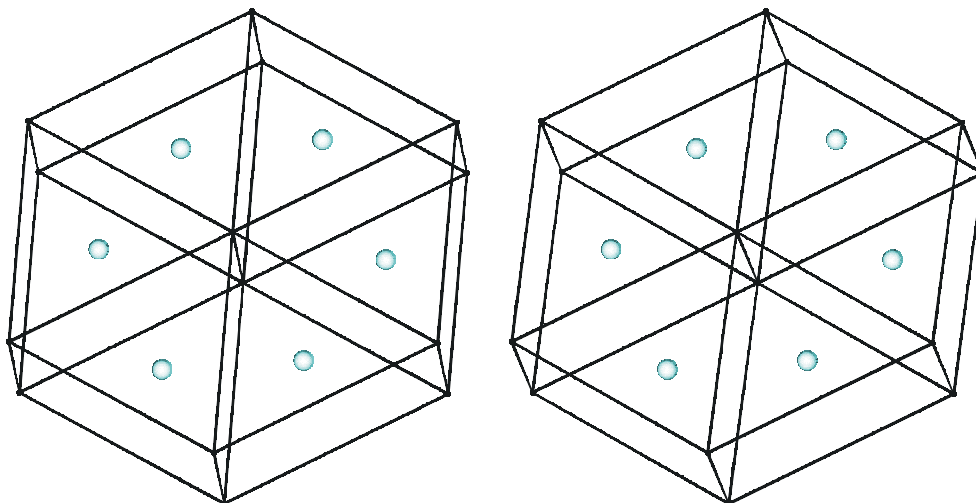


Abbildung 84: Schematische Darstellung der Verknüpfung des anionischen Teilgitters, die Verbindungen der Schwerpunkte der Tetrahydrogenmellitionen sind als Striche dargestellt, die Cäsiumionen als Kugeln.

2.16 Nonalithium-trihydrogendimellitat-Tetradecahydrat

2.16.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Isothermes Verdampfen des Lösungsmittels aus einer wässrigen Lösung von Mellitsäure mit drei Äquivalenten festem Lithiumhydroxid ergibt einen glasartigen Feststoff, der nicht zur Röntgenstrukturuntersuchung geeignet ist. Die Diffusion von Ethanol in eine wässrige Lösung dieses Feststoffs führt zu kleinen gut ausgeprägten würfelförmigen Kristallen der Zusammensetzung $\text{Li}_9(\text{C}_{24}\text{H}_3\text{O}_{24}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$, die über Monate luftstabil sind. Die größten beobachteten Kantenlängen der Kristalle betragen lediglich 0.08 mm.

Tabelle 14: Kristallographische Daten

Summenformel	$\text{Li}_9\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$
Molmasse [g/mol]	620.86
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 9.3860(4) b = 14.674(1) c = 14.405(1) $\beta = 90.430(4)$
Zellvolumen [Å ³]	1983.9(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.6
Θ_{max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	14918 (4199)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2592
R_{int}	0.08
wR ₂	0.151
R ₁ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.067
R ₁ für alle Reflexe	0.124
Goodness-of-fit	1.038
Zahl der verfeinerten Parameter	339
Verwendetes Messgerät	Nonius Kappa-CCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

Die Strukturlösung gelingt in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$; obwohl der β -Winkel lediglich 90.430° beträgt, ist die verfeinerte Struktur nicht in einer orthorhombischen Raumgruppe zu beschreiben. Von jedem Mellitation gehen drei geladene Wasserstoffbrücken aus. Aufgrund dieser Verbrückung der Hydrogenmellitationen muß es sich bei diesem Salz um ein Sesquihydrogenmellitat handeln. Dementsprechend besitzt ein Lithiumion nur halbes Gewicht ($Li(5)$). Ein Wassermolekül ist über zwei Positionen mit jeweils halbem Gewicht fehlgeordnet, die Wasserstoffatome dieses Wassermoleküls können im Gegensatz zu den anderen Wassermolekülen nicht in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Alle anderen Wasserstoffpositionen der Wassermoleküle sind auf den in Differenzfourierkarten bestimmten Positionen fixiert, und die Temperaturfaktoren auf das 1.6-fache der äquivalenten Temperaturfaktoren der zugehörigen Sauerstoffatome festgelegt.

2.16.2 Beschreibung der Struktur des Nonalithium-trihydrogendimellitat-Tetradecahydrat

Im Kristall besitzt das Mellitation keine kristallographische Symmetrie, das Molekül ist jedoch in guter Näherung mit Ausnahme der Wasserstoffatome und der Geometrien der Carboxylatgruppen propellerförmig. Die größte Abweichung von dieser Geometrie ist der von den übrigen Verdrillungswinkeln um ca. 10° abweichende Winkel der Carboxylgruppe um C(11). Aufgrund der Carboxylgruppe, die weniger stark aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht ist, tritt ein kurzer O-C-Abstand von $2.705(4) \text{ \AA}$ auf. Dieser ist jedoch deutlich länger als die vergleichbaren Abstände in den Salzen der Mellitsäure, in denen die Carboxylgruppen weniger stark aus der Benzolringebene herausgedreht sind (z. B. Dicäsium-tetrahydrogenmellitat). Der Benzolring ist weitgehend eben, mit maximalen Abweichungen der Ringkohlenstoffatome von der Ebene durch den zentralen Ring von $0.009(3) \text{ \AA}$. Die Bindungswinkel an C(5) und C(4) sind derart deformiert, daß sich eine Abstandsvergrößerung von 0.07 \AA zwischen O(9) und C(19) und in Folge dessen eine Abstandsverkürzung zwischen C(12) und O(10) ergibt. Die geringe nichtplanare Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts wirkt auch in Richtung einer Vergrößerung der nichtbindenden C-O-Abstände. Der mittlere Winkel, der Ebenen, die durch die Carboxylgruppen definiert sind, und der Ringebene beträgt 57.4° (die einzelnen Werte sind in Abbildung 85 wiedergegeben), er entspricht genau dem Winkel, der durch molekülmechanische Rechnungen mit dem MM+ Kraftfeld für die isolierte Mellitsäure erhalten wird.

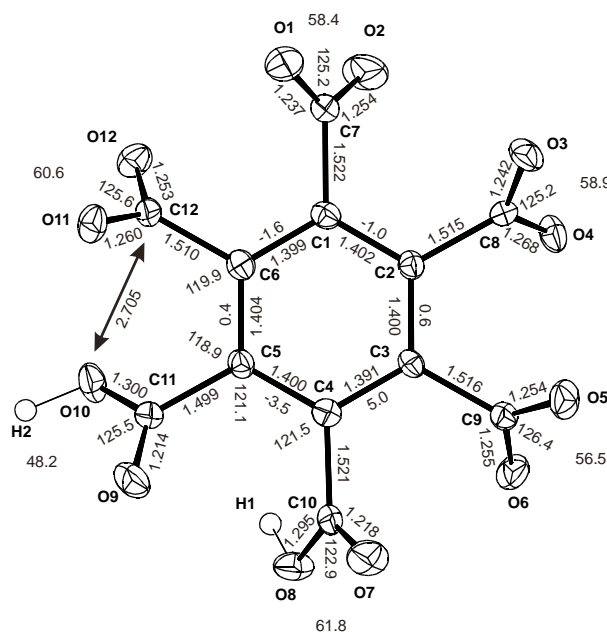


Abbildung 85: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter im Nonalithium-trihydrogen-dimellitat-Tetradecahydrat (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit, Längen in Å, Winkel in Grad, Standardabweichungen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

In diesem Salz bilden die Hydrogenmellitionen Paare, die über eine kurze, geladene Wasserstoffbrückenbindung mit anti-Konformation miteinander verbunden sind. Das Wasserstoffatom in dieser Brückenbindung ist aufgrund der Symmetrie (Inversionszentrum) in der Mitte der Brücke fehlgeordnet, der O-O-Abstand in der Brücke beträgt 2.455(3) Å, der C-C-O-H Torsionswinkel bzw. C-C-O \cdots O-Torsionswinkel beträgt 10.6°. Wie aufgrund der oben beschriebenen Untersuchung der in der CSD verzeichneten Geometrien von Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation, die auf eine signifikante Kompression des O-C-O-Winkels hinweist, erwartet, unterscheiden sich die Bindungswinkel in dieser Carboxylgruppe signifikant von der Geometrie der anderen Carboxylgruppen. Der O-C-O-Bindungswinkel ist auf 122.9° komprimiert und die O-C-C-Bindungswinkel betragen 119.1° (O(7)-C(10)-C(4)) bzw. 118.0° (O(8)-C(10)-C(4)). Die durch Wasserstoffbrücken mit anti-Konformation verknüpften Paare müssen also als fehlgeordnete Paare aus einem Hydrogenmellitat- und einem Dihydrogenmellitation, oder als zwei formale Sesquihydrogenmellitionen aufgefasst werden. Aufgrund des Inversionszentrums, das die Sesquihydrogenmellitionen der Paare ineinander überführt, weisen beide Ionen in den Paaren einen entgegengesetzten Drehsinn des näherungsweise propellerförmigen Moleküls auf. Diese Paare sind über das verbleibenden Wasserstoffatom zu Doppelketten verknüpft, die so gepackt sind, daß sie Schichten bilden, die analog zu den Trihydrogenmellitatschichten im Trinatriumsalz stark gewellt sind (Abbildung 86 zeigt einen Ausschnitt aus einer Schicht). Zum Vergleich der Anordnung der Mellitionen in beiden Strukturen zeigt Abbildung 87 einen Ausschnitt aus Schichten beider

Strukturen. Der Abstand zwischen zwei „Schichten“ beträgt im Lithiumsalz 7.33 \AA ($b/2$), er ist also im Vergleich zu den Trihydrogenmellitaten mit einem ähnlichen Aufbau aus Schichten wasserstoffverbrückter Hydrogenmellitationen (mittlerer Abstand: 6.82 \AA) um ca. 0.5 \AA vergrößert. Der Abstand zwischen zwei durch Wasserstoffbrückenbindungen mit anti-Konformation verknüpften Mellitationen beträgt im Mittel 3.93 \AA , dies entspricht der Wellung der Doppelschichten in den aus Mellitatschichten aufgebauten Trihydrogenmellitaten (da die beste Ebene durch die Hydrogenmellitationen nicht senkrecht zur Stapelrichtung ist und beide Ebenen nicht parallel sind wird der mittlere Abstand zwischen der besten Ebene und den Ringatomen des zweiten Moleküls angegeben). Der nicht von den Mellitationen eingenommene Raum in der Struktur ist vergleichbar mit dem in den Trihydrogenmellitaten, die Mellitationen füllen ca. 60% ⁱⁱ des zur Verfügung stehenden Raums aus, der Rest wird von Wasser und Lithiumionen gefüllt.

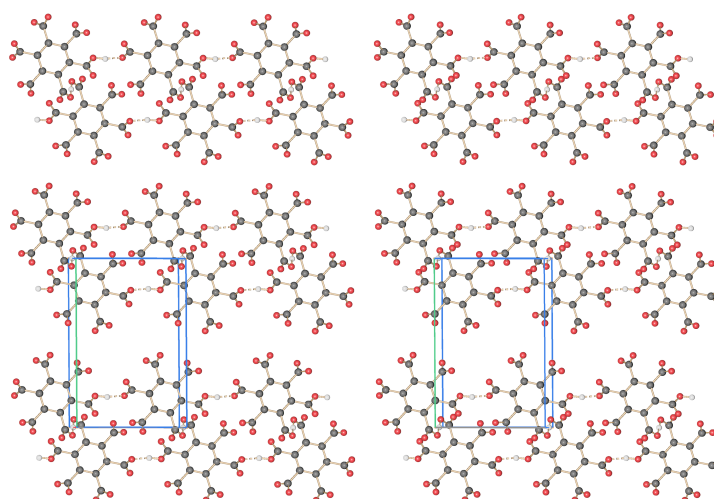


Abbildung 86: Ausschnitt aus einer Hydrogenmellitatschicht im Nonalithium-trihydrogendimellitat-Tetradecahydrat

ii Programm Platon, der Anteil des Raumes, der für Lösemittel zugänglich ist wurde mit der Option calc solv bestimmt. Das so für die Mellitationen erhaltene Volumen weicht von dem Volumen, das mittels Inkrementen für Mellitsäure errechnet werden kann (vgl. Kitajgorodskij bzw. Dunitz s.106 ff.) $V_{\text{mellit}} = 189\text{-}230 \text{ \AA}^3$ ab. Diese Abweichung kann durch die Berücksichtigung der Größe der verbleibenden Lücken erklärt werden, bei der Rechnung mit Platon werden nur Volumina berücksichtigt, die effektiv für andere Moleküle zugänglich sind, also eine Mindestgröße besitzen.

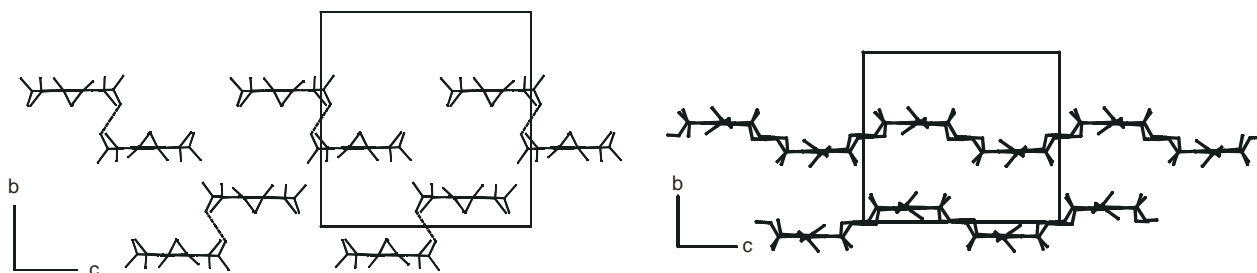


Abbildung 87: Vergleich zwischen der Trihydrogenmellitatschichten im Trinatrium-trihydrogenmellitat (rechts) mit den Ketten im Nonalithium-trihydrogendimellitat-Tetradecahydrat (Ansicht entlang der Kette) (links).

Diese Anordnung der Ketten führt zu kanalförmigen Hohlräumen, in denen sich die Lithiumionen und Wassermoleküle befinden. Abbildung 88 zeigt einen Hohlraum und die darin befindlichen Lithiumionen ohne Wassermoleküle. Hier ist deutlich der Querschnitt der Hohlräume zu erkennen, der am ehesten als oval mit einer Einschnürung in der Mitte zu beschreiben ist. Die Wassermoleküle in den Kanälen bilden sowohl Wasserstoffbrückenbindungen untereinander, als auch mit den sie umgebenden Carboxylatsauerstoffatomen aus, so daß sie die Doppelketten aus Hydrogenmellitationen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen. In diesem Netzwerk wirken alle Wassermoleküle bis auf O(13) als Donatoren in zwei Wasserstoffbrücken und als Akzeptoren in einer weiteren Wasserstoffbrückenbindung bzw. koordinieren ein oder zwei Lithiumionen. Diese hochgradige Verknüpfung und die lückenfreie Packung der Moleküle und die hohe Hydratisierungsenthalpie der Lithiumionen dürfte die im Gegensatz zu den anderen Mellitsäuresalzen der Alkalimetalle hohe Stabilität an der Luft bedingen.

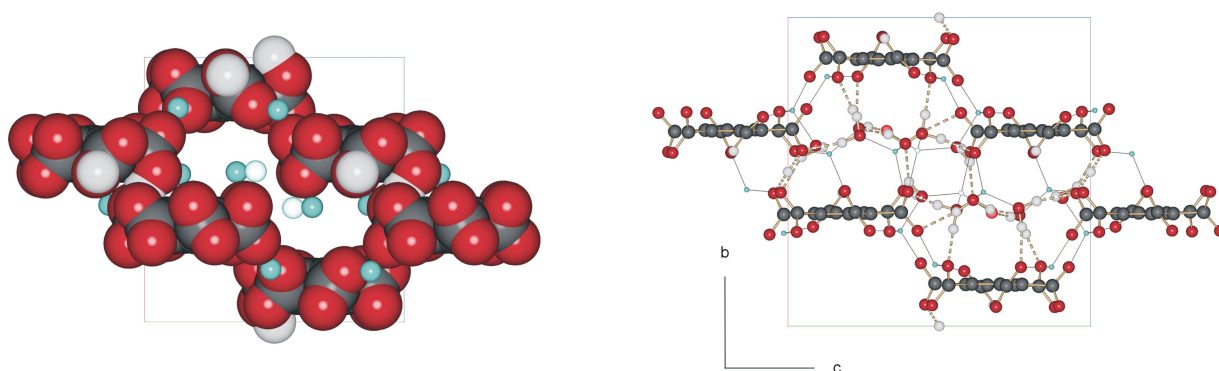


Abbildung 88: Kanäle in der Struktur des Nonalithium-trihydrogendimellitat-Tetradecahydrat, das linke Teilbild zeigt die Ketten, die einen Hohlraum umgeben und die im Hohlraum befindlichen Lithiumionen als raumerfüllendes Modell, die rechte Teilabbildung zeigt zusätzlich die Wassermoleküle im Kanal und ihre Wasserstoffbrückenbindungen in Kugel-Stab-Darstellung. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt und kurze Li-O-Kontakte als dünne Linien dargestellt. Von den fehlgeordneten Atomen ist nur eine mögliche Position gezeigt, die unterbesetzte Lithiumposition ist heller wiedergegeben.

Die Lithiumionen in den Kanälen sind verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen im Abstand von 1.765 bis 2.067 Å umgeben (Abbildung 90). Dabei tritt der kürzeste Li-O-Abstand zwischen einem fehlgeordneten Wassermolekül und dem Lithiumion auf der unterbesetzten Position auf und der größte zwischen einem Wassermolekül und diesem Lithiumion. Da eine der beiden Positionen des Wassermoleküls sehr nahe an der dieses Lithiumions liegt, sollte die Position des Sauerstoffs O(19) nur besetzt sein, wenn die Position des Li(5) nicht besetzt ist. Es ist also anzumerken, daß die Unterbesetzung der Lithiumposition der Grund für die Fehlordnung der Wassermoleküls O19 ist. Eine geordnete Anordnung der Lithiumionen in einer größeren Zelle ist nach einer genauen Inspektion der Daten nahezu auszuschließen, da keine Überstrukturreflexe gefunden werden können. Die Koordination der Lithiumionen wird in Abbildung 89 verdeutlicht, hier ist für die Koordination der Lithiumionen die Polyederdarstellung gewählt. Die Koordinationspolyeder von Li(1) und Li(3) sind über ein gemeinsames Wassermolekül verknüpft, das auf einer Position mit dem Besetzungsfaktor 0.5 befindliche Li(5) verknüpft die Polyeder um Li(2) und Li(4) zu eckenverknüpften Dreifachtetraedern.

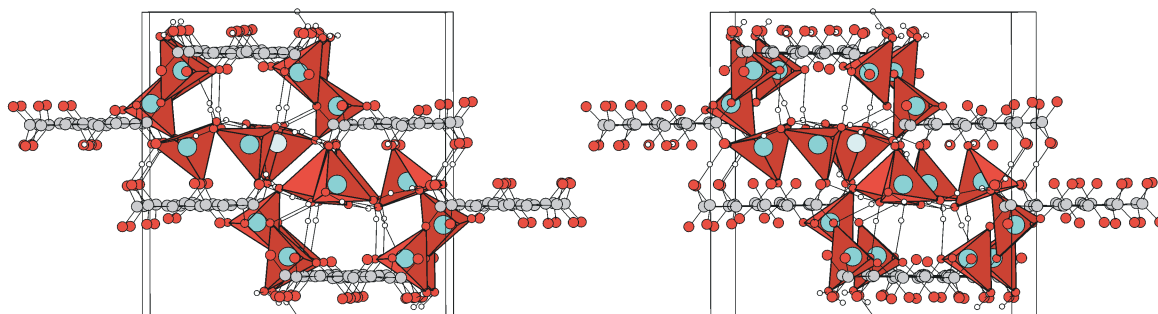


Abbildung 89: Stereodarstellung eines kombinierten Polyeder-, Kugel-Stab-Modells eines Kanals in der Struktur des Salzes $\text{Li}_9\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$. In dieser Abbildung ist Li(5) heller dargestellt, die zweite Position des fehlgeordneten Wassers jedoch weggelassen.

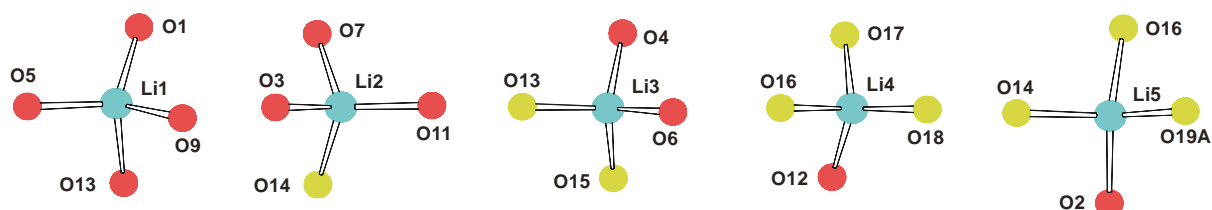


Abbildung 90: Koordination der Lithiumionen, Wassersauerstoffatome sind gelb dargestellt.

Eine Anordnung der Sesquihydrogenmellitionen zu Doppelketten ist nicht die einzige denkbare Anordnung. Da die Zahl der Verbindungen, die von einem Knoten ausgehen, hier drei ist, könnte mit diesen Knoten ein zweidimensionales Netzwerk aufgebaut werden. Mit den hier gefundenen Knoten könnte ein Netzwerk mit (6,3)-Topologie wie das Netzwerk in der Trimesinsäure aufgebaut werden, in dem die Carboxylgruppen in 1,3,5-Position ein Netzwerk aus geladenen Wasserstoffbrücken aufbauen und die restlichen Carboxylatgruppen in den verbleibenden Hohlraum ragen. Der dabei auftretende Hohlraum in den Schichten ist kleiner als in der Trimesinsäure, da die verbleibenden Carboxylgruppen Platz benötigen. Im Unterschied zur Trimesinsäure müssen die Carboxylgruppen hier aus der Ebene herausgedreht sein, so daß die Schichten dicker als dort sein würden. Abbildung 91 zeigt die mögliche Verknüpfung der Sesquihydrogenmellitionen zu einem Netzwerk. Im Gegensatz zur schematischen Darstellung in der Abbildung sollten in der Realität die Carboxylatgruppen conrotatorisch aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht sein, um die C-O-Abstände zu vergrößern. Die Isolierung eines weiteren Sesquihydrogenmellitats ist bisher jedoch nicht gelungen, so wird aus einem entsprechenden Ansatz mit Natriumhydroxid das unten beschriebene Pentanatrium-hydrogenmellitat erhalten. Eine Schwierigkeit bei der Wahl geeigneter Gastmoleküle besteht in den wässrigen Lösungen, aus denen die Salze gewonnen werden. Sie erlauben nur gut wasserlösliche Gäste bzw. alkohollösliche Gäste im Fall der Diffusion, bei der Kristallisation anzubieten. Dies erschwert den Einbau von alkylsubstituierten bzw. alkoxy-substituierten Aromaten die sich bei der HPHA gut als Gäste bewährt haben.

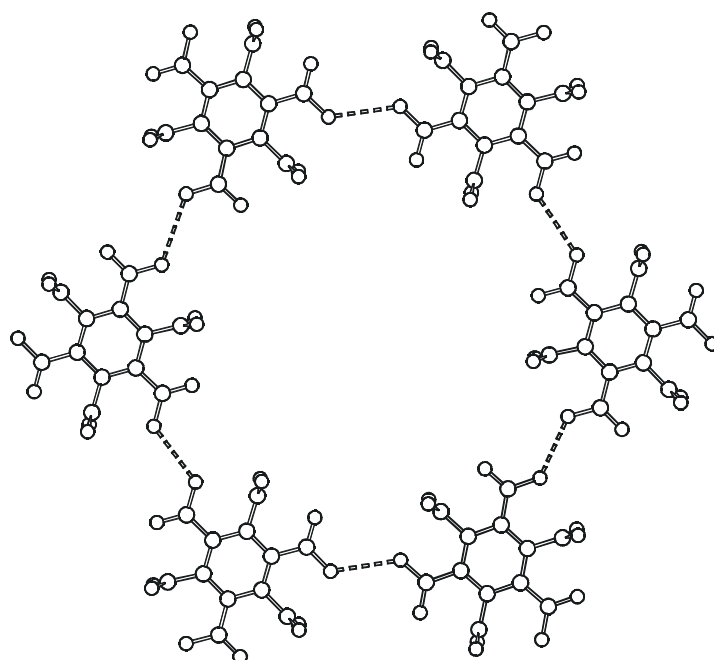


Abbildung 91: Ausschnitt aus der vermuteten alternativen Verknüpfung der Sesquihydrogenmellitionen.

2.17 Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat

2.17.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Durch isothermes Verdampfen einer wässrigen Lösung von Mellitsäure in 4.5 Äquivalenten Natronlauge erhält man stark verwachsene Kristalle der Zusammensetzung Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat. Die Kristalle sind an der Luft mäßig stabil und zerfallen innerhalb von einigen Tagen. Feucht im Markröhrchen eingeschlossen ist eine Messung problemlos möglich.

Tabelle 15: Kristallographische Daten von Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat

Summenformel	$\text{Na}_5\text{H}(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$
Molmasse [g/mol]	704.30
Zellkonstanten [\AA bzw. $^\circ$]	$a = 15.777(3)$ $c = 29.835(5)$
[Metrik der rhomboedrischen Zelle]	$[a = 13.486; \alpha = 71.60]$
Zellvolumen [\AA^3]	6431(2)
Kristallsystem	rhomboedrisch (hexagonale Aufstellung)
Raumgruppe	R32 (Nr. 155)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	9
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.637
Θ_{max} [$^\circ$], λ_{Mo} =0.71073 \AA	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	3858 (1738) Friedeläquivalente gemittelt (3128) Friedeläquivalente nicht gemittelt
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1273 (2220) Friedeläquivalente nicht gemittelt)
R_{int}	0.044
wR_2	0.090
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.042
R_1 für alle Reflexe	0.071
Goodness-of-fit	1.087
Zahl der verfeinerten Parameter	259
Verwendetes Messgerät	Nonius CAD-4
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

Gut ausgebildete, große Kristalle dieses Salzes können durch Diffusion von Ethanol in konzentrierte wässrige Lösungen des Salzes erhalten werden. Dazu werden ein bis zwei Milliliter der Lösung in einem Reagenzglas mit 6 mm Durchmesser zunächst mit 0.5 cm Wasser und dann mit Ethanol überschichtet. Die trigonal prismatischen Kristalle erscheinen nach wenigen Tagen und erreichen Kantenlängen von mehreren Millimetern. Diese Kristalle sind an der Luft deutlich stabiler als die durch Verdampfung von Lösungen erhaltenen und sind an der Luft einige Wochen haltbar.

Die Struktur läßt sich in der azentrischen Raumgruppe R_{32} lösen und verfeinern. Aufgrund der Wasserstoffverbrückung muß es sich bei dem Salz um ein Pentanatrium-hydrogenmellitat handeln, ein Natriumion auf allgemeiner Lage besitzt halbes Gewicht und ein Wassermolekül ist mit Besetzungsfaktoren von 0.5 über zwei Positionen fehlgeordnet. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome am fehlgeordneten Wassermolekül sind alle Wasserstoffatome in Differenzfouriersynthesen aufgefunden und frei verfeinert. Die Bestimmung der absoluten Struktur mittels Standardmethoden ist nicht sicher möglich, wird jedoch der Flack x -Parameter mit allen anderen Parametern⁷⁸ verfeinert, erhält man einen Wert von $x = 0$ für die verfeinerte Struktur und $x = 1.2$ für die invertierte Struktur. Damit ist die absolute Struktur bestimmt und systematische Fehler durch die Verfeinerung der inversen Struktur werden vermieden⁷⁹. Da zu vermuten ist, daß in der Kristallisation gleich viele Individuen beider absoluten Strukturen vorliegen, kann nur eine Aussage für den untersuchten Kristall getroffen werden. Diese Vermutung wird durch das Auffinden eines Kristalls mit invertierter Struktur bestätigt. Dieser Kristall wurde durch Diffusion von Ethanol in eine wässrige Lösung des Salzes erhalten, so daß zweifelsfrei nachgewiesen ist, daß sich die durch Diffusion erhaltenen Kristalle nicht von den anderen unterscheiden. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung sind in der Tabelle 15 zusammengefasst.

2.17.2 Beschreibung der Struktur des Salzes Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat

Im Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat besitzt das Hydrogenmellitation C_2 -Symmetrie, das Molekül ist näherungsweise propellerförmig mit Interplanarwinkeln zwischen der Ebene durch den Benzolring und den Ebenen durch die Carboxylgruppen von 49.9° bis 69.8° (Einzelwerte finden sich in Abb. 92). Der Benzolring ist innerhalb der Standardabweichungen planar, die größte Abweichung von der besten Ebene durch die aromatischen Kohlenstoffatome beträgt lediglich $0.001(5) \text{ \AA}$. C(4) weicht jedoch mit einem Abstand von $0.123(7) \text{ \AA}$ signifikant von der Ebene durch den Ring ab. Die gleichmäßigere Verdrillung der Carboxylgruppen aus der Benzolringebene führt zu deutlich größeren nichtbindenden intramolekularen O-O- bzw. C-O-Abständen (die minimalen

Abstände betragen 2.863(5) bzw. 3.150(5) Å) als in den weniger gleichmäßig verdrillten Salzen der Mellitsäure.

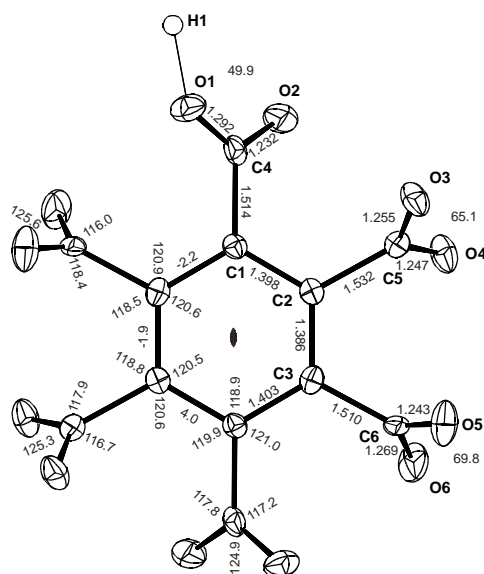


Abbildung 92: Atomnummerierung und ausgewählte Geometrieparameter des Hydrogenmellitats in der Struktur Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat. (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit; Längen in Å, Winkel in Grad, Standardabweichungen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen)

Im Kristall bilden die Hydrogenmellitionen wasserstoffverbrückte Ketten, aus rechts drehenden Propellern, entlang der 3_2 -Achse. Die geladene Wasserstoffbrückenbindung ist im Vergleich mit den geladenen Wasserstoffbrückenbindungen in den übrigen Alkalimetall- und Ammoniumsalzen der Mellitsäure (mittler O-O-Abstand 2.48 Å) mit 2.650(4) Å sehr lang. Dieser O-O-Abstand liegt im Bereich der für ungeladene Brücken üblichen Abstände (der O-O-Abstand in der Mellitsäure liegt zwischen 2.635 und 2.688 Å (in der eigenen Messung)). Entlang 3_2 bilden die Hydrogenmellitionen Helices mit dem Drehsinn einer Linksschraube (M). Diese Ketten werden von den Wassermolekülen zu einem komplizierten Raumgitter verbunden. In dem Raumgitter bilden zwei kristallographisch unabhängige Wassermoleküle einen gewellten Sechsring in Sesselkonformation, in dem jedes Wassermolekül ein Wasserstoffatom zur Bildung des Rings beiträgt. Diese Art Wassersechsring tritt auch in anderen Strukturen auf, ein prominentes Beispiel ist Eis II⁸⁰, eine der acht Hochdruckmodifikationen des Eis. Hier tritt ein Sechsring in Sesselkonformation auf, in dem die nicht an der Ringbildung beteiligten Wasserstoffatome alle eine axiale Position einnehmen. Abbildung 93 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur des Eis II. In den Normaldruckmodifikationen des Eis (Eis Ih und Eis Ic) treten zwar auch Sechsringe auf, doch sind die Wasserstoffatome hier vollständig fehlgeordnet, bzw. die Anordnung der Wasserstoffatome ist anders. Ein weiteres Beispiel für einen durch Wasserstoffbrücken aufgebauten Sechsring findet man im β -Hydrochinon⁸¹

sowie in der Einschlussverbindung $(\text{Hydrochinon})_3 \cdot \text{C}_{60}^{82}$. Hier wird der Ring aus den phenolischen Sauerstoffatomen aufgebaut und an die Stelle der axialen Wasserstoffatome treten die Aromaten.

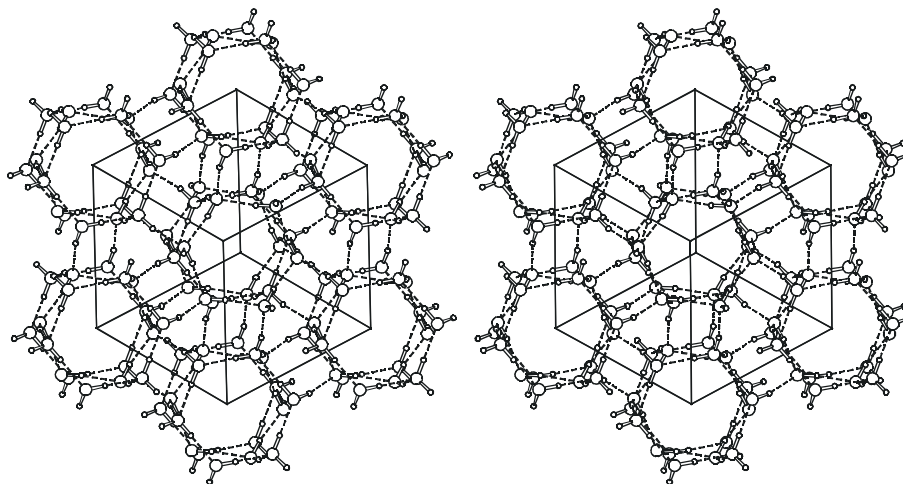


Abbildung 93: Wassersechsringe in der Struktur von Eis II (Koordinaten aus Lit. 80 a)).

Im Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat bilden je zwei dieser Sechsringe, je drei Hydrogenmellitationen und sechs weitere Wassermoleküle einen eiförmigen Käfig mit 240 \AA^3 Inhalt. In diesem Käfig befinden sich die fehlgeordneten Wassermoleküle und das Natriumion mit halbem Gewicht. Die genaue Form des Käfigs ist aus der Abbildung 94 zu ersehen. Alternativ zu den im Käfig gefundenen Wassermolekülen und Natriumionen sollte der Käfig in der Lage sein einen kugelförmigen Gast mit einem Durchmesser von etwa 6 \AA und drei positiven Ladungen aufzunehmen. Da die Struktur noch weitere kleine Hohlräume enthält, scheint es auch möglich, daß einfach geladene Gäste eingeschlossen werden können und die Gegenionen in diesen Hohlräumen Platz finden. Unter diesen Bedingungen scheinen Urotropin oder Adamantylamin geeignete Gäste, sie werden jedoch nicht eingebaut. Anstrengungen, einen anderen geeigneten Gast mit dreizähliger Symmetrie einzubauen sind bisher nicht unternommen worden. Die fehlgeordneten Wassermoleküle bilden mit dem Carboxylatsauerstoffatomen des Käfigs und untereinander Wasserstoffbrückenbindungen mit O-O-Abständen zwischen 2.77 und 2.98 \AA . Die fehlgeordneten Natriumionen im Käfig sind von je fünf Sauerstoffatomen im Abstand von 2.32 bis 2.64 \AA verzerrt trigonalbipyramidal umgeben. Die Koordination von $\text{Na}(4)$ ist in Abbildung 94 durch feingestrichelte Linien verdeutlicht.

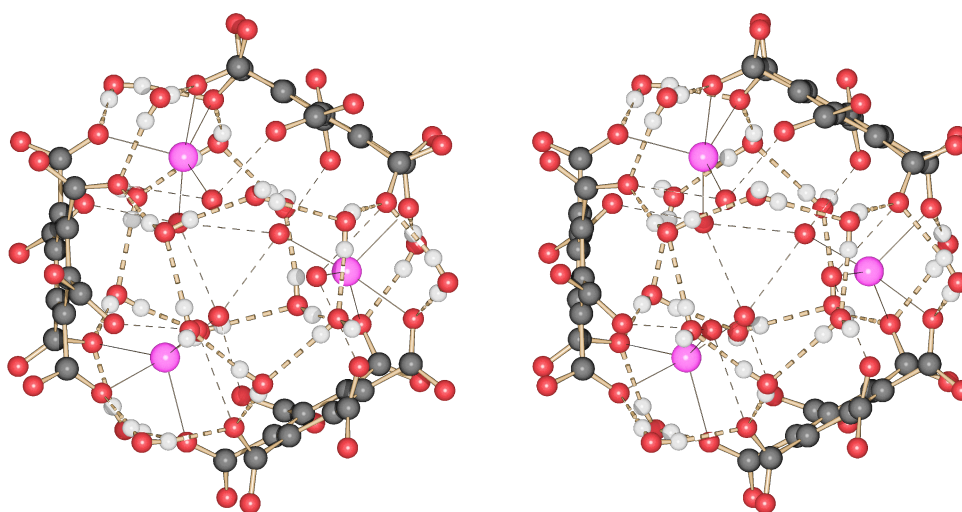


Abbildung 94: Ein mit fehlgeordneten Wassermolekülen und Natriumionen gefüllter Käfig aus Wassermolekülen und Hydrogenmellitationen in der Struktur des Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat. Es ist nur eine mögliche Anordnung der fehlgeordneten Atome wiedergegeben, Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Bindungen, kurze Na-O-Abstände durch dünne Linien, kurze O-O-Abstände der fehlgeordneten Sauerstoffatome durch dünne gestrichelte Linien dargestellt.

Weitere Wassermoleküle verbinden die Käfige zu Schichten, dabei bilden zwei Wassermoleküle je einen nahezu ebenen Sechsring mit je einem Carboxylsauerstoffatom. In diesen Ringen sind beide Wasserstoffatome des Wassermoleküls an Brückenbindungen im Sechsring beteiligt. Dieser Aspekt der Struktur ist in Abbildung 95 verdeutlicht. Käfige aufeinanderfolgender Schichten werden durch eine 3_2 -Achse ineinander überführt, so daß nur jede vierte Schicht translationsäquivalent ist. Die Lage der Schraubenachsen und der anderen Symmetrieelemente in der Elementarzelle ist dem Raumgruppensymmetriediagramm in Abbildung 97 zu entnehmen. Hier, wie auch in der Abbildung 96 wird die oben besprochene schraubenförmige Verknüpfung der Hydrogenmellitationen über Carboxyl-Carboxylat-Wasserstoffbrücken und die daraus folgende Anordnung der Käfigschichten deutlich. Auch die Abbildung 98, die vier über Carboxyl-Carboxylat-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Käfige zeigt, verdeutlicht die Stapelung der Käfige entlang [001] sowie die Verknüpfung der Käfige über die verbleibenden Wasserstoffatome des Wassersechsrings. Auch das nicht am Aufbau der Schichten beteiligte Wassermolekül bildet Wasserstoffbrücken, die eine weitere Verbindung zwischen den Schichten ausbilden. Zwischen den planaren Sechsringen aus je einem Wassermolekül und einem Carboxylatsauerstoffatom befindet sich ein kleiner nicht gefüllter Hohlraum, der ein Grund für die verhältnismäßig geringe Luftstabilität des Salzes sein könnte. Die beobachteten ungefüllten Hohlräume erklären auch die unerwartet geringe Dichte des Salzes. Die Dichte liegt mit 1.637 g/cm^3 noch unter der Dichte des Trinatrium-trihydrogenmellitat-Heptahydrat

(1.705 g/cm^3), obwohl der Anteil an Natrium im Pentanatriumsalz höher ist und somit eine höhere Dichte zu erwarten ist. Es ist denkbar, daß die Kristalle durch Wasseraufnahme in diesen Hohlraum zerfallen. Signifikante Restelextronendichte kann in dem Hohlraum nicht gefunden werden, so daß vermutet werden kann, daß er nicht mit fehlgeordnetem Wasser gefüllt ist. Da alle Wassermoleküle als Donoren in zwei Wasserstoffbrückenbindungen auftreten und an der Koordination des Natriums beteiligt sind, ist es weniger wahrscheinlich, daß das Salz durch Abgabe von Wasser aus dieser stark durch Wasserstoffbrückenbindungen und Metall-Sauerstoffwechselwirkungen verknüpften Struktur, an die Umgebung zerfällt.

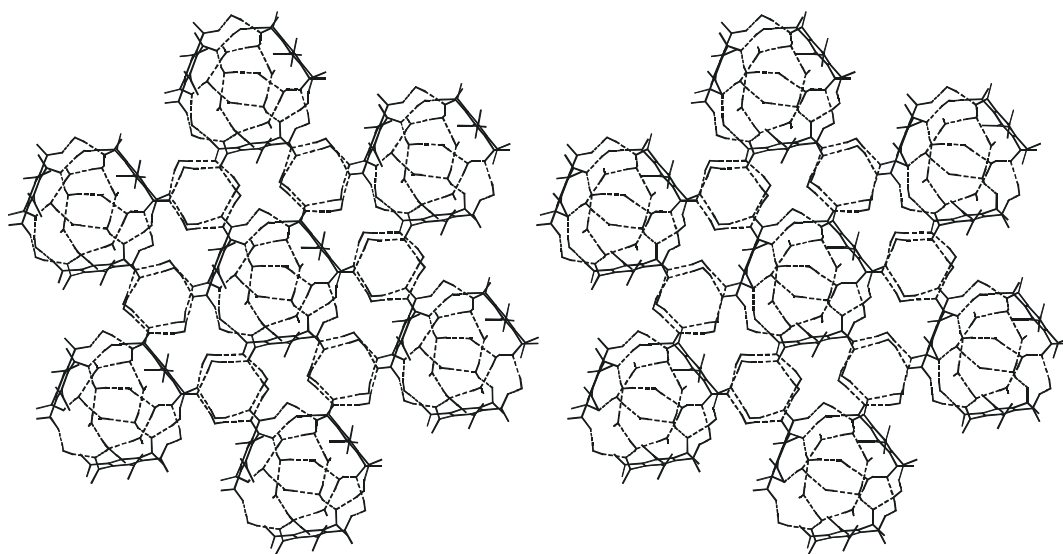


Abbildung 95: Ein Käfig aus Hydrogenmellitationen und Wassermolekülen, umgeben von sechs weiteren Käfigen. Die fehlgeordneten Wassermoleküle in den Käfigen sind nicht dargestellt.

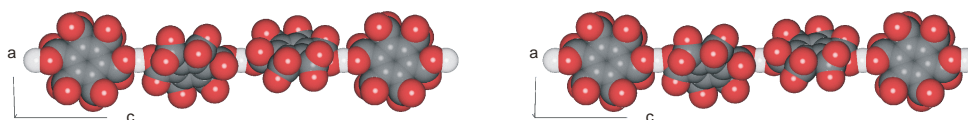


Abbildung 96: Ausschnitt aus einer über geladene Carboxyl-Carboxylat-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Kette aus Hydrogenmellitationen.

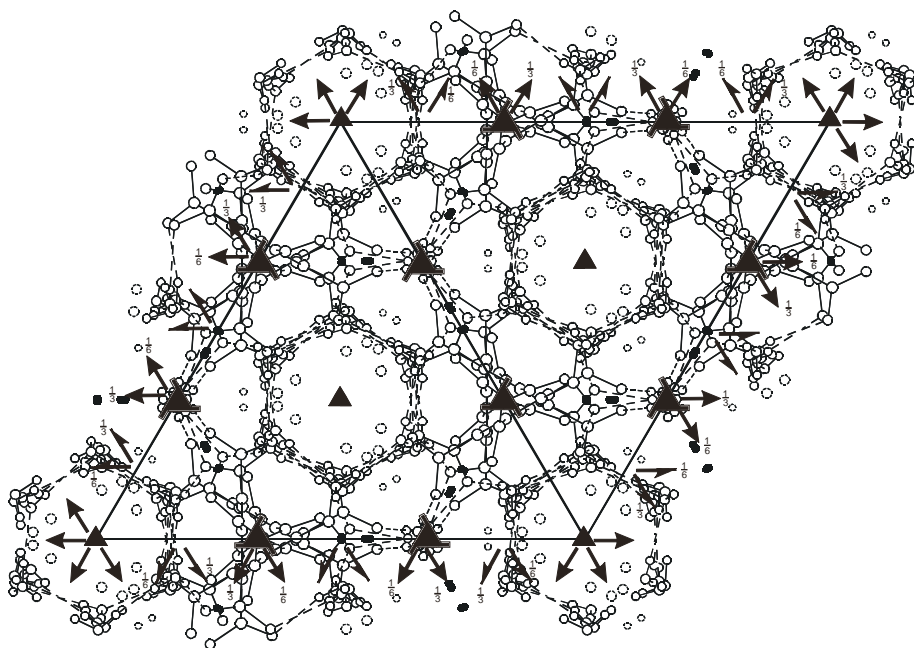


Abbildung 97: Raumgruppensymmetriediagramm für Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat in der Raumgruppe R32.

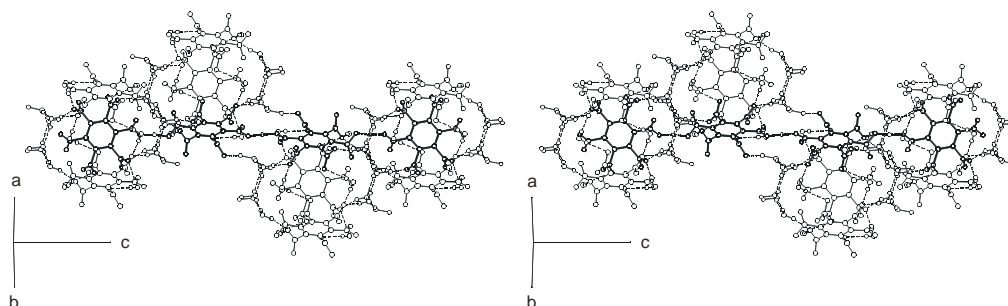


Abbildung 98: Ausschnitt aus einer durch Wasserstoffbrücken verknüpften Kette aus Hydrogenmellitationen, mit den umgebenden Käfigen. Die Kette ist verstärkt dargestellt.

Alle drei nicht fehlgeordneten Natriumionen sind von je sechs Sauerstoffatomen im Abstand von 2.380 bis 2.652 Å umgeben. Die Koordination ist jedoch nur für Na(1) oktaedrisch, die beiden übrigen sechsfach koordinierten Natriumionen sind mehr oder weniger stark verzerrt trigonal prismatisch von Sauerstoffatomen umgeben. Das trigonale Prisma ist dabei etwas um die trigonale Achse verdreht. Ein trigonal prismatisch koordiniertes Na(2) verknüpft je zwei oktaedrisch koordinierte Natriumionen (Na(1)) über eine gemeinsame Polyederkante, das ebenfalls verzerrt trigonal prismatisch koordinierte Natriumion Na(3) verbindet diese Objekte über gemeinsame Ecken zu Polyederketten entlang [001]. Jeder Käfig ist von sechs Ketten aus Natriumionen umgeben. Die Abbildung 99 zeigt einen kurzen Ausschnitt aus einer Kette in Polyederdarstellung, der dargestellte Ausschnitt zeigt etwa die Höhe von zwei Schichten von Käfigen, sowie einen Käfig der von sechs Ketten Natriumionen umgeben ist.

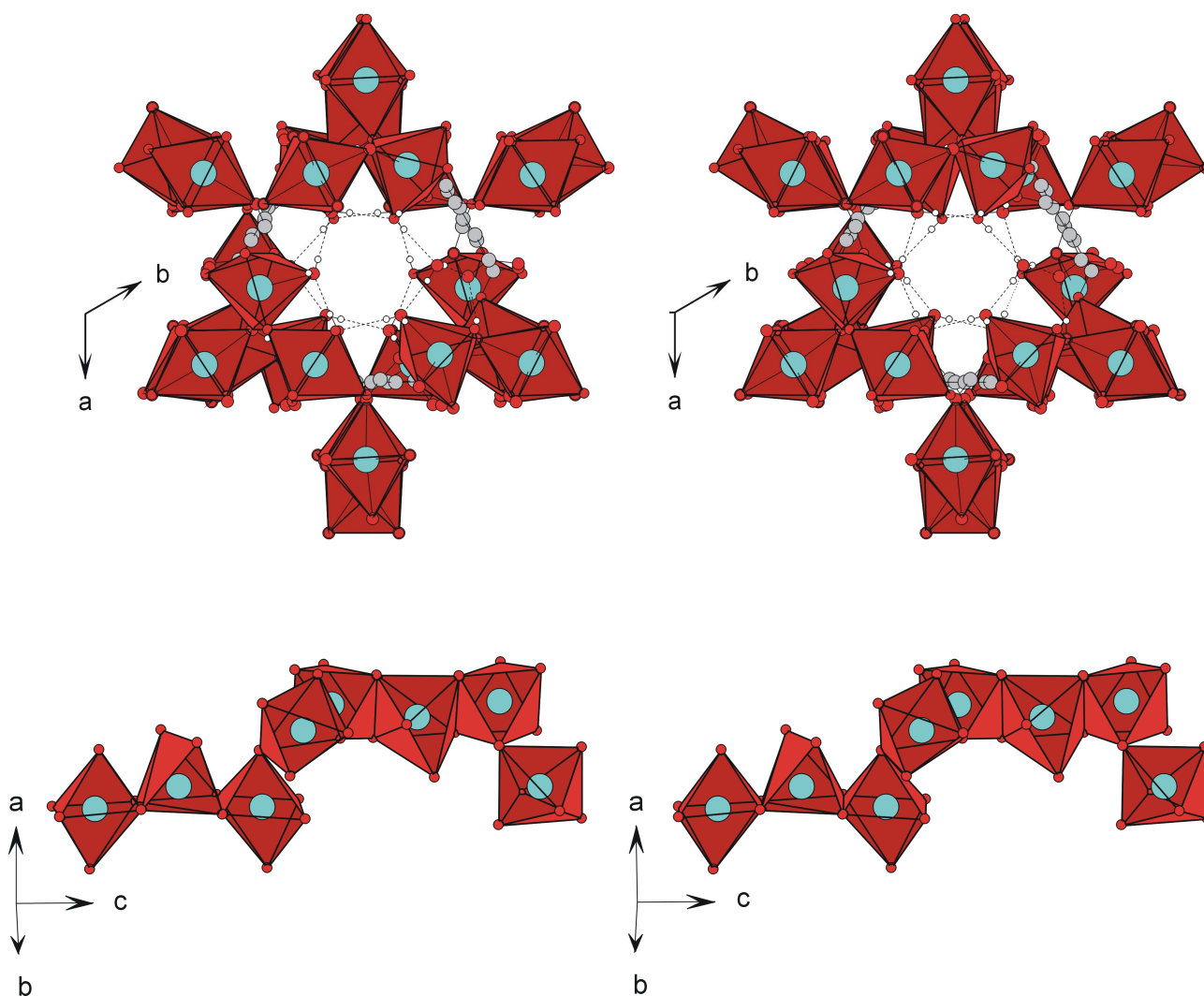


Abbildung 99: Polyederdarstellungen der Koordination der Natriumionen, oben ein Käfig aus Mellitationen und Wassermolekülen, umgeben von Natriumionen (das fehlgeordnete Natriumion im Inneren des Käfigs ist nicht dargestellt); unten ein Ausschnitt aus einer Kette über Sauerstoffatome verknüpfter Natriumionen.

In der Literatur ist das Pentacäsium-hydrogenmellitat-Hepthydrat⁸³ beschrieben, das eine andere Struktur besitzt als das Pentanatriumsalz. Im Cäsiumsalz liegen auch Ketten aus Hydrogenmellitationen vor, die diesem Fall durch sehr kurze ($d_{O-O}=2.425 \text{ \AA}$) geladene Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Die Autoren der Originalpublikation haben die Wasserstoffverbrückung aufgrund der anderen Thematik ihrer Publikation nicht beschrieben, deshalb wird im Folgenden die Struktur kurz unter dem Aspekt der Wasserstoffbrücken beschrieben um einen Vergleich mit dem Pentanatriumsalz zu ermöglichen. Das Wasserstoffatom des Hydrogenmellitations (das sechste „Kation“) muß in Anbetracht des kurzen O-O-Abstands zwischen den Sauerstoffatomen O(6) und O(11) liegen (die Vermutung der Autoren, daß das Wasserstoffatom an eine Carboxylgruppe oder Wasser gebunden ist, ist also unnötig). Die Hydrogenmellitatketten sind so gestapelt, daß sie durch Wassermoleküle zu Schichten verknüpft werden, die durch weitere Wassermoleküle zu einem

Raumgitter vernetzt werden. Die in dem Gitter verbleibenden Hohlräume sind mit den Cäsiumionen gefüllt. Abbildung 100 zeigt zwei Ausschnitte aus der wasserstoffverbrückten Struktur. Der Aufbau des Cäsiumsalzes unterscheidet sich grundlegend von dem des Pentanatriumsalzes, es treten jedoch Strukturmerkmale auf, die auch in den anderen Hydrogenmellitaten gefunden werden, so ist die Kette aus Hydrogenmellitationen zusätzlich durch ein Wassermolekül verknüpft, wie dies auch in den DABCO-reichen DABCO-Salzen auftritt. Die zur Kette senkrechte Verknüpfung der Hydrogenmellitationen erfolgt ähnlich wie in dem Salz $(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2))_8 (\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{27}$, in dem das $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ -Ion als Spacer in einer Wasserstoffbrücke in anti-Konformation wirkt. Wie die zentrosymmetrische Raumgruppe nahelegt, treten Ketten Hydrogenmellitationen mit beiden Händigkeiten auf. Die Ketten sind analog zum Lithiumsalz so angeordnet, daß die Ebenen durch die Ringe weitgehend parallel und nicht wie im Pentanatriumsalz gegeneinander verdreht sind. Das Hydrogenmellitation ist im Pentacäsiumsalz in guter Näherung propellerförmig mit Verdrehungswinkeln von 55.1° bis 67.7° , dementsprechend tauchen keine bemerkenswert kurzen O-O- bzw C-O-Kontakte auf.

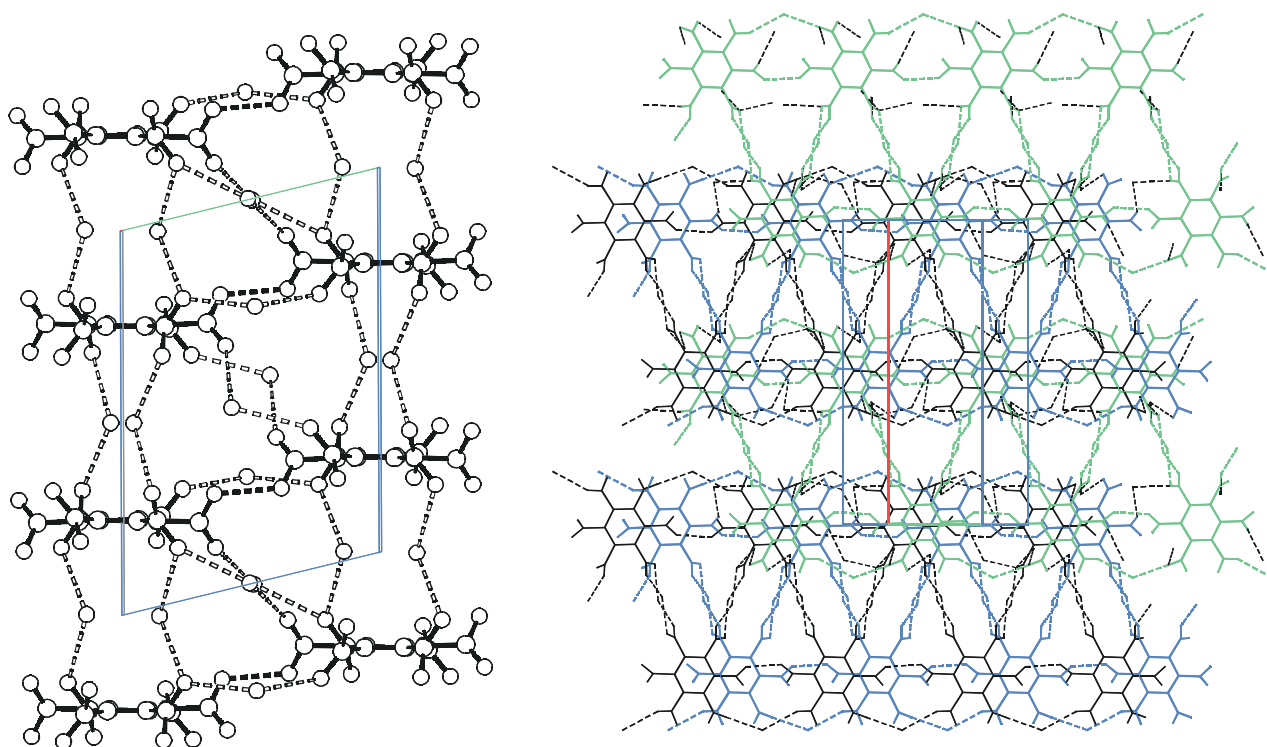


Abbildung 100: Wasserstoffbrückenbindungen im Pentacäsium-hydrogenmellitat-Heptahydrat, links ist die Verbrückung senkrecht zur Ebene durch die Hydrogenmellitationen, rechts die Verbrückung dieser Schichten dargestellt, die Cäsiumionen sind nicht dargestellt. Die schwarz wiedergegebene Wasserstoffbrückenbindung im linken Teilbild ist die bemerkenswert kurze, geladene Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Hydrogenmellitationen.

Der gravierendste Unterschied zwischen den beiden Pentaalkalisalzen ist die Zentrosymmetrie des Pentacäsiumsalzes, die interessante kristallphysikalische Eigenschaften des Salzes ausschließt. Dies unterscheidet das Pentacäsiumsalz auch von dem oben beschriebenen Dicäsiumsalz.

2.18 Zusammenfassender Vergleich der untersuchten Salze der Mellitsäure

Tabelle 16: Zusammenfassung einiger geometrischer Eigenschaften der Mellitate.

<i>Verbindung</i>	<i>kristallographische Symmetrie</i>	<i>propellerförmig</i>	<i>RG</i>	<i>Verknüpfung der Mellitationen durch geladene H-Brücken</i>	<i>Eigenschaften</i>
$(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_2$ $(\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)_2)$ $(\text{H}_5(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	C_1	angenähert	$P\bar{1}$	Ketten	+
$(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_8 (\text{H}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})_3)$ $\cdot (\text{H}_2\text{O})_{27}$	C_1/C_i	angenähert / nein	$P\bar{1}$	„Trimere“	
$(\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2))_5$ $(\text{H}(\text{C}_{12}\text{HO}_{12}))_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13}$	C_1 / C_1	angenähert / angenähert	$P2_1/c$	Ketten	
$(\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)) (\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{O}_{12})) \cdot$ $(\text{H}_2\text{O})_2$	C_1	angenähert	$P2_1/n$	Gitter (4,4)	*
$(\text{CH}_6\text{N}_3)_3 \cdot \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot$ $(\text{H}_2\text{O})_2$	C_1	angenähert	$P2_1/n$	Gitter (3,6)	
$(\text{CH}_6\text{N}_3)_6 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	C_3	ja	$P6_3$	-	#
$(\text{CH}_6\text{N}_3)_2 (\text{NH}_4)_4 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot$ $(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	C_6	ja	$P6/mcc$	-	
$(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	C_2	angenähert	$Pbnb$	Gitter (3,6)	
$(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.5}$	C_1	angenähert	$P2_12_12$	Gitter (3,6)	#
$(\text{NH}_4)_6 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$	C_2	angenähert	$P2_12_12$	-	#
$\text{Na}_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	C_1	angenähert	$P2_12_12_1$	Gitter (3,6)	# *
$\text{K}_3 \text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	C_{2h}	nein	$I2/m$	Raumnetz (primitiv, (4,6)- Topologie)	+
$\text{K}_3\text{H}_3(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$	C_2	angenähert	$Pbnb$	Gitter (3,6)	
$\text{Cs}_2\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{O}_{12})$	C_1	angenähert	$P 6_5$	Gitter (3,6) durch zwei geladene Brücken weiter zu einem Raumnetz mit 8fachen Knoten und 3 bzw. 4 Knoten im kürzesten Umlauf .	+ # *
$\text{Li}_9\text{H}_3(\text{C}_{24}\text{O}_{24}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$	C_1	angenähert	$P 2_1/n$	Ketten	+ *
$\text{Na}_5\text{H}(\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$	C_2	angenähert	$R32$	Ketten	#
Mellitsäure	C_2 / C_2	angenähert angenähert	$Pccn$	Gitter (3,6)	*

in der letzten Spalte werden folgende Eigenschaften kenntlich gemacht: # azentrische Raumgruppe; + Wasserstoffbrücken in anti-Konformation; * C-O-Abstand kleiner als 85 % der Summe der van-der-Waals-Radien ($d < 2.737 \text{ \AA}$). Mit angenähert propellerförmig werden alle Konformationen mit conrotatorisch verdrehten Carboxyl(at)-Gruppen gekennzeichnet, als propellerförmig nur C_3 bzw. C_6 -symmetrische Moleküle, wobei es sich strenggenommen nur bei D_6 - bzw. C_6 -symmetrischen Molekülen um technisch brauchbare sechsflügelige Propeller handelt.

Die in den Hydrogenmellitaten gefundenen Verknüpfungen entsprechen nur zum Teil den Erwartungen, so bilden von den sechs untersuchten Trihydrogenmellitaten lediglich fünf das erwartete planare Netzwerk mit (3,6)-Topologie, in dem nur Wasserstoffbrückenbindungen mit syn-Konformation vorkommen. Von diesen fünf bilden zwei azentrische Kristallstrukturen, bei der Kristallisation tritt also spontane Racematspaltung auf. Im Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat sind die Knoten mit sechs Verknüpfungen über Wasserstoffbrücken mit anti-Konformation zu einem primitiven Raumnetz ((4,6)-Topologie) verknüpft. Das durch syn-Wasserstoffbrücken im Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat gebildete Netzwerk mit (4,4)-Topologie ist für die planare Verknüpfung von Dihydrogenmellitationen zu erwarten, ein Dihydrogenmellitat der Alkalimetalle konnte zwar bisher nicht erhalten werden, dies sollte jedoch unter geeigneten Bedingungen möglich seinⁱⁱⁱ. Eine Verknüpfung dieser Topologie wird im Bipyridylium-tetrahydrogenmellitat gefunden. Hier sind die Schichten durch kurze, geladene Wasserstoffbrücken aufgebaut, und die verbleibenden Wasserstoffatome bilden längere Brückenbindungen zu Wassermolekülen. Eine für ein Tetrahydrogenmellitat eher zu erwartende Verknüpfung bildet das Dicäsiummellitat, in dem die bekannten (3,6)-Netze über weitere Wasserstoffbrücken zu einem Raumnetz verknüpft sind. Hier wirkt das Tetrahydrogenmellitation als Knoten mit acht Verknüpfungen. In den weiter deprotonierten Salzen der Mellitsäure werden Ketten gebildet, was bei den Monohydrogenmellitaten zu erwarten ist. Bei dem Sesquihydrogenmellitat sollte auch eine Verknüpfung in der Topologie eines (6,3)-Netzes (analog zur Trimesinsäure) möglich sein, in dem die Carboxylatgruppen, die nicht am Aufbau des Netzwerkes beteiligt sind, in die Maschen des Netzes hereinragen. In diesem Netz sollten große Hohlräume verbleiben, in die die solvatisierten Kationen und andere Gäste eingebaut werden können, auch ein solches Netzwerk ist bisher nicht beobachtet worden. Das Lithiumsalz ist das einzige Sesquihydrogenmellitat, von dem bisher Kristalle erhalten werden konnten.

Die Geometrie des Mellitations entspricht in allen Salzen in erster Näherung den aus der Mellitsäure abgeleiteten Erwartungen. Jedoch ist allen weniger gleichmäßig verdrillten Mellitationen das Auftreten von kurzen intramolekularen C-O-Abständen gemeinsam. Diese können im Dicäsium-tetrahydrogenmellitat als eine nucleophile Wechselwirkung interpretiert werden, da eine Pyramidalisierung der Säure in Richtung auf das Sauerstoffatom beobachtet wird. In den anderen Salzen der Mellitsäure kann die Pyramidalisierung der Carboxylgruppen nicht beobachtet werden. Dies kann sowohl auf die Umgebung der Säuren zurückgeführt werden, da ja von beiden Seiten ein nucleophiler Angriff möglich ist, als auch auf den unterschiedlichen Protonierungsgrad der Säure,

ⁱⁱⁱ im Dicalcium-dihydrogenmellitat liegt auch ein Netzwerk mit (4,4)-Topologie vor, doch wirkt das Mellitation hier als Knoten, der in 1,2,3,5-Position Verknüpfungen ausbildet, und nicht wie in den beiden hier besprochenen Salzen in 1,2,4,5-Position.

da das Carboxylation nicht nucleophil angegriffen wird. Die nichtplanare Deformation des Kohlenstoffgerüsts, die in der Mellitsäure eine untergeordnete Rolle spielt, ist in einigen Salzen deutlicher ausgeprägt, doch nie so deutlich wie in der Phthalsäure (für das Maß der Deformation wurde der $[O_2C-C_{ar}-C_{ar}-CO_2]$ -Torsionswinkel als Geometrieparameter gewählt, er schwankt zwischen 0° und 15° im Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat).

Weitere Untersuchungen zu den physikalischen Eigenschaften der azentrischen Strukturen könnten an diesen Verbindungen durchgeführt werden. Das Auftreten nichtlinear optischer Eigenschaften, die am Hexaguanidinium-mellitat beobachtet werden weist auf mögliche interessante Eigenschaften aller azentrischen Salze der Mellitsäure hin, doch schränkt der derzeit verhältnismäßig hohe Preis der Mellitsäure eine eventuelle technische Anwendung ihrer Salze als optische Werkstoffe ein. Außerdem erschwert er neben den oben genannten Problemen bei der Züchtung und Präparation der Kristalle die weitere Untersuchung der Effekte, da zur Züchtung großer Einkristalle natürlich auch große Mengen Mellitsäure nötig sind.

Ein weiterer bisher nicht untersuchter Aspekt der Salze der Mellitsäure ist das Verhalten mit chiralen Kationen, Gästen oder Hilfssubstanzen. Kann die in den Kristallen auftretende Händigkeit der Propeller durch geeignete Gäste oder Kationen beeinflusst werden? Mit einem chiralen Kation sind unterschiedliche Produkte denkbar, ein Salz mit beiden Händigkeiten der Propeller, das Diastereomerenpaar, in dem die Händigkeit unabhängig von der Chiralität des Kations ist, jedoch nur eine Händigkeit des Propellers im Kristall beobachtet wird und eine Weitergabe der Chiralität, so daß die Händigkeit des Propellers vom Kation bestimmt wird. Aufgrund der geringen vermuteten Energiebarriere der Racemisierung des Mellitats sollte dies unter normalen Bedingungen problemlos möglich sein. Sollte die Chiralität des Wirts-Gitters durch Impfkristalle oder chirale Hilfssubstanzen zu beeinflussen sein, könnten Einschlußverbindungen im Gitter der Mellitsäure bzw. der unten besprochenen HPHA wie die Einschlußverbindungen mit Harnstoff zur Trennung von Racematen verwendet werden. Besonders reizvoll wäre der Einbau von helixförmigen Molekülen in das Gitter aus Propellern, die als ein Ausschnitt aus einer Helix betrachtet werden können. Ein Beispiel für ein helixförmiges Molekül ist das Hexahelicen, das jedoch für einen Einschluss in das für das Sesquihydrat vorhergesagte alternative Gitter, bzw. das für das Tri-Bipyridylium-Salz erwartete Gitter zu groß ist.

Ein weiteres Gebiet, auf dem noch Untersuchungen ausstehen, sind die noch unbekanntenen Salze mit den oben beschriebenen Kationen, wobei für das Pentahydrogenmellitat bisher kein Beispiel dokumentiert werden konnte, und Salze mit anderen bifunktionellen Stickstoffbasen, die als Spacer wirken können und das Potential besitzen, mit der Mellitsäure Strukturen zu bilden, in denen große für den Einschluss von Gastmolekülen geeignete Hohlräume auftreten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Hydrogenmellitationen neben den erwarteten Strukturtypen auch unerwartete Verknüpfungen ausbilden und durch die Einführung von bifunktionellen Stickstoffbasen ein weites Feld von neuen Verbindungen erschlossen wird. Den bisher gefundenen durch Spacer aufgeweiteten Netzwerken ist jedoch gemeinsam, daß sie nicht die erwarteten Netzwerke mit großen Hohlräumen bilden, sondern daß immer Wege gefunden werden, dicht gepackte Strukturen zu bilden.

3 Hexaphenylbenzolhexacarbonsäure (Hexakis(4-Carboxyphenyl)Benzol, HPHA)

3.1 Vorbemerkungen zu den HPHA-Strukturen

Ausgehend von der Mellitsäure, die im Festkörper ein (3,6)-Netzwerk bildet, das aus cyclischen Carbonsäuredimeren aufgebaut ist, kann als neue mögliche Gastverbindung mit sechsfacher Verbrückung das Hexakis(4-Carboxyphenyl)Benzol ins Auge gefasst werden. Bei diesem Molekül handelt es sich um das Homologe der Mellitsäure, das durch den Ersatz der C-C-Bindung durch eine Phenylgruppe entsteht. Entsprechend der Verknüpfung in der Mellitsäure wird ein hexagonales Gitter aufgebaut, das trigonale Hohlräume mit einer Kantenlänge von 18.2 Å zwischen den Molekülschwerpunkten besitzt. Unter der Annahme von senkrecht zur Ebene des zentralen Sechsrings stehenden Carboxyphenylgruppen ergibt sich außerhalb der van-der-Waals-Oberfläche ein trigonaler Hohlraum mit 12.1 Å Kantenlänge. Für das Volumen des Hohlraums mit der Höhe von 6.7 Å (Höhe des Phenylrings) ergibt sich somit ein erwarteter Wert von 428 Å³. Das Volumen bei geringeren Schichtabständen, die in den unten beschriebenen Strukturen durch Verdrillung der Carboxyphenylgruppen aus der Senkrechten bzw. durch versetzte Stapelung der Schichten erreicht wird, beträgt das Volumen 351 Å³ (Schichtabstand 5.5 Å). Die Geometrie des trigonalen Hohlraums zeigt, daß Benzol und 1,3,5-trisubstituierte Aromaten geometrisch geeignete Gastmoleküle sein sollten, um coplanar mit dem zentralen Benzolring in das Gitter eingebaut zu werden, jedoch zu dünn sind, um die Höhe der auftretenden Hohlräume ganz auszufüllen. In den unten besprochenen Strukturen wird die Richtigkeit dieser Vermutung gezeigt. Wenngleich die potentielle Höhe des Hohlraums den Schluss nahe legt, daß in die Hohlräume zwei übereinander liegende Aromaten eingeschlossen werden können, ist ein solcher Einschluss bisher nicht beobachtet worden, da bei einer Stapelung translationsäquivalenter Netze ein Hohlraum von 3.6 Å Höhe und dem Durchmesser des zentralen Rings zwischen den Schichten auftreten würde, der nur zur Aufnahme von Wassermolekülen geeignet ist. Im Gegensatz zu dem Hexaammonium-mellitat-Nonahydrat (siehe Abbildung 63), wo dieser Raum für den Einschluss von Wassermolekülen und Ammoniumionen genutzt wird, die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Carboxylatsauerstoffatomen ausbilden, ist eine Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen, in dieser Art, hier nicht möglich.

Geometrische Überlegungen und die Betrachtung von raumerfüllenden Modellen zeigen, daß in diesem System keine gegenseitige Durchdringung der Netzwerke, wie sie in der Trimesinsäure auftritt, möglich ist. Dies wird auch durch die Beobachtung⁸⁴ unterstützt, daß mit Ausnahme der

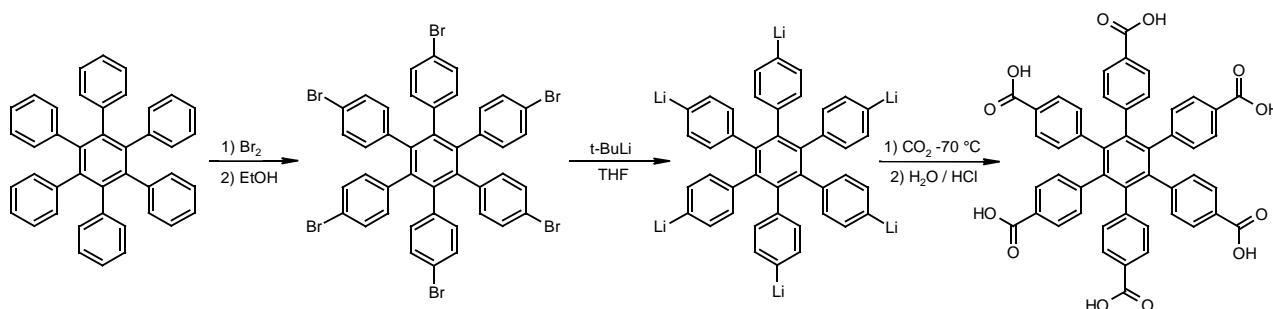
Struktur des Hittorfschen Phosphors nur einander durchdringende zweidimensionale Netzwerke mit (4,4) und (6,3)-Topologie auftreten. Im Vergleich zu den hexagonalen Hohlräumen in der unten beschriebenen hypothetischen Struktur des zur Trimesinsäure homologen Tris(4-Carboxyphenyl)Benzols sind die Hohlräume hier deutlich kleiner und somit für den geordneten Einschluss kleiner Moleküle geeignet^{iv}. Die Durchdringung wird also durch das im Vergleich zu hexagonalen Hohlräumen kleinere Volumen der Hohlräume und das größere Volumen des Wirtsgitters, sowie den für eine Durchdringung ungünstigeren kleineren Winkel zwischen den Verbindern (60°) der Knoten verhindert.

Netzwerke mit der gleichen Topologie wie die Mellitsäure- und HPHA-Netzwerke wurden auch in den Charge-Transfer-Komplexen von 1,3,5-Tricyanobenzol und Hexamethylbenzol⁸⁵, in denen das 1,3,5-Tricyanobenzol ein durch C-H \cdots N-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpftes Gitter bildet, oder in der hypothetischen Struktur des Graphyn⁸⁶ (ein hypothetisches Kohlenstoffallotrop) beobachtet. Aufgrund der Seltenheit nahezu planarer hexagonaler Moleküle, die als Knoten in diesem Typ Netzwerk dienen können, wird auch dieser Typ Netzwerk nur selten beobachtet.

Nach erfolgreicher Synthese und Strukturaufklärung des Hexakis(4-Carboxyphenyl)Benzols wurde die Synthese und eine Einschlussverbindung dieser Substanz publiziert⁸⁷. Die Synthese verfolgt jedoch einen vollständig anderen Weg als die unten beschriebene. Während die unten beschriebene lineare Synthese von der Bromierung und anschließenden Substitution des Hexaphenylbenzols ausgeht, verfolgt die publizierte Syntheseroute den konvergenten Ansatz und es wird Bis(4-Ethoxycarbonylphenyl)acetylen cyclisiert. In der publizierten Einschlussverbindung ist 2,7-Dimethoxynaphthalin in das (3,6)-Netzwerk eingeschlossen, ein nach obigen geometrischen Überlegungen eigentlich ungeeigneter Gast, der in Hohlräume eingeschlossen ist, die sich über zwei Schichten erstrecken.

iv Die Größe eines Hohlraums in einem Gitter mit trigonalen Hohlräumen beträgt weniger als ein sechstel der Größe des Hohlraums in einer Struktur aus trigonalen Knoten und hexagonalen Hohlräumen mit dem gleichen Abstand zwischen den Schwerpunkten der Moleküle (gleiche senkrechte Anordnung der Verbindner vorausgesetzt, die jedoch in keiner von beiden Strukturen beobachtet werden; unter dieser Voraussetzung beträgt das Volumen genauer: $(V - 2V_{\text{Wirt}})/6$. Dies kann am Beispiel der Trimesinsäure und der Mellitsäure klar erkannt werden, im Gegensatz zum großen Hohlraum in der Trimesinsäure treten in der Mellitsäure nur kleine nicht für Lösungsmittel geeignete Hohlräume auf.

3.2 Darstellung von Hexakis(4-Carboxyphenyl)Benzol (HPHA)



3.2.1 Hexakis(4-Bromphenyl)Benzol

1 g Hexaphenylbenzol^v (1.87 mmol) werden langsam unter Rühren in 10 ml Brom eingetragen und die Mischung 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird im Eisbad auf 0°C abgekühlt und kaltes Ethanol zugegeben, bis kein Produkt mehr ausfällt. Das Produkt wird durch eine Glasfritte abfiltriert und mit kaltem Ethanol gut gewaschen. Das Rohprodukt wird dann aus Chloroform / Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1.3 g (1.29 mmol, 69 %) Hexa(4-Bromphenylbenzol).

3.2.2 Hexakis(4-Carboxyphenyl)Benzol

1 g Hexakis(4-Bromphenyl)Benzol (0.99 mmol) wird in einem mit Septum, Stickstoffeinlaß, Vakuumschluß und vakuumfestem Überdruckventil versehenen Dreihalskolben, durch mehrfaches Ausheizen im Vakuum und Spülen mit trockenem Stickstoff inertisiert. Auf das Edukt werden 250 ml über Kalium getrocknetes THF destilliert. Das Hexa(4-Bromphenylbenzol) löst sich in dieser Menge Lösungsmittel. Die Lösung wird im Isopropanol-Trockeneis-Bad auf -70°C gekühlt. Es werden langsam unter starkem Rühren 10 ml einer 10 %-igen tert.-Buthyllithium-Lösung in Pentan zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei dieser Temperatur wird 30 Minuten lang unter starkem Rühren trockenes CO₂ in die Lösung eingeleitet. Die Reaktionsmischung wird über Nacht aufgetaut, mit 200 ml Wasser hydrolysiert und das THF im Vakuum entfernt. Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure auf pH 1 - 2 angesäuert, dabei fällt die rohe Hexasäure als schleimiger, voluminöser, sehr schlecht filtrierbaren Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Die im Vakuum getrocknete rohe Hexasäure wird in Ether / Methanol suspendiert und mit Diazomethan in etherischer Lösung vollständig verestert, wobei der

^v Das Hexaphenylbenzol kann käuflich erworben werden oder durch Diels-Alder-Reaktion von Diphenylacetylen und Tetraphenylcyclopentadienon in Benzophenon als Lösungsmittel und anschließende Decarbonylierung erhalten werden. (L. F. Fieser in E. J. Cory, Herausgeber, *Organic Synthesis* **1966**, *46*, 44-48).

Methylester in Lösung geht. Der Methylester wird durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Merck Aluminiumoxid 90, Aktivität II-III) mit dem Laufmittel Methylenchlorid gereinigt. Da der Hexaester das Produkt ist, das am schlechtesten transportiert wird, kann nach dünnschichtchromatographischem Nachweis des sauberen Produktes die Polarität des Lösungsmittels durch Zusatz von Methanol zum Laufmittel so erhöht werden, daß der Transport über die Säule erhöht wird. Nach der Reinigung erhält man 0.5 g Hexaester (0.57 mmol, 58%). Der Hexaester wird mit 100 ml 50%igem Ethanol und 0.4 g Kaliumhydroxid für 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt und nach Entfernen des Ethanols im Vakuum und Abkühlen wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Produkt wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid im Vakuum getrocknet. Es können 0.43 g Hexasäure (0.54 mmol, 95%) isoliert werden, der Verlust von 5% der Hexasäure kann durch eine geringe Wasserlöslichkeit der Säure erklärt werden. Aufgrund der unten beschriebenen Einschlusseigenschaften ist es verständlich, daß die Säure nur sehr schlecht in vollständig wasserfreiem Zustand erhalten werden kann.

Analytik:

- a) Hexabromid $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d 7.04/7.02 ppm (2 H) ; d 6.60/6.58 ppm (2 H)
- b) Hexamethylester $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): d 7.54/7.51 ppm (2 H) ; d 6.87/6.84 ppm (2 H) $J = 8.1$ Hz ; s 3.73 ppm (3 H)
- c) Hexasäure $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D_6): s 12.80 ppm (1 H) ; d 7.45/7.43 ppm (2 H) ; d 7.04/7.01 ppm (2 H) $J = 8.3$ Hz

Die Hexasäure ist in Alkoholen, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid gut, in unpolaren Lösemitteln und Wasser schlecht bzw. unlöslich.

3.3 Struktur von HPHA

3.3.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Durch langsames Verdampfen einer Lösung der Hexasäure in einem Gemisch aus wasserhaltigem Ethanol und Essigsäure (5-10 %) erhält man die nachfolgend beschriebenen Kristalle, deren genaue Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte. Eine Strukturlösung gelingt jedoch glatt in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c. Einzelheiten zu der vermuteten Zusammensetzung folgen unten. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 17: Kristallographische Daten

Summenformel	$C_{48}H_{30}O_{12} \cdot ?$
Molmasse [g/mol]	798.76
Zellkonstanten [Å bzw. $^\circ$]	a = 11.066(2) b = 18.117(4) c = 29.678(3) β = 91.63(1)
Zellvolumen [Å^3]	V = 5947.5(18)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	0.892
Gemessene Dichte (KI-Lösung) [g/cm^3]	1.25
Θ_{\max} [$^\circ$], λ_{Mo} =0.71073 Å	26
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	6164 (5866)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3201
R_{int}	0.018
wR_2	0.171
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.060
R_1 für alle Reflexe	0.117
Goodness-of-fit	1.008
Zahl der verfeinerten Parameter	335
Verwendetes Messgerät	Nonius CAD-4
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	SHELXS-97 / Shelx197

3.3.2 Beschreibung der Struktur der Hexasäure „ohne“ Gast

Im Kristall besitzt die HPHA kristallographische C_2 -Symmetrie (Wyckoff-Symbol 4e) und unter Vernachlässigung der Carboxylwasserstoffatome angenäherte D_6 -Symmetrie. Die Abweichung von der D_6 -Symmetrie besteht in unterschiedlichen Verdrillungswinkeln der Phenylringe aus der Ebene des zentralen Benzolrings, dieser Winkel liegt zwischen 61.7° und 74.6° (die Einzelwerte sind in Abbildung 101 wiedergegeben) und der Geometrie der Carboxylgruppen. Das Molekül ist also wie die Mellitsäure näherungsweise propellerförmig und chiral. Der zentrale Benzolring ist innerhalb der Standardabweichungen planar, die Geometrie des Hexaphenylbenzolsystems entspricht Standardwerten. Wenngleich die Form der Schwingungsellipsoide die Bewegung des Moleküls um eine Achse senkrecht zum zentralen Ring nahe legt, kann diese qualitative Beobachtung nicht quantitativ durch eine Bewegung eines starren Körpers beschrieben werden. Der Test für dieses Modell⁸⁸ ergibt nur eine schlechte Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten. Aus der Analyse der Matrix der Δ -Werte⁸⁹ ist jedoch ersichtlich, daß die Benzolringe, wie erwartet, relativ starr sind und daß die größten Abweichungen vom Modell des starren Körpers durch die Carboxylgruppen verursacht werden. Weiterhin kann beobachtet werden, daß sich die einzelnen Ringe relativ zueinander bewegen. Eine mögliche Interpretation dieses Verhaltens ist die Überlagerung der Bewegung eines starren Körpers mit einer Verdrillung entlang der 1,4-Positionen der 4-Carboxyphenylgruppen, die einer Veränderung der oben angegebenen Interplanarwinkel entspricht. Auch die Carboxylgruppen bewegen sich relativ zu den Ringen, an die sie gebunden sind. In den Carboxyldimeren, die von den Carboxylgruppen um C(9), C(28) bzw. C(23), C(23) gebildet werden, sind C=O und C-OH fehlgeordnet, dies wird durch die innerhalb der Standardabweichungen gleichen C-O-Bindungslängen und C-C-O-Bindungswinkel ausgedrückt. Die Fehlordnung ist jedoch nur in den Carboxylgruppen um C(9) und C(28) durch die Symmetrie bedingt, sie⁹⁰ beeinflusst die Genauigkeit der Sauerstoffpositionen, zusätzlich zu der erheblichen thermischen Bewegung, negativ. Eine Besonderheit tritt in der Geometrie der Carboxylgruppe um C(9) auf, sie ist um 25.4° aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht, während die übrigen Carboxylgruppen nahezu coplanar mit den Benzolringen sind (Abweichungen von der Coplanarität 0.6 - 5.5°). Dies ermöglicht die Bildung eines Carboxyldimeren mit einem translationsäquivalenten Molekül mit einer Verdrillung des Dimeren von 13.2° (Winkel zwischen den Ebenen durch die Carboxylgruppen). Ein weiterer möglicher Geometrieparameter zur Beschreibung der Verdrillung des Wasserstoffbrückenbindungssystems ist der Mittelwert der Beträge der C-O \cdots O-C-Torsionswinkel, der hier 19.1° und in den beiden anderen Carboxyldimeren 3.9° bzw. 1.4° beträgt. Bei coplanarer Anordnung der Carboxylgruppen um C(9) und C(28) mit den Ringen, an die sie

gebunden sind, würde ein Winkel von 43.9° zwischen den beiden Carboxylgruppen resultieren und die Bildung eines normalen Carboxyldimeren erschweren. Noch stärker verdrillte Wasserstoffbrückenbindungen in Carboxylgruppen treten in der Mellitsäure auf, hier beträgt der größte Verdrillungswinkel zwischen den beiden Ebenen durch die Carboxylgruppen eines Dimeren 37.1° . Diese Verdrillung der Carboxyldimere wird durch die geometrischen Anforderungen der Verknüpfung von homochiralen propellerförmigen Molekülen bestimmt. Die Verdrillung der Carboxylgruppen gegen den Phenylring in Richtung auf eine senkrechte Anordnung der Carboxylgruppe zum zentralen Benzolring ist neben einem großen Verdrillungswinkel der Carboxyphenylgruppe gegen den zentralen Benzolring eine weitere Möglichkeit, die Verdrillung des Wasserstoffbrückensystems zu verringern. Die Verknüpfung der sechsflügeligen Propeller in der Art, daß ein Propeller nur von molekularen Propellern mit gegenläufigem Drehsinn umgeben ist, ist aus geometrischen Gründen hier nicht möglich. Bei drei und vierblättrigen Propellern ist dies jedoch möglich; diese drei Arten von molekularen Propellern sind die einzigen, die sich zu geschlossenen, ebenen Schichten verknüpfen lassen. Weitere geometrische Besonderheiten treten in dem Hexa(4-Carboxyphenyl)Benzol nicht auf.

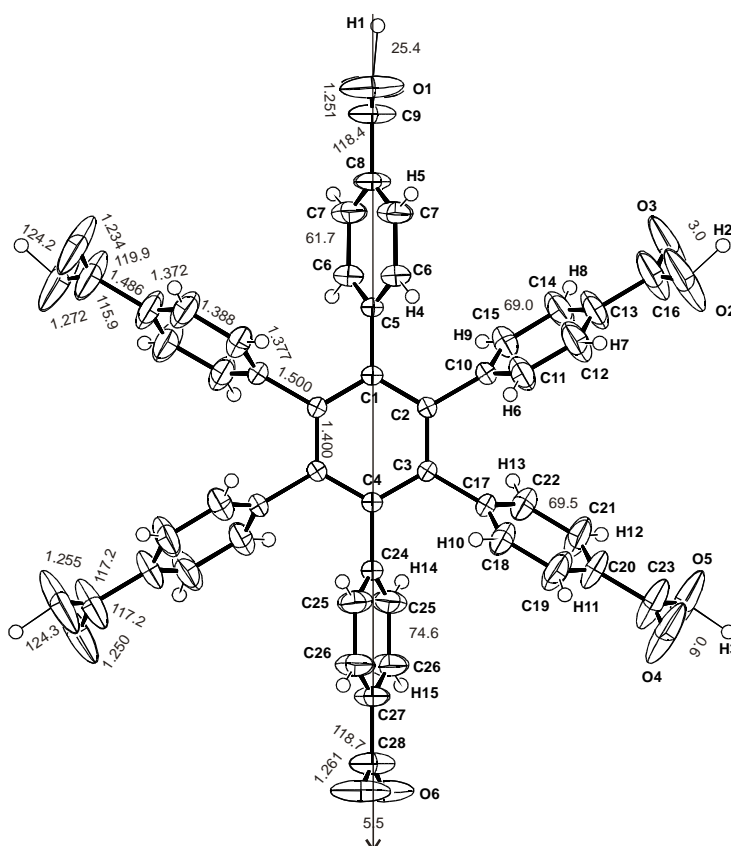


Abbildung 101: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter im Hexa(4-Carboxyphenyl)Benzol (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit, die C-C-Bindungslängen sind unter der Annahme von D_6 -Symmetrie gemittelt, Längen in Å, Winkel in Grad, die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen)

Die Carboxylgruppen sind alle durch Wasserstoffbrückenbindungen in Form von cyclischen Carboxyldimeren untereinander verbunden. Es resultiert eine Schichtstruktur aus wasserstoffverbrückten Schichten, die untereinander nicht verbunden sind. Die Schichten sind aus Ketten von propellerförmigen Molekülen gleichen Drehsinns aufgebaut, die durch stark verdrillte Brücken verbunden sind. Die Ketten sind mit je zwei Ketten gegenläufigen Drehsinns der propellerförmigen Hexasäuren über Carboxyldimere normaler Geometrie zu Schichten verbunden. In den Schichten, Netzen mit (3,6)-Topologie, verbleiben große trigonale Hohlräume, in denen in dieser Struktur keine Gastmoleküle lokalisiert werden können. Da das Volumen der Hohlräume insgesamt ca. 45% des Zellvolumens beträgt und die gemessene Dichte (1.25 g/cm^3) signifikant höher ist als die aus der aufgefundenen Zellbesetzung berechnete (0.89 g/cm^3), muß der Hohlraum mit Lösemittel gefüllt sein. Dieses Lösemittel kann in Differenzfouriersynthesen nicht aufgefunden werden, und aufgrund der geringen Restelektronendichten im Hohlraum ($<0.2 \text{ e/\AA}^3$) und des recht niedrigen R-Wertes liefert es nur einen kleinen Beitrag zur Streuung. Deshalb dürfte es sich dabei um flüssigkeitsähnlich fehlgeordnetes Lösemittel⁹¹ handeln. Ein Modell für die Fehlordnung des Wassers kann also aufgrund der Komplexität der Fehlordnung und der geringen Information über das fehlgeordnete Wasser, nicht eingeführt werden. Auch die Messung anderer Kristalle führt nicht zu einem anderen Bild. Da nur jede zweite Schicht translationsäquivalent ist und aufeinanderfolgende Schichten durch Inversion ineinander überführt werden, haben die entstehenden Kanäle einen trapezförmigen Querschnitt, der in jeder Schicht zu einem Dreieck ergänzt wird. Es resultiert ein trapezförmiger Kanal mit alternierenden seitlichen Ausbuchtungen, der parallel [100] also geneigt gegen die Stapelrichtung der Schichten verläuft. In Abbildung 102 sind zwei Schichten dargestellt, hier ist die wechselseitige Anordnung der Dreiecke deutlich zu erkennen. In der raumerfüllenden Abbildung 103, in der die Blickrichtung parallel [100] verläuft, ist die Form eines einzelnen Hohlräume und des resultierenden Kanals verdeutlicht. Der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Schichten beträgt 5.29 \AA . Dies wird durch die oben beschriebene AB-Stapelfolge ermöglicht. In der Stapelung translationsäquivalenter Schichten würde dieser Abstand ca. 1.4 \AA größer sein, da dort die Phenylwasserstoffatome übereinander liegen müssen. Die Kanalform der Hohlräume ermöglicht die hohe Beweglichkeit der Lösemittelmoleküle. Die Kanäle sind aus Hohlräumen mit nahezu trigonalprismatischer Form aufgebaut, von denen jeder ein Volumen von ca. 331 \AA^3 besitzt, berechnet aus der Grundfläche und der Höhe der Hohlräume außerhalb der van-der-Waals-Oberfläche der Wirtsmoleküle (mit 18.1 \AA Abstand der Schwerpunkte der HPHA und 3.4 \AA Dicke der Verbindungen). Die Bildung einer Struktur mit großen Hohlräumen, die in diesem Fall nur von stark fehlgeordnetem Lösemittel gefüllt sind, weist auf die Richtigkeit der obigen geometrischen Überlegungen hin, daß in einem (3,6)-Netz aus HPHA eine gegenseitige

Durchdringung nicht möglich ist, und ermutigt zu Versuchen, geometrisch geeignete Gäste einzuschließen. Die Stabilität des Netzwerkes ohne geeigneten Gast ist ein guter Hinweis auf die hohe Stabilität dieses Strukturtyps und zeigt Analogien zu anorganischen Strukturen mit großen Hohlräumen wie den Zeoliten sowie zu den Harnstoff-Einschlussverbindungen⁹². Experimente zum Austausch des Gastes, wie sie die Analogie zu Zeoliten nahelegt, wurden bisher aufgrund der recht kleinen verfügbaren Menge der Hexasäure nicht unternommen. Aufgrund der Größe und trigonalen Gestalt des verbleibenden Hohlraums scheint Mesitylen ein geeigneter Gast für dieses Gitter zu sein. Bei Zugabe von Mesitylen zu einer alkoholischen Lösung von HPHA fällt sofort ein mikrokristalliner Niederschlag aus, der in Ethanol auch bei längerem Erhitzen nicht löslich ist. Die größten Kristalle, die aus Gasphasendiffusion von Mesitylen in eine ethanolische Lösung von HPHA bzw. durch Diffusion einer ethanolischen Lösung von HPHA in eine Lösung von Mesitylen in Ethanol und Chloroform erhalten werden können, besitzen eine Kantenlänge von weniger als 0.02 mm sind und deshalb für weitere Untersuchungen ungeeignet. Auch 1,3,5-Triethylbenzol führt in ethanolischer Lösung zu einem sofortigen Niederschlag. Durch Gasphasendiffusion von Triethylbenzol in eine ethanolische Lösung von HPHA gelingt es, gut ausgebildete hexagonale Plättchen mit einer Kantenlänge von 0.02 mm zu erzeugen, die entlang der hexagonalen Achse optisch isotrop sind, senkrecht zu ihr jedoch Auslöschungen zeigen. Das optische Verhalten der Kristalle und die Morphologie weisen auf eine hexagonale Raumgruppe hin. Die Kristalle spalten sehr leicht senkrecht zur hexagonalen Achse, sind jedoch für eine Röntgenstrukturaufklärung deutlich zu klein. Eine Modifikation der Kristallisationsbedingungen, wie der Zusatz von Dibromethan zum Alkohol zur Erhöhung der Dichte des Lösungsmittels, sowie unterschiedliche Versuche zur Diffusion in Lösung haben bisher nicht zu größeren Kristallen geführt. Auch durch Diffusion von Benzol in eine ethanolische Lösung von HPHA können kleine hexagonale Kristalle erhalten werden, bei denen der Benzoleinschluss NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Auf diese Kristalle wird weiter unten noch etwas ausführlicher eingegangen, obwohl auch sie nicht für eine Röntgenstrukturaufklärung geeignet sind. Bei der Mischung ethanolische Lösungen von HPHA und 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) tritt kein Niederschlag auf, sondern es können auf normalem Wege Kristalle der unten beschriebenen Einschlussverbindung erhalten werden. Aufgrund der sehr ähnlichen Größe und Form von Triethylbenzol und Trimethoxybenzol kann trotz des unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens beider Komplexe vermutet werden, daß ihre Strukturen ähnlich sind.

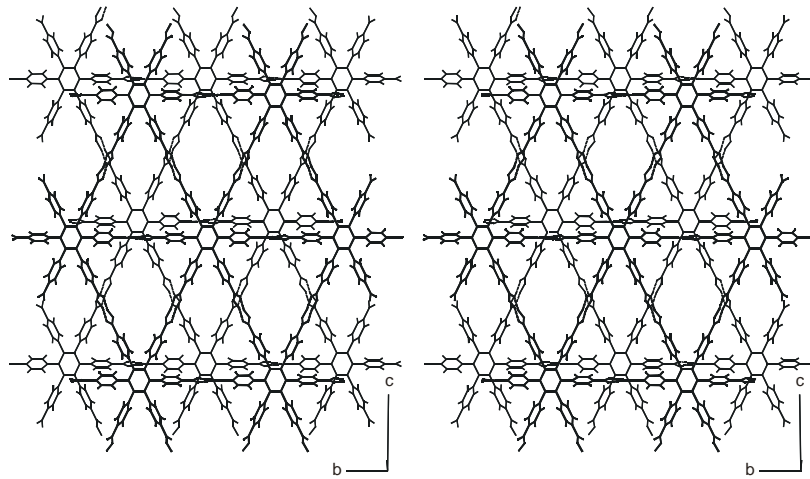


Abbildung 102: Stereodarstellung zweier Schichten aus HPHA-Molekülen, Blick senkrecht auf die Schichten. Die obere Schicht ist verstärkt dargestellt.

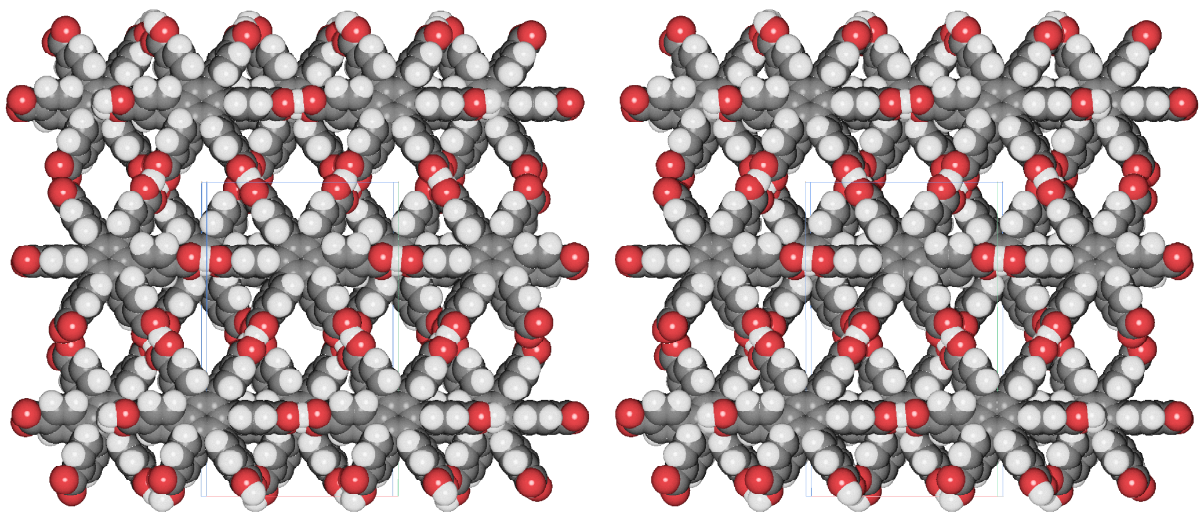


Abbildung 103: Ausschnitt aus zwei übereinander liegenden Schichten aus HPHA-Molekülen, Blick entlang [100].

3.4 Einschlussverbindung von HPHA mit Trimethoxybenzol (HPHA · (TMB)₂)

3.4.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Durch Verdampfen des Lösemittels aus einer ethanolischen Lösung von HPHA und Trimethoxybenzol erhält man monokline Kristalle der Einschlussverbindung HPHA · 2 TMB, die im Folgenden beschrieben ist.

Tabelle 18: Kristallographische Daten

Summenformel	(C ₄₈ H ₃₀ O ₁₂) · (C ₉ H ₁₂ O ₃) ₂
Molmasse [g/mol]	1135.1
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 10.3434(5) b = 18.2519(9) c = 15.3282(5) β = 95.982(3)
Zellvolumen [Å ³]	2878.0(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.310
Θ _{max} [°], λ _{Mo} =0.71073 Å	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	11994 (3242)
Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	2098
R _{int}	0.048
wR ₂	0.245
R ₁ für Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	0.079
R ₁ für alle Reflexe	0.116
Goodness-of-fit	1.049
Zahl der verfeinerten Parameter	234
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Sir92 / Shelx197

Aufgrund der schlecht durch ein Fehlordnungsmodell zu beschreibenden, unten näher beschriebenen Beweglichkeit des Gastes, ist in der Tabelle 18 nur die anisotrope Verfeinerung der in Differenzfouriersynthesen gefundenen Positionen des Gastes beschrieben, in denen extrem hohe Temperaturbewegung auftritt. Wie unten genauer beschrieben, führt die Einführung eines Fehlordnungsmodells nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Beschreibung der Beweglichkeit des Gastes und somit nicht zu besseren R-Werten.

3.4.2 Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung HPHA · (TMB)₂

Die Hexasäure besitzt in dieser Struktur kristallographische C_{2h} -(2/m) Symmetrie (Wyckoff-Symbol 2a), das Molekül ist also nicht propellerförmig. Dies ist gut mit der Konformation der Mellitsäure im Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat vergleichbar, auch hier besitzt das potentiell propellerförmige Mellitation C_{2h} -Symmetrie. Diese Konformation ermöglicht die Verknüpfung gleichsinnig aus der Ebene herausgedrehter Carboxyphenylgruppen mit weitgehend coplanaren Phenylgruppen. Da beide kristallographisch unabhängigen Carboxyphenylgruppen unterschiedlich stark (86.6° bzw. 68.1°) aus der Ebene des zentralen Benzolrings herausgedreht sind, ist eine höhere Symmetrie der Säure nicht möglich. Der zentrale Benzolring ist symmetriebedingt planar, jedoch ist C(3) geringfügig aus dieser Ebene ausgelenkt (0.07 \AA , Torsionswinkel (C(10)-C(2)-C(1)-C(3) = 3.1°). Dadurch sind diese Carboxyphenylgruppen um 3° aus der Ebene herausgekippt, dies bewirkt eine Abweichung von 0.38 \AA von der Ebene für C(9). Die Hexasäuren bilden wie in der vorhergehenden Struktur ein (3,6)-Netz, das durch Carboxydimere verbrückt ist. Die Carboxydimere sind im Gegensatz zu den beiden ersten Verbindungen weitgehend planar, jedoch ist das Dimere aus der Säure um C(14) signifikant (13.8°) aus der Ebene durch die beiden Phenylringe herausgedreht, eines der Dimere ist symmetriebedingt fehlgeordnet (C(14), O(1)) ($d_{O-O} = 2.676 \text{ \AA}$). In der anderen Wasserstoffbrückenbindung ($d_{O-O} = 2.622 \text{ \AA}$) unterscheiden sich die C-O-Bindungslängen nur um 0.02 \AA und die C-C-O-Bindungswinkel nur um 0.7° , was auf eine Fehlordnung von C-O und C=O mit einem geringfügig ungleichen Gewicht beider Orientierungen hinweist. Die einzelnen Werte der Geometrieparameter sind in Abbildung 104 zusammengefasst. Die beste Ebene durch die Netze, also die Stapelebene der Netze, bildet mit dem zentralen Benzolring einen Winkel von 3° . Der Abstand dieser Ebenen beträgt $a/2 = 5.172 \text{ \AA}$, ist also 0.1 \AA kleiner als in der vorhergehenden Struktur.

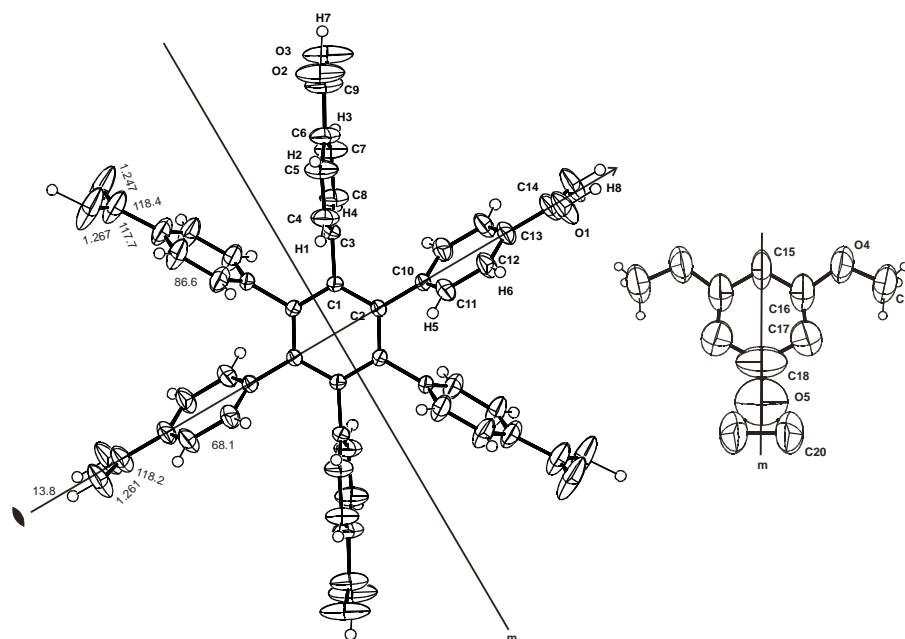


Abbildung 104: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter für HPHA, die Hexasäure ist um je 10° um x und y aus der Papierebene gekippt (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit). Rechts verfeinerte Positionen des Gastes, abgesehen von der Fehlordnung von C(20) ist die Beweglichkeit des Gastes im Wirtsgitter nicht berücksichtigt (Ellipsoide 30% Wahrscheinlichkeit, Längen in Å, Winkel in Grad, die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

Die Schichten sind in einer AB-Stapelfolge gestapelt, bei der jede benachbarte Schicht durch eine Translation um $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ erzeugt wird. Diese Stapelung ermöglicht den geringen Schichtabstand, da die Carboxyldimere einer Schicht über den zentralen Benzolringen bzw. über den Carboxyldimeren der Nachbarschicht liegen, die Wasserstoffatome der Carboxyphenylgruppen also in die Hohlräume der Nachbarschichten ragen. Dies führt zu der stärksten Verschränkung der Schichten, die in den hier beschriebenen Strukturen beobachtet wird. Der verringerte Schichtabstand kann als eine Anpassung der Wirtes an die im Vergleich zum Wirt zu geringe Höhe der Gäste betrachtet werden. Die begrenzte Anpassung des Schichtabstands kann jedoch die unten beschriebenen Folgen der zu geringen Dicke der Gäste nicht verhindern. Die Stapelung der (3,6)-Netze wird in den Abbildungen 105 und 106 verdeutlicht. Die Hohlräume in den Schichten bilden Kanäle mit rautenförmigem Querschnitt, die leicht gegen die Stapelrichtung ($12,6^\circ$) geneigt sind. Die Stapelung der Schichten und der rautenförmige Querschnitt der Kanäle ähnelt den Kanälen in der oben beschriebenen Struktur der HPHA mit vollständig fehlgeordnetem Lösemittel. Dort werden benachbarte Schichten jedoch nicht durch Translation ineinander überführt, der Neigungswinkel der Kanäle gegen die Schichten ($18,4^\circ$) sowie der Schichtabstand ($5,27 \text{ \AA}$) sind dort größer. Auch die Geometrie der einzelnen Schichten unterscheidet sich etwas. Wie dort wird der Kanal in jeder Schicht zu einem trigonalen Hohlraum ergänzt, so daß ein Kanal entsteht, der taschenförmige Ausbuchtungen aufweist. In den trigonalen Hohlräumen der Schichten sind die Trimethoxybenzolmoleküle

eingeschlossen, die kristallographische C_s -Symmetrie besitzen (Wyckoff-Symbol 4i). Der Gast ist in dieser Einschlussverbindung komplex fehlgeordnet, die Fehlordnung läßt sich am besten durch eine Kombination von fünf Bewegungsmöglichkeiten des Moleküls im Wirtskäfig deuten: 1) eine Bewegung um die Achse C(1a)-C(4a), die sich in der Spiegelebene befindet, 2) eine Bewegung um die Achse durch C(2a) und C(2a)', 3) eine Schwingung um die Achse senkrecht zur Molekülebene, die durch den Schnittpunkt dieser beiden Achsen verläuft, 4) eine Fehlordnung der dritten Methoxygruppe über die Spiegelebene, sowie 5) einer Translation entlang einer Linie durch C(1a)-C(4a). Diese Beweglichkeiten des Moleküls im Wirtskäfig sind nur schwer durch ein adäquates Fehlordnungsmodell zu beschreiben, da die Elektronendichte im Hohlraum diffus ohne deutliche Maxima um die Positionen der Atome im Trimethoxybenzol so verteilt ist, daß fehlgeordnete Positionen nur 0.5 bis 0.9 Å voneinander entfernt sind. Diese Abstände zwischen alternativen Positionen verhindern das gleichzeitige Verfeinern der beiden Positionen. Eine Verfeinerung eines berechneten, C_s -symmetrischen Trimethoxybenzolemoleküls, das an die Positionen der gefundenen Atome angepasst wurde, ist in Abbildung 105 in den Hohlräumen gezeigt. Dieses Modell berücksichtigt die Beweglichkeit des Trimethoxybenzols in keiner Weise, seine Verfeinerung zeigt jedoch, daß die Fehlordnung der dritten Methoxygruppe über die Spiegelebene nicht zu vernachlässigen ist. Die Verfeinerung von zwei alternativen Positionen des berechneten Trimethoxybenzolemoleküls, die an die anhand der anisotropen Temperaturfaktoren aufgespaltenen Positionen des ersten Modells angepasst wurden, erbringen ebenfalls keine bessere Übereinstimmung mit der Realität, obwohl dieses Modell sowohl die Translation entlang der Linie durch C(1a)-C(4a) als auch die nicht mit der kristallographischen Symmetrie vereinbare Verkipfung der Molekülebene gegen die Spiegelebene berücksichtigt. Aufgrund der oben beschriebenen Abstände der alternativen Positionen in diesem Modell kann die Verfeinerung hier nur blockweise erfolgen. Alle Versuche, die Beweglichkeit des Trimethoxybenzols durch ein Fehlordnungsmodell zu beschreiben, sind bisher fehlgeschlagen, die Versuche bestätigen jedoch, daß die Beweglichkeit des Teils des Moleküls, das in der Tasche des Hohlraums liegt, gegenüber dem Rest, besonders der dritten Methoxygruppe, die im kanalförmigen Teil des Hohlraums liegt, eingeschränkt ist. In Abbildung 108, in der ein Gastmolekül in einem taschenförmigen Abschnitt des Kanal gezeigt ist, wird deutlich, daß ein Teil des Benzolrings des Gastes durch die Wasserstoffatome des Wirtes fixiert wird, während die dritte Methoxygruppe sehr viel Raum zur Verfügung hat. Der Abstand zwischen den Ebenen durch diese Wasserstoffatome beträgt 6.0 Å, damit ergibt sich ein Abstand der van-der-Waals-Oberflächen beider Schichten von 3.6 Å. Dieser Abstand ist größer als der für den Aromaten benötigte Raum von 3.4 Å. Die beiden symmetrieäquivalenten Methoxygruppen können in den Hohlraum der Nachbarschicht ragen, so daß auch diesen Molekülteilen Raum für

eine erhöhte Beweglichkeit zur Verfügung steht. Die Form der zur Verfügung stehenden Hohlräume ist in der raumerfüllenden Abbildung zweier übereinanderliegender Schichten (Abbildung 107) erkennbar. Hier wird auch ein möglicher Unterschied zwischen der Struktur der Einschlussverbindungen mit 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3,5-Triethylbenzol deutlich, die Methylengruppe benötigt mehr Raum als das Sauerstoffatom, so daß der Schichtabstand in dem Triethylbenzoleinschluss aufgeweitet sein könnte (Dicke der Methylengruppe 4.2 Å im Vergleich zum Sauerstoffatom 3.04 Å).

Auch mit dem Thioanalogen des 1,3,5-Trimethoxybenzols können Kristalle einer Einschlussverbindung erhalten werden, die jedoch für eine Röntgenstrukturbestimmung zu klein sind.

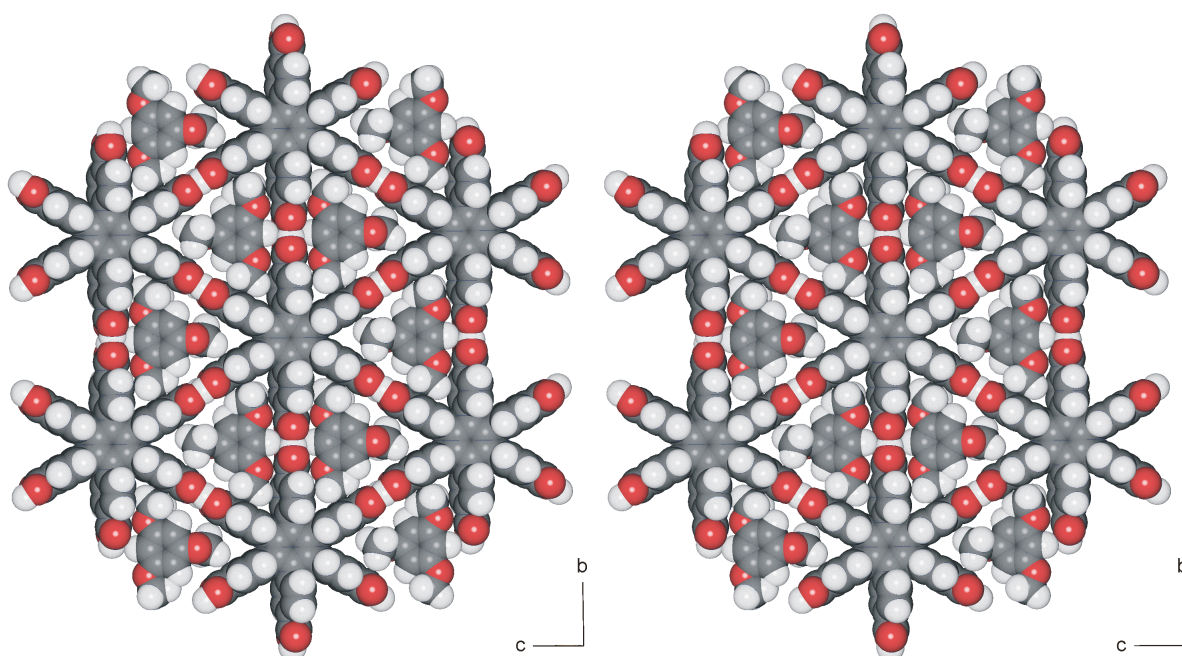


Abbildung 105: Ausschnitt aus einem (3,6)-Netzwerk aus wasserstoffverbrückten HPHA-Molekülen mit eingeschlossenen Trimethoxybenzolmolekülen, die Gastmoleküle sind berechnet und an die gefundenen Positionen angepasst. Die beste Ebene durch die Schicht liegt in der Papierebene.

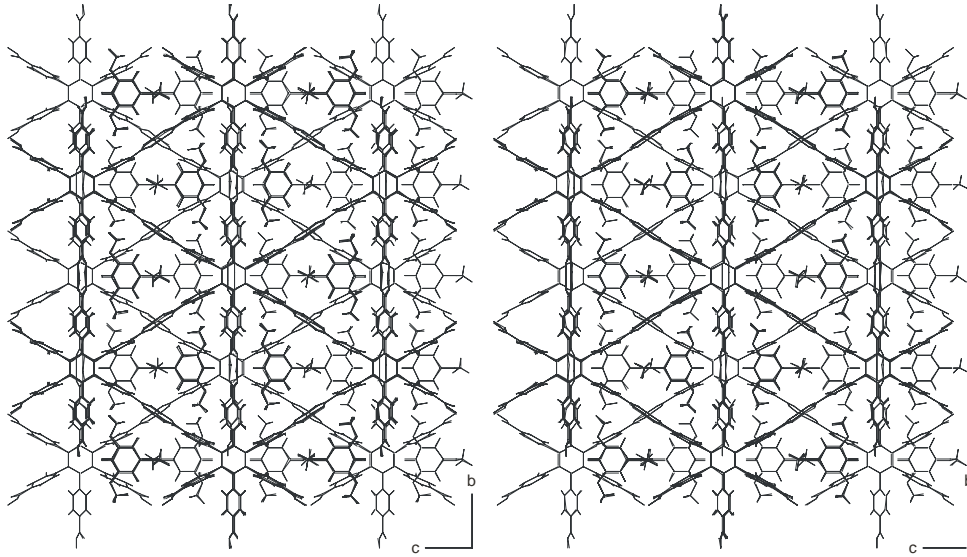


Abbildung 106: Ausschnitt aus zwei aufeinander folgenden HPHA-Schichten mit berechneten Gastmolekülen, die Blickrichtung ist entlang $[100]$.

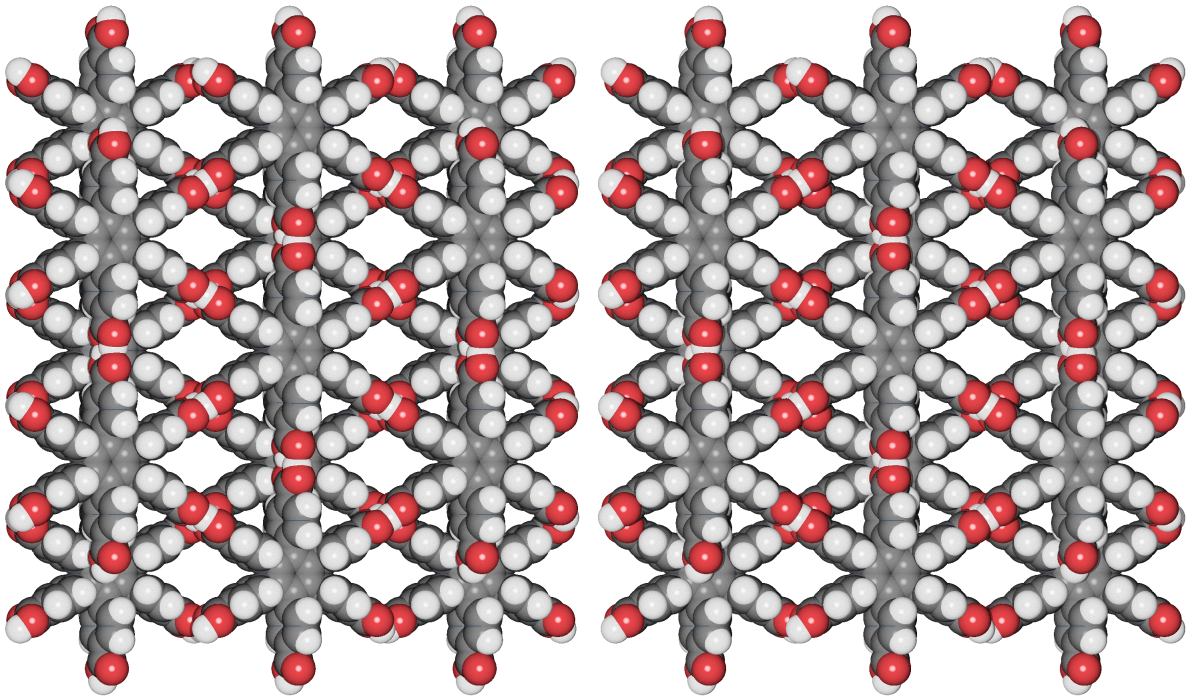


Abbildung 107: Raumerfüllende Darstellung zweier aufeinander folgender HPHA-Schichten.

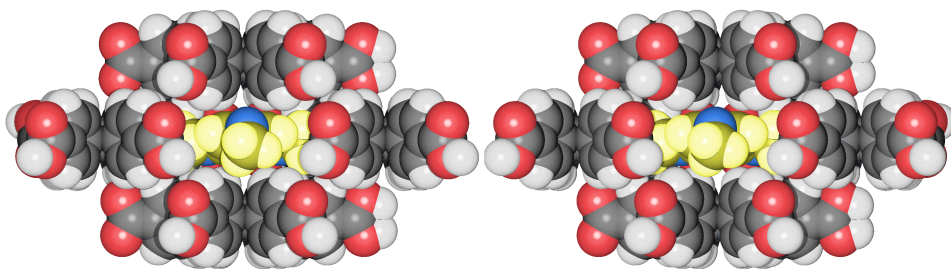


Abbildung 108: Blick in einen Hohlraum der HPHA-Schicht in Richtung der Stapelebene, das Gastmolekül ist farblich hervorgehoben.

3.5 Einschlussverbindung des Charge-Transfer-Komplexes Trinitrobenzol · (1,3,5-Trimethoxybenzol)₂ im HPHA Netzwerk (HPHA · TNB · (TMB)₂).

3.5.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Aus einer Lösung der Hexasäure und 1,3,5-Trimethoxybenzol in Ethanol mit wenig Essigsäure können durch langsames Verdampfen des Lösemittels Kristalle mit einer Kantenlänge bis 0.2 mm erhalten werden. Die Kristalle sind intensiv dunkel gelb gefärbt, was auf das Vorliegen eines Charge-Transfer-Komplexes hindeutet (auch die Kristalle des 1:1-Komplexes von TNB und TMB sind intensiv gelb gefärbt).

Tabelle 19: Kristallographische Daten

Summenformel	(C ₄₈ H ₃₀ O ₁₂) · (C ₉ H ₁₂ O ₃) ₂ · (C ₆ H ₃ N ₃ O ₆)
Molmasse [g/mol]	1348.2
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 9.9977(8) α = 87.585(4) b = 12.5854(7) β = 80.943(2) c = 13.585(1) γ = 73.796(4)
Zellvolumen [Å ³]	V = 1621.0(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.381
Θ _{max} [°], λ _{Mo} =0.71073 Å	25
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	5172 (5172)
Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	2578
wR ₂	0.377
R ₁ für Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	0.131
R ₁ für alle Reflexe	0.223
Goodness-of-fit	1.087
Zahl der verfeinerten Parameter (Restraints)	508 (38)
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

Die Kristalle beugen Röntgenstrahlung reproduzierbar schlecht, doch ist eine Röntgenstrukturaufklärung möglich, die Ergebnisse sind in der Tabelle 19 zusammengefasst. Der geringe maximale Beugungswinkel ist mit der beobachteten Fehlordnung des Trinitrobenzols zu erklären. Durch die verhältnismäßig wenigen vorhandenen Daten ist es nicht möglich, ein besseres als das unten beschriebene Fehlordnungsmodell für das Trinitrobenzolmolekül zu verfeinern, da sonst das Reflex / Parameter Verhältnis zu klein und die Verfeinerung instabil wird.

3.5.2 Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung HPHA · TNB · (TMB)₂.

Im Kristall bildet die zentrosymmetrische HPHA ein (3,6)-Netz in der üblichen Verknüpfung, die durch wasserstoffverbrückte cyclische Carboxyldimere mit O-O-Abständen von 2.612 bis 2.645 Å erfolgt. Trotz des schlechten R-Werts, der auf die ungenügende Beschreibung der Fehlordnung zurückzuführen ist, sind die Positionen des Wirtes und des Trimethoxybenzols hinreichend genau bestimmt, um deren Geometrie zu diskutieren. Die Carboxyphenylgruppen der Hexasäure sind zwischen 83.1° und 87.7° aus der Ebene des zentralen Benzolringes herausgedreht, so daß eine zentrosymmetrische, also nicht propellerförmige Anordnung möglich ist, ohne daß kurze nicht-bindende intramolekulare Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte auftreten, die kleinsten H-H-Abstände sind größer als 2.85 Å. Eine zentrosymmetrische Anordnung ist nur bei großen Verdrillungswinkeln möglich, wie in der Hexamethylbenzoleinschlussverbindung deutlich wird. Dort liegt das fehlgeordnete Molekül in einer Konformation mit mittlerer D_{3d}-Symmetrie vor, in der extrem kurze H-H-Abstände auftreten würden. Innerhalb der Standardabweichungen ist der zentrale Benzolring planar, und die nichtplanare Deformation des Systems ist gering. Werden die Verdrillungswinkel und die Geometrie der Carboxylgruppen außer acht gelassen, ist das Molekül annähernd D_{6h}-symmetrisch. Die Carboxylgruppen sind nicht coplanar mit den Benzolringen, an die sie gebunden sind. Die Abweichung von der Coplanarität der Carboxylgruppe mit dem Phenylring, ausgedrückt durch den Verdrillungswinkel zwischen der Ebene durch die Carboxylgruppe und die Ebene durch den Ring, beträgt zwischen 3.0° und 10.6° (Einzelwerte zeigt Abbildung 109). Die Carboxylgruppen sind deutlich asymmetrisch, es ist also möglich, anhand der C-O Bindungslänge und dem oben erwähnten Kriterium für die C-C-O-Bindungswinkel die Hydroxylsauerstoffatome (O(1), O(4), O(5)) zu lokalisieren, die verfeinerten Wasserstoffpositionen liegen jedoch eher im Zentrum der Brückenbindungen.

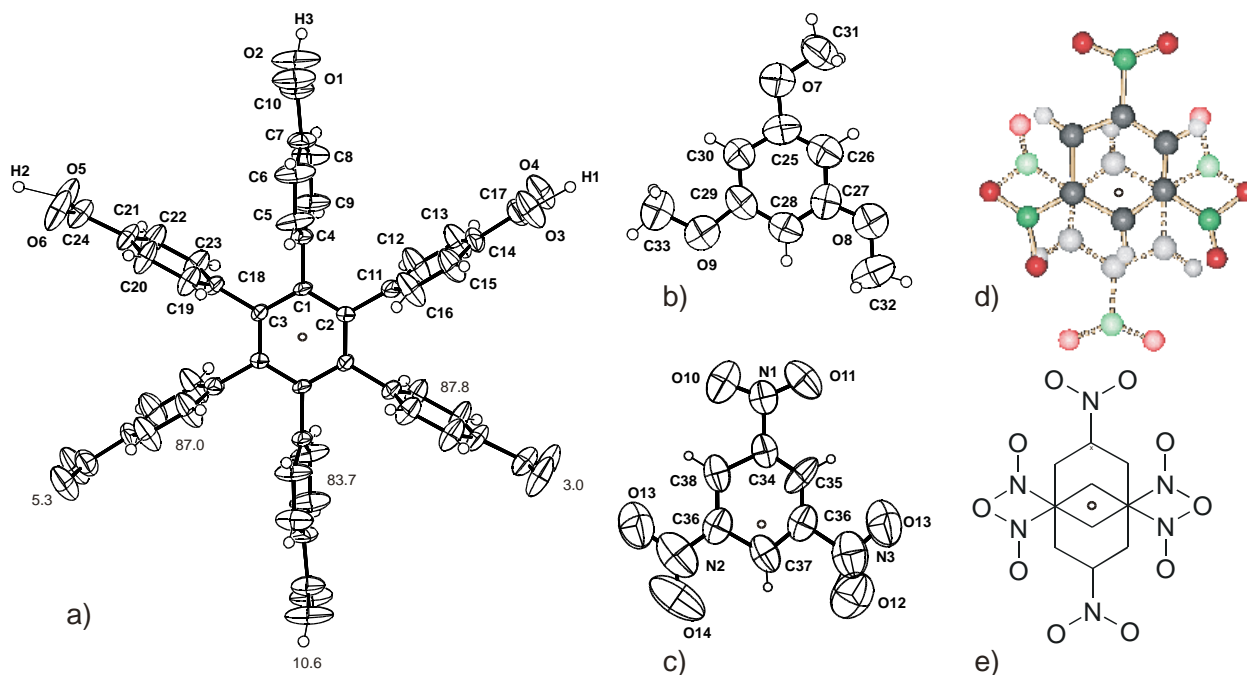


Abbildung 109: Atombenennung im $\text{TNB} \cdot (\text{TMB})_2 \cdot \text{HPHA}$ -Komplex, a) HPHA, zur besseren Übersichtlichkeit liegt der zentrale Ring nicht in der Papierebene, die Winkelangaben bezeichnen den Winkel zwischen der Ebene durch den zentralen Ring und dem Ring der Carboxyphenylgruppe bzw. den Winkel zwischen der Carboxylgruppe und dem Phenylring; b) TMB; c) TNB; (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit a) und b), 30 % c)); d) verfeinertes Fehlordnungsmodell für TNB in Kugelstabdarstellung, die gestrichelten Bindungen bezeichnen die alternative Position des Moleküls; e) schematische Wiedergabe des Fehlordnungsmodells, das Kreuz bezeichnet die vermutete Position der Achse, um die die nicht erfasste Bewegung bzw. Fehlordnung des Moleküls erfolgt.

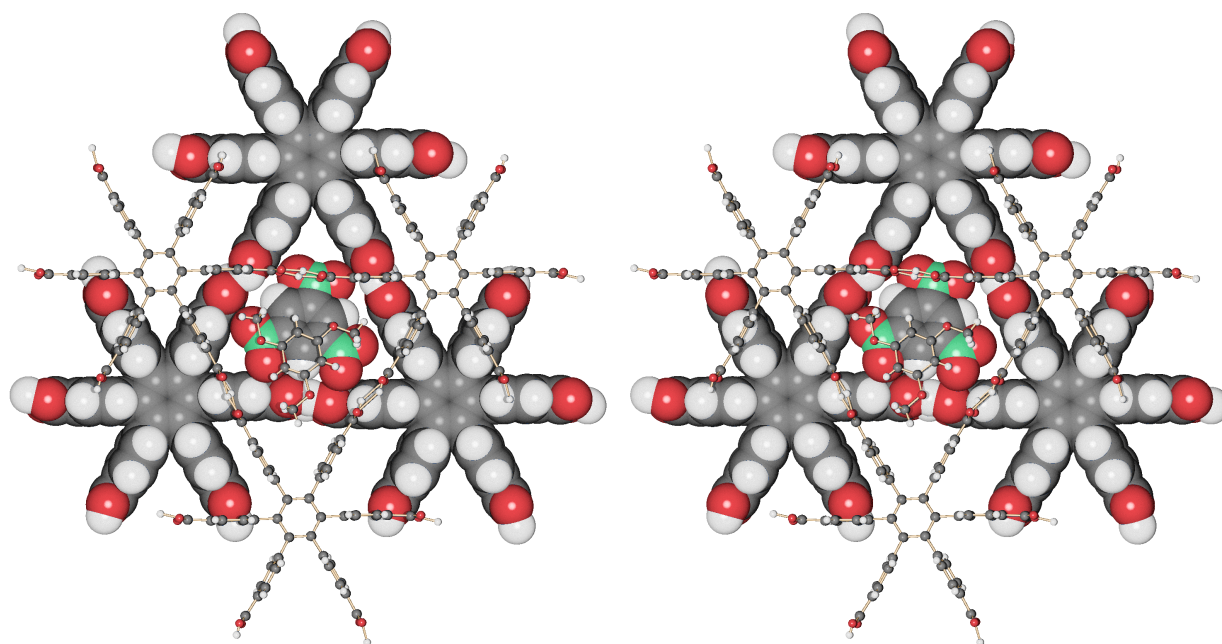


Abbildung 110: Ein TNB-Molekül im Hohlraum des Netzwerkes der Hexasäure, das obere Netzwerk und das TNB-Molekül sind als Kugelstabmodell, die restlichen Moleküle raumerfüllend dargestellt; es ist nur eine der beiden alternativen Positionen des TNB-Moleküls wiedergegeben.

Das Trimethoxybenzolmolekül besitzt keine kristallographische Symmetrie, ist jedoch in guter Näherung C_{3h} -symmetrisch. Das Molekül ist näherungsweise planar, die Abweichungen sind kleiner als 0.07 \AA , wobei die Abweichungen im Ring kleiner als die Standardabweichungen sind. Die Geometrie des TMB entspricht also eher der für einen Gast in einem trigonalen Hohlraum erwarteten Symmetrie als das C_s -symmetrische TMB in der vorhergehenden Struktur. Die HPHA-Netze sind ähnlich wie in der Tribrombenzol- bzw. Hexamethylbenzoleinschlussverbindung gestapelt, so daß Hohlräume entstehen, die sich über zwei Schichten erstrecken, doch sind die Schichten hier gegeneinander verschoben, so daß aufeinander folgende Hohlräume gegeneinander versetzt sind. Die Verschiebung kann als Translation um die halbe Höhe einer dreieckigen Masche (mit $a = 18.1 \text{ \AA}$ Abstand der Knoten) aus der translationsäquivalenten Anordnung zweier Netze gedeutet werden. Die Hohlräume sind durch die zentralen Benzolringe der nächsten Schichten abgeschlossen. Abbildung 111 zeigt die Stapelung dreier Netze in einer Ansicht senkrecht auf die Stapelebene, die abschließenden Schichten für die ganz in diesem Ausschnitt liegenden Hohlräume fehlen also. Der Schichtabstand der Netze beträgt 5.70 \AA . Er ist sehr ähnlich wie in der Tribrombenzoleinschlussverbindung, jedoch gegenüber der Trimethoxybenzol-Einschlussverbindung um 0.53 \AA aufgeweitet. Im Gegensatz zu den anderen Einschlussverbindungen ist das Netzwerk so verzerrt, daß die Säuren etwas gegeneinander verdreht sind, so daß die Ringebenen der nahezu senkrecht zur Stapelrichtung stehenden Carboxyphenylgruppen gegeneinander versetzt sind. In den Hohlräumen ist das Trimethoxybenzol eingeschlossen. Die TNB-Moleküle sind um 5.6° gegen die Ebene der zentralen Benzolringe geneigt, der Abstand TMB-TMB in einem Hohlraum beträgt 7.18 \AA , beide Moleküle sind parallel. Aus diesem Abstand geht hervor, daß die Moleküle nicht in der Ebene der zentralen Benzolringe eingeschlossen sind, sondern so aus dieser Ebene verschoben sind, daß der Abstand zwischen den beiden TMB-Molekülen maximiert wird. Das eingeschlossene Trimethoxybenzol ist in Abbildung 113 gezeigt. Zwischen den beiden TMB-Molekülen kann Elektronendichte lokalisiert werden, die einem über das Symmetriezentrum fehlgeordnetem Trinitrobenzolmolekül zugeordnet werden kann. Das Modell, das zur Beschreibung der Fehlordnung dient ist in Abbildung 109 gezeigt. Es gelingt jedoch nicht dieses Modell ohne geometrische Einschränkungen (Restraints) zu verfeinern.

Der Abstand zwischen der Ebene durch den TMB-Ring und dem nächsten Kohlenstoffatom des fehlgeordneten TNB beträgt 3.30 Å, was genau dem Abstand in Charge-Transfer-Komplex von Mellitsäuretrianhydrid und Triphenylen bzw. 9,10-Dimethylantracen⁹³ entspricht. Im CT-Komplex^{vi} von TNB mit TMB liegt der TMB-TMB-Abstand mit 6.82 bzw. 6.90 Å unter dem hier beobachteten Abstand, während der Abstand zwischen den parallelen Ebenen durch Donor und Akzeptor mit 3.41 bzw. 3.45 Å über dem hier beobachteten Wert liegt. Im Gegensatz zu diesem Komplex sind die Komplexpartner hier nicht parallel ausgerichtet, sondern um 7.7° gegeneinander gekippt, somit ist der entsprechende Wert für den Schichtabstand nur als Mittelwert des Abstands der Atome mit guter Wechselwirkung zu den Ebenen durch die TMB zu definieren. Die beiden Werte betragen 3.37 und 3.57 Å. Diese Neigung ist durch die Form des für das TNB zur Verfügung stehenden Hohlraums begründet. Er ist aus zwei um 60° gegeneinander gedrehten und gegeneinander verschobenen Teilen der trigonalen Hohlräume zweier benachbarter Schichten aufgebaut, so daß eine coplanare Anordnung des TNB in den entstehenden Hohlräumen nicht möglich ist. Eine solche Anordnung wäre nur in einem Hohlraum möglich, der aus zwei weder gegeneinander verdrehten noch gegeneinander verschobenen Netzen aufgebaut ist, in einem solchen Hohlraum würden die Atome des Donors über denen des Akzeptors liegen. Diese Anordnung ist in CT-Komplexen jedoch nicht bevorzugt (vgl. z. B. CT-Komplex aus TNB und TMB). In den isolierten CT-Sandwiches der Einschlussverbindung liegt je eine gute Wechselwirkungsmöglichkeit neben einer deutlich schlechteren Überlappung vor, während im CT-Komplex zwei gleichartige Kontakte vorliegen. Die Abbildung 114 zeigt ein CT-Komplex in der Einschlussverbindung, sowie zum Vergleich je einen Ausschnitt aus den beiden Stapeln des 1:1-Komplexes von TNB und TMB. Da in der Einschlussverbindung nur ein kristallographisch unabhängiges TMB mit einem Kontakt zu TNB vorliegt, ist das TNB so fehlgeordnet, daß jedes TMB im Mittel die gleiche Umgebung besitzt. Die Schwingungsellipsoide des Trinitrobenzols weisen auf eine Beweglichkeit des Moleküls bzw. eine weitere Fehlordnung hin, die durch eine Schwingung um eine Achse senkrecht zur Molekülebene des TNB gedeutet werden kann, die nahe C(34) liegt (die vermutete Position ist in vi Da entsprechende Vergleichsverbindungen nicht publiziert sind, wurde der CT-Komplex von TNB und TMB dargestellt und die Kristallstruktur mit Hilfe einer Standardmessung bestimmt. In der Struktur des 1:1 CT-Komplexes von Trinitrobenzol und Trimethoxybenzol liegen zwei kristallographisch unabhängige CT-Stapel vor, in denen TNB und TMB alternierend gestapelt sind. Gelbe nadelförmige Kristalle aus Ethanol, kristallographische Daten: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 7.2149(3)$; $b = 14.5936(5)$; $c = 16.4851(6)$; $\alpha = 92.006(2)$; $\beta = 94.602(2)$; $\gamma = 98.841(2)$; $V = 1707.7(3)$; $R_1 = 0.053$ (für 3733 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$), $wR_2 = 0.150$ (für alle 6528 Reflexe), $\theta_{\max.} = 27^\circ$, 607 verfeinerte Parameter.

Abbildung 109e durch ein Kreuz angedeutet). Durch die Lage der Achse kann die geringe Auswirkung auf die Nitrogruppe um N(1) und die große Temperaturbewegung der beiden anderen Nitrogruppen erklärt werden, dies wird durch die Anordnung der Nitrogruppe um N(1) des TNB im HPHA-Hohlraum und der anderen Nitrogruppen zwischen den Schichten, bzw. im Hohlraum der Nachbarschicht, möglich. Es gelingt jedoch nicht, diese Beweglichkeit des TNB-Moleküls so durch ein Modell zu beschreiben, daß eine Verfeinerung dieses Modells mit den vorhandenen Daten möglich wäre. Qualitativ ist dies durch die Abbildung 110 verdeutlicht, in der eine kombinierte raumerfüllende und Kugel-Stab-Darstellung eines Hohlraums gezeigt ist. Weiterhin bemerkenswert ist die Tatsache, daß nur isolierte CT-Sandwiches als Gäste fungieren und nicht ein Stapel aus Donoren und Akzeptoren, wie sie im Komplex $\text{TNB} \cdot \text{TMB}$ auftreten. Ein kanalförmiger Hohlraum sollte durch Stapelung der (3,6)-Netze aufzubauen sein, wie die beiden ersten Einschlussverbindungen zeigen. Ein solcher Einschluss eines 1:1-Komplexes in Form eines Stapels kann jedoch nicht beobachtet werden.

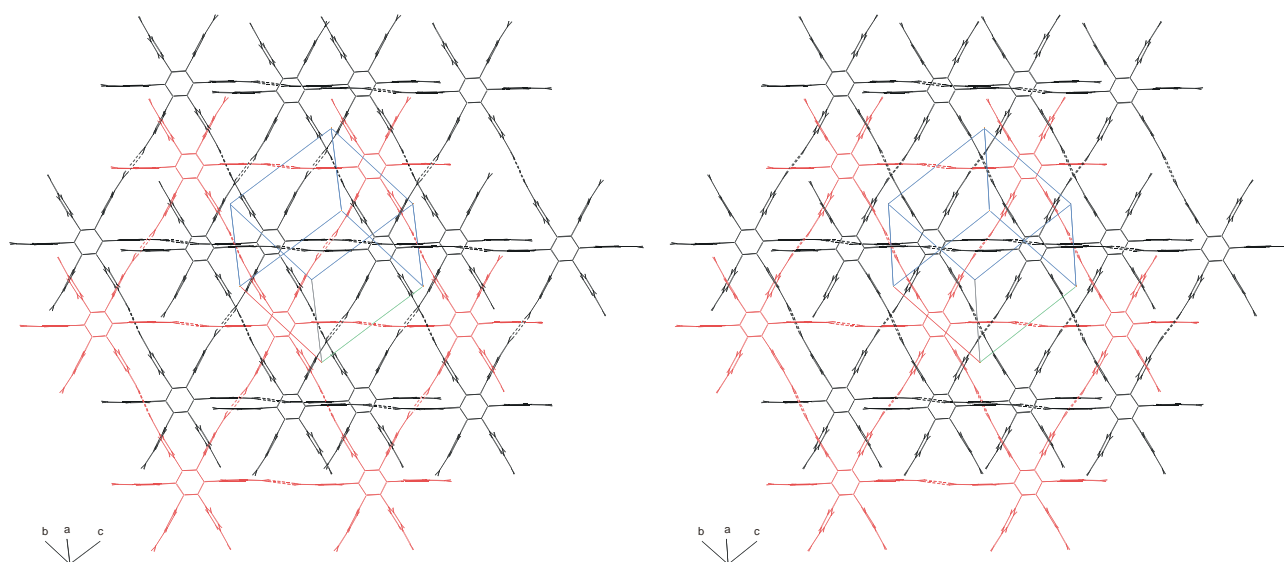


Abbildung 111: Stereoabbildung eines Ausschnitts aus drei übereinander liegenden (3,6)-Netzen in der $\text{HPHA} \cdot (\text{TMB})_2 \cdot \text{TNB}$ Einschlussverbindung, zur besseren Unterscheidbarkeit ist die mittlere Schicht farblich hervorgehoben.

Die Einschlussverbindung des CT-Komplexes ist der unten beschriebenen Einschlussverbindung mit Tribrombenzol sehr ähnlich. Dies wird besonders deutlich, wenn man das Volumen der Gäste betrachtet; der Komplex $(\text{TMB})_2 \cdot \text{TNB}$ besitzt ein aus Inkrementen⁹⁵ berechnetes Volumen von 441.5 \AA^3 , drei Tribrombenzolkoleküle 441.9 \AA^3 . Das Zellvolumen pro Formeleinheit weicht zwischen beiden Einschlussverbindungen lediglich um 0.4 % voneinander ab. Die unterschiedliche Anordnung der aufeinander folgenden Schichten ermöglicht eine Anpassung der Struktur des Wirtes an die strukturellen Anforderungen der Gäste. Diese Anpassungsfähigkeit der Hohlräume wird noch deutlicher, wenn die vorliegende Struktur mit der Hexamethylbenzoleinschlussverbindung oder dem unten kurz beschriebenen Einschluss des $\text{TNB} \cdot \text{Hexamethylbenzol}$ -Komplexes verglichen wird.

Beide Gastmoleküle sind deutlich kleiner, so daß durch eine veränderte Stapelung der Netze auch der Hohlraum in gewissen Grenzen angepasst wird. So ist in der $\text{HMB}_2 \cdot \text{HPHA}$ -Struktur das Volumen des Gastes mit 382.8 \AA^3 um 58.7 \AA^3 kleiner als im $\text{TNB} \cdot \text{TMB}_2$ -Einschluss, und das Zellvolumen pro Formeleinheit ist um 62.5 \AA^3 verkleinert.

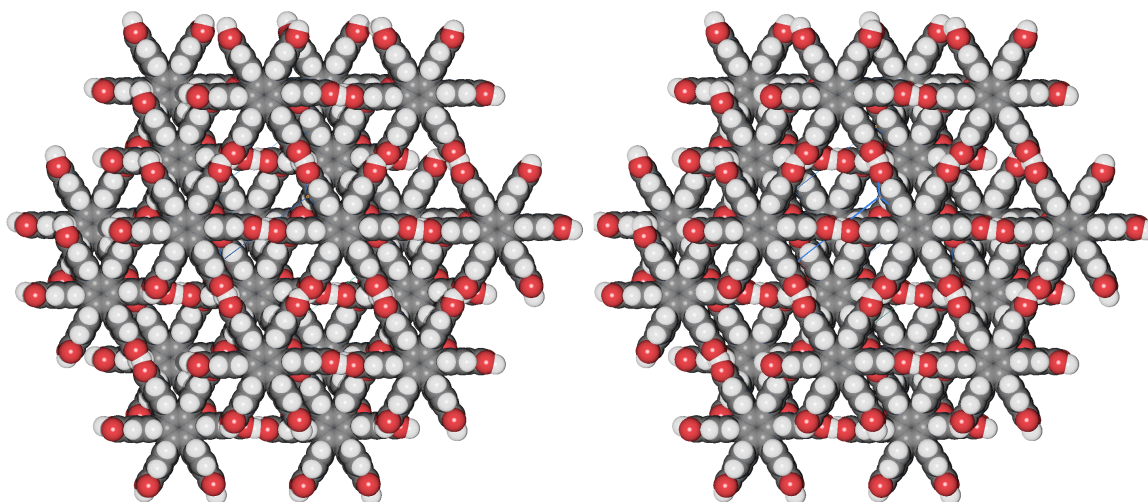


Abbildung 112: Raumerfüllende Ansicht dreier übereinander liegender Netzwerke aus wasserstoffverbrückten Hexasäuren, Orientierung wie in der vorhergehenden Abbildung.

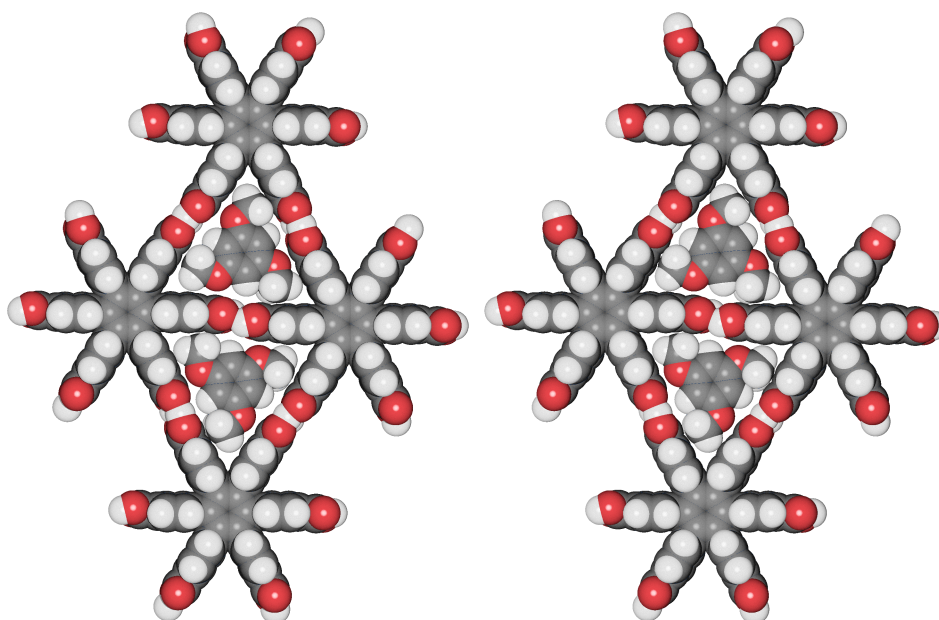


Abbildung 113: Stereoabbildung der TMB-Moleküle im Hohlraum des Netzwerkes aus HPHA-Molekülen, das obere TMB-Molekül ist von einer Hexasäure abgedeckt, das untere weist in Richtung eines TNB-Moleküls, hier fällt die Anordnung des TMB-Moleküls außerhalb der Ebene des zentralen Benzolrings der Hexasäure besonders ins Auge.

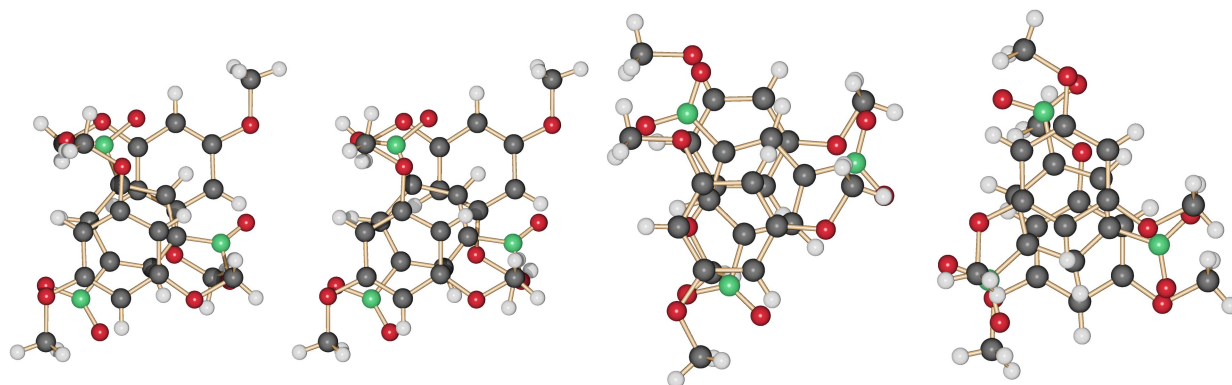


Abbildung 114: Links, Stereoabbildung des $\text{TMB}_2 \cdot \text{TNB}$ -Sandwiches in der Einschlussverbindung (nur eine der beiden alternativen Orientierungen des TNB in dem verfeinerten Fehlordnungsmodell ist gezeigt); rechts, Ausschnitte aus beiden kristallographisch unabhängigen Stapeln im Komplex $\text{TNB} \cdot \text{TMB}$.

An dieser Stelle soll noch auf einen weiteren CT-Komplex, der in das HPHA-Gitter eingeschlossen werden kann, eingegangen werden. Es ist möglich, aus einer alkoholischen Lösung von HPHA, Trinitrobenzol und Hexamethylbenzol im Verhältnis 1:1:2, die wenig Essigsäure enthält, neben wenig gefärbten Nadeln quaderförmige stark orangegelb gefärbte Kristalle mit ca. 0.2 mm Kantenlänge zu erhalten. (kristallographische Daten: $a = 23.854(1) \text{ \AA}$, $b = 36.249(2) \text{ \AA}$, $c = 16.404(1) \text{ \AA}$, $\beta = 118.49(3)^\circ$, $V = 12466.6 \text{ \AA}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $d_m = 1.24 - 1.25 \text{ g cm}^{-3}$. In einer unten etwas eingehender beschriebenen partiellen Strukturlösung treten Hinweise auf eine eventuell halbierte Elementarzelle auf, es gelingt jedoch nicht, die Struktur in dieser kleineren Zelle sinnvoll zu beschreiben.) Eine vollständige Röntgenstrukturaufklärung ist mit den Kristallen dieser Einschlussverbindung nicht möglich. Anhand der intensiven Färbung der Kristalle kann jedoch auf das Vorliegen einer Einschlussverbindung von einem CT-Komplex geschlossen werden. Eine partielle Strukturlösung, in der die Positionen des Wirtsgitter bestimmt werden können, ermöglicht es weitere Aussagen über den Komplex zu treffen. Obwohl die Moleküle des Wirtes ähnlich denen in der Hexamethylbenzoleinschlussverbindung fehlgeordnet sind, ist erkennbar, daß die Hexasäure ein (3,6)-Netzwerk wie in den anderen Strukturen bildet. Der Schichtabstand ist mit 5.47 \AA ähnlich groß wie in der Hexamethylbenzoleinschlussverbindung und deutlich kleiner als der Schichtabstand in der $\text{TNB-TMB}_2\text{-HPHA}$ -Einschlussverbindung (5.70 \AA). Die Schichten sind wieder so gestapelt, daß ein Hohlraum entsteht, der sich über zwei Schichten erstreckt und oben und unten durch die zentralen Ringe der nächsten Schichten begrenzt wird. Aus dieser Anordnung folgt, daß in diesem Komplex die Hexamethylbenzolmoleküle wie in der Hexamethylbenzol-Einschlussverbindung gegen die Stapelrichtung der Netze geneigt sein müssen, um das für die bekannten Hohlräume zu große Hexamethylbenzolmolekül (ein Vergleich der Größe ist in Abbildung 130 links gezeigt) unterbringen zu können. Es liegt nahe, daß in den Hohlräumen

Paare aus TNB und HMB vorliegen, die ähnlich den beiden HMB-Molekülen in der HMB-Einschlussverbindung angeordnet sind. Da die Hohlräume in guter Näherung eine dreizählige Symmetrie besitzen, ist es wahrscheinlich, daß die Charge-Transfer-Paare in den Hohlräumen so fehlgeordnet sind, daß im Mittel der Gast auch eine dreizählige Symmetrie besitzt, analog zu der unten beschriebenen Hexamethylbenzol-Einschlussverbindung. Eine weitere mögliche und wahrscheinliche Fehlordnung ist die Position des TNB relativ zu den TNB-Molekülen in den umgebenden Hohlräumen. Da beide Schichten, die den Hohlraum bilden, äquivalent sind, ist es wahrscheinlich, daß die Position des TNB im Hohlraum nicht festgelegt ist; damit würde sich die Fehlordnung des Gastes über sechs alternative Positionen erstrecken, die dreifache Fehlordnung der CT-Stapel und die Fehlordnung innerhalb der CT-Stapel. Die sehr intensive Färbung der Kristalle ist jedoch ein eindeutiges Indiz für das Vorliegen eines CT-Komplexes, da HPHA und HMB farblos sind, und TNB nur leicht gelb gefärbt ist. Die geringere Symmetrie der Elementarzelle, als im HMB-Einschluss, die für den Komplex gefunden wird, ist ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen eines CT-Komplexes. Bestätigt wird diese Vermutung auch durch die gemessene Dichte der Kristalle, die mit $1.24 - 1.25 \text{ g cm}^{-3}$ gut mit der berechneten Dichte für die 1:1:1-Zusammensetzung (1.251 g cm^{-3}) übereinstimmt. Eine weitere mögliche Komplikation stellt der Einbau von HMB-Paaren an Stelle der CT-Paare dar, der aufgrund des im Kristallisationsansatz verbleibenden nur leicht gefärbten Resten von feinstkristallinem Material nicht ausgeschlossen werden kann. Der mögliche Einbau von Hexamethylbenzolpaaren wird durch das sehr ähnliche Zellvolumen pro HPHA bestätigt, so weicht das Volumen nur um ca. 1% von dem Volumen der Hexamethylbenzol-Einschlussverbindung ab, dies wird auch durch die variable Dichte der Kristalle bestätigt. So würde die Dichte bei einem 20 %igem Ersatz des CT-Komplexes durch HMB_2 auf 1.24 g cm^{-3} sinken, was gut mit dem gefundenen Dichtebereich übereinstimmt. Desweiteren ist auch eine partielle Füllung der Hohlräume mit stark fehlgeordnetem Wasser, wie oben beschrieben, nicht ganz auszuschließen. Die vielfältigen Möglichkeiten des Gastes zur Fehlordnung machen ein Auffinden des Gastes jedoch auch in einer hervorragend geordneten Struktur des Wirts eher unwahrscheinlich, so daß bei den reproduzierbar schlecht streuenden Kristallen des Komplexes eine vollständige Strukturlösung unwahrscheinlich ist. Abbildung 115 zeigt einen geometrisch möglichen CT-Komplex, der gut in die Hohlräume passen würde. Beide Moleküle sind mit einem Ebenenabstand von 3.5 \AA an die Positionen in der HMB-Einschlussverbindung angepasst. Hier wie auch in Abbildung 116 wird die ähnliche Größe und Gestalt beider Moleküle deutlich, die den Einschluss in den bekannten Hohlraum ermöglicht. In diesem Fall fungiert ein isoliertes CT-Paar aus TNB und HMB als Gast, im Gegensatz zu der obigen Verbindung, in der ein $\text{TNB} \cdot \text{TMB}_2$ -Sandwich als Gast fungiert.

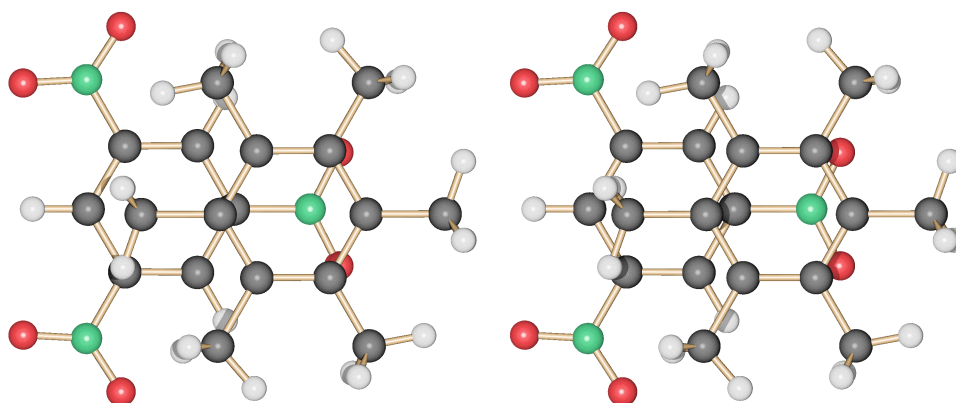


Abbildung 115: Mögliche Anordnung der HMB-TNB-Paare in der HPHA-Einschlussverbindung dieses Komplexes. Die Moleküle sind an die in der HMB-Einschlussverbindung gefundenen Positionen mit einem Ebenenabstand von 3.5 Å angepasst.

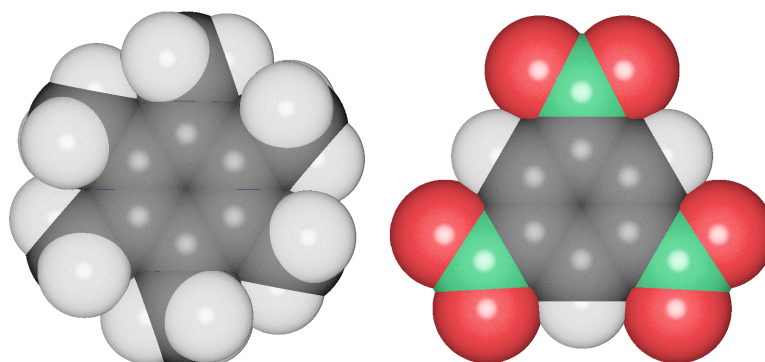


Abbildung 116: Größenvergleich von TNB und HMB, beide Moleküle sind mittels Kraftfeld-Methoden berechnet.

3.6 Einschlussverbindung von HPHA und dem Charge-Transfer-Komplex aus 1,3,5-Trimethoxybenzol und Bromanil

3.6.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Aus ethanolischer Lösung der Hexasäure, 1,3,5-Trimethoxybenzol und Bromanil im Verhältnis 1 : 2 : 1 können dunkelrote rhombenförmige Kristalle mit 0.2 mm Kantenlänge erhalten werden. Die intensive Farbe deutet auf den Einschluss eines CT-Komplexes in das HPHA-Gitter hin. Die gemessene Dichte der Kristalle schwankt zwischen 1.53 und 1.60 g cm⁻³, was auf einen partiellen Einschluss von Bromanil, also eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung hindeutet. Während die Gitterkonstanten a und b bei allen untersuchten Kristallen gleich sind, schwankt c um 4 %, was den Verdacht einer partiellen Besetzung der Position des Bromanilmoleküls, das analog zu dem Trinitrobenzolmolekül in der Struktur oben zwischen den HPHA-Schichten liegen muß, erhärtet. Da die Intensität der Reflexe mit Θ weit stärker abfällt als erwartet, die Kristalle jedoch optisch erstklassig sind, ist mit einer Fehlordnung zu rechnen. Die Strukturlösung gelingt mittels direkter Methoden in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$, es kann das Gerüst des Wirtes und das Trimethoxybenzol aufgefunden werden. Das Bromanilmolekül ist fehlgeordnet, so daß es im Mittel S_6 -Symmetrie besitzt; die Differenzfourierkarte des verbleibenden Hohlraums und das zunächst verfeinerte Fehlordnungsmodell zeigen Abbildungen 117a) und c). Als Modell für die Fehlordnung dient ein Sechsring mit daran gebundenem Bromatom, dessen Gewichtungsfaktor einer Besetzung von 0.8 der Position des Bromanilmoleküls und der Fehlordnung angepasst ist. Dieses Modell für die Fehlordnung weist eine Schwachstelle auf, so ist die Aufspaltung der Position der Bromatome infolge der von 120° abweichenden Br-C-C-Bindungswinkel nicht berücksichtigt, sie beträgt 0.1 Å. Dies führt zu vergrößerten Temperaturfaktoren für dieses Bromatom. Nach der Verfeinerung dieses Modells tritt ein hoher Restelektronenpeak auf, der in Übereinstimmung mit der Differenzfourierkarte als eine weitere Orientierung des Bromanils gedeutet werden kann, die durch eine Rotation von ca. 30° um die S_6 -Achse aus der Hauptorientierung hervorgeht. Das Gewichtsverhältnis beider Orientierungen ist auf 3:1 festgelegt. Mit diesem Modell und der Annahme, daß die Position des Bromanilmoleküls nur zu 80 % besetzt ist, läßt sich die Struktur bis zu einem R-Wert von 0.094 verfeinern, dabei werden alle fehlgeordneten Atome außer den Bromatomen nur isotrop verfeinert, und anstelle des Sauerstoffatoms der Nebenorientierung wird das Gewicht des Bromatoms adäquat erhöht und dieses Modell unter der Voraussetzung eines planaren Bromanilmoleküls verfeinert.

Tabelle 20: Kristallographische Daten

Summenformel	$(C_{48}H_{30}O_{12}) \cdot (C_9H_{12}O_3)_2 \cdot (C_6Br_4O_2)_{0.8}$
Molmasse [g/mol]	1474.1
Zellkonstanten [\AA bzw. $^\circ$]	$a = 18.206(2)$ $c = 33.410(4)$
Zellvolumen [\AA^3]	9590(2)
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr.167)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	6
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.533 (1.619 Gewicht Bromanil = 1)
Gemessene Dichte [g/cm^3]	1.53
Θ_{\max} [$^\circ$], $\lambda_{Mo} = 0.71073 \text{ \AA}$	25
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	18358 (1890)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1027
R_{int}	0.119
wR_2	0.282
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.094
R_1 für alle Reflexe	0.162
Goodness-of-fit	1.06
Zahl der verfeinerten Parameter (Restraints)	165 (3)
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

Eine Alternative zur Unterbesetzung der Position der Bromanilmoleküle würde der teilweise Ersatz von Bromanil durch TMB sein, mit einem Verhältnis von 70 % Bromanil und 30 % TMB, was mit der gemessenen Dichte von 1.53 g/cm^3 gut übereinstimmt. Der Restelektronenpeak zwischen den Positionen der Bromatome mit einem Abstand von 3.25 \AA vom Molekülschwerpunkt spricht jedoch gegen das Vorliegen eines TMB-Moleküls auf dieser Position, das wie das Bromanilmolekül so fehlgeordnet sein muß, so daß es im Mittel S_6 -Symmetrie besitzt. Da die Methoxygruppen des TMB-Moleküls in dem zwischen den Schichten liegenden Molekül nicht durch ihre Umgebung ausgerichtet werden, muß mit einer weiteren Fehlordnung über die beiden möglichen planaren Anordnungen der Methoxygruppen gerechnet werden, was zu einer sehr diffusen Restelektronendichte mit einem Abstand von 3.6 \AA vom Schwerpunkt des Moleküls führen würde.

Weiterhin spricht die Höhe der Restelektronenpeaks, die signifikant zu hoch für ein Kohlenstoffatom mit diesem Gewicht ist, gegen diese Interpretation der veränderlichen und zu geringen Dichte. Die kristallographischen Daten für dieses Fehlordnungsmodell gibt die Tabelle 20 wieder.

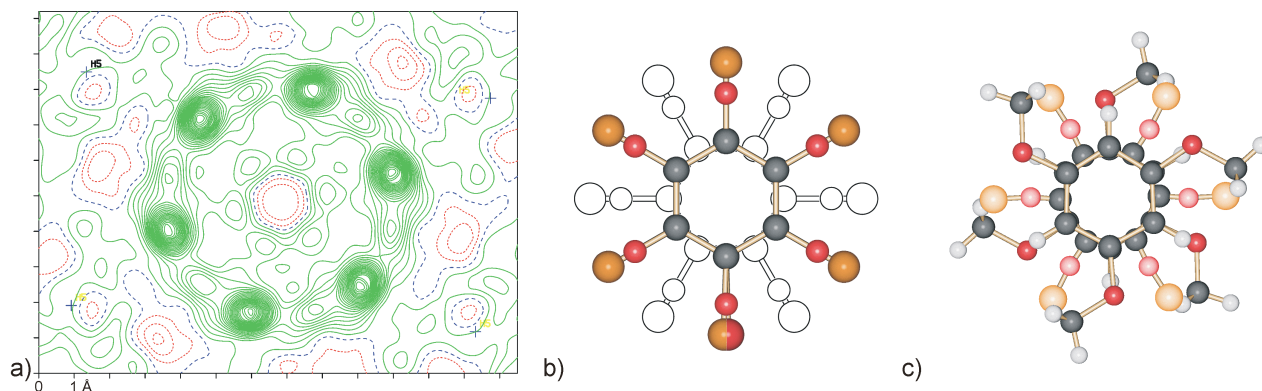


Abbildung 117: Fehlordnung des Bromanils: a) Differenzfourierkarte des Hohlraums; b) Fehlordnungsmodell für das Bromanil, die Hauptorientierung ist gefüllt dargestellt, am nach unten weisenden Bromatom ist die Aufspaltung der Position durch die von 120° abweichenden C-C-Br-Bindungswinkel verdeutlicht, die in dem Fehlordnungsmodell nicht berücksichtigt werden kann, in der Nebenorientierung können Br und O nicht getrennt bestimmt und verfeinert werden; c) Hauptorientierung (verfeinerte Positionen) des Bromanils im CT-Sandwich mit TMB.

3.6.2 Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung von HPHA und dem CT-Komplex $\text{TMB}_2 \cdot \text{Bromanil}$

HPHA besitzt im Kristall kristallographische D_3 -Symmetrie (32, Wyckoff-Symbol 6a) mit conrotatorisch aus der Ebene des zentralen Rings herausgedrehten Carboxyphenylgruppen, mit Verdrillungswinkeln von $68.2(1)^\circ$ bzw. $83.1(2)^\circ$ (Abbildung 118). Die Hexasäure ist also chiral; innerhalb einer durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Schicht mit (3,6)-Topologie sind alle Säuren homochiral, in benachbarten Schichten wechselt der Drehsinn der propellerförmigen Hexasäuren. Aufgrund der kristallographischen D_3 -Symmetrie des Moleküls sind die Carboxylgruppen so fehlgeordnet, daß die C-O-Bindungslängen sich zu 1.250 \AA mitteln, so daß das Molekül, abgesehen von den unterschiedlichen Verdrillungswinkeln, näherungsweise D_6 -Symmetrie besitzt. Auffällig ist die starke Verdrillung der Ebene durch die Carboxylgruppe um C(12) von 21.8° gegen den Phenylring, die eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Hexasäure gleichen Drehsinns erst ermöglicht. Trotz dieser Abweichung von der Coplanarität zwischen Carboxylgruppe und Phenylring sind die Sauerstoffatome in dem Carbonsäuredimer nicht coplanar. Als Geometrie-parameter für die Abweichung von der Coplanarität kann der C-O \cdots O-C-Torsionswinkel von -16.4° herangezogen werden. Die Abweichung von der Coplanarität ist für die Verknüpfung von

homochiralen Propellern innerhalb der Schichten notwendig, da hier jeweils zwei Carboxylgruppen, die gegensinnig aus der Senkrechten zur Schichtebene ausgelenkt sind, verknüpft werden. Eine Verknüpfung von Bild und Spiegelbild innerhalb einer Schicht, so daß nur Propeller gegensinniger Drehrichtung miteinander verknüpft sind, ist in einem Netzwerk mit Knoten sechsfacher Verknüpfung nicht möglich, so daß eine nicht coplanare Anordnung von Carboxylgruppe und Phenylring bzw. beider Carboxylgruppen innerhalb der Dimere für propellerförmige Moleküle notwendig ist. Eine Möglichkeit, ein solches Netzwerk aus coplanaren Carboxyldimeren aufzubauen, besteht in der Verknüpfung achiraler Moleküle mit mindestens zwei Carboxylgruppen, die einen rechten Winkel mit der Schichtebene bilden, dies könnte eine D_{6h} - oder eine C_{2v} -symmetrische Konformation von HPHA sein. Die letztere Verknüpfungsmöglichkeit ist zum Teil in der Struktur der HPHA „ohne“ Gast realisiert. Hier sind Ketten mit entgegengesetztem Drehsinn der Propeller miteinander verknüpft, doch erfolgt die Verknüpfung innerhalb der Ketten über stark verdrehte Dimere.

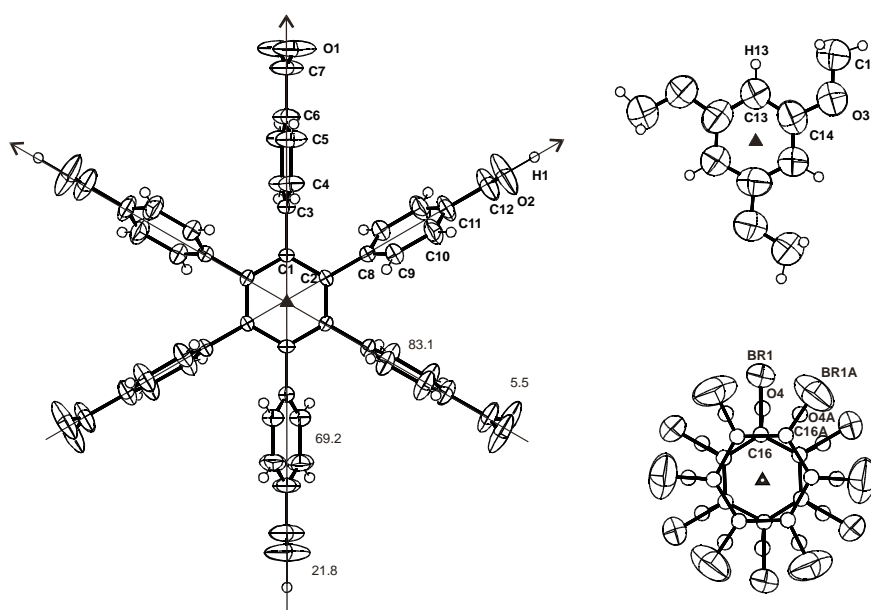


Abbildung 118: Atomenennung in der HPHA · (TMB)₂ · Bromanil-Einschlussverbindung; die Winkelangaben bezeichnen die Winkel zwischen dem zentralen Ring und den Phenylgruppen bzw. die Winkel zwischen Phenyl- und Carboxylgruppe. (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit für HPHA und TMB, 30 % für Bromanil, die isotrop verfeinerten Atome im Bromanil sind durch Sphären mit festem Radius wiedergegeben O(4a) bezeichnet die Position des nicht verfeinerten Sauerstoffatoms der Nebenorientierung.)

Das Trimethoxybenzolmolekül ist planar und besitzt kristallographische C_3 -Symmetrie (Wyckoff-Symbol 12c) und in sehr guter Näherung C_{3h} -Molekülsymmetrie. Geometrische Besonderheiten weist das Molekül nicht auf. Das Bromanilmolekül besitzt kristallographische S_6 -Symmetrie (Wyckoff-Symbol 6b) und ist wie oben beschrieben fehlgeordnet. Geometrische Besonderheiten

können in diesem Molekül aufgrund der geringen Genauigkeit der Atomparameter nicht beobachtet werden.

Die HPHA-Schichten sind wie in den anderen Einschlussverbindungen so gestapelt, daß Hohlräume entstehen, die sich über zwei Schichten erstrecken. Der Schichtabstand beträgt $c/6 = 5.568 \text{ \AA}$, so daß die Hohlräume eine Höhe von 11.4 \AA besitzen. In diesen Hohlräumen ist der CT-Komplex $(\text{TMB})_2 \cdot \text{Bromanil}$ eingeschlossen; ein solcher Komplex ist in Abbildung 120 gezeigt, Abbildung 121 zeigt die umgebenden Hexasäuren und einen Komplex. Der Abstand der besten Ebenen durch Bromanil und TMB beträgt 3.73 \AA , er liegt also nur geringfügig über der Summe aus der Dicke des Aromaten und dem van-der-Waals-Radius des Broms, die Höhe eines solchen „Sandwichs“ beträgt somit 11.46 \AA ($2 \times 3.73 + 2 \times \text{Radius der Methylgruppe}$), die Höhe des Hohlraums ist also gut an den Gast angepasst. Im Gegensatz zu der sehr ähnlichen Einschlußverbindung mit dem CT-Komplex $(\text{TMB})_2 \cdot \text{TNB}$ sind die Schichten des Wirtes nicht gegeneinander verschoben, so daß eine Anordnung der Komplexpartner möglich ist, in der ihre Ringe übereinander liegen; dies wird in Abbildung 117c) besonders deutlich. Das Ziel, durch den Einschluss eines potentiell zentrosymmetrischen Gastmoleküls eine nicht fehlgeordnete, zu dem oben genannten Komplex isotype Struktur zu erhalten, ist hier jedoch nicht gelungen, da durch die höhere Symmetrie des Gitters des Wirtes das zentrosymmetrische Bromanilmolekül hier auf einer Position mit S_6 -Symmetrie liegt. Die Stapelung der HPHA-Schichten, die diese Anordnung ermöglicht, ist in den Abbildungen 119 und 122 dargestellt. Auch die Hoffnung, daß ein CT-Komplex-Stapel mit dem Donor : Akzeptor-Verhältnis von $1 : 1$, analog zu dem Komplex $\text{TNB} \cdot \text{TMB}$ in einer Stapelfolge, die der in der Struktur $\text{HPHA} \cdot (\text{TMB})_2$ oder in der Struktur der HPHA ähnelt, eingeschlossen wird, wurde durch diese Einschlussverbindung nicht erfüllt.

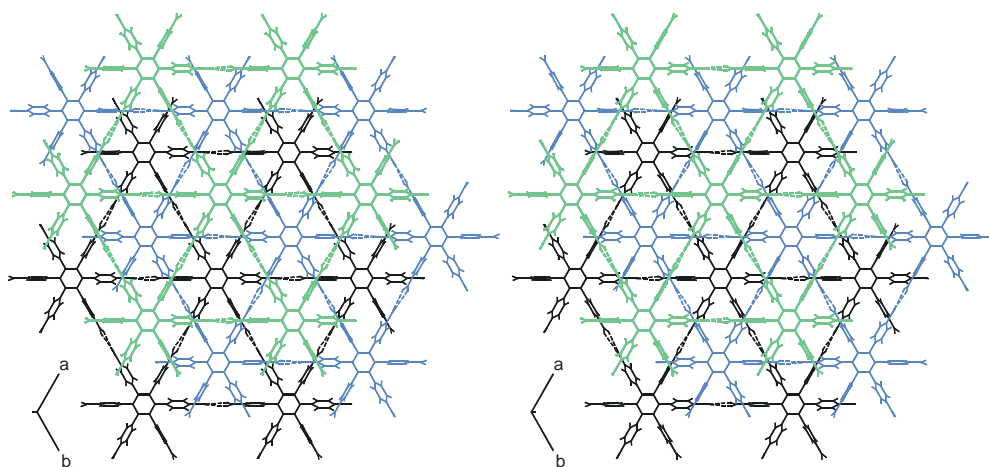


Abbildung 119: Drei übereinander liegende wasserstoffverbrückte HPHA-Schichten in der Einschlussverbindung mit dem CT-Komplex Bromanil $\cdot (\text{TMB})_2$, die Schichten sind zur besseren Übersichtlichkeit verschieden gefärbt.

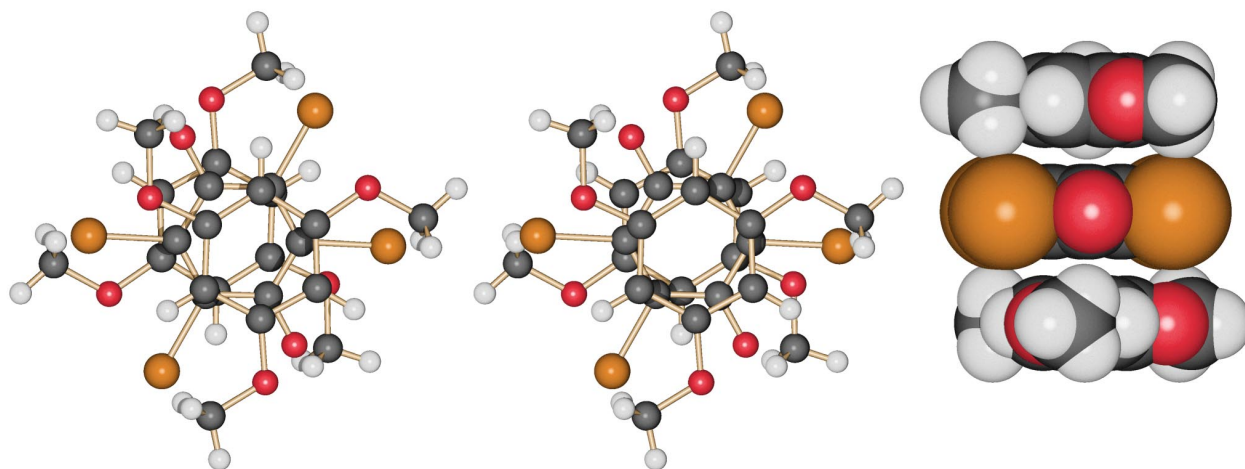


Abbildung 120: CT-Komplex aus Bromanil und TMB, berechnetes Bromanilmolekül auf der Position des fehlgeordneten Moleküls, die Orientierung des Bromanils entspricht einer der drei alternativen Positionen der Hauptorientierung; links: Stereoabbildung einer gegen die beste Ebene durch die Ringe gekippten Ansicht; rechts: raumerfüllende Ansicht parallel zu den Ringebenen.

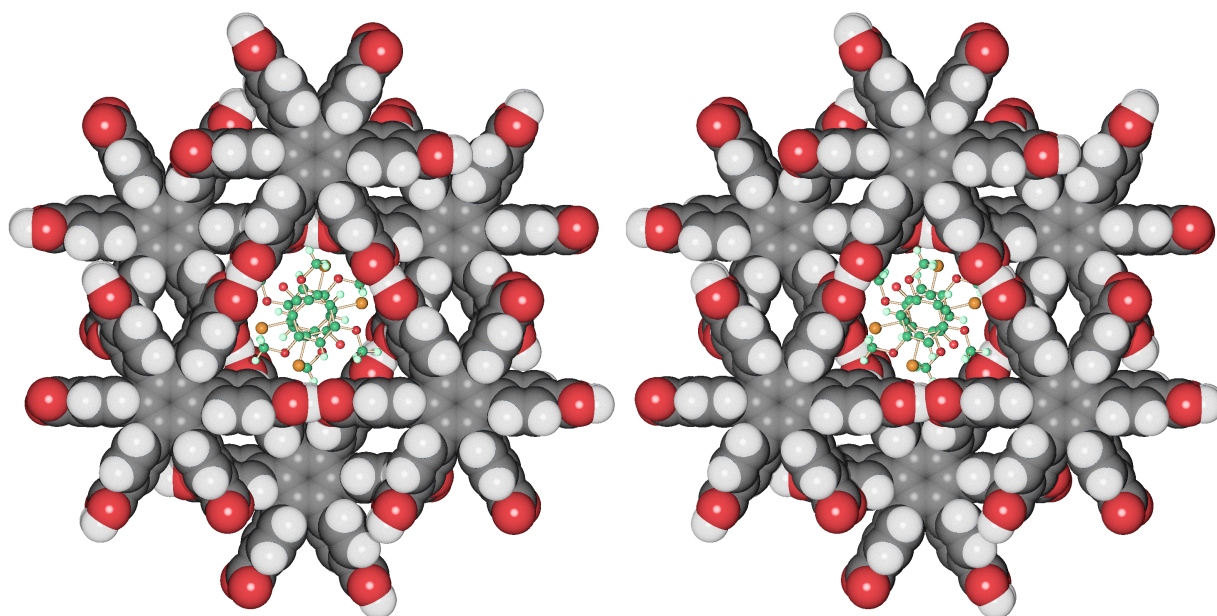


Abbildung 121: CT-Komplex von sechs Molekülen HPHA umgeben, es sind nur die seitlichen Begrenzungen des Hohlraums dargestellt, die oberen und unteren Hexasäuren sind nicht dargestellt. Für den Gast ist eine Kugel-Stab-Darstellung gewählt, um seine Anordnung im Hohlraum zu verdeutlichen.

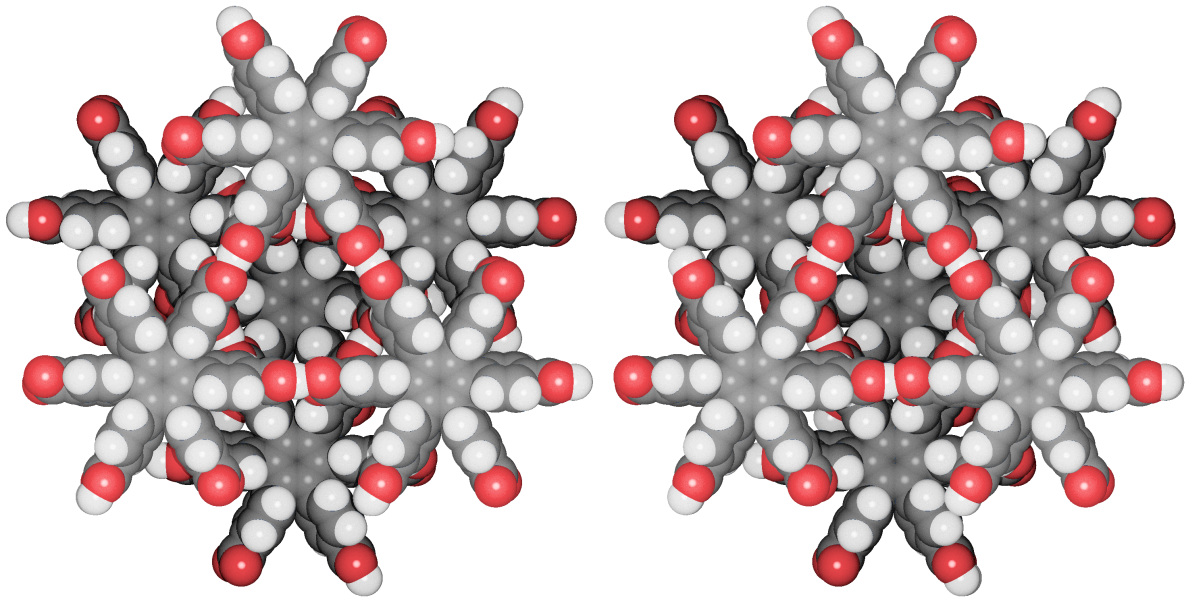


Abbildung 122: Raumerfüllende Darstellung des Hohlraums in den HPHA-Schichten, die Hexasäure, die den Hohlraum abdeckt ist nicht dargestellt..

3.7 Einschlussverbindung von HPHA mit 1,3,5-Tribrombenzol

3.7.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Durch langsames Verdampfen des Lösemittels einer alkoholischen Lösung von HPHA und 1,3,5-Tribrombenzol (TBB) erhält man kleine (0.2 mm Kantenlänge), farblose, triklone Kristalle der Zusammensetzung $\text{HPHA} \cdot \text{TBB}_3$, deren kristallographische Daten in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind. Die Kristalle treten in stark verwachsenen Aggregaten aus gekappten trigonalen Pyramiden auf, aus denen mit einiger Mühe jedoch geeignete Kristalle isoliert werden können.

Tabelle 21: Kristallographische Daten

Summenformel	$(\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_{12}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3)_3$
Molmasse [g/mol]	1743.2
Zellkonstanten [Å bzw. $^\circ$]	$a = 12.3750(3)$ $\alpha = 101.059(2)$ $b = 15.1534(3)$ $\beta = 96.8740(10)$ $c = 18.1273(5)$ $\gamma = 101.1630(10)$
Zellvolumen [Å^3]	3229.3(1)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.786
Θ_{max} [$^\circ$], λ_{Mo} =0.71073 Å	25
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	22558 (11372)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	5118
R_{int}	0.062
wR_2	0.264
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.081
R_1 für alle Reflexe	0.184
Goodness-of-fit	1.023
Zahl der verfeinerten Parameter	784
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

3.7.2 Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung von HPHA mit Tribrombenzol

Im Festkörper besitzen weder HPHA noch die drei kristallographisch unabhängigen Tribrombenzolmoleküle kristallographische Symmetrie, HPHA besitzt jedoch angenäherte D_6 -Molekülsymmetrie und die Tribrombenzolmoleküle D_{3h} -Molekülsymmetrie. Auch in dieser Struktur liegen die Abweichungen von der D_6 -Symmetrie der Hexasäure in den verschiedenen Verdrillungswinkeln zwischen dem zentralen und den daran gebundenen Ringen (Einzelwerte sind Abbildung 123 zu entnehmen).

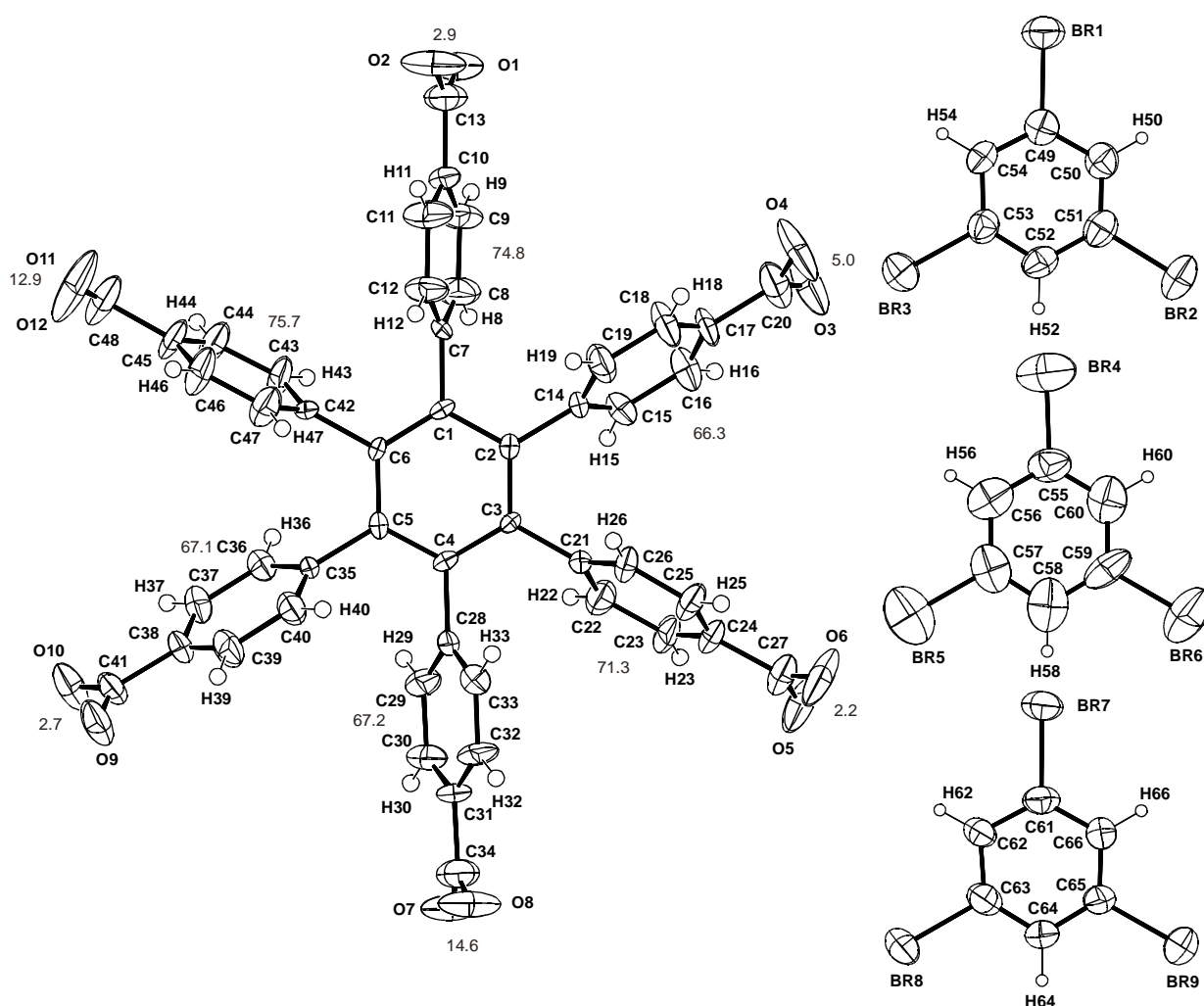


Abbildung 123: Atombenennung in der Einschlussverbindung HPHA · 3 Tribrombenzol (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit für HPHA, 30 % für Tribrombenzol; die Winkelangaben zeigen die Verdrillungswinkel der Phenylgruppen aus der Ebene des zentralen Rings, bzw. die Verdrillung der Carboxylgruppen gegen die Phenylringe).

Die hohe thermische Bewegung der einzelnen Moleküle ist nicht adäquat durch das Modell der

Bewegung eines starren Körpers zu beschreiben, wie in den obigen Strukturen führen alle 4-Carboxyphenylgruppen Bewegungen relativ zueinander durch. Auch für die Tribrombenzole, als starre, planare Moleküle, ist das Modell überraschenderweise nur schlecht erfüllt, mit großen Δ -Werten für die Ringkohlenstoffatome verbietet sich die Anwendung dieses Modells für die Korrektur der Geometrie dieser Moleküle.

Obwohl die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen nicht gefunden werden, weisen die C-O-Bindungslängen und C-C-O-Bindungswinkel in den Carboxylgruppen auf fehlgeordnete Carboxylgruppen hin (Fehlordnung von C-O und C=O), wobei die Fehlordnung nicht durch Symmetrie bedingt ist. Wie in der vorhergehenden Verbindung sind auch hier zwei der sechs Carboxylgruppen signifikant aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht (14.6° bzw. 12.9°). Weitere Besonderheiten weist die Hexasäure in dieser Struktur nicht auf. Die Hexasäuremoleküle sind wie oben durch Wasserstoffbrückenbindungen mit O-O-Abständen von 2.576 bis 2.632 Å über cyclische Carboxyldimere zu einem (3,6)-Netz verknüpft. Die Netze sind hier wieder so gestapelt, daß sich abgeschlossene Hohlräume ergeben, die sich über zwei Schichten erstrecken. Je ein zentraler Benzolring bildet dabei die obere bzw. untere Begrenzung eines Hohlraums, der aus zwei um 120° gegeneinander gedrehten trigonalen Hohlräumen besteht. In diesen Hohlräumen sind Stapel aus je drei Tribrombenzoleingeschlossen, deren Ringebenen gegeneinander und gegen die Schichtebene leicht verkippt sind. Deshalb ist der Stapelabstand in den Stapeln nur als der mittlere Abstand zwischen den Ebenen durch die Benzolringe anzugeben, er beträgt 3.6 Å. Dies bedeutet, daß die Tribrombenzole weitgehend dicht gestapelt sind. Die Stapel sind so in die Hohlräume aufeinander folgender Schichten eingeschlossen, daß sich zwei der kristallographisch unabhängigen Tribrombenzole in den Hohlräumen der HPHA-Schichten befinden und das dritte jeweils zwischen den Schichten, so daß es aufgrund seiner Neigung gegen die Schichtebene in beide HPHA-Schichten hereinragt. Dieses Tribrombenzoleingeschlossen (TBB2) führt auch die stärkste thermische Bewegung aus. In den Schichten sind die Tribrombenzole so angeordnet, daß sie sich alternierend oberhalb und unterhalb der Ebene durch die zentralen Benzolringe der Hexasäuremoleküle befinden. Der Abstand zwischen den HPHA-Schichten ist in dieser Einschlussverbindung mit im Mittel 5.67 Å deutlich größer als in der obigen Verbindung „ohne“ Gast (5.29 Å), dies ermöglicht den Einschluss der Stapel aus drei Tribrombenzoleingeschlossen mit einer Gesamthöhe von 10.9 Å (Abstand der Ebenen durch den oberen und unteren Benzolring im Stapel + 2x van-der-Waals-Radius von Brom). Die unterschiedlichen Schichtabstände weisen auf eine gewisse Anpassungsfähigkeit des Wirtssystems auf die Größe des Gastes hin, dies beschränkt sich im wesentlichen jedoch auf die Höhe des Gastes. Eine Verringerung des Schichtabstandes von dem Wert bei senkrechter Ausrichtung der Phenylgruppen (6.7 Å) ist durch eine gleichmäßige,

conrotatorische Verdrillung der Phenylgruppen aus der Senkrechten zur Ebene des zentralen Ringes sowie durch die Stapelfolge der Schichten möglich. Die hohe thermische Bewegung der Gastmoleküle weist auf eine erhöhte Beweglichkeit dieser Moleküle im Hohlraum hin, also einen Gast, der geringfügig zu klein ist. Die geringe Differenz zwischen der Größe des Hohlraums und der des Tribrombenzols ist in der raumerfüllenden Darstellung einer HPHA-Schicht (Abbildung 124) zu erkennen, einen weiteren Hinweis auf die Größendifferenz liefert der Vergleich des Hohlraumvolumens⁹⁴ (792.5 \AA^3) mit dem aus Inkrementen⁹⁵ berechneten Volumen von Tribrombenzol (148 \AA^3), dies ergibt eine Füllung des Hohlraums von 56 %.

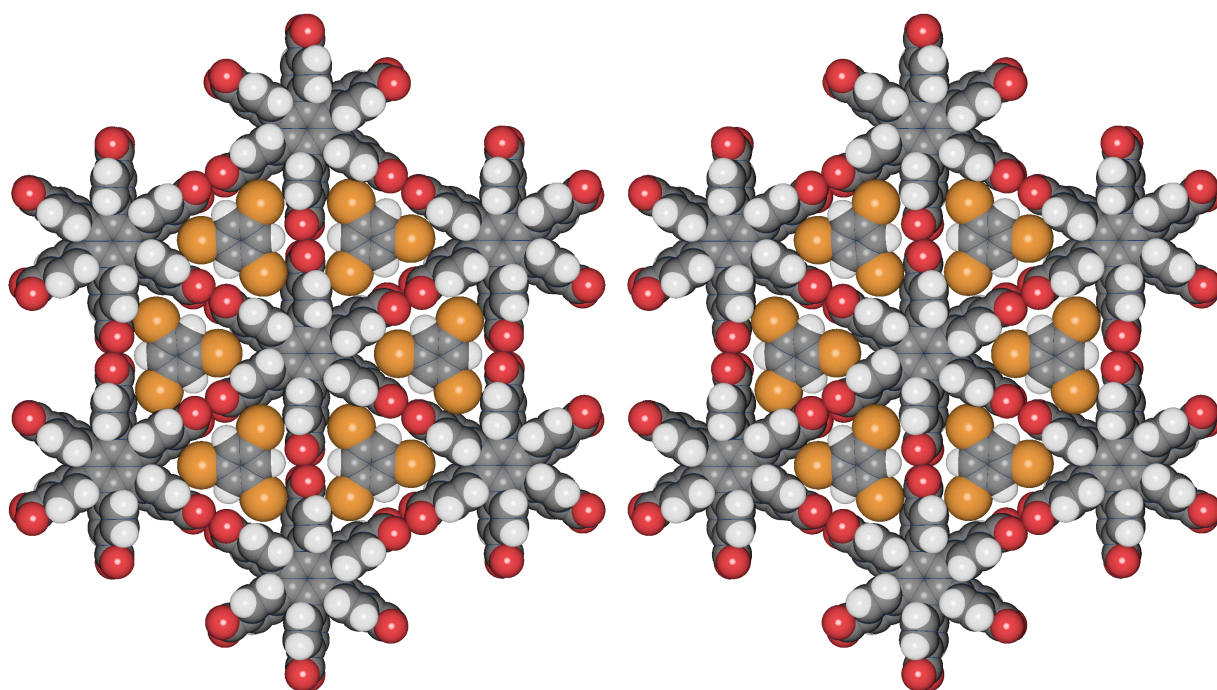


Abbildung 124: Stereodarstellung eines Ausschnittes aus einer HPHA-Schicht mit in der Schicht eingeschlossenen Tribrombenzolköleülen. In dieser Darstellung ist deutlich die alternierende Anordnung der Tribrombenzolköleülen oberhalb und unterhalb der besten Ebene durch die zentralen Benzolringe der HPHA zu erkennen.

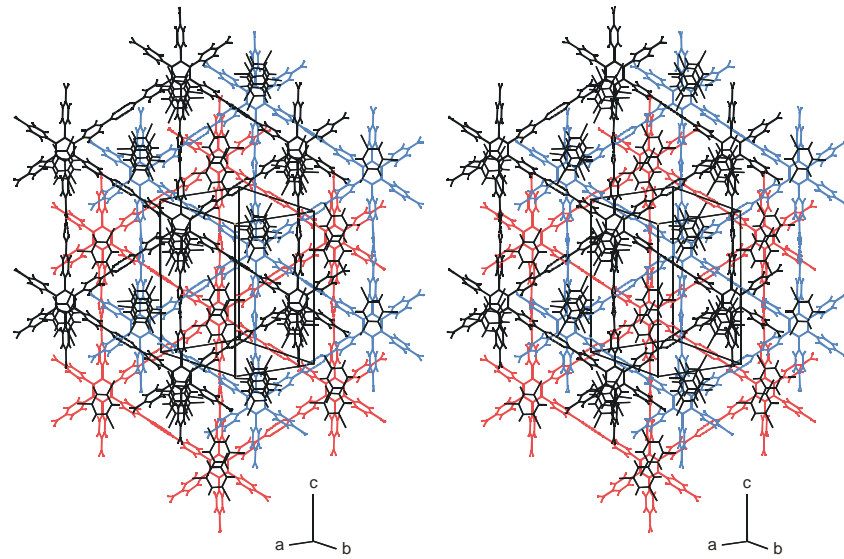


Abbildung 125: Ausschnitt aus drei übereinander liegenden HPHA-Schichten mit eingeschlossenen Tribrombenzolmolekülen. Zur deutlicheren Unterscheidung der einzelnen Schichten sind diese in unterschiedlichen Farben wiedergegeben.

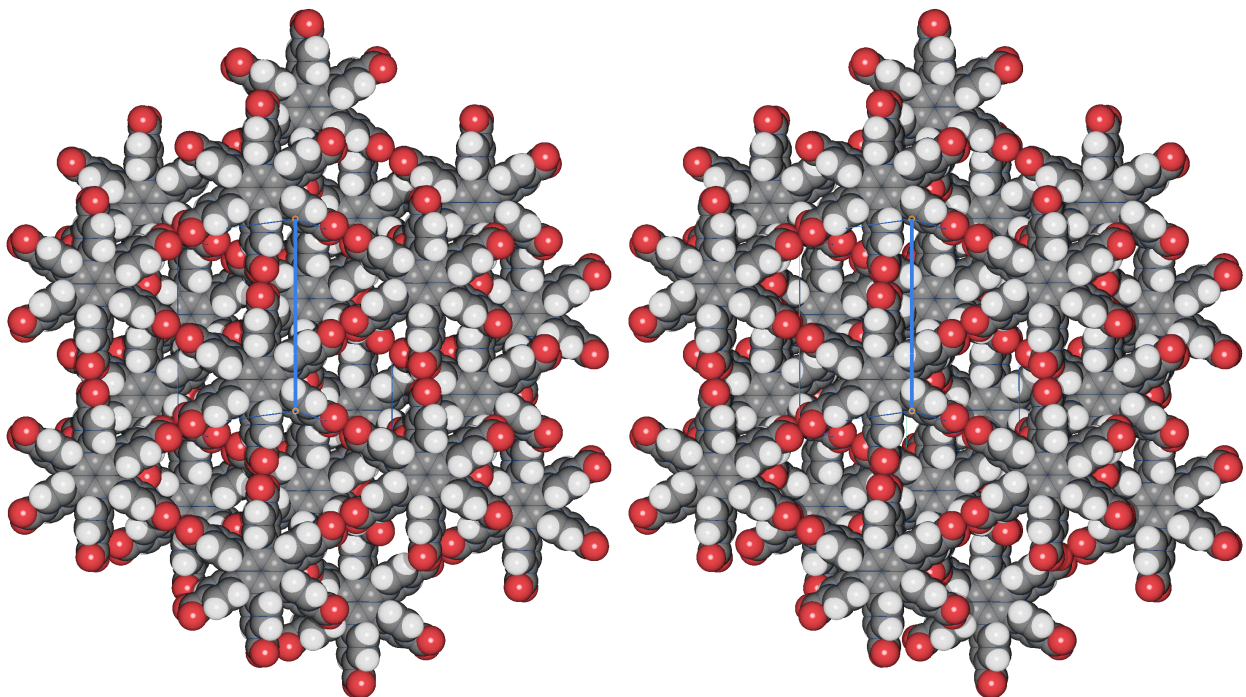


Abbildung 126: Raumerfüllende Darstellung von drei HPHA-Schichten ohne Gast, die Ausrichtung entspricht der der vorhergehenden Abbildung.

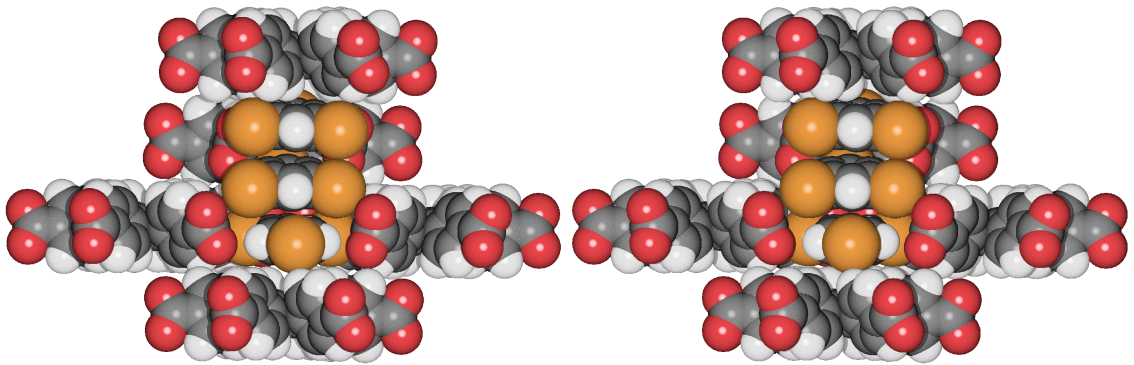


Abbildung 127: Ein Stapel aus drei Tribrombenzolmolekülen umgeben von HPHA-Molekülen, drei der den Hohlraum begrenzenden Hexasäuren sind nicht dargestellt, um den Blick in den Hohlraum zu ermöglichen, hier ist die gute Anpassung der Hohlraumhöhe an den Stapel erkennbar.

3.8 *Einschlussverbindung von HPHA mit Hexamethylbenzol* (HPHA · (HME)₂)

3.8.1 Kristallzüchtung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Durch langsames Verdampfen einer alkoholischen Lösung von HPHA und Hexamethylbenzol erhält man klare farblose Kristalle, mit 0.1 bis 0.2 mm Kantenlänge. Die Metrik der Zelle weist auf eine rhomboedrische Raumgruppe hin. Die gemessene Dichte der Kristalle von 1.186 g cm^{-3} liegt sehr nahe bei der für die Zusammensetzung von (HPHA · HMB₂) erwarteten Dichte von 1.184 g cm^{-3} . Ein NMR-Spektrum einer Lösung von ca. 30 Einzelkristallen in DMSO-D₆ zeigt den Einschluss des Hexamethylbenzols, weist jedoch auf eine mögliche Unterbesetzung der HMB-Positionen, also den partiellen Austausch von TMB gegen Lösemittel hin (Gewicht des Gastes 0.8). Da das Spektrum jedoch nicht aus einem Einzelkristall aufgenommen wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch einzelne Kristalle der Hexasäure „ohne“ Gast in die Probe gelangt sind. Eine Strukturlösung gelingt in der zentrosymmetrischen rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$. In dieser Strukturlösung sind die Carboxyphenylgruppen jedoch so fehlgeordnet, daß die Carboxymethylgruppen jeweils disrotatorisch um 21.9° bzw. 23.7° aus der Senkrechten zum zentralen Benzolring herausgedreht sind. Da in den Daten keine Hinweise auf eine vergrößerte Zelle gefunden werden können, wird dies als Fehlordnung der Carboxymethylgruppen über zwei Positionen interpretiert. Die Hexasäuremoleküle bilden wie in den anderen Strukturen wieder ein (3,6)-Netzwerk mit einem Schichtabstand von 5.52 \AA ($c/3$). Die Schichten sind so gestapelt, daß große abgeschlossene Hohlräume wie in der Einschlussverbindung mit Tribrombenzol bzw. der Einschlussverbindung mit dem CT-Komplexes Bromanil · (TMB)₂ entstehen. Die Stapelung der Schichten erfolgt sehr ähnlich wie in dieser Struktur. Da der entstehende Hohlraum zu hoch ist und für den Einschluss von zwei zur Schichtebene parallelen Hexamethylbenzolmolekülen einen zu kleinen Querschnitt besitzt, muß der Gast gegen die Schichtebene gekippt sein. Ein Vergleich der Größe des Hohlräume mit dem Gastmolekül zeigt Abbildung 130, hier liegt ein berechnetes Hexamethylbenzolmolekül coplanar mit dem zentralen Benzolring der HPHA im Hohlraum, zum Vergleich zeigt die Abbildung auch eine mögliche Orientierung des gefundenen, fehlgeordneten Moleküls. Nach der Verfeinerung des Fehlordnungsmodells für die Hexasäuremoleküle (Abbildung 131), kann in der Tat in einer Differenzfouriersynthese ein über drei Positionen fehlgeordnetes Hexamethylbenzolmolekül gefunden werden. Die anschließende Verfeinerung dieses Modells bereitet jedoch erhebliche Schwierigkeiten, da aufgrund der geringen Abstände zwischen den durch Symmetrie erzeugten

Positionen der einzelnen Atome der Gastmoleküle bei einer gleichzeitigen Verfeinerung sehr hohe Korrelationen zwischen den Parametern der Gastmoleküle auftreten. Eine Verfeinerung des Gerüsts der Hexasäuremoleküle mit dem oben beschriebenen Fehlordnungmodell und dem Gast, dessen Positionen an den der Differenzfouriersynthese entstammenden Positionen fixiert sind, ergibt einen R_1 von 0.0836 (für $742 F_o > 4\sigma(F_o)$). Eine geordnete Anordnung der Moleküle ist nur bei erniedrigter Symmetrie (auch in einer monoklin C-zentrierten Aufstellung sind die Hexasäuremoleküle nicht geordnet zu beschreiben) oder einer vergrößerten Zelle denkbar, es können jedoch keine Hinweise auf beide möglichen Fehler gefunden werden.

Tabelle 22: Kristallographische Daten

Summenformel	$(C_{48}H_{30}O_{12}) \cdot (C_{12}H_{18})_2$
Molmasse [g/mol]	1640.3
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 18.154(1) c = 16.565(1)
Zellvolumen [Å ³]	4727.6(5)
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	3
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.184
gemessene Dichte [g/cm ³]	1.186
Θ_{\max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	11180 (1262)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	740
R_{int}	0.090
wR_2	0.183
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.065
R_1 für alle Reflexe	0.117
Goodness-of-fit	1.086
Zahl der verfeinerten Parameter (Restraints)	135 (13)
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97(SIR92) / Shelxl97

Mit einem verfeinerten Gast, bei dem eine Methylgruppe (diese Methylgruppe sollte in einem Abstand von 0.2 – 0.3 Å zu C(7A) liegen) nicht berücksichtigt ist, erhält man einen R_1 von 0.065, jedoch treten extreme Korrelationen auf, da eine getrennte Verfeinerung der durch die Symmetrie nahe beieinanderliegenden Positionen nicht möglich ist. Eine weitere Komplikation bei der Verfeinerung ist die Beweglichkeit des Gastes. Die qualitative Auswertung der Schwingungsellipsoide deutet auf eine Beweglichkeit des Moleküls um eine Achse senkrecht zur Ebene durch den Ring hin, was für ein in erster Näherung scheibenförmiges Molekül plausibel ist. Eine Verfeinerung unter der Annahme, daß die Gastmoleküle ein Gewicht von 0.8 besitzen, wie es das NMR-Spektrum nahe legt, führt zu signifikant höheren R-Werten. Die kristallographischen Daten der 1 : 2-Einschlussverbindung von HPHA und Hexamethylbenzol sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

3.8.2 Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung HPHA · (HMB)₂

In dieser Einschlussverbindung besitzt das fehlgeordnete HPHA-Molekül kristallographische $\bar{3}m$ (D_{3d})-Symmetrie (Wyckoff-Symbol 3b). Wie in Abbildung 128 erkennbar ist, würde ein Vorliegen dieser Symmetrie in einem einzelnen Molekül zu extrem kurzen H-H-Abständen führen (1.530 Å H(6)-H(6) bzw. 1.781 für berechnete Wasserstoffatome an C(6)). Diese kurzen Abstände weisen auf eine geringere Symmetrie in den einzelnen Molekülen hin. Es ist zu vermuten, daß die hohe Symmetrie durch die Überlagerung von zwei D_3 -symmetrischen Säuren vorgetäuscht wird, dabei besitzen die propellerförmigen Moleküle einen entgegengesetzten Drehsinn. Ob die Überlagerung durch eine Stapelfehlordnung von homochiralen Schichten oder durch Verzwilligung hervorgerufen wird, kann nicht unterschieden werden. Für HPHA-Moleküle mit einem Winkel zwischen zentralem Benzolring und Carboxyphenylgruppe von 66° bis 68°, wie im vorliegenden Fall, sollten die Carboxyphenylgruppen conrotatorisch aus der Ebene des zentralen Benzolrings herausgedreht sein. Dies ist nur mit einer C_3 - oder C_6 -Symmetrie (bzw. D_3 - oder D_6 -) vereinbar nicht jedoch mit der kristallographischen Symmetrie dieser Raumgruppe. Die in Frage kommenden Untergruppen der Raumgruppe $R\bar{3}m$ sind die Raumgruppen $R32$ und $C2$, doch zeigt eine versuchsweise Strukturklärung in diesen Raumgruppen daß auch hier keine geordnete Beschreibung der Hexasäuremoleküle möglich ist. Eine sehr ähnliche Fehlordnung tritt auch in der schon oben kurz beschriebenen sehr ähnlichen Struktur der Einschlussverbindung des CT-Komplexes aus TNB

und TMB auf. Die oben vorgeschlagene Überlagerung homochiraler Schichten die aus propellerförmigen Molekülen aufgebaut sind, bedingt das Auftreten von stark gegen die Ebene des Phenylrings verdrillten Carboxylgruppen, wie sie in der Struktur der Einschlussverbindung mit Bromanil und TMB auftreten. Abgesehen von den durch die Fehlordnung vorgetäuschten kurzen H-H-Abständen weisen die Hexasäuremoleküle in dieser Einschlussverbindung keine geometrischen Besonderheiten auf. Abbildung 128 zeigt sowohl die beiden alternativen D_{3d} -symmetrischen Orientierungen, als auch das oben beschriebene Molekül, daß durch Fehlordnung die erhöhte Symmetrie vortäuscht. Die Geometrie des Gastes kann aufgrund der oben beschriebenen hohen Beweglichkeit und seiner Fehlordnung nur sehr ungenau bestimmt werden.

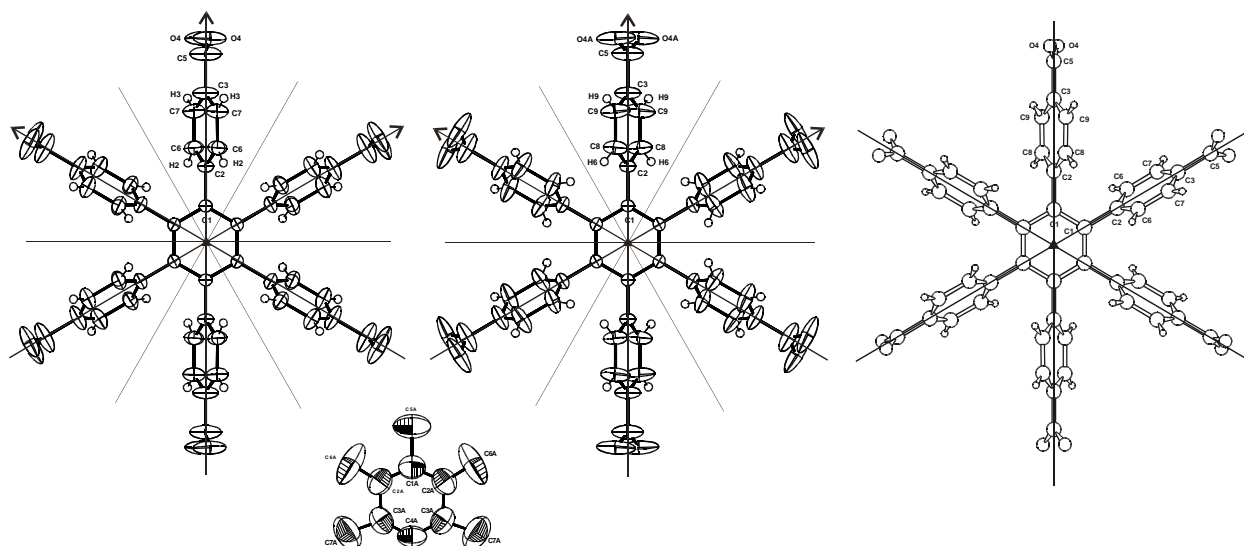


Abbildung 128: Atombenennung in der Einschlussverbindung HPHA · Hexamethylbenzol, die beiden linken Abbildungen zeigen die beiden alternativen D_{3d} -symmetrischen Orientierungen der Hexasäuremoleküle, daneben ist das D_3 -symmetrische Molekül gezeigt, das durch Überlagerung die beobachtete Molekülsymmetrie erzeugt. (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit für HPHA, 30 % für den Gast)

In Kombination mit dem NMR-Spektrum kann das Vorhandensein und die Ausrichtung des Gastes im Wirtskäfig eindeutig bestimmt werden. Wie oben beschrieben bilden die Hexasäuren ein (3,6)-Netzwerk, in dem der Schichtabstand $c/3 = 5.52 \text{ \AA}$ beträgt. Die einzelnen Schichten sind so gestapelt, daß abgeschlossene sich über zwei Schichten erstreckende Hohlräume gebildet werden, wie in Abbildung 129 dargestellt ist. Hier ist auch die Ähnlichkeit der Schichtfolge mit der in der Einschlussverbindung des Komplexes Bromanil · $(\text{TMB})_2$ beobachteten Stapelung ersichtlich, die ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen von homochiralen Schichten ist, wie sie dort auftreten. Die

beiden Gastmoleküle in einem Hohlraum, die von den Säuren der oberen Schicht, der beiden den Hohlraum bildenden Schichten umgeben sind, zeigt der rechte Teil der Abbildung 130. Die Gäste bilden Paare mit einem Abstand der Ebenen durch die Atome des Benzolrings von 3.8 \AA , in denen die Schwerpunkte der Moleküle um ca. 2.6 \AA in dieser Ebene gegeneinander verschoben sind. Die Paare sind gemäß der dreizähligen Symmetrie des Hohlräume fehlgeordnet, die drei alternativen Positionen dieses Paares zeigt der linke Teil von Abbildung 131, rechts ist die Anordnung im Hohlraum verdeutlicht. Diese Anordnung der Gastmoleküle ermöglicht eine gute Füllung des Hohlräume, die sich von der Füllung des Hohlräume in der Tribrombenzol-Einschlussverbindung, in der die Form des Hohlräume sehr ähnlich ist, deutlich unterscheidet. Ein Vergleich der aus Inkrementen berechneten Volumina von $(\text{HMB})_2$ und $(\text{TBB})_3$ zeigt jedoch, daß die Füllung des Hohlräume dort deutlich besser ist als in dieser Struktur. Das Volumen von $(\text{HMB})_2$ ist um 13 % kleiner als das des $(\text{TBB})_3$, das Volumen der gefüllten Hohlräume nimmt jedoch durch den geringeren Schichtabstand nur um 3% ab. Der Einschluss von Molekülen, die für einen Einschluss coplanar zur Schichttrichtung zu groß sind (einen Größenvergleich von Hohlraum und coplanarem Gast zeigt Abbildung 130 links) und zu denen auch der oben schon beschriebene Einschluss des CT-Komplexes aus TNB und TMB gehört, weist auf eine geringere Selektivität des Wirtsgitters im Bezug auf den Durchmesser eines nahezu scheibenförmigen Gastes hin, als aufgrund der Einschlüsse mit coplanaren Gästen zunächst erwartet wurde. Er zeigt jedoch wie die Struktur der HPHA „ohne“ Gast die große Robustheit des Netzwerkes.

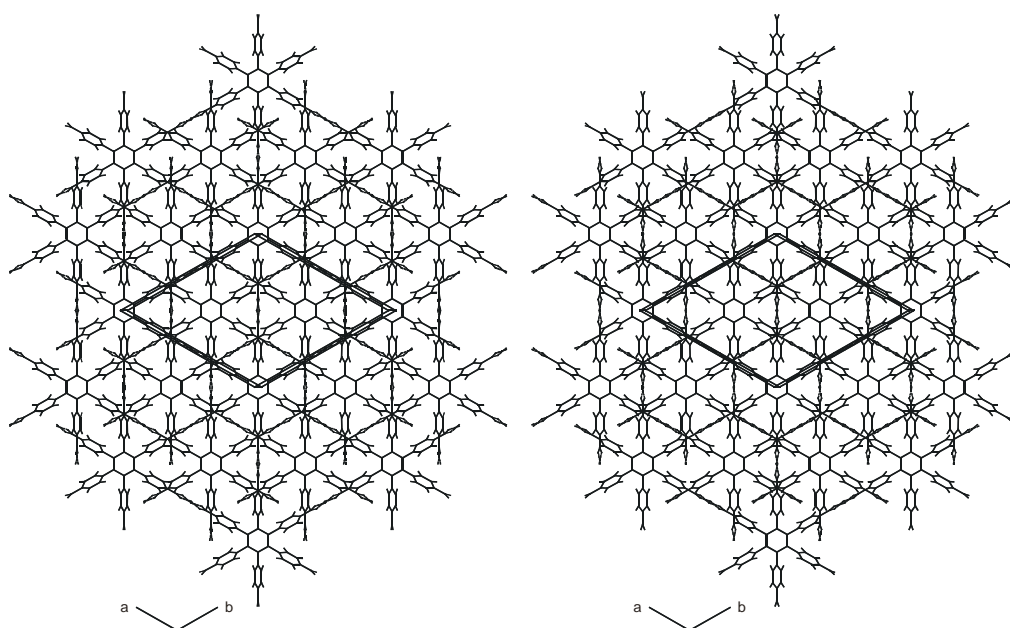


Abbildung 129: Ausschnitt aus drei übereinander liegenden HPHA-Schichten. Es ist nur eine der alternativen Positionen der beiden fehlgeordneten D_{3d} -symmetrischen HPHA-Moleküle dargestellt, so daß hier kurze H-H-Abstände auffallen, die auf eine Fehlordnung zweier D_3 -symmetrischer Hexasäuremoleküle hinweisen.

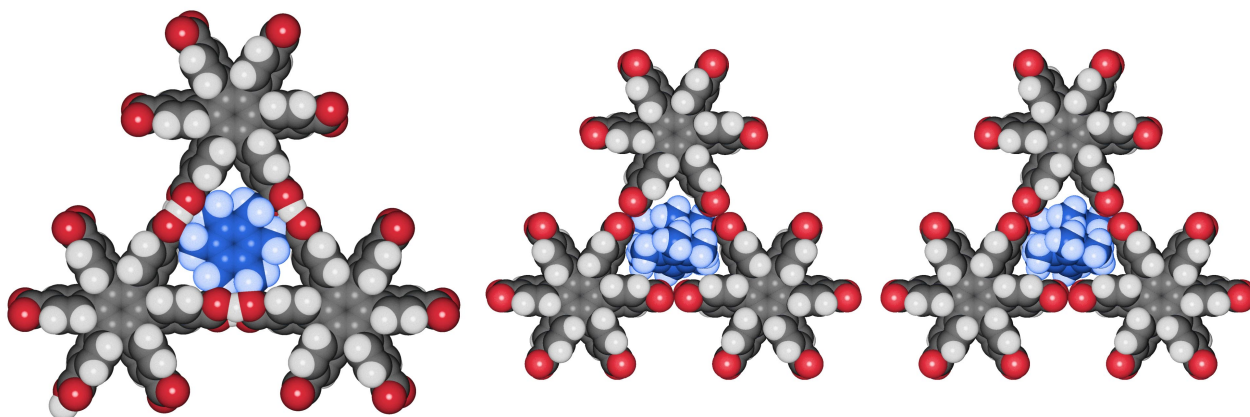


Abbildung 130: Links ein Größenvergleich des Hohlraums im Netzwerk der Hexasäure mit einem coplanar zum zentralen Benzolring liegendem Hexamethylbenzolmolekül, die zu geringe Größe des Hohlraums für diese Art des Einschluss ist deutlich zu erkennen. Rechts: Stereoabbildung einer Position des fehlgeordneten Gastes umgeben von drei Hexasäuren, die Säuren sind unter Annahme von D_3 -Symmetrie dargestellt.

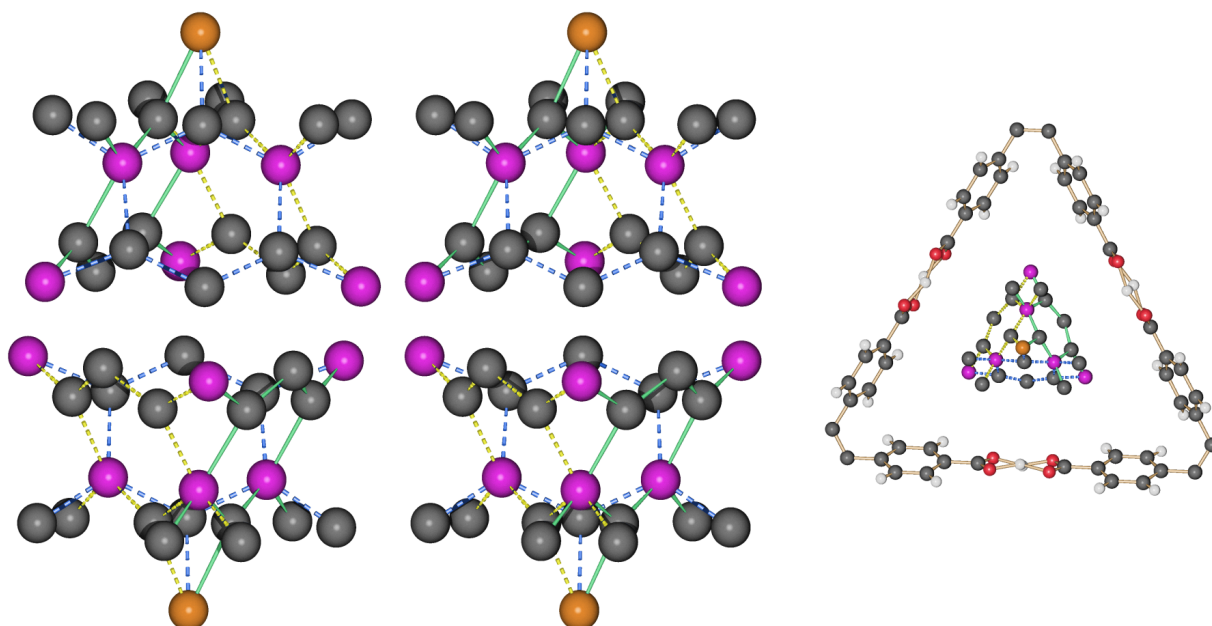


Abbildung 131: Modell für die Fehlordnung des Hexamethylbenzols, links Stereoabbildung der drei alternativen Positionen beider Gastmoleküle in einem Hohlraum, die Bindungen zwischen den alternativen Positionen sind verschieden gefärbt. Die Farbe der Kohlenstoffatome deutet die resultierenden Gewichtungsfaktoren an (orange : 1; violett : 2/3; grau : 1/3, ohne Berücksichtigung der speziellen Lagen). Rechts: alternative Positionen eines Gastes umgeben von HPHA.

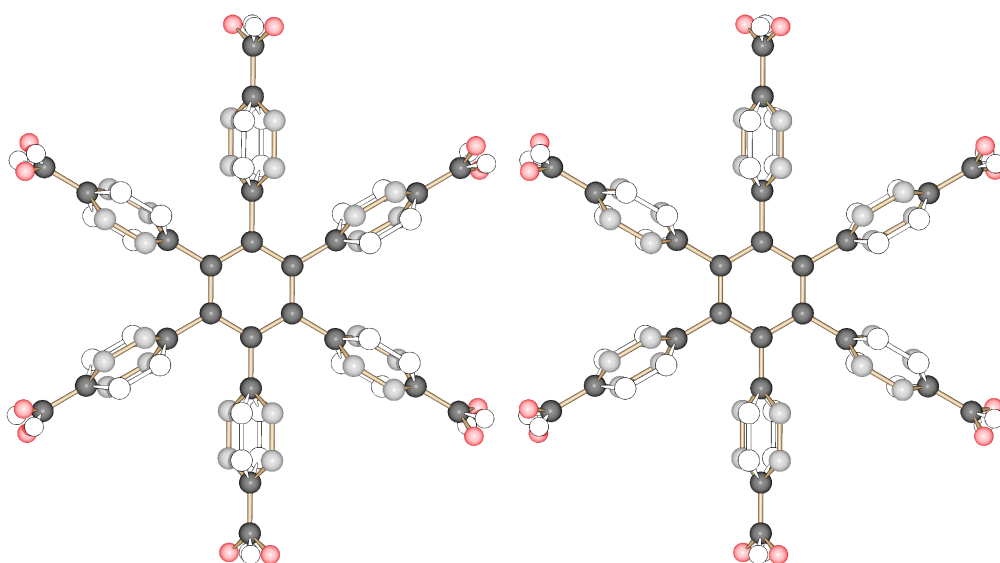


Abbildung 132: Stereoabbildung des verfeinerten Modells für die Fehlordnung des Wirtes in der HPHA-Hexamethylbenzol-Einschlussverbindung. Die alternativen Positionen der fehlgeordneten Atome sind durch offene Bindungen und Kreise dargestellt, beide Positionen besitzen gleiches Gewicht. Dieses Modell gibt die Fehlordnung zweier D_{3d} -symmetrischer Moleküle entsprechend der Raumgruppensymmetrie wieder, also nicht die Überlagerung zweier propellerförmiger Moleküle wie diese Fehlordnung zu interpretieren ist.

3.9 Einschlussverbindungen von HPHA mit Tolan (Diphenylacetylen) und Azobenzol

Aus ethanolischen Lösungen von HPHA und Tolan bzw. Azobenzol kristallisieren gekappte hexagonale Pyramiden und hexagonale Prismen, die an der Luft stabil sind. Im Falle des Azobenzols sind die entstehenden Kristalle intensiv gelb gefärbt. Allen untersuchten Kristallen beider Einschlussverbindungen ist gemeinsam, dass die Intensität der Reflexe ab $\Theta = 20^\circ$ ungewöhnlich stark abfällt, was auf Fehlordnungseinflüsse hindeutet. Die Zellkonstanten beider Verbindungen sind sehr ähnlich und weisen auf eine trigonale bzw. hexagonale Lauegruppe hin. Dabei stimmen die Zellkonstanten sehr genau überein. Die gelbe Farbe der Kristalle mit Azobenzol als Gast weist auf einen zumindest partiellen Einschluss von Azobenzol hin. Die gemessene Dichte der Kristalle von 1.20 bzw. 1.21 g cm⁻³ legt wie auch die ähnliche Metrik der Zellen eine isotype Struktur nahe. Ausgehend von der Dichte und dem Zellvolumen scheint eine Struktur mit sechs Molekülen HPHA pro Zelle am wahrscheinlichsten. Im Fall der Struktur mit Tolan als Gast ist eine vollständige Strukturlösung nicht möglich, mit Azobenzol als Gastmolekül gelingt eine Strukturlösung in der azentrischen Raumgruppe P3₁21 (die Wahl der Raumgruppe des enantiomorphen Paares ist willkürlich, da die Bestimmung der absoluten Struktur nicht möglich ist). Es kann das Gerüst des Wirtes und ein Teil der Gastmoleküle lokalisiert werden, wengleich eine vollständige Bestimmung der Positionen der Azobenzolmoleküle durch Fehlordnung des Gastes sehr erschwert ist. In beiden Einschlussverbindungen tritt ein neuer Typ von Netzwerk auf, in dem die Hexasäuremoleküle durch Wassermoleküle zu einem Netzwerk aus Knoten mit sechsfacher und dreifacher Verknüpfung verbunden sind. Abbildung 133 zeigt die gefundene Verknüpfung, in der Hohlräume mit rautenförmigem Querschnitt auftreten. Das aus der Grundfläche und der Höhe abgeschätzte Volumen dieser Hohlräume beträgt 174 Å³ und scheint die richtige Größe und eine geeignete Geometrie für den Einschluss eines Moleküls Benzol bzw. eines Aromaten des Azobenzols bzw. Tolans zu besitzen. In der Tat kann in einem der beiden nicht symmetrieäquivalenten Hohlräume ein Sechsring mit einem daran gebundenen Atom aufgefunden werden. Die Betrachtung der Stapelfolge in der Struktur, in der beide bekannten Netzwerke der HPHA alternierend gestapelt sind, führt zu der Annahme, daß die Azobenzolmoleküle durch Drehung um die C-N-Bindungen den Hohlraum der normalen Schicht besser ausfüllen. Da beide möglichen Drehrichtungen äquivalent sind, tritt zum einen eine Fehlordnung über diese beiden Positionen des Azobenzolmoleküls auf, zum anderen sind nur zwei der drei rautenförmigen Hohlräume mit Azobenzol gefüllt, da ein Einbau eines weiteren Azobenzolmoleküls in das Gitter der normalen Schicht nicht möglich ist. Es ist jedoch anzunehmen, daß das Azobenzol so

fehlgeordnet ist, daß im Mittel alle rautenförmigen Hohlräume mit Azobenzolmolekülen gefüllt sind. Diese Annahme führt zu einem Verhältnis HPHA : Azobenzol von 1 : 1. In einem NMR-Spektrum liegt das Verhältnis bei 1 : 1.1, was die angenommene Zusammensetzung bestätigt. Der leichte Überschuss von Azobenzol kann durch äußerlich an den Kristallen anhaftendes Azobenzol erklärt werden, da die verwendeten Kristalle aus einem Kristallisationsansatz mit dem Eduktverhältnis von 1 : 2 stammen. Aufgrund der gemessenen Dichte der Kristalle müssen sich außer den bisher aufgefundenen zwei Wassermolekülen noch vier weitere in den verbleibenden Hohlräumen befinden, um die gemessene Dichte erklären zu können. Da in die Verfeinerung nur das Gitter des Wirtes und das gefundene Fragment des Azobenzolmoleküls eingeht, ist der erreichte R-Wert denkbar schlecht, jedoch ist mit den vorhandenen Daten, in der azentrischen Raumgruppe eine aufwendige Modellierung der Fehlordnung schwierig, da ein vernünftiges Reflex : Parameter-Verhältnis schnell unterschritten wird. Erschwerend kommt noch hinzu, daß der Wirt in der normal verknüpften Schicht auch partiell fehlgeordnet ist. In der Struktur befinden sich Hohlräume von insgesamt 41.7% des Zellvolumens, von denen durch das gefundene Fragment des Azobenzols weniger als die Hälfte ausgefüllt wird. Der Wirt ist jedoch hinreichend genau bestimmt, um den neuen Gittertyp zu etablieren, und es gelingt weitere Peaks zu finden, die dem fehlgeordneten Azobenzolmolekül zugeordnet werden können. Mit diesem Fehlordnungsmodell, in dem die fehlgeordneten Teile des Azobenzolmoleküls isotrop verfeinert sind, gelingt es, die Struktur bis zu einem R-Wert von 11 % zu verfeinern. Wenngleich die Fehlordnung im normal verknüpften Gitter durch die Einführung zweier Positionen für O(1) und O(6) nur unbefriedigend berücksichtigt werden kann, was sich in extrem großen Schwingungsellipsoiden für die betroffenen Atome niederschlägt.

Das Gitter aus HPHA und Wasser kann auch für einen Einschluss von Benzol in das HPHA-Gitter vorhergesagt werden, da Benzol ein geeigneter Gast zur Füllung der Hohlräumen sein sollte, wie der Einschluss von Azobenzol bzw. Tolan nahelegt. Ein Vergleich des Volumens von Benzol mit dem Hohlraumvolumen und die Form des Hohlraums zeigen jedoch, daß ein weiterer Einschluss von Wasser in dem Hohlraum nicht ausgeschlossen ist; Abbildung 135c zeigt ein Benzolmolekül in einem Hohlraum im Netzwerk aus Knoten mit drei- und sechsfacher Verknüpfung. Da diese Einschlussverbindung nur aus den neuartigen Schichten aufgebaut werden kann, sollten die Probleme mit der Fehlordnung des Gastes hier weniger gravierend sein. Es wurden Versuche unternommen, Kristalle der Benzol-Einschlussverbindung herzustellen, diese Versuche führten zu kleinen hexagonal bipyramidalen Kristallen, die an der Luft binnen weniger Minuten zerfallen und aufgrund ihrer geringen Größe (< 0.1 mm Kantenlänge) nicht für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet sind. Die Kristalle können durch Gasphasendiffusion von Benzol in eine wasserhaltige,

ethanolische Lösung von HPHA bei gleichzeitiger Entfernung des Lösungsmittels erhalten werden. NMR-spektroskopisch kann der Einschluss von Benzol im Verhältnis 1 : 1.9 nachgewiesen werden, was zwar den Benzoleinschluss, nicht jedoch das Vorliegen des neuen Gittertyps in diesem Komplex beweist. Da für eine vollständige Füllung aller Hohlräume ein HPHA : Benzol Verhältnis von 1 : 3 zu erwarten ist und ein Einschluss nach dem Muster der TMB-Verbindung ein 1 : 2 Verhältnis erfordert. Ein Verlust von Benzol bei der Probenpräparation ist jedoch aufgrund des schnellen Zerfalls der Kristalle nicht auszuschließen, so daß es nicht möglich ist, eine Aussage über die Zusammensetzung dieses Komplexes zu machen. Der hexagonale Habitus der Kristalle weist jedoch eher auf die neuartige Verknüpfung hin.

Tabelle 23: Kristallographische Daten der Azobenzol- und Tolan-Einschlussverbindung

Summenformel	$(C_{48}H_{30}O_{12}) \cdot (C_{12}H_{10}N_2) \cdot (H_2O)_6$	$(C_{48}H_{30}O_{12}) \cdot (C_{14}H_{10}) \cdot (H_2O)_6$
Molmasse [g/mol]	1089.1	1085.1
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 18.056(1) c = 31.762(2)	a = 18.054(2) c = 31.794(3)
Zellvolumen [Å ³]	8967.7	8975
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	P3 ₁ 21 (Nr. 152)	P3 ₁ 21 (Nr. 152)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	6	6
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.210	1.204
Gemessene Dichte (wäss. KI-Lsg.) [g/cm ³]	1.21	1.20
Θ_{\max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	26	26
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	19637 (6343)	10610 (6397)
Friedeläquivalente gemittelt		
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2814	2002
R_{int}	0.084	
wR ₂	0.348	
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.113	
R_1 für alle Reflexe	0.218	
Goodness-of-fit	1.08	
Zahl der verfeinerten Parameter (Restraints)	712 (12)	
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97	Shelxs97 / Shelxl97

In einer oben schon angedeuteten partiellen Strukturlösung des Tolankomplexes kann das Wirtsgitter bestimmt, jedoch nicht sinnvoll verfeinert werden. Die Annahme einer zum Azobenzol-Einschluss isotypen Struktur wird aber bestätigt, da sowohl das neuartige Netzwerk als auch die Stapelfolge der Netze gefunden wird. Da der Gast jedoch nicht aufgefunden werden kann wird auf diese isotype Struktur nicht weiter eingegangen.

In der Tabelle 23 sind die kristallographischen Daten der Azobenzol-Einschlussverbindung und soweit bekannt des Tolan-Komplexes zusammengefasst.

3.9.1 Beschreibung der Struktur der Einschlussverbindung HPHA mit Azobenzol

In dieser Struktur ist ein Hexasäuremolekül über zwei Wassermoleküle zu einem Netzwerk verknüpft, in dem zwei Arten von Knoten auftreten; die Hexasäuremoleküle wirken dabei als Knoten mit sechs Verknüpfungen und das Wasser als Knoten mit drei Verknüpfungen. Die Verknüpfung durch Carboxyldimere ist also durch eine Verknüpfung der Carboxylgruppen über Wassermoleküle ersetzt. Das entstehende Gitter weist kleinere Hohlräume auf als das bekannte Gitter. Dieses neuartige Gitter besitzt die gleiche Topologie wie das CdI_2 - bzw. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Gitter⁹⁶, das aus oktaedrisch umgebenen Cadmiumionen und trigonal pyramidal umgebenen Iodidionen bzw. Hydroxidionen aufgebaut ist. Abbildung 134 zeigt das $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Gitter als Vergleich zu der Verknüpfung der Hexasäuren, die in Abbildung 133 dargestellt ist. Die Wasserstoffbrückenbindungen zum Wasser besitzen mit 2.662 bis 2.791 Å eine normale Länge. Das bei Aufbau des bicyclischen Wasserstoffbrückensystems nicht benötigte Wasserstoffatom des Wassermoleküls kann sowohl in den Käfig ragen, obwohl der Abstand zum gegenüberliegenden Sauerstoffatom mit 3.176 Å für eine gute Wasserstoffbrückenbindung zu groß ist, als auch aus dem Käfig heraus ragen. Da die kristallographisch unabhängigen Sauerstoffatome der Wassermoleküle jedoch signifikant aus der Ebene der Carboxylsauerstoffatome ausgelenkt sind (0.5 Å), so daß der Abstand zwischen den Wassermolekülen vergrößert wird, spricht die Geometrie des Wassers gegen eine Brückenbindung innerhalb des Käfigs. Die Geometrie der Carboxylgruppen (C-O-, bzw. C=O-Abstände), weist darauf hin, daß das verbleibende Wasserstoffatom im bicyclischen Brückenbindungssystem an O(13) gebunden ist und somit in Richtung eines Hohlraums zeigt. Dieses Wasserstoffatom dürfte an einer Wasserstoffbrückenbindung mit den im Hohlraum vermuteten, aber nicht gefundenen Wassermolekülen teilnehmen. Das dem Bicyclo[3.3.3]undecan analoge Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 135a gezeigt. Die Carboxyphenylgruppen dieser Säure sind conrotatorisch um 70.6° bis 72.5° aus der Ebene des zentralen Benzolrings herausgedreht (die Einzelwerte finden

sich in Abbildung 139). Das Molekül ist also in guter Näherung propellerförmig und abgesehen von der Geometrie der Carboxylgruppen D_6 -symmetrisch, es besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie (Wyckoff-Symbol 3b). Da alle Hexasäuremoleküle einer Schicht Propellern mit gleichem Drehsinn entsprechen, sind auch die bicyclischen Systeme, die als Knoten mit drei Verknüpfungen fungieren, propellerförmig, also chiral. Der Drehsinn der propellerförmigen Hexasäuremoleküle, die in den Abbildungen dargestellt sind, ist willkürlich, da die absolute Struktur nicht bestimmt werden kann. In dem Hohlraum mit rautenförmigem Querschnitt ist ein Aromat des Azobenzolmoleküls eingeschlossen, der zweite Ring ragt in die Hohlräume der Nachbarschicht, die aus normal verknüpften Hexasäuremolekülen aufgebaut ist. Beide Netze sind so gestapelt, daß jeweils ein Hohlraum der Schicht, die über cyclische Carboxyldimere verknüpft ist, über dem Wassermolekül liegt, das als dreifacher Knoten wirkt. Da in dem normal verknüpften Netzwerk zwei Hohlräume pro HPHA und in der neuartigen Schicht drei Hohlräume pro HPHA auftreten, ist eine Füllung aller rautenförmigen Hohlräume mit Azobenzol unmöglich, da der Hohlraum im (3,6)-Netzwerk nur zwei Aromaten aufnehmen kann. Die Fehlordnung bzw. der Einbau von Lösemittel ist also eine direkte Folge der Topologie und der Stapelfolge der beteiligten Netzwerke. In Abbildung 135b ist das verwendete Modell für die Fehlordnung des Azobenzols verdeutlicht, das nicht bestimmte Azobenzolmolekül dürfte analog fehlgeordnet sein.

Die azentrische Raumgruppe legt das Auftreten des SHG-Effektes, als gut beobachtbare nichtlinear optische Eigenschaft, nahe. Dies wurde jedoch nicht untersucht, da die vorhandene Menge der Kristalle sehr gering ist.

Das Ziel, durch den Einbau eines Moleküls, das deutlich höher als eine Schicht ist, eine Stapelung mit großen trigonalen Kanälen zu erreichen, kann jedoch mit Azobenzol und Tolan als Gast, wie schon mit den CT-Komplexen nicht erreicht werden. Der Einschluss noch längerer stabförmiger Moleküle wie z. B. einem Azofarbstoff (4-Nitro-4'-Dimethylamino-Azobenzol), mit deren Hilfe dieses Ziel eventuell zu erreichen wäre, ist bisher jedoch nicht gelungen. Dieser Farbstoff besitzt als Gast zwei Vorteile, der entstehende Komplex sollte intensiv gefärbt sein, kann somit einfach von der Hexasäure unterschieden werden, und das polare Gastmolekül könnte, wenn es geordnet in Kopf-Schwanz-Anordnung eingebaut wird, polare Kristalle erzeugen. Diese Kristalle könnten interessante kristallphysikalische Eigenschaften besitzen.

Die Carboxylgruppen der Hexasäure, die in bekannter Art verknüpft ist, sind ungleichmäßiger, aber auch conrotatorisch aus der Ebene des zentralen Benzolrings herausgedreht, mit Winkeln zwischen 69.3 und 89.3° (Einzelwerte sind der Abbildung 139 zu entnehmen). Die Säure besitzt ebenfalls kristallographische C_2 -Symmetrie (Wyckoff-Symbol 3a). Aufgrund der Fehlordnung dieses Säuremoleküls sind die bestimmten Geometrieparameter nur sehr ungenau, so daß auf die Geometrie des

Hexasäuremoleküls nicht weiter eingegangen wird.

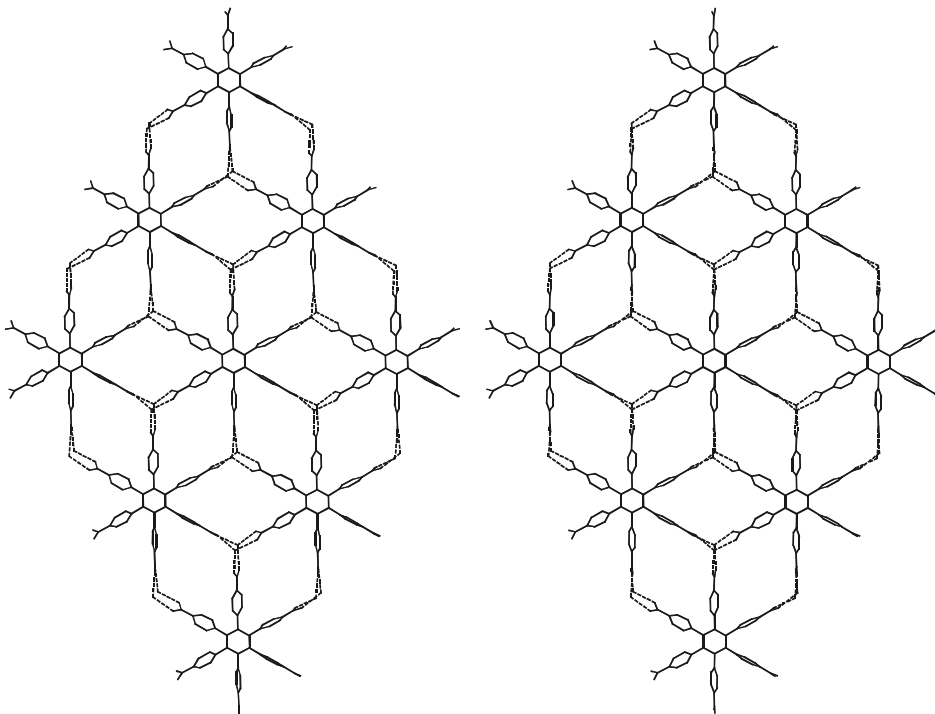


Abbildung 133: Ausschnitt aus dem über Wassermoleküle verknüpften Netzwerk aus HPHA-Molekülen; um das bicyclische Wasserstoffbrückensystem der Knoten sichtbar zu machen, ist die Schicht leicht geneigt.

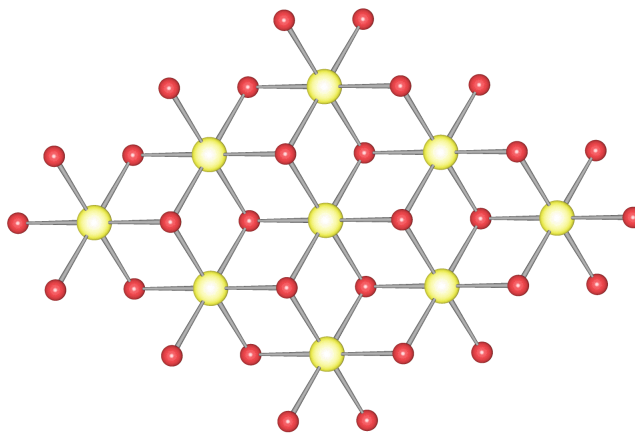


Abbildung 134: Ausschnitt aus dem $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Gitter, der die Ähnlichkeit mit dem HPHA-Gitter hervorhebt. Das Hydroxid-Ion wirkt hier ebenfalls als Knoten mit drei Verknüpfungen.

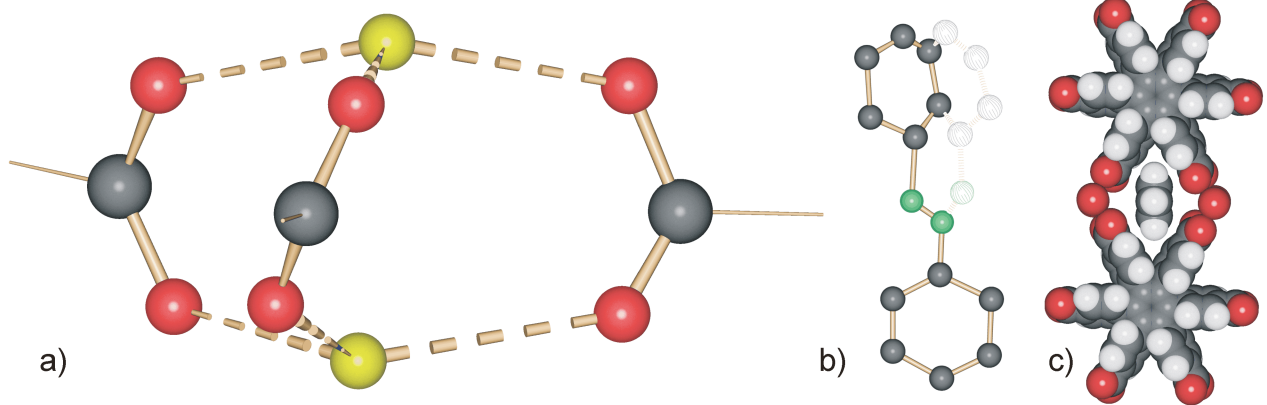


Abbildung 135: a) bicyclisches Wasserstoffbrückenbindungssystem, b) Modell für die Fehlordnung des Azobenzolmoleküls, eine der beiden Positionen ist gestrichelt dargestellt; c) Größenvergleich eines berechneten Benzolmoleküls im Hohlraum, hier wird deutlich, daß ein Aromat zu klein ist, um den Hohlraum vollständig zu füllen.

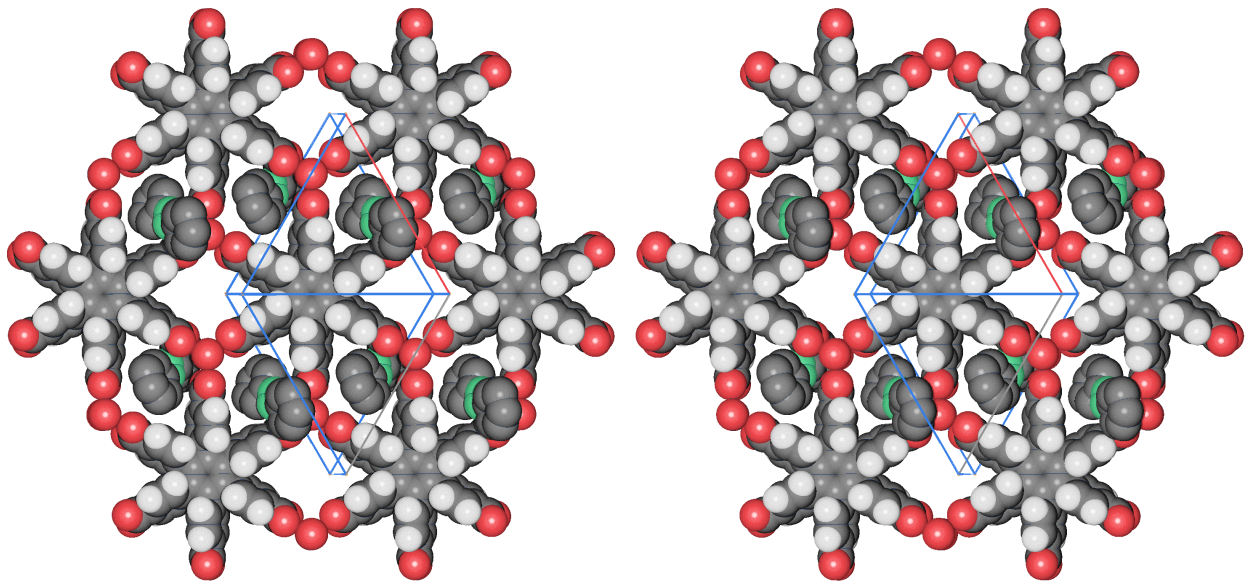


Abbildung 136: Ausschnitt aus einer raumerfüllenden Darstellung des neuartigen HPHA-Netzwerkes mit eingeschlossenen Azobenzolmolekülen. Es ist nur eine alternative Position des fehlgeordneten Azobenzolmoleküls dargestellt, das in den verbleibenden Hohlräumen vermutete Azobenzolmolekül ist nicht wiedergegeben.

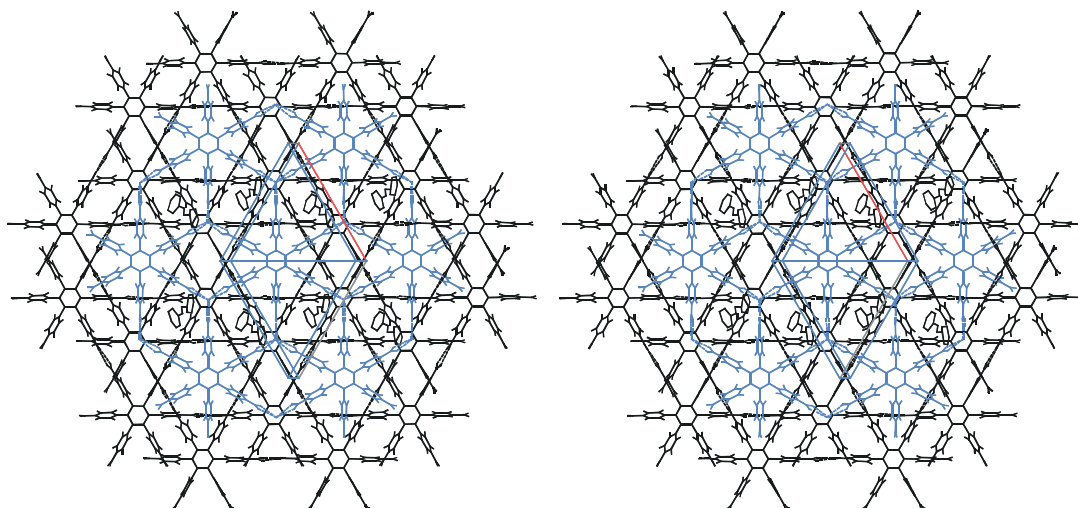


Abbildung 137: Stereodarstellung eines Ausschnitts aus drei übereinander liegenden Netzen in der Azobenzol-einschlussverbindung, das neuartige Netz ist farblich hervorgehoben. Das Azobenzol ist nur in einer der alternativen Positionen dargestellt, die vermutlich das Gewicht $2/3$ besitzt. Das in den verbleibenden Hohlräumen der Schicht vermutete Azobenzol ist nicht wiedergegeben.

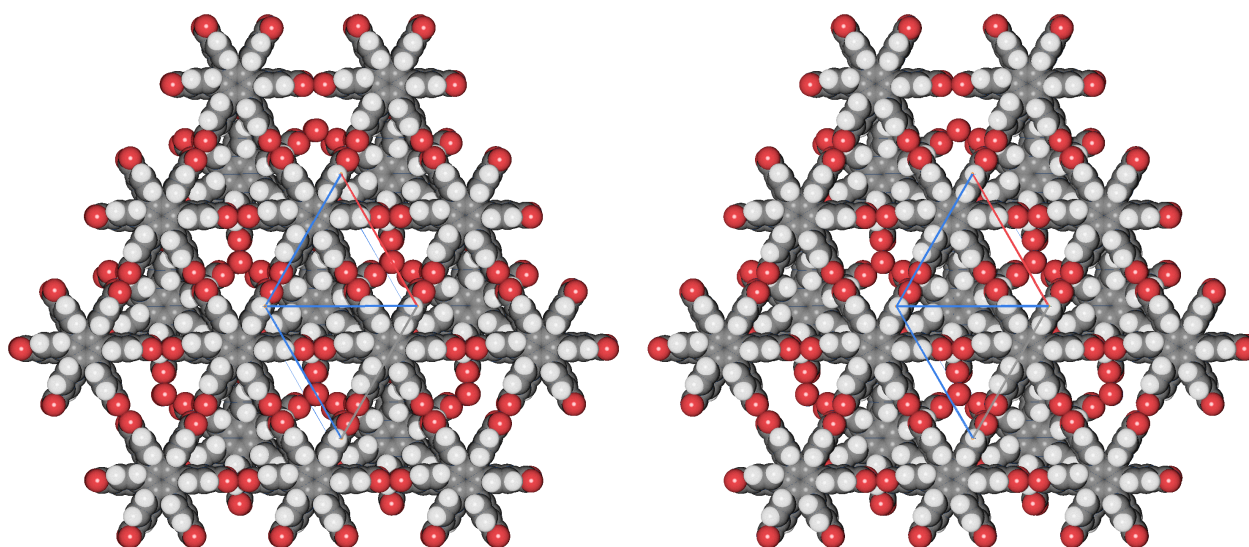


Abbildung 138: Stereodarstellung zweier übereinander liegender Netzwerke verschiedener Topologie. Das dem Betrachter zugewante Sauerstoffatom des bicyclischen Wasserstoffbrückensystems (O13) trägt wahrscheinlich das nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Wasserstoffatom.

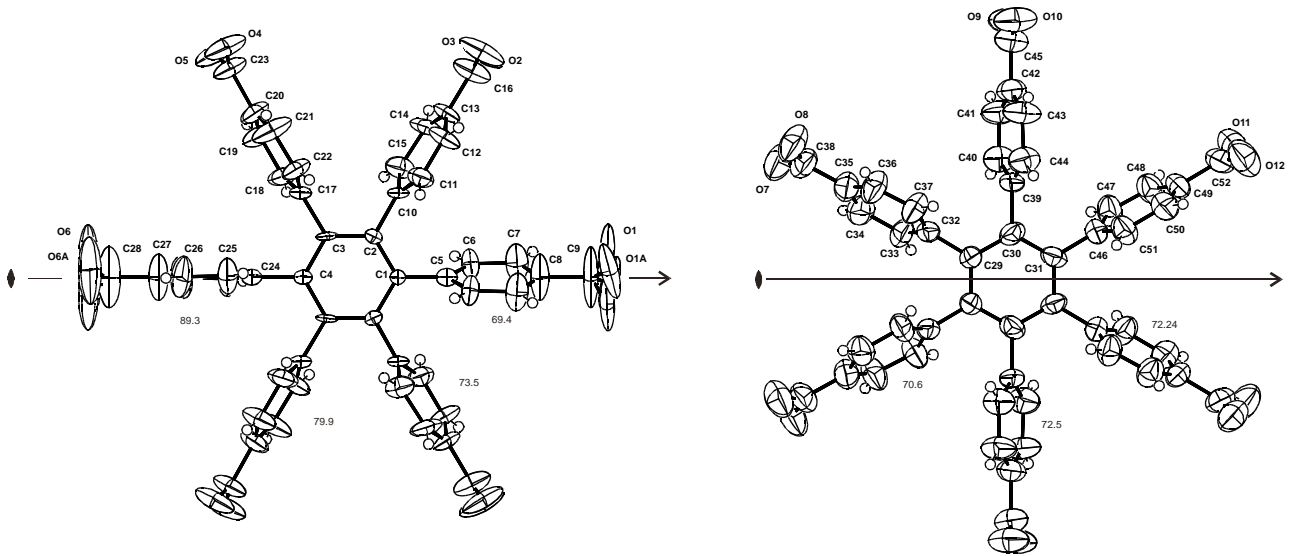


Abbildung 139: Atombenennung und Verdrillungswinkel der Carboxyphenylgruppen für die Hexensäuremoleküle in der HPHA-Azobenzol-Einschlussverbindung (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit).

3.10 Zusammenfassender Vergleich der HPHA-Strukturen

Mit Ausnahme der Einschlussverbindung von HPHA mit Azobenzol bildet HPHA in allen untersuchten Strukturen zweidimensionale Netzwerke mit (3,6)-Topologie, die von cyclischen wasserstoffverbrückten Carbonsäuredimeren aufgebaut werden. Da HPHA als eine verlängerte Mellitsäure aufgefasst werden kann, ist dieses Netzwerk analog zu dem Netzwerk das in der Mellitsäure vorkommt. Die Stapelung dieser Netzwerke unterscheidet sich in den verschiedenen Strukturen. Ein markanter Geometrieparameter, der die Unterschiede in der Stapelung deutlich macht, ist der Schichtabstand. Er schwankt zwischen 5.47 und 5.70 Å in den Strukturen, in denen Hohlräume auftreten, die sich über zwei Schichten erstrecken und 5.17 bis 5.30 Å in den übrigen Strukturen (siehe Tabelle 24). Der im Vergleich zur Stapelung von translationsäquivalenten Netzwerken mit senkrechten Carboxyphenyl-Gruppen (der Schichtabstand sollte hier der Höhe einer Phenylgruppe von 6.7 Å entsprechen) deutlich verringerte Schichtabstand ist sowohl auf die Verdrillung der Carboxyphenylgruppen, als auch auf eine Verschränkung der Schichten zurückzuführen. Diese Verschränkung verhindert eine Stapelfehlordnung der Schichten, wie sie oft in Strukturen auftritt, in denen nahezu planare Schichten, nur durch van-der-Waalskräfte zusammengehalten werden. Beispiele für diese Fehlordnungen, die die Röntgenstrukturaufklärung sehr erschweren sind z. B. Graphit oder die Einschlussverbindung von Coronen in das (6,3)-Netzwerk der Trimesinsäure¹⁰¹. Der schwankende Schichtabstand verdeutlicht die eingeschränkte Anpassungsfähigkeit des Wirtsgitters an die Gastmoleküle. Die Höhe der sich über zwei Schichten erstreckenden Hohlräume, variiert um 0.46 Å und der Schichtabstand um 0.53 Å. Dabei beschränkt sich der selektive Einschluss von Gästen jedoch nicht auf flache Moleküle, die einen Durchmesser kleiner als die geringste Ausdehnung des Hohlraums haben, sondern es ist auch möglich größere Moleküle einzuschließen, die nur geneigt in den trigonalen Hohlraum passen. Dies ist bei der Hexamethylbenzol-Einschlussverbindung, oder der Einschlussverbindung mit dem CT-Komplex HMB · TNB der Fall. Wie die beiden Einschlussverbindungen der Charge-Transfer-Komplexe zeigen werden nur geometrisch in die Hohlräume passende Gast-Komplexe eingebaut. Eine weitergehende Anpassung des Gitters des Wirtes, so daß die eigentlich erwarteten Stapel von CT-Komplexen in durchgängigen Kanälen eingebaut werden, ist nicht zu beobachten. Eine durch den Gast induzierte Bildung von Kanälen findet also in den bisher untersuchten Einschlussverbindungen nicht statt. Ein solcher Effekt ist bei den Einschlussverbindungen des Harnstoffs⁹⁷ mit Kohlenwasserstoffen schon lange bekannt. In den beschriebenen CT-Komplexen ist eher der entgegengesetzte Effekt, der Einschluss von angepassten Gastkomplexen zu beobachten, da in beiden oben beschriebenen Einschlussverbindungen mit CT-Komplexen Spezies eingeschlossen

werden, die sonst im Kristall nicht vorliegen (Komplexpaare bzw. Sandwiches).

Das Auftreten einer Kristallstruktur ohne lokalisierbaren Gast und das wiederkehrende Motiv des (3,6)-Netzwerkes zeigen die Robustheit dieses Netzwerkes. Der Freiheitsgrad der Stapelung dieser Netze verringert jedoch die Selektivität in Bezug auf die Gastmoleküle, da sowohl ein Molekül eines Gastes pro Schicht und Hohlraum, als auch drei bzw. zwei Moleküle in einem Hohlraum der sich über zwei Schichten erstreckt eingeschlossen werden können. In das zweite beobachtete Gitter kann unsubstituiertes Benzol oder Azobenzol eingeschlossen werden. HPHA ist also kein Wirtssystem, das eine hochgradige Selektivität für scheibenförmige Moleküle mit einem definierten Durchmesser besitzt.

Tabelle 24: Ausgewählte Eigenschaften der HPHA-Strukturen

	<i>Symmetrie</i>	<i>Schichtabstand [Å]</i>	<i>Eigenschaften*</i>
HPHA „ohne“ Gast	C ₂	5.29	p k
TMB	C _{2h}	5.17	k
HPHA · TNB · TMB ₂	C _i	5.70	2
HPHA · HMB · TMB	?C _s fehlgeordnet!	5.47	p 2
HPHA · TMB ₂ · Bromanil	D ₃	5.57	p 2
HPHA · TBB ₃	C ₁	5.67	p 2
HPHA · HMB ₂	D _{3d} (D ₃)	5.52	p 2
HPHA · Azobenzol	C ₂ / C ₂	5.30	p a

*: p: propellerförmige HPHA, wobei dies alle Konformationen einschließt, in denen die Carboxyphenylgruppen conrotatorisch aus der Ebene des zentralen Benzolrings herausgedreht sind;

2: abgeschlossene Hohlräume, die sich über zwei Schichten erstrecken; k: kanalförmige Hohlräume; a: azentrische Raumgruppe.

Im Vergleich zu den oben besprochenen Salzen der Mellitsäure fällt auf, daß nur eine Einschlussverbindung in einer nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, und daß diese Struktur nicht aus (3,6)-Netzwerken aufgebaut ist. Trotz der sehr ähnlichen Propellerform von Mellitsäure und HPHA tritt in keiner der in (3,6)-Netzwerken kristallisierenden HPHA-Strukturen eine Trennung der beiden verschiedenen Händigkeiten der Propeller auf. Dies bedeutet, daß in HPHA-Strukturen nur wenig Aussicht auf interessante optische und elektrische Materialeigenschaften besteht. Nur der Einschluss von geeigneten Gastmolekülen könnte azentrische Strukturen erzwingen. Der geordnete Einschluss polarer Moleküle könnte ein geeignetes Mittel darstellen um interessante Materialeigenschaften zu erreichen. Der Einschluss von polaren Molekülen in kanalförmigen Hohlräume wie er z. B. am Beispiel des Perhydrotriphenylens⁹⁸ als Wirtsgitter untersucht ist, ist ein Beispiel für die in solchen Systemen auftretenden

Einschlusseffekte und die damit verbundenen optischen Eigenschaften. Diese Möglichkeit, durch den Einschluss polarer Moleküle in das Netzwerk der HPHA interessante Eigenschaften zu erzielen, könnte noch eingehender untersucht werden, als mit dem oben besprochenen Azofarbstoff, der nicht in das Gitter eingebaut wird. Eine weitere Möglichkeit zu Strukturen zu gelangen, in denen nur eine Händigkeit der propellerförmigen Moleküle vorliegt, sollte der Einschluss von geometrisch geeigneten chiralen Molekülen sein, doch ist die Auswahl durch die Gegebenheiten des wasserstoffverbrückten Wirtsgitters stark eingeschränkt. So sollten potentielle Gastmoleküle keine Möglichkeit besitzen Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.

Die Verknüpfung des neuartigen Netzwerkes in der Azobenzol-Einschlussverbindung legt den Schluß nahe, daß die Mellitsäure ein analoges Gitter aufbauen könnte, in dem das Tetrahydrat der Mellitsäure dieses Netzwerk aufbaut und die verbleibenden kleinen Hohlräume von Wasser aufgefüllt werden. Die vorhergesagte Verknüpfung in der Schicht eines solchen Mellitsäurehydrates zeigt die Abbildung 140. Dort wird deutlich, daß zwei Wassermoleküle pro Hohlraum zur Füllung ausreichen sollten, damit würde ein Decahydrat der Mellitsäure für diese Verknüpfung der Mellitsäuren über Wassermoleküle resultieren. Der Einschluss anderer Moleküle als Wasser erscheint in dieser hypothetischen Verknüpfung nicht möglich zu sein. Ein solches Hydrat konnte bisher nicht isoliert werden, da aus Wasser keine verwertbaren Kristalle der Mellitsäure erhalten werden können (vgl. Darlow²³, eigene Beobachtungen). Die Bildung instabiler Hydrate in den bisher untersuchten Lösemitteln könnte diese Beobachtung erklären.

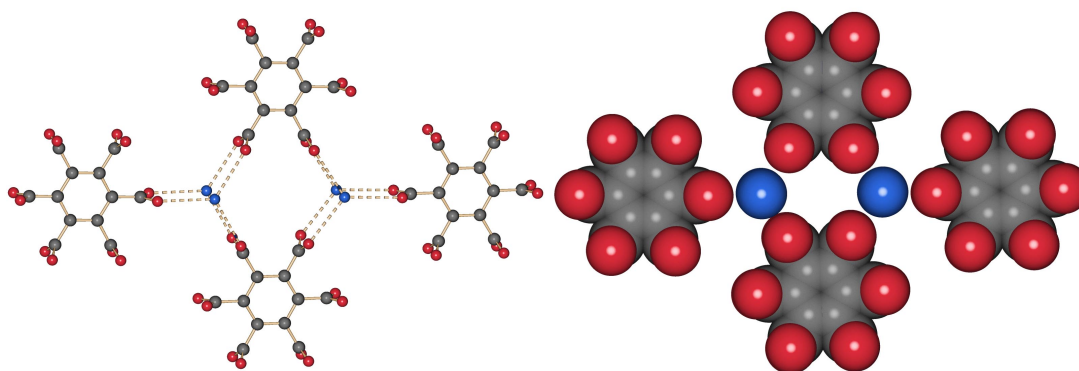


Abbildung 140: Alternativ mögliche Verknüpfung der Mellitsäure über Wassermoleküle, analog zur HPHA in der Azobenzol-Einschlussverbindung. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Neben weiteren Versuchen eine Struktur der HPHA, die nur aus diesen Netzwerken aufgebaut ist darzustellen, ist die Suche nach diesem vermutetem Hydrat der Mellitsäure ein weiteres interessantes Untersuchungsgebiet im Bereich dieser Verknüpfung der Hexasäuren.

4 1,3,5-Tris(3,5-Dicarboxyphenyl)Benzol

4.1 Zur geplanten Struktur von 1,3,5-Tris(3,5-Dicarboxyphenyl)Benzol (TPHA)

Ausgehend von der Trimesinsäure könnte als eine mögliche weitere Struktur, die ein Gitter mit (6,3)-Topologie aufbaut, das Tris-(4-Carboxyphenyl)-Benzol ins Auge gefasst werden. Dieses Molekül kann als eine „verlängerte“ Trimesinsäure aufgefasst werden. Dieses Molekül ist bekannt und eine Kristallstruktur des DMF-Adduktes⁹⁹ ist publiziert. In diesem Addukt treten jedoch keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen auf, sondern nur Wasserstoffbrückenbindungen zum DMF, es wird also kein Netzwerk gebildet. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß in der hypothetischen Struktur dieser Verbindung, die analog zur Trimesinsäure aus cyclischen Carboxyldimeren aufgebaut ist, im Vergleich zur Trimesinsäure wesentlich größere Hohlräume auftreten müssen^{vii}. Diese Hohlräume müssen entweder durch geeignete Gäste aufgefüllt werden oder ihre Bildung analog zur Trimesinsäure ohne Gastmoleküle durch Durchdringung von unabhängigen Netzwerken verhindert werden. Die Wahl von geeigneten Gästen für derart große Hohlräume ist jedoch sehr schwierig, da sie möglichst in polaren Lösemitteln gut löslich sein müssten, aber keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden sollten. Analog zum unten erwähnten Coronen-Komplex der Trimesinsäure könnten polycyclische Kohlenwasserstoffe¹⁰⁰, die eine passende sechszählige Symmetrie besitzen, geeignete Gastmoleküle sein (jedoch ist das Hexabenzocoronene, das einen Durchmesser von 15.9 Å besitzt, deutlich zu klein). Dies führt zu der Überlegung, daß für den Einschluss von interessanten Gästen kleinere Hohlräume notwendig sind. Eine Durchdringung mehrerer Netzwerke kann durch eine Verdickung der Verbinder der dreifachen Knoten erreicht werden, was bei gleichbleibendem Abstand der Molekülschwerpunkte auch zu kleineren Hohlräumen führt. Ein Netzwerk aus coplanaren Aromaten und Carboxyldimeren hat dabei den Vorteil, daß die Höhe der Hohlräume auf die Dicke aromatischer Gäste abgestimmt ist. Der Einschluss von derartigen Gästen in das Trimesinsäuregitter wie z. B. von Coronen ist möglich¹⁰¹. Dieser Komplex zeigt, daß bei kommensurablen Netzwerken und Gästen die Probleme, die in den HPHA-Strukturen durch die im Verhältnis zum Netzwerk zu flachen Gastmoleküle entstehen, nicht auftreten. Dieser Komplex macht jedoch ein neues Problem bei der geplanten

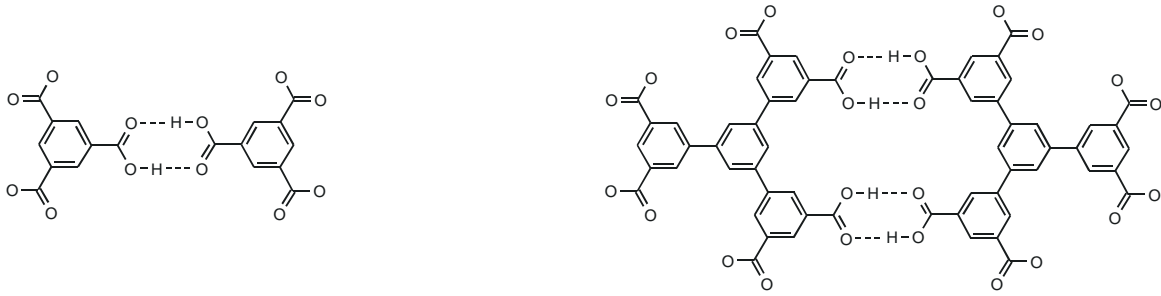
vii Aus den bekannten Abständen der Molekülschwerpunkte in den HPHA-Strukturen von 18.1 Å, die die Kantenlänge eines Sechsecks bilden, kann der ungefähre Durchmesser des Hohlraums berechnet werden, er beträgt 18.9 Å (der für die Trimesinsäure so berechnete Durchmesser des Hohlraums beträgt 11.8 Å). Die Größe der Hohlräume nimmt mit zunehmender Verdrillung der Carboxyphenylgruppen gegen die Ebene des zentralen Ringes noch zu, gleichzeitig können höhere Moleküle eingeschlossen werden, oder es treten die am Beispiel der HPHA verständlich werdenden Probleme bei der Füllung der Hohlräume auf.

Struktur deutlich. Bei ebenen Netzwerken, die mit genau passenden planaren Molekülen gefüllt sind, kann es zu einer Stapelfehlordnung kommen, die die Bestimmung der Kristallstruktur vereiteln kann. Die für die TPHA geplante Struktur kann auf die Topologie des Trimesinsäurenetzwerkes zurückgeführt werden, in dem die cyclischen Carboxyldimere durch die im Schema 4 rechts gezeigten Baueinheiten ersetzt wird. Hier wird deutlich, daß in diesem Netzwerk das Molekül wieder als Knoten mit drei Verknüpfungen wirkt. Dabei entstehen zwei Arten von Hohlräumen, kleine in den Verbindern und große in den im (6,3)-Netzwerk verbleibenden Hohlräumen. Das erwartete Netzwerk mit (6,3)-Topologie ist in der Abbildung 141 schematisch dargestellt. Hier ist auch zu erkennen, daß der im (6,3)-Netzwerk verbleibende Hohlraum die gleiche Größe und Form wie der im Trimesinsäurenetzwerk auftretende Hohlraum hat, der Hohlraum also als ein Ausschnitt aus dem Trimesinsäurenetzwerk aufgefasst werden kann. Coronen sollte also ein potentiell geeignetes Gastmolekül sein. Durch die große Dicke der Verbindungen zwischen den Knoten ist eine gegenseitige Durchdringung der planaren Netzwerke (coplanare Anordnung aller Ringe und Carboxylgruppen) nicht möglich, so daß die Hohlräume nur durch Gastmoleküle gefüllt werden können.

Diese Planung der Struktureigenschaften geht davon aus, daß in der TPHA alle aromatischen Ringe und Carboxylgruppen coplanar angeordnet sind. Die kurzen dem Biphenyl oder Bipyridin vergleichbaren Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte dürften dem nicht im Wege stehen, wie die Struktur des Biphenyls bzw. die des oben besprochenen Bipyridinderivates zeigen. Sollten die Aromaten nicht coplanar sein, kann das Molekül auch in einer propellerförmigen Konformation (wie das oben besprochene Tris(4-Carboxyphenyl)Benzol) vorliegen, in der jedoch die auftretende Verbrückung nicht mehr so übersichtlich wie zuvor beschrieben ist. Für eine propellerförmige Konformation dürfte eine Verknüpfung zu einem zweidimensionalen Netzwerk nicht möglich sein, es wird wahrscheinlich eine Verknüpfung zu einem Raumnetz stattfinden. Eine weitere mögliche Komplikation bei der Voraussage der Kristallstruktur der TPHA könnte das Auftreten einer anderen Verknüpfung der Carboxylgruppen als das cyclische Carboxyldimere sein, wie sie z. B. in den Salzen der Mellitsäure oder der Cubandicarbonsäure¹⁰² gefunden wird.

Die vom 3,5-Dibromacetophenon ausgehende Synthese des 1,3,5-Tris(3,5-Dicarboxyphenyl)Benzol ist unten beschrieben (Schema 5).

Bisher ist es nicht gelungen, Kristalle von dieser Substanz zu züchten, weder von der reinen Substanz noch mit potentiell als Gastmolekülen geeigneten substituierten Aromaten wie Coronen und kleineren Molekülen.



Schema 4: Vergleich der Baueinheiten eines (6,3)-Netzwerks in der Trimesinsäure (links) und in dem für die TPHA erwarteten Netzwerk.

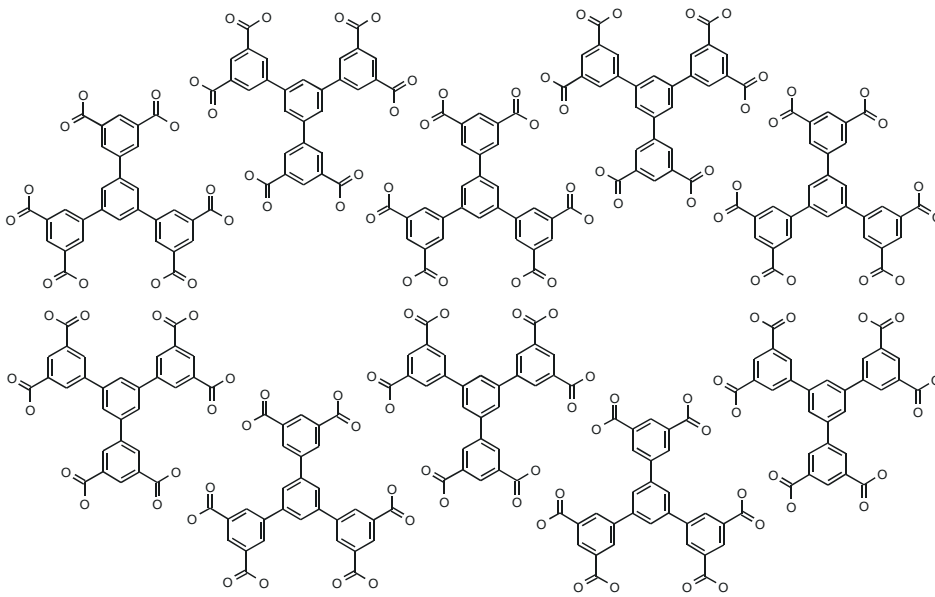
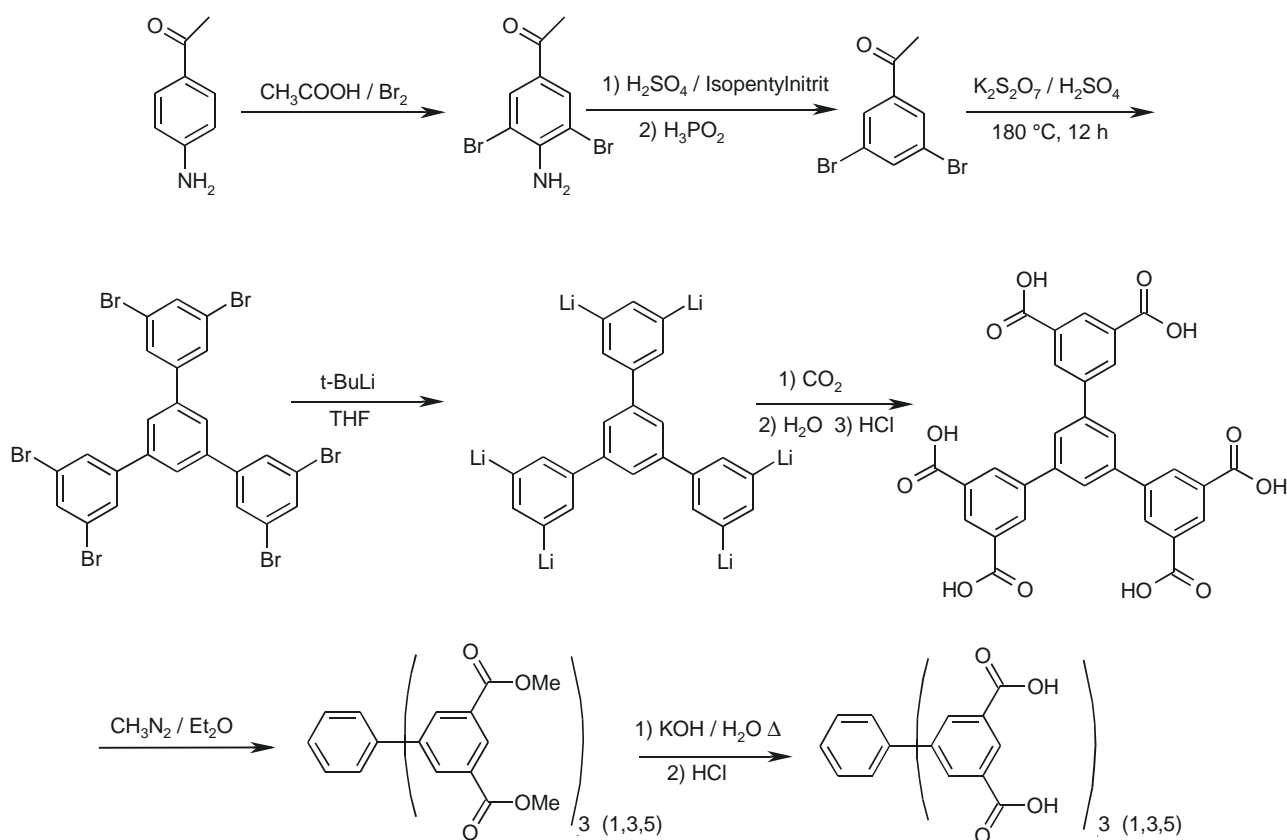


Abbildung 141: Schematische Darstellung einer möglichen Anordnung der TPHA-Moleküle im Kristall.

4.2 Synthese von 1,3,5-Tris(3,5-Dicarboxyphenyl)Benzol (TPHA)



Schema 5: Synthese von TPHA.

4.2.1 4-Amino-3,5-Dibrom-Acetophenon¹⁰³

10 g 4-Aminoacetophenon (74 mmol) werden in 440 ml Eisessig gelöst und unter Rühren eine Lösung von 7.6 ml Brom (23.7 g, 0.3 mol) in 100 ml Eisessig langsam zutropft. Nach Zugabe von 30 ml der Bromlösung fällt ein Niederschlag aus, der durch Zugabe von Wasser wieder in Lösung gebracht wird. Nach beendeter Zugabe wird 30 Minuten gerührt und mit Wasser auf 1 l verdünnt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 19 g 4-Amino-3,5-Dibrom-Acetophenon (65 mmol, 88 %).

4.2.2 3,5-Dibrom-Acetophenon¹⁰⁴

36 g 4-Amino-3,5-Dibrom-Acetophenon (0.123 mol) werden in 320 ml Ethanol und 38 ml konz. Schwefelsäure suspendiert, 1 Stunde gerührt und auf -10°C gekühlt. Zu der Suspension werden langsam 26 ml Isopentylnitrit zugetropft und noch weitere 30 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 26 ml unterphosphoriger Säure wird auf Raumtemperatur erwärmt und dann zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser verdünnt, bis kein Produkt mehr ausfällt, abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute : 21 g 3,5-Dibrom-Acetophenon (76 mmol, 62 %)

4.2.3 1,3,5-Tris(3,5-Dibromphenyl)Benzol¹⁰⁵

6 g 3,5-Dibrom-Acetophenon (22 mmol) werden mit 0.4 g konz. Schwefelsäure und 7 g Kaliumdisulfat ($K_2S_2O_7$, beim käuflichen Kaliumdisulfat handelt es sich zum Teil um geschmolzenes Kaliumhydrogensulfat, welches nicht geeignet ist) 12 h auf 180 °C erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird je 1 Stunde mit 100 ml Wasser und 100 ml Ethanol ausgekocht, das Produkt abfiltriert und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 1.8 g (2.3 mmol, 31 %)

¹HNMR ($CDCl_3$): s 7.72 ppm (9 H); s 7.65 (3 H)

4.2.4 1,3,5-Tris(3,5-Dicarboxyphenyl)Benzol

1 g 1,3,5-Tris(3,5-Dibromphenyl)Benzol werden in einem Dreihalskolben mit Stickstoffeinlaß, Vakuumanschluß, Septum und vakuumfestem Überdruckventil durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit trockenem Stickstoff inertisiert. In das Reaktionsgefäß werden 120 ml sorgfältig über Kalium getrocknetes THF destilliert und die Reaktionslösung im Isopropanol-Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren werden 13.5 ml einer 1.5 molaren Lösung von tert.-Butyllithium in Pentan langsam zugegeben und noch 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird bei dieser Temperatur 30 Minuten Kohlendioxid eingeleitet und nach einer Stunde weiterem Kühlen über Nacht aufgetaut. Die Reaktionsmischung wird durch Zugabe von 100 ml Wasser hydrolysiert, das THF im Vakuum abdestilliert und die wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert. Das rohe Produkt fällt als voluminöser, sehr schlecht filtrierbarer, heller Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird der im Vakuum getrocknete Niederschlag in Diethylether / Methanol (9 : 1) suspendiert und mit Diazomethanlösung in Diethylether vollständig verestert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Hexamethylester durch Säulenchromatographie an Merck Aluminiumoxid 90 (Aktivität II-III) mit

Methylenchlorid als Lösungsmittel gereinigt. Der saubere Methylester wird mit Kaliumhydroxid in 50 %-igem Ethanol verseift und mit Salzsäure ausgefällt. Das Produkt wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hexammethylesters (CDCl_3): s 8.69 ppm (1 H); s 8.58 ppm (2 H); s 7.82 ppm (1 H); s 3.95 ppm (1 H)

5 Mellitsäuretrianhydrid und Charge-Transfer-Komplexe mit Mellitsäuretrianhydrid

5.1 Mellitsäure-Trianhydrid (MTA)

5.1.1 Synthese des Anhydrids¹⁰⁶ und Kristallisation

5.1.1.1 Synthese

1 g Mellitsäure wird in einer druckfesten 50 ml Glasampulle mit 15 ml frisch destilliertem Acetylchlorid in flüssigem Stickstoff eingefroren, die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen. Die verschlossene Ampulle wird für 10 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Ampulle geöffnet, das Acetylchlorid durch eine Glasfritte abfiltriert und der zurückbleibende Niederschlag mit wenig trockenem Benzol gewaschen. Wenn diese Operationen schnell durchgeführt werden sind weitere Maßnahmen zum Feuchtigkeitsausschluß nicht notwendig. Das am Produkt haftende Lösemittel wird im Vakuum verdampft. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung verwendet werden, es fällt bei dieser Darstellung als feinkristalliner weißer Feststoff an. Wenngleich die Hydrolyse des MTA im Infrarotspektrum binnen weniger Minuten zu verfolgen ist, können alle folgenden Ansätze bei schnellem Arbeiten ohne besondere Maßnahmen durchgeführt werden. Zur leichten Handhabung des Anhydrids ist es günstig, kleine Portionen in Glasampullen einzuschmelzen.

Die anderen publizierten Synthesen¹⁰⁷ des Anhydrids haben sich dieser Synthese unterlegen gezeigt, da bei der Synthese mit Acetylchlorid die sonst auftretenden dunklen Verunreinigungen des Produktes in Lösung bleiben und eine Reinigung des Anhydrids nicht notwendig ist. Alle verwendeten Lösemittel werden sorgfältig getrocknet und über trockenem Molekularsieb geeigneter Porengröße aufbewahrt. Benzol wird durch Destillation oder Molekularsieb 4 Å, die Ketone werden durch Stehen über Phosphorpentoxid und anschließende Destillation vom Wasser befreit.

5.1.1.2 Kristallisation des Anhydrids

Es hat sich gezeigt, daß auf verschiedene Arten zur Röntgenstrukturaufklärung geeignete Einkristalle zu erhalten sind. Zunächst sind Einkristalle des Anhydrids durch Kristallisation aus

trockenem Aceton zugänglich. Dazu wird das Anhydrid in trockenem Aceton gelöst und in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid das Lösungsmittel entzogen. Das Anhydrid kristallisiert in Form von oktaedrischen Kristallen mit bis zu 0.5 mm Kantenlänge. Das bei dieser Methode der Kristallisation auftretende Mesitylen¹⁰⁸ stört die Kristallisation nicht. Gleichfalls oktaedrische Kristalle können durch Sublimation des Anhydrids bei ca. 10^{-2} mm Hg im geschlossenen Rohr bei Temperaturen unter 270 °C erhalten werden. Dabei sind die Kristalle, die durch Sublimation erhalten werden, besser ausgeprägt, und größer als die aus Aceton kristallisierten. Für die unten beschriebene Röntgenstrukturbestimmungen wurden Kristalle verwendet, die aus beiden oben genannten Quellen stammen. Eine weitere Möglichkeit, Kristalle des Anhydrids zu erhalten ist die Kristallisation aus einer heißen Lösung in Acetylchlorid, aus der bei langsamem Abkühlen einzelne größere Kristalle wachsen (Die Bildung von Kristallen kann bei der Synthese beobachtet werden. Diese Art der Kristallisation wurde nicht weiter untersucht, da die so erhaltenen Kristalle kleiner als 0.2 mm waren). Die Kristalle sind in Markröhrchen eingeschlossen über Tage stabil, so daß eine Datensammlung problemlos möglich ist.

5.1.2 Datensammlung, Strukturlösung und kristallographische Daten

Die Datensammlung erfolgte zunächst bei Raumtemperatur, dann bei tiefer Temperatur. Die verwertete Messung erfolgte bei 150 K, die mit einer Kühlrate von 100 K/h mit 10 Minuten Pause alle 20 K erreicht wurden. Dabei wurden die Gitterkonstanten alle 20 K geprüft, da bei einem vorhergehenden Versuch festgestellt wurde, daß die Kristalle vermutlich durch eine Phasenumwandlung zwischen 150 K und 140 K unbrauchbar werden. Die nach der Phasenumwandlung noch vorhandenen Reflexe weisen auf eine orthorhombische Symmetrie dieser Phase hin, aufgrund der stark verschlechterten Qualität der Kristalle können jedoch keine weiteren Untersuchungen an dieser Phase durchgeführt werden. Die Strukturlösung der Raumtemperaturphase gelingt in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$. Die Raumgruppe und der Zellinhalt ($Z = 4$) bedingen eine Fehlordnung des Anhydrids über zwei Orientierungen mit einer Besetzung von je 50 %. Die Fehlordnung kann nicht durch eine Erniedrigung der Symmetrie beseitigt werden. Abgesehen von den Kohlenstoffatomen im Sechsring sind alle Positionen der fehlgeordneten Atome so weit getrennt, daß eine Verfeinerung ohne die Einführung von geometrischen Einschränkungen (Constraints oder Restraints) möglich ist. Die kristallographischen Daten der Raumtemperaturphase sind in der folgenden Tabelle sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 150 K wiedergegeben, alle folgenden Daten beziehen sich auf die Messung bei 150 K.

Tabelle 25: Kristallographische Daten

Summenformel	C ₁₂ O ₉	C ₁₂ O ₉
Molmasse [g/mol]	288.13	288.13
Temperatur	Raumtemperatur 296 K	150 K
Zellkonstanten [Å]	a = 10.1975(7)	a = 10.1384(5)
Zellvolumen [Å ³]	1060.3	1042.10(9)
Kristallsystem	kubisch	kubisch
Raumgruppe	<i>Pa</i> $\bar{3}$ (Nr.205)	<i>Pa</i> $\bar{3}$ (Nr.205)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.805	1.836
Θ_{\max} [°], λ_{Mo} =0.71073 Å	31	32
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	4899 (567)	10284 (602)
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	497	549
R _{int}	0.028	0.035
wR ₂	0.110	0.111
R ₁ für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.040	0.039
R ₁ für alle Reflexe	0.047	0.043
Goodness-of-fit	0.95	1.10
Zahl der verfeinerten Parameter	55	55
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97	Shelxs97 / Shelxl97

5.1.3 Beschreibung der Struktur des Mellitsäuretrianhydrids

Beide Orientierungen des fehlgeordneten Anhydrids, das formal als ein Oxid des Kohlenstoffs aufgefasst werden kann, werden durch ein Inversionszentrum bzw. eine S_6 -Operation ineinander überführt. Die einzelnen MTA-Moleküle besitzen C_3 -Symmetrie und angenäherte D_3 -Symmetrie. Die MTA-Moleküle weichen signifikant von der erwarteten und für die CT-Komplexe auch gefundenen D_{3h} -Symmetrie ab. Aus Infrarotspektren wurde für die kristalline Mellitsäure eine planare, D_{3h} -symmetrische Konformation¹⁰⁹ vorhergesagt. Die nichtplanaren Moleküle haben die Form von dreiblättrigen Propellern, die wie die sechsblättrigen Propeller in den oben besprochenen Strukturen chiral sind. Beide alternativen Orientierungen des Anhydrids besitzen entgegengesetzte

Chiralität, da sie durch ein Inversionszentrum ineinander überführt werden (Abbildung 142 links). Die Abweichung von der Planarität kann durch verschiedene Geometrieparameter quantifiziert werden, wie durch den Winkel zwischen den besten Ebenen durch den Benzolring und die Anhydridringe (4.9°) oder die Abweichungen der einzelnen Atome von der besten Ebene durch den Benzolring (siehe Abbildung 142 rechts). Ein nichtbindende Wechselwirkung zwischen den Carbonylsauerstoffatomen kann aufgrund des großen Abstands zwischen den Atomen ausgeschlossen werden, der O-O-Abstand beträgt hier $3.206(2)$ Å. Ein weiterer Hinweis auf das Fehlen von nichtbindenden O-O-Wechselwirkungen zwischen diesen Sauerstoffatomen ist das Fehlen einer Aufweitung der $C_{ar}-C=O$ -Winkel. Dies ist eine geometrisch sehr viel direktere Möglichkeit der Abstandsvergrößerung zwischen den Sauerstoffatomen, als die Verdrillung des Kohlenstoffgerüsts. Diese ergibt im Vergleich zu den Abständen in den beiden CT-Komplexen mit planarer MTA lediglich eine Abstandsvergrößerung von 0.08 Å. Die $C_{ar}-C=O$ -Winkel betragen im MTA 131.2° in den Komplexen 131.3° bzw. 131.7° und in den den vergleichbaren Verbindungen Pyromellitsäuredianhydrid¹¹⁰, Phthalsäureanhydrid¹¹¹, und dem CT-Komplex¹¹² von Pyromellitsäuredianhydrid und Anthracen (130.9° , 131.8° , 130.7° , gemittelte Werte). Es ist also weder im Vergleich zu den oben genannten Werten, noch zum mittleren Bindungswinkel aller in der CSD verzeichneten substituierten Phthalsäureanhydride und deren Komplexen (131.4°) eine signifikante Winkelaufweitung zu beobachten. Eine Winkelaufweitung um 2° ist dagegen im Tetraiodphthalsäureanhydrid¹¹³ zu beobachten (133.2°). Im Festkörper treten kurze intermolekulare O-C-Abstände zwischen Carbonylkohlenstoffatomen und Sauerstoffatomen des fünfgliedrigen Anhydridrings auf. Die Abstände betragen $2.880(2)$ bzw. $2.888(2)$ Å je nach betrachteter fehlgeordneter Orientierung. Diese Abstände sind größer als die in der Mellitsäure und ihren Salzen beobachteten vergleichbaren Abstände zwischen Carboxylkohlenstoffatom und Carboxylsauerstoffatom (der kleinste beobachtete Abstand liegt dort bei 2.573 Å im Dicäsium-tetrahydrogenmellitat). Wie auch im Dicäsium-tetrahydrogenmellitat ($0.051(5)$ Å) weicht das Carbonylkohlenstoffatom von der Ebene durch die drei an dieses Atom gebundenen Atome ab ($0.015(2)$ bzw. $0.033(2)$ Å). Diese Abweichung kann wie dort als eine potentiell attraktive nucleophile Wechselwirkung gedeutet werden. Diese Wechselwirkung zwischen Nucleophil und Elektrophil kann wiederum als der erste Schritt auf der Reaktionskoordinate einer nucleophilen Additionsreaktion angesehen werden. Aufgrund der Fehlordnung kann die Bindungslänge in dem zentralen Sechsring nur als Mittelwert aus den beiden überlagerten Molekülen bestimmt werden. Somit ist eine Diskussion einer spannungsinduzierten Bindungslängenlokalisierung („Mills-Nixon-Effekt“, s. u.) nicht möglich. Die mittlere Bindungslänge im Sechsring stimmt gut mit der vergleichbaren Bindungslänge in den beiden unten beschriebenen Komplexen mit MTA überein.

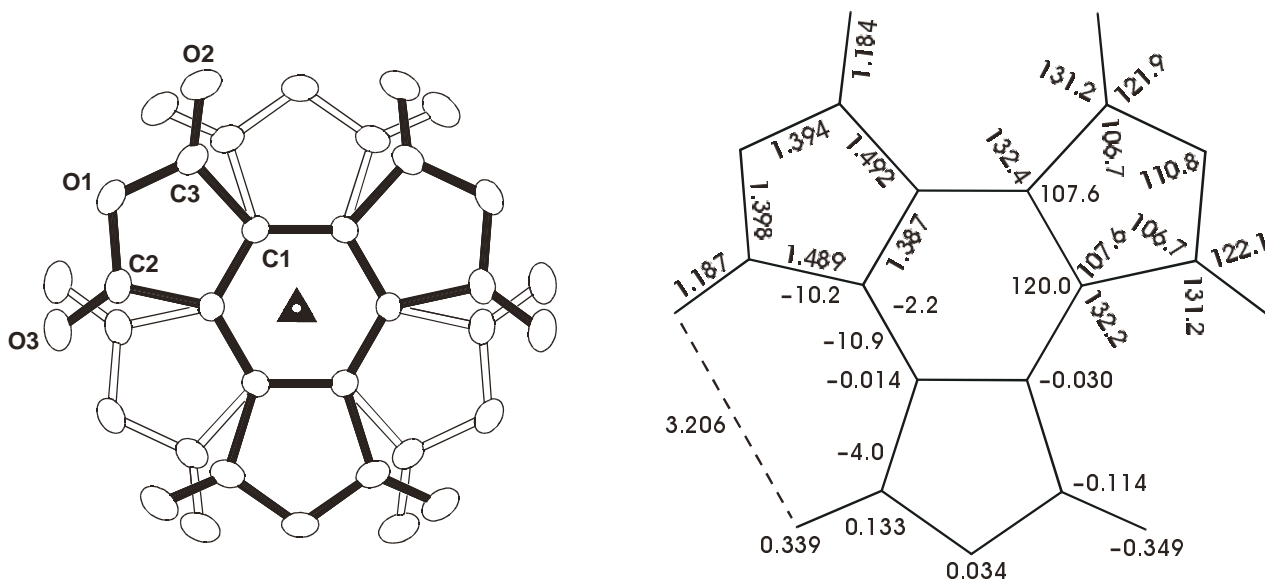


Abbildung 142: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter des Mellitsäuretrianhydrids. (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit, Bindungslängen und Abweichung von der Ebene des Sechsrings in Å, Bindungs- und Torsionswinkel in Grad).

Wenngleich es sich beim MTA um ein potentiell flaches Molekül (vgl. CT-Komplexe mit MTA) mit einem π -System handelt, sind die Moleküle im Kristall so gepackt, daß nur Edge-to-Face-Kontakte auftreten. Abbildung 144 zeigt eine Elementarzelle jeweils für beide alternativen Orientierungen und eine einzelne Orientierung des fehlgeordneten Moleküls. Im zweiten Teilbild sind die Moleküle entsprechend der Symmetrie der Raumgruppe $P2_13$ dargestellt.

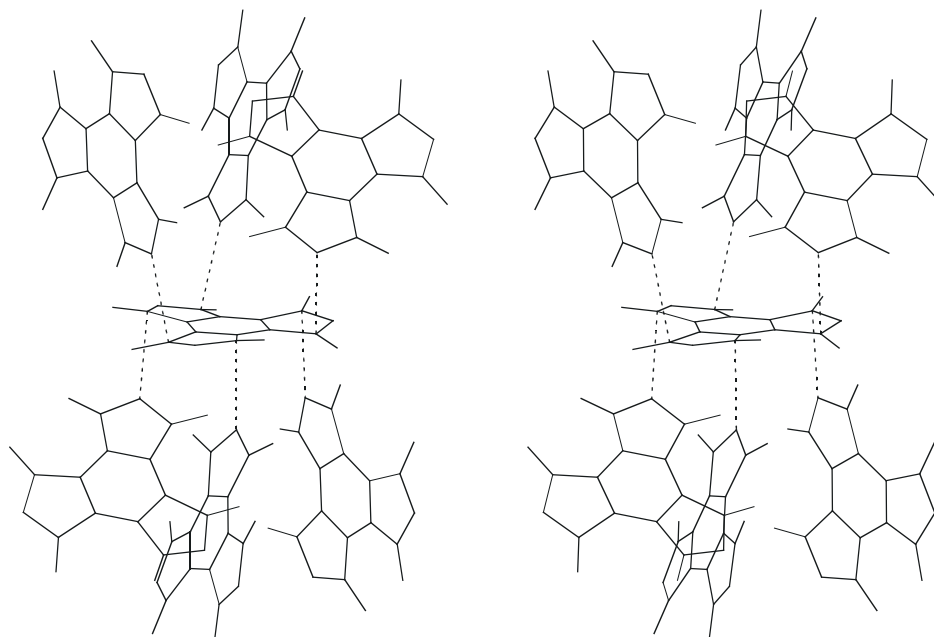


Abbildung 143: Stereoabbildung eines MTA-Moleküls umgeben von sechs weiteren Molekülen, die geeignet orientiert sind, um nucleophile Wechselwirkungen mit den Carbonylsauerstoffatomen dieses Anhydrids einzugehen. Es ist nur eine der beiden fehlgeordneten Orientierungen mit dem statistischen Gewicht $\frac{1}{2}$ wiedergegeben.

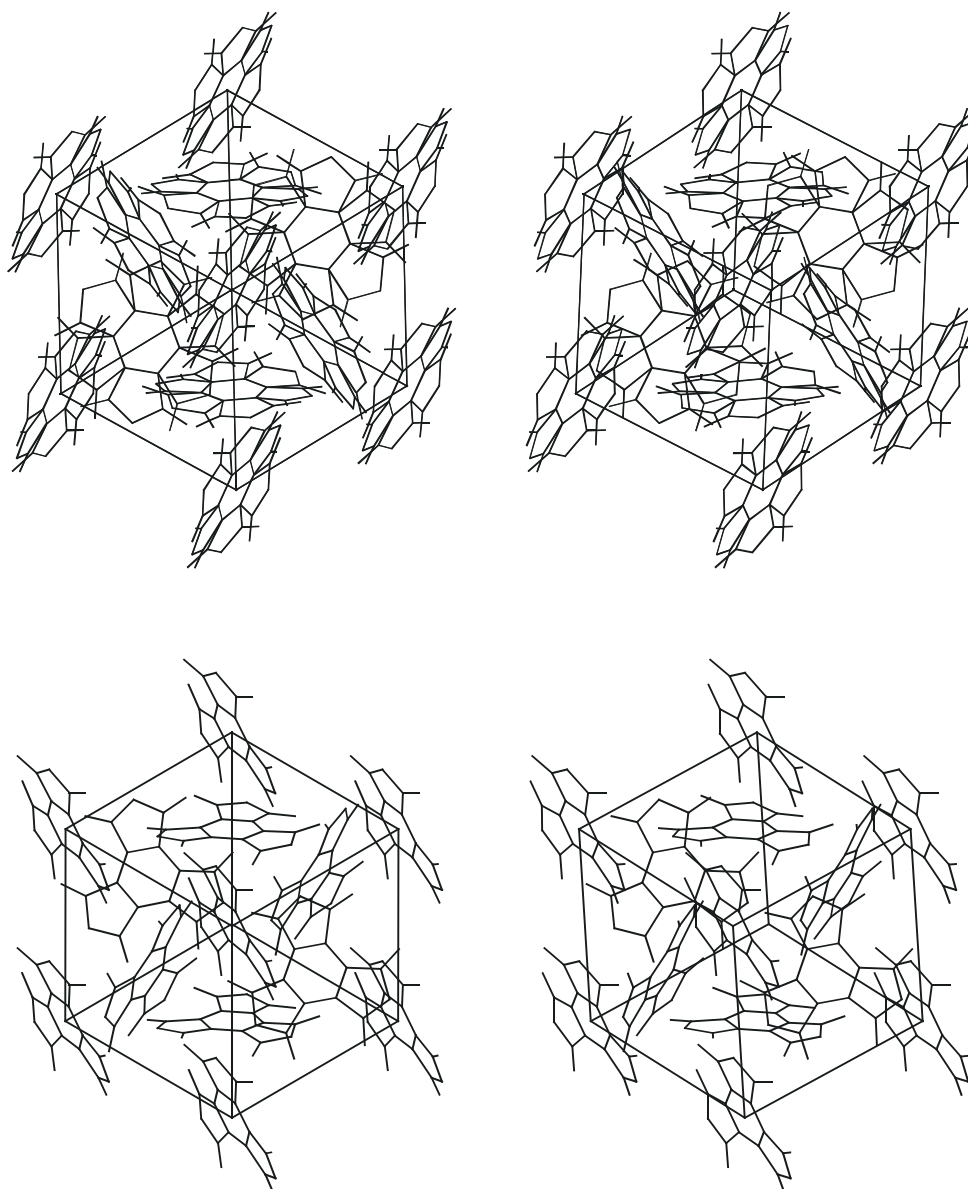


Abbildung 144: Stereoansicht einer Elementarzelle der Kristallstruktur der MTA entlang der Raumdiagonale der kubischen Zelle. Im oberen Teilbild sind beide fehlgeordneten Orientierungen des Anhydrids wiedergegeben. Im unteren Teilbild ist nur eine Orientierung dargestellt die der Symmetrie der hypothetischen Raumgruppe $P2_13$ entspricht.

In Abbildung 143, in der ein MTA-Molekül mit den sechs umgebenden Molekülen gezeigt wird, die eine geeignete Orientierung aufweisen um eine nucleophile Wechselwirkung einzugehen, wird deutlich, daß die Umgebung die propellerförmige Deformation des Moleküls unterstützt, da jedes Carbonylkohlenstoffatom nur Wechselwirkungen in einer Richtung eingeht. Weil jedes dort dargestellte Molekül nur das statistische Gewicht $\frac{1}{2}$ besitzt, ist jedes einzelne Molekül im Mittel nur von drei weiteren Molekülen umgeben, die für eine nucleophile Wechselwirkung geeignet orientiert

sind (dies wird in den Abbildungen deutlich, die nur eine Orientierung des MTA-Moleküls unter Annahme der Raumgruppe $P2_13$ zeigen). Jedes Molekül MTA ist im Kristall von zwölf anderen Molekülen umgeben. Die Umgebung der MTA-Moleküle entspricht einer kubisch dichten Kugelpackung. Abbildung 145 zeigt ein MTA-Molekül mit allen zwölf umgebenden Anhydridmolekülen.

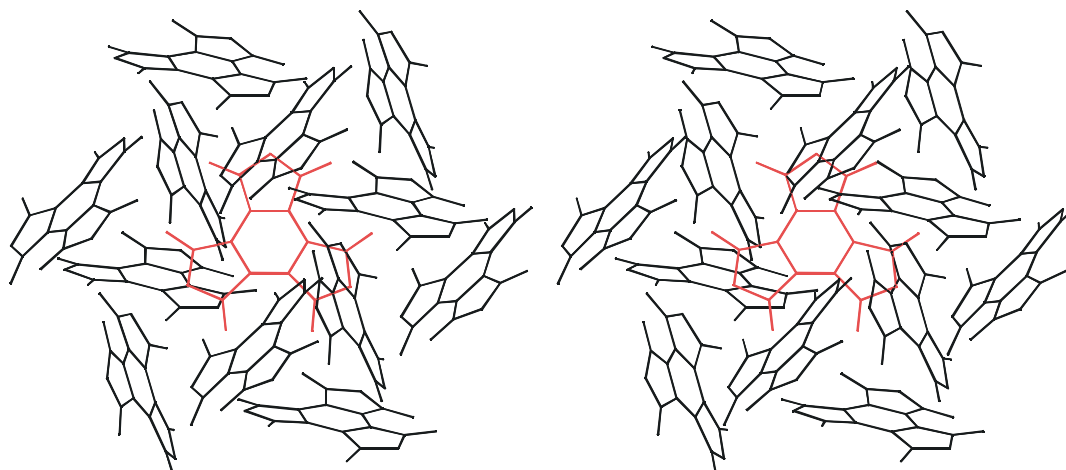


Abbildung 145: Ein MTA-Molekül mit allen umgebenden Molekülen. Das zentrale MTA-Molekül ist rot dargestellt, es ist nur eine der alternativen Orientierungen mit der Symmetrie der angenommenen Raumgruppe $P2_13$ wiedergegeben. Das zentrale Molekül, das farblich hervorgehoben ist, liegt in der Zeichenebene.

Das Auftreten der durch Edge-to-Face-Kontakte bestimmten Kristallpackung des MTA anstelle einer für Aromaten erwarteten fischgrätartigen Anordnung (z. B. im Hexachlorbenzol¹¹⁴ gefunden), die von Face-to-Face-Kontakten geprägt wird, verlangt nach einem Vergleich mit anderen bekannten Strukturen. Hexacyanobenzol und Hexaaminobenzol kristallisieren auch in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$, mit einer vergleichbaren, durch Edge-to-Face-Kontakte dominierten Struktur. Aufgrund der höheren Symmetrie dieser Moleküle sind sie im Gegensatz zu MTA nicht fehlgeordnet.

5.2 Charge-Transfer-Komplexe von MTA mit Triphenylen und 9,10-Dimethylantracen

5.2.1 Kristallzuchtung und kristallographische Daten

MTA bildet, wie schon am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts¹¹⁵ erkannt wurde, mit vielen π -Donoren gefärbte Charge-Transfer-Komplexe¹¹⁶. Bisher sind jedoch keine Kristallstrukturen dieser Komplexe publiziert. Im folgenden sind zwei Komplexe exemplarisch beschrieben, der Komplex mit dem starken π -Donor 9,10-Dimethylantracen und der mit dem schwachen π -Donor Triphenylen.

Der Charge-Transfer-Komplex von MTA mit Triphenylen kann aus stark verdünnten Lösungen von MTA und Triphenylen in Aceton erhalten werden, wenn das Lösungsmittel wie oben beschrieben unter Wasserausschluß mit Phosphorpentoxid entzogen wird. Aus konzentrierteren Lösungen fällt der Komplex in Form von kleinen, monoklinen, leuchtend orange-roten Nadeln aus. Diese Nadeln haben eine Länge kleiner als 0.3 mm und eine Dicke unter 0.01 mm, sind für eine Röntgenstrukturbestimmung also ungeeignet. Nur aus verdünnten Lösungen können für eine Röntgenstrukturaufklärung ausreichend große Nadeln erhalten werden.

Die Kristalle sind in Aceton und 2-Butanon auch bei längerem Erwärmen unlöslich. Der Charge-Transfer-Komplex ist über Monate an der Luft stabil, zerfällt jedoch sehr langsam in Wasser (werden die orangeroten Kristalle mit Wasser überschichtet, entfärben sie sich innerhalb einiger Tage). Die gleiche Stabilität ist auch bei dem unten beschriebenen Komplex mit 9,10-Dimethylantracen zu beobachten.

Die Datensammlung erfolgte bei 100 K, die mit einer Kühlrate von 120 K/h erreicht wurden.

Die Strukturlösung gelingt in der azentrischen Raumgruppe Pc, die Verfeinerung führt zu den in der Tabelle 26 zusammengefassten kristallographischen Daten.

Die Kristallisation des Komplexes von MTA mit 9,10-Dimethylantracen durch Entfernen des Lösungsmittels unter trockenen Bedingungen, wie oben beschrieben, gelingt nicht. Wie bei allen anderen untersuchten CT-Komplexen, auf die hier nicht eingegangen wird, können nur feinkristalline Niederschläge erhalten werden. Wird eine leicht blau-violette heiße Lösung der Edukte in 2-Butanon langsam abgekühlt, können neben feinkristallinen Anteilen auch vereinzelte nadelförmige, stark verwachsene Kristalle mit mehreren Millimetern Länge erhalten werden. Für das langsame Abkühlen wurde die heiße Lösung in einem dicht verschlossenem Gefäß in einem Dewargefäß, das mit 75 °C warmen Wasser gefüllt ist, über Nacht belassen. Aufgrund der kleinen Abmessungen des Kristalls wurde die Datensammlung bei 150 K durchgeführt. Bei weiterer

Abkühlung werden die Kristalle dieses Komplexes vermutlich durch eine Phasenumwandlung unbrauchbar, auch bei anderen CT-Komplexen des MTA ist eine Phasenumwandlung in diesem Temperaturbereich beschrieben^{116a)}. Weitere Informationen über die neue Phase können nicht erhalten werden.

Die Strukturlösung und Verfeinerung gelingt problemlos in der azentrischen Raumgruppe Cm, die Ergebnisse der Röntgenstrukturaufklärung sind in der Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Kristallographische Daten

Summenformel	(C ₁₂ O ₉) · (C ₁₈ H ₁₂)	(C ₁₂ O ₉) · (C ₁₆ H ₁₄)
Molmasse [g/mol]	516.42	494.41
Temperatur [K]	100	150
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 7.0803(2) b = 9.1118(4) c = 16.6690(7) β = 98.657(2)	a = 9.9882(6) b = 14.3579(8) c = 7.0973(3) β = 95.867(3)
Zellvolumen [Å ³]	1063.14(7)	1011.98(9)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Pc (Nr. 7)	Cm (Nr. 8)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.613	1.622
Θ _{max} [°], λ _{Mo} =0.71073 Å	27.5	27
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	8705 (2425) Friedeläquivalente gemittelt	3998(1100) Friedeläquivalente gemittelt
Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	2292	1041
R _{int}	0.027	0.028
wR ₂	0.085	0.108
R ₁ für Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	0.033	0.041
R ₁ für alle Reflexe	0.036	0.044
Goodness-of-fit	1.09	1.12
Zahl der verfeinerten Parameter (Restraints)	400 (2)	194 (2)
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97	Shelxs97 / Shelxl97

5.3 Beschreibung der Strukturen der 1:1-Komplexe vom MTA mit Triphenylen und 9,10-Dimethylanthracen

Im 1:1-Komplex von Triphenylen und MTA besitzen beide Moleküle keine kristallographische Symmetrie, doch gut angenäherte D_{3h} -Molekülsymmetrie; im Komplex von 9,10-Dimethylanthracen besitzen die Moleküle C_s -Symmetrie. In beiden Komplexen ist das Mellitsäuretrianhydrid weitgehend planar, die größte Abweichung der Kohlenstoffatome von der besten Ebene durch die Atome des Sechsrings des Anhydrids beträgt 0.01 Å in Triphenylen- und 0.03 Å im 9,10-Dimethylanthracen-Komplex. Die C-C-Bindungslängen in den Sechsringen sind innerhalb der Fehler gleich groß, so daß beide Moleküle eine sehr gut angenäherte D_{3h} -Symmetrie besitzen. Es sind also keine Lokalisierungseffekte zu beobachten, so daß es keine experimentelle Grundlage zur Diskussion des „Mills-Nixon-Effektes“^{117a} (durch Spannung induzierte Bindungslokalisation in benzoiden Aromaten, also alternierende Bindungslängen) im MTA gegeben ist. Die thermische Bewegung der Moleküle beider Komplexe läßt sich qualitativ, wie aus der Betrachtung der Schwingungsellipsoide (Abbildung 146) deutlich wird, mit dem Modell des starren Körpers beschreiben, der eine Librationsbewegung um die dreizählige Achse ausführt. Die verhältnismäßig hohen R-Werte bei der Anwendung des Modells, ein Vergleich von beobachteten und berechneten Temperaturfaktoren, sowie eine eingehende Inspektion der Testmatrix (Programm PLATON bzw. THMA14c) ergeben jedoch nur eine mäßige Übereinstimmung des Modells mit den beobachteten anisotropen Temperaturfaktoren. Die gute Übereinstimmung innerhalb des Sechsrings des Anhydrids und die schlechtere Gültigkeit des Modells für die anderen Atome läßt für das MTA den Schluß zu, daß die Verdrillung des Moleküls in eine C_3 -symmetrische, propellerförmige Konformation, wie sie im MTA vorliegt, eine nicht zu vernachlässigende Rolle bei der Temperaturbewegung des MTA in den beiden Komplexen spielt. Die Korrektur der Bindungslängen nach dem Modell des starren Körpers ist also nicht angezeigt. Für das 9,10-Dimethylanthracen und das Triphenylen ist das Modell des starren Körpers zwar besser angenähert, doch nicht gut genug erfüllt, um Korrekturen der Geometrien einzuführen.

Das Triphenylen weist keine geometrischen Besonderheiten auf, die unterschiedlichen Bindungslängen im zentralen Sechsring (1.415 Å bzw. 1.469 Å) sind nicht auf den „Mills-Nixon-Effekt“, sondern auf cyclische π -Effekte^{117a} zurückzuführen. Da die drei endocyclischen Bindungen des zentralen Sechsrings Teil eines aromatischen Systems sind, sind diese Bindungen kürzer als die exocyclischen Bindungen, die nicht Teil eines aromatischen Systems sind. Die Bindungslängen im zentralen Sechsring gleichen innerhalb der Fehlergrenzen den bisher publizierten^{117a} Werten.

In beiden Charge-Transfer-Komplexen des Mellitsäuretrianhydrids treten Stapel mit alternierender

Anordnung von Donor und Akzeptor auf. Innerhalb der Stapel sind die mittleren Abstände zwischen Donor und Akzeptor in beiden Komplexen nahezu gleich. Da Donoren und Akzeptoren nicht vollständig parallel sind (Winkel zwischen den besten Ebenen durch die Moleküle 1.3° bzw. 1.0°), wird der mittlere Abstand zwischen den Atomen und den besten Ebenen als Geometrieparameter gewählt, sie betragen 3.30 \AA im Komplex mit Triphenylen und 3.28 \AA im Komplex mit 9,10-Dimethylantracen. Die besten Ebenen durch die Moleküle sind gegen die Stapelrichtung geneigt, so daß zwei unterschiedliche Überlappungen zwischen den Molekülen resultieren. Abbildung 148 zeigt für beide Komplexe die auftretenden Überlappungen. Dabei ist eine der im Triphenylen-Komplex vorkommenden Überlappungen gleich den beiden im 9,10-Dimethylantracen-Komplex auftretenden. Diese drei Überlappungen können als Wechselwirkungen des Anhydrids mit einem 1,2,3,4-tetrasubstituierten Naphthalinsystem aufgefasst werden, die verbleibende Überlappung weicht deutlich von diesem Modell ab. Die Neigung der Molekülebenen zur Stapelrichtung ist in beiden Verbindungen nahezu gleich, 21.2° bzw. 22.3° für den Komplex mit Triphenylen bzw. 9,10-Dimethylantracen. Die Schichtabstände sind gut vergleichbar mit den Werten, die für ähnliche Komplexe publiziert¹¹⁸ sind. In der zitierten Arbeit sind die Stapelachsen verschiedener Trinitrobenzol- und Pikrinsäure-Komplexe verglichen. Die Länge der Stapelachse beträgt im Triphenylen-Trinitrobenzol-Komplex 7.19 \AA , der vergleichbare Wert im MTA-Komplex ist $a = 7.0803 \text{ \AA}$.

Das Auftreten von Stapeln mit alternierender Anordnung von Donor- und Akzeptormolekülen verhindert das Auftreten von elektrischer Leitfähigkeit in den Kristallen, da in elektrisch leitfähigen Kristallen getrennte Stapel von Donor- und Akzeptormolekülen auftreten müssen¹¹⁹. Elektrische Leitfähigkeit tritt z. B. in den CT-Komplexen¹²⁰ von TCNQ (Tetracyanochinodimethan) auf.

Die Anordnung der Stapel im Kristall unterscheidet sich jedoch in den beiden Komplexen. Im 9,10-Dimethylantracen-Komplex sind die besten Ebenen durch die Moleküle alle parallel (wenn der Winkel zwischen Donor und Akzeptor vernachlässigt wird). Die Stapel sind in Schichten angeordnet, die senkrecht zu der Achse durch die Methylgruppen des 9,10-Dimethylantracens verlaufen. Innerhalb der Schichten sind die Stapel gegeneinander versetzt (Abbildung 147). Die Schichten sind so angeordnet, daß eine bestmögliche Raumerfüllung resultiert; sie sind um $a/2$ gegeneinander verschoben.

Im Komplex mit Triphenylen sind die Stapel ebenfalls zu Schichten (Abbildung 147) angeordnet, doch sind in benachbarten Schichten die Stapel alternierend gegen die Stapelrichtung gekippt. Die daraus resultierende Schichtfolge ist in der Abbildung 149b wiedergegeben.

In beiden Komplexen treten kurze C-H \cdots O-Kontakte auf. Die H \cdots O-Abstände betragen 2.470 bis 2.815 \AA im Triphenylen-Komplex und 2.477 bis 2.882 \AA im 9,10-Dimethylantracen-Komplex. Wenngleich die Donor- und Akzeptor-Moleküle, zwischen denen diese Abstände auftreten, nicht

coplanar sind, können aufgrund der H-O-Abstände C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen¹²¹ zwischen Donoren und Akzeptoren angenommen werden. Die mangelnde Coplanarität zwischen benachbarten Donoren und Akzeptoren führt im Vergleich zu einer hypothetischen coplanaren Anordnung zu einer verbesserten Raumausfüllung. Alle von einem Mellitsäuretrianhydrid ausgehenden C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 149c und 149d wiedergegeben. Alle auftretenden H \cdots O-Kontakte besitzen C-H \cdots O-Winkel größer 120°, so daß von einer anziehenden Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Bei kleineren C-H \cdots O-Winkeln und geringeren H \cdots O-Abständen könnten diese Kontakte auch abstoßend wirken. Die Verknüpfung der Donor-Akzeptor-Stapel dürfte also zu der überraschend hohen Stabilität der Charge-Transfer-Komplexe des Mellitsäuretrianhydrids gegenüber Wasser beitragen. Beide Komplexe kristallisieren in azentrischen Raumgruppen, so daß das Auftreten nichtlinear optischer Eigenschaften möglich ist. Für eine weitergehende Untersuchung dieser Effekte ist die Luftbeständigkeit der Komplexe neben der Unlöslichkeit in Wasser sehr von Vorteil, wenngleich die schwierige Kristallzüchtung solche Untersuchungen sehr erschwert. Die Untersuchung geeigneter Kristallisationsbedingungen, wie Kristallisation über die Gasphase (Sublimation, vgl. MTA) oder aus Schmelzen in Anlehnung an Lit.¹⁰⁶, ist jedoch notwendig, um geeignete Kristalle zu erhalten.

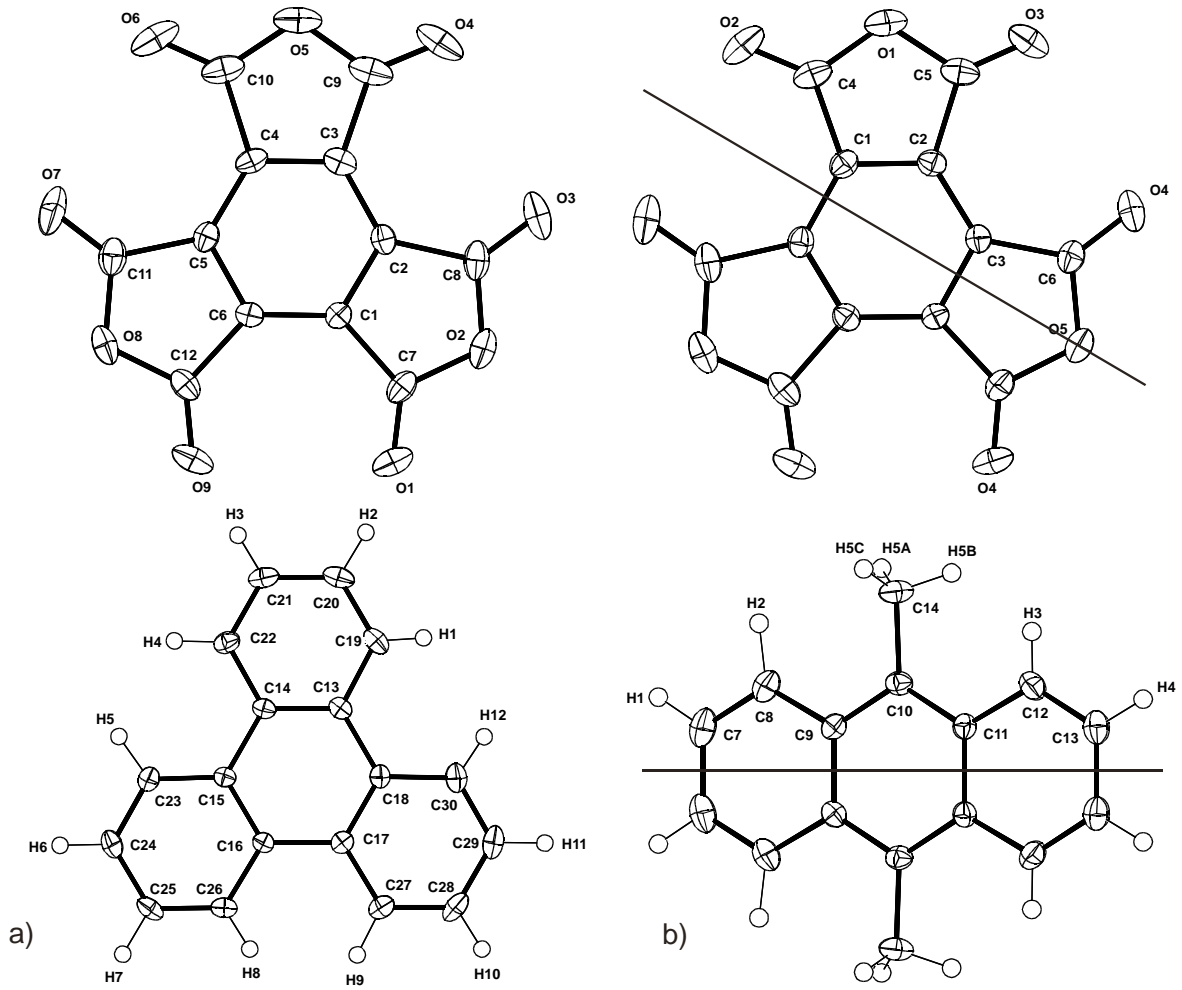


Abbildung 146: Atombenennung in den CT-Komplexen von MTA mit Triphenylen (a) und 9,10-Dimethylantracen (b) (Ellipsoide 50 % Wahrscheinlichkeit).

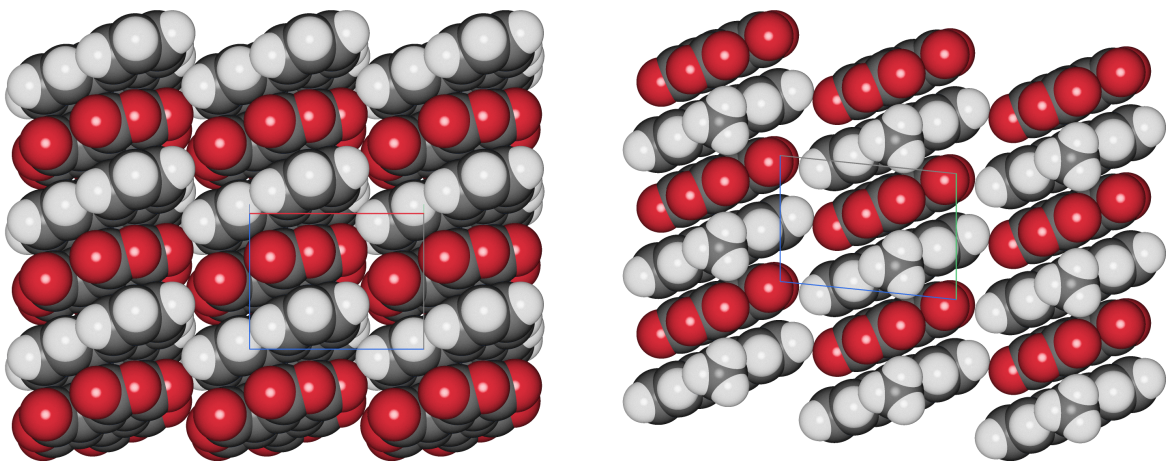


Abbildung 147: Raumerfüllende Darstellung je einer Schicht aus CT-Komplex-Stapeln in den MTA-Komplexen mit Triphenylen (links) und 9,10-Dimethylantracen (rechts).

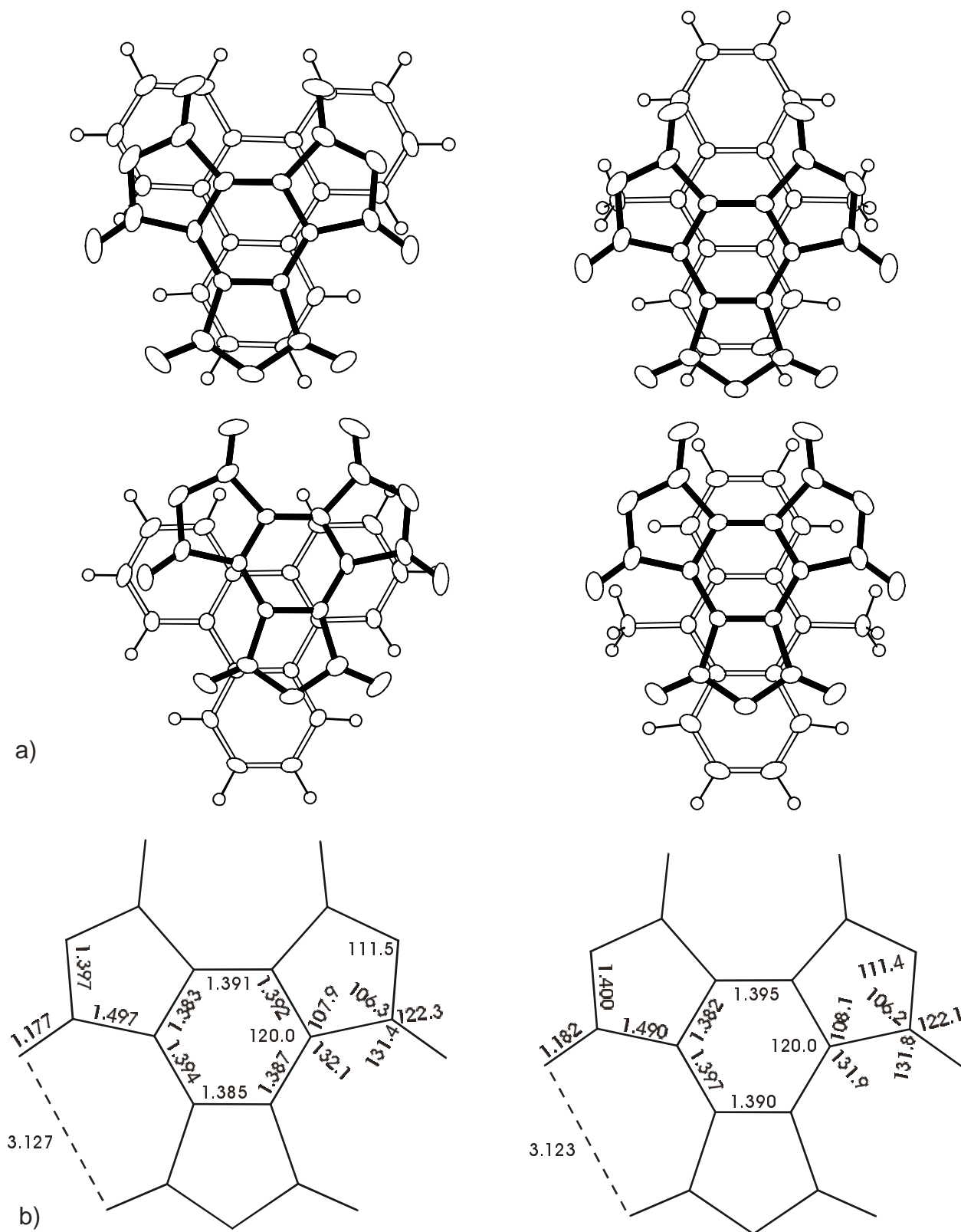


Abbildung 148: a) Überlappung von Donor- und Akzeptormolekülen in den Komplexen von MTA mit Triphenylen (links) und 9,10-Dimethylantracen (rechts); b) ausgewählte Geometrieparameter der MTA-Moleküle, abgesehen von den C-C-Bindungslängen sind die Geometrieparameter unter Annahme von C_{3h} -Symmetrie gemittelt (Ellipsoide 50%, Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °, die Standardabweichungen liegen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

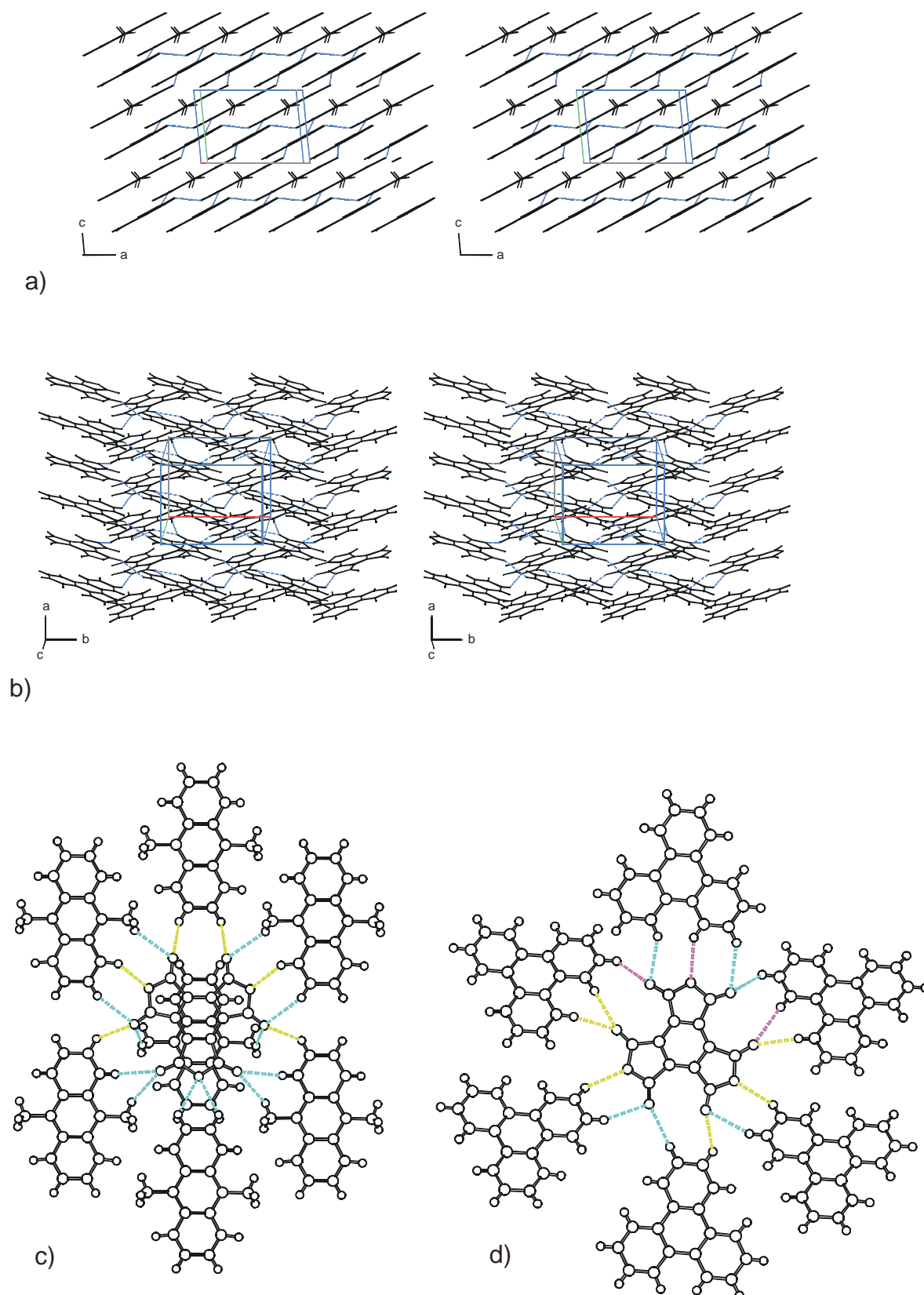


Abbildung 149: C-H...O-Wasserstoffbrücken (blau gestrichelt) in den Charge-Transfer-Komplexen vom MTA mit Triphenylen (b, d)) und 9,10-Dimethylantracen (a, c)). Die Teilabbildungen a) und b) zeigen die Verknüpfung der Stapel aus CT-Komplexen zu einem Raumnetz (es sind $H\cdots O$ -Kontakte mit $d_{H-O} < 2.7 \text{ \AA}$ berücksichtigt), die Teilabbildungen c) und d) zeigen alle von einem Anhydridmolekül ausgehenden C...O-Kontakte (die Kontakte sind entsprechend der $H\cdots O$ -Abstände farblich kodiert: gelb $d_{H-O} < 2.6 \text{ \AA}$; türkis $2.6 \text{ \AA} < d_{H-O} < 2.7 \text{ \AA}$; violett $d_{H-O} > 2.7 \text{ \AA}$).

6 Ausblick

Die in dieser Arbeit untersuchten Hexacarbonsäuren und Hexacarbonsäuresalze weisen eine hohe Tendenz zur Bildung planarer Netzwerke mit (3,6)-Topologie auf. Die Carbonsäuren werden dabei bevorzugt durch cyclische Carboxyldimere verknüpft. Bei den Salzen der Mellitsäure ist die Bevorzugung der erwarteten Verknüpfung durch geladene Wasserstoffbrückenbindungen mit syn-Konformation nicht so stark ausgeprägt, wie bei den Carbonsäuren das Auftreten von cyclischen Carboxyldimeren. Hier treten auch andere Verknüpfungsmuster der Carboxylatgruppen und daraus resultierend andere Netzwerktopologien auf. Ein Beispiel dafür ist die Bildung eines Raumnetzes im Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat, das durch geladene kurze Wasserstoffbrückenbindungen sowohl mit syn- als auch anti-Konformation verknüpft wird. Ein weiterer Grund für die Ausbildung von unerwarteten Strukturen ist der Einbau von Wassermolekülen in das Wasserstoffbrückensystem, wie der wasserstoffverbrückte Sechsring aus Wassermolekülen im Pentanatriumhydrogenmellitat-Tetradecahydrat besonders deutlich macht.

In der Azobenzol-Einschlussverbindung der HPHA tritt eine ungewöhnliche nicht zu erwartende Verknüpfung der Hexasäuren über Wassermoleküle auf. In dieser Struktur wird ein Netzwerk aus Knoten mit dreifacher und sechsfacher Verknüpfung aufgebaut, das deutlich kleinere Hohlräume aufweist als das erwartete und in den anderen Einschlussverbindungen existierende (3,6)-Netzwerk. Dieses Netzwerk verdeutlicht exemplarisch die Problematik des Kristall-Engineering. Im Gegensatz zur kovalenten Bindung in der Chemie ist die Verknüpfung der molekularen Baueinheiten zum Festkörper bzw. zu Übermolekülen nicht zweifelsfrei vorhersagbar, da das als Lösemittel dienende Wasser bei der Verknüpfung der Moleküle zu zweidimensionalen Netzwerken einbezogen wird und eine gänzlich von dem erwarteten Netzwerk verschiedene Verknüpfung gebildet wird.

Ein erstaunliches Ergebnis dieser Arbeit ist die große Zahl von azentrischen Strukturen, die bei den Salzen der Mellitsäure beobachtet wurden, in denen nur eine Händigkeit des potentiell propellerförmigen Mellitations vorliegt. Diese Strukturen können also interessante an die azentrische Raumgruppe gebundene physikalische Eigenschaften aufweisen. Deshalb wäre die Voraussagbarkeit der Bildung von azentrischen Strukturen der Salze der Mellitsäure mit weiteren Kationen sehr wünschenswert um gezielt Verbindungen dieser Art kristallisieren zu können. Eine Korrelation von eingebautem Kation, Protonierung der Mellitsäure, aufgebautem wasserstoffverbrücktem Netzwerk und der Zentrosymmetrie des erhaltenen Kristalls, also die Vorhersage der spontanen Racematspaltung ist jedoch nicht möglich. Die Vorhersagbarkeit der Mellitatstrukturen wird durch die nicht festgelegte Symmetrie des Moleküls weiterhin stark eingeschränkt, da neben dissymmetrischen, propellerförmigen Konformationen auch

Konformationen mit Inversionssymmetrie bzw. C_{2h} -Symmetrie auftreten, die keine azentrischen Strukturen aufbauen können.

Es bleibt also festzuhalten, daß neben einer Vielzahl interessanter durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfter Strukturen, die die erwartete Netzwerktopologie besitzen, einige unerwartete Verknüpfungen erhalten werden konnten, sowie einige azentrische Strukturen mit potentiell interessanten physikalischen Eigenschaften.

Mit Hilfe von Aminspacern ist es gelungen zu zeigen, daß es auch bei der Mellitsäure möglich ist, durch die Verknüpfung von Carboxylaten mit „Amin-Spacern“ aufgeweitete Strukturen zu erreichen. Das hoch gesteckte Ziel, durch Amin-Spacer eine zur HPHA analoge Struktur aufzubauen, die in der Lage ist Gastmoleküle einzuschliessen, konnte bisher jedoch nicht erreicht werden. Da in den untersuchten Strukturen durch die geringere Starrheit der Verbindungen und der dadurch möglich werdenden unerwarteten Verknüpfung der Carboxylate immer eine Möglichkeit gefunden wurde, weitgehend dicht gepackte Strukturen zu erzielen, die scheinbar energetisch soweit günstiger sind, daß deren Bildung auch durch das Angebot von geeigneten Gastmolekülen verhindert werden kann. Diese Strukturen würden das supramolekulare Analogon zur HPHA darstellen. Eine sichere Vorhersage ob diese supramolekularen Spezies gebildet werden können, die der Abschätzung der Stabilität einer molekularen Verbindung entspricht, wäre sehr wünschenswert. Jedoch ist man davon noch weit entfernt, da die zugrundeliegende Fragestellung auf molekularer Ebene: „Kristallisiert diese Substanz?“ bisher nicht beantwortet werden kann⁷. Der Aufbau des Kristalls aus Supramolekülen kompliziert diese Frage noch weiter, da die Zusammenlagerung von Molekülen weitere Freiheitsgrade erlaubt, als die Ordnung einer Spezies. Gelänge die Darstellung solcher zum Netzwerk der HPHA analoger supramolekularer Strukturen, könnten die Eigenschaften der Hohlräume sehr genau an die Erfordernisse der gewünschten Gastmoleküle angepasst werden.

7 Anhang

7.1 *Verwendete Geräte und Software:*

7.1.1 a) **Geräte zur Datensammlung**

Nonius CAD-4: Serielles Vierkreisdiffraktometer in Kappa-Geometrie. Als Strahlungsquelle wurde eine Röntgenröhre mit Molybdänanode verwendet. Die Röhre wurde mit 50 kV und 32 mA betrieben, was einer Leistungsaufnahme von 1.6 kW entspricht. Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgte an einem Graphiteinkristall, so daß Strahlung der gewichtet gemittelten Wellenlänge von 0.71073 Å Verwendung fand. Die Steuerung des Diffraktometers erfolgte mittels eines IBM-kompatibelen PCs, mit der Nonius Steuersoftware CAD-4-PC¹²². Mit den in diesem Programmpaket enthaltenen Programmen INDEX und TRANS erfolgte die Indizierung der Reflexe und die Zellreduktion. Die so erhaltenen Daten wurden mit den Programmen HELENA bzw. PLATON reduziert und einer Lorenz- und Polarisationskorrektur unterzogen.

Nonius KAPPA-CCD: Flächenzähler-Diffraktometer mit Vierkreisgeometrie. Der hier eingesetzte Flächenzähler besteht aus einer Fluoreszenzschicht (Gd_2O_2S dotiert mit Terbium) mit der Größe 63.5 x 63.5 mm, die mittels einer Glasfaseroptik an einem CCD-Chip befestigt ist. Die Glasfaseroptik dient zur Verkleinerung des aufzuzeichnenden Bildes auf die Chipgröße, dabei beträgt der Verkleinerungsfaktor 2.45 : 1. Der CCD-Chip besitzt 1242 (horizontal) x 1152 (vertikal) Pixel, von denen jeweils vier (2x2) gemeinsam ausgelesen werden. Die Auflösung des Detektors beträgt also 612 x 576 Pixel, mit einer Größe von jeweils 110 x 110 µm. Zur Verringerung des thermischen Rauschens, das bei allen CCD-Chips auftritt, ist der CCD-Chip des Detektors auf -60°C gekühlt. Die Kühlung erfolgt durch ein Peltierelement, daß gegen einen äußeren Kühlkreislauf arbeitet. Zur thermischen Isolation ist der gesamte Detektor in einem evakuierten Gehäuse mit Berylliumfenster untergebracht. Als Strahlungsquelle dient eine Molybdänröhre mit Graphitmonochromator die mit 2-2.5 kW Leistung betrieben wird. Die Steuerung¹²³ des Diffraktometers erfolgt durch einen PC unter Windows 3.11, die Auswertung der Messergebnisse sowie die Berechnung der Messstrategie erfolgt auf einem PC mit dem Betriebssystem Linux. Zur Festlegung der Messstrategie dient das Programm COLLECT¹²⁴, die Bestimmung der Zellkonstanten, Datenreduktion und die Skalierung der Daten erfolgt mit dem Programmpaket DENZO¹²⁵. Da die Skalierung in Grenzen eine Korrektur von Absorptionseffekten¹²⁶ bewirkt, wird

in der Regel keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Verfeinerung der Zellkonstanten mit Flächenzählerdaten führt durch die große Anzahl der verwendeten Reflexe zu sehr kleinen Standardabweichungen, die jedoch nicht die tatsächliche Genauigkeit der Zellkonstanten wieder spiegeln¹²⁷. Die wahre Genauigkeit der Zellkonstanten dürfte deutlich geringer sein, die auftretenden Fehler dürften um den Faktor 10 größer als die angegebenen Standardabweichungen sein.

7.1.2 b) Verwendete Software

Strukturlösung : SHELXS-86 / SHELXS-97¹²⁸
 SIR92 / SIR97¹²⁹

Strukturverfeinerung: SHELXL-97¹³⁰

Aufarbeitung der Ergebnisse : PLATON¹³¹ (Geometrieberechnungen, Absorptionskorrektur,
 Reduktion von CAD-4-Daten, Lösemittel Behandlung)

XTAL35 und XTAL37¹³² (Ortepdarstellungen)

SCHAKAL99 (Grafik)¹³³

DIAMOND 2.1¹³⁴(Grafik)

SGINFO¹³⁵ (Erzeugung der SYMM-Zeilen für SHELX)

BABEL¹³⁶ (Umwandlung von kristallographischen bzw.
 chemischen Dateiformaten)

Datenbanken: CSD¹³⁷ (Cambridge Structural Database) mit den Programmen Quest (Recherche), Vista (statistische Auswertung der Ergebnisse) und Pluto (Visualisierung der Ergebnisse).

ICSD¹³⁸ (anorganische Strukturen)

Beide Datenbanken werden vom Rechenzentrum der Universität zu Köln zur Verfügung gestellt.

Definitionen der in den Tabellen angegebenen Parameter:

U_{eq} ist als ein Drittel des orthogonalisierten U_{ij} Tensors definiert, damit erhält man für folgende Kristallsysteme vereinfachte Gleichungen¹³⁹:

monoklin: $U_{eq} = 1/3[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$
(monokline Achse b)

orthorhombisch und kubisch $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

trigonal/hexagonal $U_{eq} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})]$

Die R-Werte sind definiert als:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

mit $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ dabei ist $P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_o^2, 0)] / 3$

$\text{GooF} = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$ dabei ist p die Zahl der verfeinerten Parameter
und n die Zahl der Reflexe

Der anisotrope Temperaturfaktor-Exponent hat die Form:

$$-2p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2 h l b^* c^* U_{23} + 2 h l a^* c^* U_{13} + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

Die verwendeten Streufaktoren sind den International Tables Vol. C¹⁴⁰, Tabelle 4.2.6.8 und 6.1.1.4 entnommen.

7.2 Geometrieparameter der Salze der Mellitsäure

7.2.1 Salz der Mellitsäure mit Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) mit der Zusammensetzung $(H_5(C_{12}O_{12})_2)(H_2(C_6H_{12}N_2))_2(H_3(C_6H_{12}N_2)_2) \cdot (H_2O)_2$

Tabelle 27: Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	7167(2)	3134(2)	2787(2)	204(4)
C(2)	7106(2)	3185(2)	3888(2)	205(4)
C(3)	7213(2)	2106(2)	4090(2)	200(4)
C(4)	7265(2)	941(2)	3141(2)	201(4)
C(5)	7261(2)	859(2)	2007(2)	192(4)
C(6)	7256(2)	1976(2)	1860(2)	193(4)
C(7)	7079(3)	4322(2)	2591(2)	285(5)
C(8)	6794(2)	4347(2)	4817(2)	242(4)
C(9)	7290(2)	2229(2)	5359(2)	216(4)
C(10)	7348(2)	-222(2)	3355(2)	244(4)
C(11)	7171(2)	-440(2)	913(2)	203(4)
C(12)	7433(2)	1905(2)	706(2)	237(4)
O(1)	6394(2)	4105(2)	1440(2)	398(4)
O(2)	7696(3)	5424(2)	3603(2)	638(7)
O(3)	5495(2)	4391(2)	4265(2)	371(4)
O(4)	7655(2)	5070(2)	5956(2)	381(4)
O(5)	6176(2)	2313(2)	5514(2)	305(4)
O(6)	8446(2)	2262(2)	6172(2)	354(4)
O(7)	6564(2)	-602(2)	3687(2)	445(5)
O(8)	8354(2)	-759(2)	3142(2)	368(4)
O(9)	6028(2)	-1310(2)	277(2)	343(4)
O(10)	8233(2)	-572(2)	687(2)	295(4)
O(11)	6310(2)	1307(2)	-447(2)	310(4)
O(12)	8593(2)	2307(2)	834(2)	388(4)
N(1)	1346(2)	4936(2)	385(2)	294(4)
N(2)	3844(2)	4672(2)	980(2)	379(5)
C(13)	2379(3)	6242(3)	1153(3)	391(6)
C(14)	3882(3)	6093(3)	1438(3)	463(7)
C(15)	1667(3)	4278(3)	1186(3)	486(7)
C(16)	3206(4)	4172(4)	1608(3)	531(8)
C(17)	1494(3)	4157(3)	-823(2)	404(6)
C(18)	2965(3)	3895(2)	-476(2)	354(5)
N(3)	3548(2)	1429(2)	3740(2)	249(4)
N(4)	902(2)	653(2)	2391(2)	267(4)
C(19)	2849(3)	2207(2)	4531(2)	323(5)
C(20)	1244(3)	1807(4)	3665(3)	612(10)
C(21)	3085(3)	11(2)	3315(3)	365(5)
C(22)	1478(3)	-408(3)	2578(4)	711(12)
C(23)	3144(3)	1595(3)	2565(2)	357(5)
C(24)	1548(3)	1027(4)	1710(3)	560(9)
O(1W)	8960(2)	-2506(2)	3722(2)	385(4)

Tabelle 28: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	245(9)	218(9)	220(9)	139(8)	136(8)	50(7)
C(2)	253(10)	206(9)	202(9)	107(8)	138(8)	46(7)
C(3)	222(9)	241(10)	193(9)	128(8)	120(8)	43(7)
C(4)	241(9)	217(9)	207(9)	135(8)	125(8)	39(7)
C(5)	223(9)	199(9)	181(9)	100(7)	111(7)	24(7)
C(6)	225(9)	216(9)	184(9)	120(8)	112(7)	31(7)
C(7)	413(12)	259(10)	406(12)	231(10)	307(11)	142(9)
C(8)	360(11)	220(9)	235(10)	125(8)	200(9)	74(8)
C(9)	268(10)	220(9)	191(9)	111(8)	122(8)	32(8)
C(10)	342(11)	225(10)	237(10)	139(8)	168(9)	72(8)
C(11)	236(9)	211(9)	185(9)	108(8)	105(8)	43(7)
C(12)	313(11)	264(10)	259(10)	171(8)	192(9)	100(8)
O(1)	412(10)	481(10)	477(10)	388(9)	188(8)	116(8)
O(2)	1310(20)	234(9)	499(12)	160(9)	563(14)	97(11)
O(3)	387(9)	434(10)	281(8)	123(7)	194(7)	190(8)
O(4)	429(10)	318(9)	264(8)	45(7)	153(8)	32(7)
O(5)	261(8)	469(9)	217(7)	171(7)	140(6)	48(7)
O(6)	297(8)	574(11)	292(8)	294(8)	135(7)	107(8)
O(7)	616(12)	434(10)	676(13)	419(10)	478(11)	207(9)
O(8)	485(10)	381(9)	547(11)	356(9)	358(9)	233(8)
O(9)	281(8)	247(8)	368(9)	50(7)	148(7)	-15(6)
O(10)	277(8)	320(8)	240(7)	64(6)	161(6)	21(6)
O(11)	314(9)	435(9)	213(7)	163(7)	146(7)	73(7)
O(12)	332(9)	575(11)	399(10)	301(9)	231(8)	53(8)
N(1)	312(10)	401(11)	223(9)	179(8)	140(8)	87(8)
N(2)	333(11)	514(13)	403(12)	302(11)	177(9)	154(10)
C(13)	459(15)	328(12)	375(13)	146(11)	210(12)	92(11)
C(14)	361(14)	406(14)	422(15)	106(12)	116(12)	-25(11)
C(15)	480(16)	700(20)	565(17)	503(16)	285(14)	146(14)
C(16)	608(19)	830(20)	530(17)	559(18)	331(15)	334(17)
C(17)	371(13)	499(15)	236(11)	89(11)	151(10)	55(11)
C(18)	460(14)	342(12)	377(13)	199(10)	266(11)	146(10)
N(3)	257(9)	259(9)	204(8)	102(7)	99(7)	1(7)
N(4)	243(9)	309(9)	215(9)	104(7)	109(7)	-6(7)
C(19)	334(12)	332(12)	203(10)	57(9)	121(9)	36(9)
C(20)	345(14)	770(20)	314(14)	-70(14)	174(12)	65(14)
C(21)	386(13)	271(11)	404(13)	177(10)	136(11)	70(10)
C(22)	411(16)	376(16)	1080(30)	435(19)	17(17)	-82(12)
C(23)	362(13)	472(14)	294(12)	233(11)	160(10)	-13(10)
C(24)	327(14)	1080(30)	453(16)	552(18)	151(12)	60(15)
O(1W)	464(11)	381(10)	574(12)	351(9)	334(9)	194(8)

Tabelle 29: Bindungslängen [Å]

C(1)-C(6)	1.395(3)	C(11)-O(10)	1.254(3)
C(1)-C(2)	1.404(3)	C(12)-O(12)	1.208(3)
C(1)-C(7)	1.521(3)	C(12)-O(11)	1.314(3)
C(2)-C(3)	1.399(3)	N(1)-C(15)	1.481(3)
C(2)-C(8)	1.516(3)	N(1)-C(17)	1.483(3)
C(3)-C(4)	1.396(3)	N(1)-C(13)	1.487(3)
C(3)-C(9)	1.528(3)	N(2)-C(16)	1.491(3)
C(4)-C(5)	1.404(3)	N(2)-C(18)	1.499(3)
C(4)-C(10)	1.504(3)	N(2)-C(14)	1.500(4)
C(5)-C(6)	1.404(3)	C(13)-C(14)	1.510(4)
C(5)-C(11)	1.519(3)	C(15)-C(16)	1.520(4)
C(6)-C(12)	1.519(3)	C(17)-C(18)	1.516(4)
C(7)-O(1)	1.253(3)	N(3)-C(19)	1.488(3)
C(7)-O(2)	1.258(3)	N(3)-C(23)	1.492(3)
C(8)-O(4)	1.218(3)	N(3)-C(21)	1.498(3)
C(8)-O(3)	1.283(3)	N(4)-C(24)	1.473(3)
C(9)-O(6)	1.237(3)	N(4)-C(22)	1.477(4)
C(9)-O(5)	1.259(3)	N(4)-C(20)	1.479(3)
C(10)-O(7)	1.208(3)	C(19)-C(20)	1.520(4)
C(10)-O(8)	1.308(3)	C(21)-C(22)	1.504(4)
C(11)-O(9)	1.248(3)	C(23)-C(24)	1.513(4)

Tabelle 30: Bindungswinkel [°].

C(6)-C(1)-C(2)	119.50(18)	O(9)-C(11)-O(10)	123.77(19)
C(6)-C(1)-C(7)	120.67(17)	O(9)-C(11)-C(5)	117.72(18)
C(2)-C(1)-C(7)	119.79(18)	O(10)-C(11)-C(5)	118.50(17)
C(3)-C(2)-C(1)	120.23(18)	O(12)-C(12)-O(11)	121.22(19)
C(3)-C(2)-C(8)	118.12(17)	O(12)-C(12)-C(6)	120.75(19)
C(1)-C(2)-C(8)	121.42(17)	O(11)-C(12)-C(6)	117.85(18)
C(4)-C(3)-C(2)	119.73(17)	C(15)-N(1)-C(17)	110.4(2)
C(4)-C(3)-C(9)	120.99(17)	C(15)-N(1)-C(13)	109.0(2)
C(2)-C(3)-C(9)	119.28(17)	C(17)-N(1)-C(13)	108.53(19)
C(3)-C(4)-C(5)	120.49(17)	C(16)-N(2)-C(18)	109.1(2)
C(3)-C(4)-C(10)	119.34(17)	C(16)-N(2)-C(14)	110.6(2)
C(5)-C(4)-C(10)	120.16(17)	C(18)-N(2)-C(14)	109.6(2)
C(6)-C(5)-C(4)	119.15(17)	N(1)-C(13)-C(14)	110.3(2)
C(6)-C(5)-C(11)	120.14(17)	N(2)-C(14)-C(13)	108.2(2)
C(4)-C(5)-C(11)	120.60(17)	N(1)-C(15)-C(16)	110.0(2)
C(1)-C(6)-C(5)	120.65(17)	N(2)-C(16)-C(15)	108.5(2)
C(1)-C(6)-C(12)	121.33(17)	N(1)-C(17)-C(18)	109.9(2)
C(5)-C(6)-C(12)	117.94(17)	N(2)-C(18)-C(17)	108.41(19)
O(1)-C(7)-O(2)	126.7(2)	C(19)-N(3)-C(23)	109.73(19)
O(1)-C(7)-C(1)	116.8(2)	C(19)-N(3)-C(21)	109.94(18)
O(2)-C(7)-C(1)	116.5(2)	C(23)-N(3)-C(21)	109.49(18)
O(4)-C(8)-O(3)	126.0(2)	C(24)-N(4)-C(22)	108.6(3)
O(4)-C(8)-C(2)	123.1(2)	C(24)-N(4)-C(20)	109.3(3)
O(3)-C(8)-C(2)	110.77(18)	C(22)-N(4)-C(20)	110.7(3)
O(6)-C(9)-O(5)	124.52(19)	N(3)-C(19)-C(20)	108.90(19)
O(6)-C(9)-C(3)	117.86(18)	N(4)-C(20)-C(19)	108.9(2)
O(5)-C(9)-C(3)	117.61(18)	N(3)-C(21)-C(22)	107.8(2)
O(7)-C(10)-O(8)	124.7(2)	N(4)-C(22)-C(21)	110.8(2)
O(7)-C(10)-C(4)	122.9(2)	N(3)-C(23)-C(24)	108.52(19)
O(8)-C(10)-C(4)	112.43(17)	N(4)-C(24)-C(23)	109.7(2)

Tabelle 31: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(13A)	233(1)	674(1)	195(2)	47
H(13B)	213(1)	670(1)	67(1)	47
H(14A)	425(1)	640(1)	98(1)	56
H(14B)	451(2)	661(1)	238(2)	56
H(15A)	103(2)	342(2)	69(1)	58
H(15B)	152(1)	477(1)	194(2)	58
H(16A)	374(2)	467(1)	254(3)	64
H(16B)	323(1)	328(2)	135(1)	64
H(17A)	135(1)	466(1)	-134(1)	48
H(17B)	72(2)	328(2)	-142(1)	48
H(18A)	288(1)	296(2)	-77(1)	43
H(18B)	342(1)	415(1)	-90(1)	43
H(1)	856(4)	-148(3)	338(3)	53(9)
H(2)	553(4)	126(3)	-43(3)	44(9)
H(3)	500	500	500	120(30)
H(1N)	0	500	0	70(16)
H(2N)	486(4)	458(4)	125(3)	59(10)
H(19A)	320(1)	308(2)	486(1)	39
H(19B)	304(1)	206(1)	522(2)	39
H(20A)	75(2)	160(1)	408(1)	73
H(20B)	94(1)	252(2)	354(1)	73
H(21A)	340(1)	-11(1)	406(2)	44
H(21B)	349(1)	-50(1)	276(1)	44
H(22A)	121(1)	-111(2)	181(3)	85
H(22B)	113(1)	-62(1)	302(2)	85
H(23A)	363(1)	117(1)	211(1)	43
H(23B)	338(1)	247(2)	282(1)	43
H(24A)	112(1)	167(2)	151(1)	67
H(24B)	137(1)	26(2)	89(2)	67
H(3N)	451(4)	170(3)	428(4)	55(9)
H(4N)	-10(3)	33(3)	183(3)	38(7)
H(1WA)	990(4)	-254(4)	384(4)	65(11)
H(1WB)	854(5)	-322(4)	359(4)	74(12)

7.2.2 Salz der Mellitsäure mit DABCO im Verhältnis 3 : 8

Tabelle 32 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	4642(2)	614(2)	2033(2)	48(1)
O(2)	3790(2)	27(2)	3412(2)	44(1)
O(3)	3831(2)	-1625(2)	2395(2)	49(1)
O(4)	2173(2)	-2065(2)	3119(2)	73(1)
O(5)	1657(2)	-1740(2)	1339(2)	45(1)
O(6)	93(2)	-1620(2)	2389(2)	43(1)
O(7)	-237(2)	291(2)	1014(2)	45(1)
O(8)	-1099(2)	870(2)	2269(2)	49(1)
O(9)	482(2)	2499(2)	1033(2)	43(1)
O(10)	445(2)	2836(2)	2340(2)	54(1)
O(11)	2912(2)	2742(2)	1358(2)	44(1)
O(12)	2974(2)	2367(2)	2741(2)	45(1)
C(1)	2776(2)	362(2)	2371(2)	28(1)
C(2)	2322(2)	-478(2)	2356(2)	28(1)
C(3)	1362(2)	-421(2)	2104(2)	27(1)
C(4)	797(2)	477(2)	1945(2)	26(1)
C(5)	1249(2)	1317(2)	1969(2)	26(1)
C(6)	2254(2)	1258(2)	2144(2)	28(1)
C(7)	3832(3)	324(2)	2624(2)	33(1)
C(8)	2787(3)	-1471(2)	2654(2)	38(1)
C(9)	999(2)	-1327(2)	1941(2)	31(1)
C(10)	-269(2)	548(2)	1724(2)	32(1)
C(11)	677(2)	2301(2)	1769(2)	33(1)
C(12)	2761(2)	2188(2)	2078(2)	32(1)
O(13)	3545(2)	3737(2)	3909(2)	44(1)
O(18)	5488(2)	7553(2)	4654(2)	51(1)
O(14)	2523(2)	5004(2)	4382(2)	76(1)
O(16)	4479(3)	7084(2)	3412(2)	70(1)
O(17)	6894(2)	6853(2)	3752(2)	64(1)
O(15)	4531(4)	5758(2)	2857(2)	87(1)
C(13)	4255(2)	4735(2)	4630(2)	31(1)
C(14)	4762(2)	5594(2)	4278(2)	31(1)
C(15)	5495(2)	5872(2)	4658(2)	30(1)
C(16)	3377(3)	4482(2)	4275(2)	36(1)
C(17)	4566(3)	6182(2)	3445(2)	39(1)
C(18)	6005(3)	6836(2)	4315(2)	37(1)
N(1)	1792(3)	6338(2)	1754(2)	59(1)
N(2)	2291(3)	4586(2)	1731(3)	70(1)
C(19)	1459(8)	5829(4)	2673(4)	128(3)
C(20)	1739(7)	4716(4)	2624(4)	119(3)
C(21)	1206(6)	5937(4)	1292(5)	113(3)
C(22)	1583(6)	4886(4)	1221(5)	108(2)
C(23)	2932(5)	6169(4)	1413(7)	153(4)
C(24)	3280(5)	5112(4)	1491(8)	173(5)
N(3)	9246(3)	8373(2)	4069(2)	48(1)
N(4)	8181(3)	8149(2)	5644(2)	52(1)
C(25)	8092(3)	8741(3)	4150(3)	55(1)

Fortsetzung Tabelle 32

	x	y	z	U _{eq}
C(26)	7423(3)	8480(3)	5098(2)	53(1)
C(27)	9297(4)	7324(3)	4422(3)	64(1)
C(28)	8781(4)	7218(3)	5417(3)	63(1)
C(29)	9725(3)	8905(3)	4569(3)	57(1)
C(30)	8968(3)	8885(4)	5495(3)	64(1)
N(5)	8205(2)	8295(2)	332(2)	38(1)
N(6)	6951(2)	8654(2)	1766(2)	43(1)
C(31)	8835(3)	8192(4)	976(3)	61(1)
C(32)	8049(3)	8358(3)	1873(2)	57(1)
C(33)	7731(4)	9305(3)	218(3)	62(1)
C(34)	7035(4)	9547(3)	1105(3)	76(2)
C(35)	7339(4)	7623(4)	635(3)	70(1)
C(36)	6537(4)	7885(4)	1489(3)	73(1)
N(7)	5423(2)	2953(2)	3145(2)	43(1)
N(8)	7059(3)	2158(2)	2194(3)	59(1)
C(37)	6405(3)	3283(3)	3260(3)	57(1)
C(38)	7409(3)	2843(3)	2632(3)	65(1)
C(39)	5409(3)	1882(3)	3399(3)	50(1)
C(40)	6438(3)	1408(3)	2861(4)	71(1)
C(41)	5412(3)	3207(3)	2214(3)	57(1)
C(42)	6373(4)	2662(5)	1651(3)	90(2)
O(19)	5864(2)	9128(2)	3352(2)	42(1)
O(20)	-1153(3)	1110(3)	4011(2)	82(1)
O(21)	3246(3)	-1482(3)	4828(2)	86(1)
O(22)	-1680(3)	1663(3)	458(3)	97(1)
O(23)	-561(4)	4200(3)	410(3)	120(2)
O(24)	4902(3)	3238(4)	192(3)	110(1)
O(25)	1899(4)	6779(3)	4902(3)	122(2)
O(26)	4210(5)	4292(4)	-1189(3)	134(2)
O(27)	-1082(6)	3909(4)	3398(4)	151(2)
O(28)	8319(7)	5698(5)	2722(5)	177(3)
O(29)	4642(5)	732(8)	322(4)	210(4)
O(30)	2246(6)	4839(5)	-1385(5)	187(3)
O(31)	0	5000	5000	251(7)
O(32)	6192(9)	1629(9)	-305(8)	285(5)

Tabelle 33: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	28(1)	72(2)	45(1)	-9(1)	-10(1)	-10(1)
O(2)	43(1)	53(1)	40(1)	-5(1)	-21(1)	0(1)
O(3)	43(1)	41(1)	55(2)	0(1)	-14(1)	12(1)
O(4)	57(2)	53(2)	102(2)	37(2)	-34(2)	-16(1)
O(5)	49(1)	34(1)	50(1)	-14(1)	-7(1)	-3(1)
O(6)	38(1)	52(1)	39(1)	-3(1)	-7(1)	-22(1)
O(7)	39(1)	56(1)	46(1)	-17(1)	-20(1)	1(1)
O(8)	25(1)	70(2)	51(2)	-20(1)	-8(1)	8(1)
O(9)	49(1)	36(1)	43(1)	-6(1)	-18(1)	12(1)
O(10)	63(2)	43(1)	57(2)	-28(1)	-15(1)	15(1)
O(11)	54(2)	38(1)	41(1)	-1(1)	-12(1)	-14(1)
O(12)	52(2)	53(1)	37(1)	-14(1)	-11(1)	-21(1)
C(1)	27(2)	33(2)	25(2)	-6(1)	-8(1)	-2(1)
C(2)	27(2)	30(2)	27(2)	-1(1)	-9(1)	-1(1)
C(3)	24(1)	29(1)	24(1)	-2(1)	-3(1)	-4(1)
C(4)	23(1)	31(2)	24(1)	-6(1)	-5(1)	-1(1)
C(5)	26(1)	29(1)	22(1)	-7(1)	-4(1)	1(1)
C(6)	29(2)	32(2)	23(1)	-8(1)	-6(1)	-3(1)
C(7)	32(2)	35(2)	37(2)	-9(1)	-15(2)	1(1)
C(8)	41(2)	37(2)	41(2)	-3(1)	-20(2)	1(2)
C(9)	35(2)	28(2)	32(2)	-1(1)	-14(1)	-2(1)
C(10)	27(2)	31(2)	37(2)	-6(1)	-11(1)	-1(1)
C(11)	30(2)	31(2)	36(2)	-10(1)	-5(1)	1(1)
C(12)	30(2)	32(2)	34(2)	-9(1)	-6(1)	-4(1)
O(13)	37(1)	48(1)	56(2)	-25(1)	-18(1)	-2(1)
O(18)	71(2)	29(1)	53(2)	-6(1)	-16(1)	-7(1)
O(14)	56(2)	75(2)	127(3)	-60(2)	-56(2)	27(2)
O(16)	104(2)	40(2)	84(2)	10(1)	-66(2)	-7(1)
O(17)	46(2)	45(2)	87(2)	-4(1)	2(2)	-10(1)
O(15)	153(3)	71(2)	51(2)	-9(2)	-54(2)	5(2)
C(13)	33(2)	28(2)	36(2)	-10(1)	-15(1)	0(1)
C(14)	36(2)	26(1)	35(2)	-5(1)	-16(1)	1(1)
C(15)	35(2)	24(1)	33(2)	-6(1)	-12(1)	-3(1)
C(16)	35(2)	35(2)	43(2)	-10(1)	-18(2)	1(1)
C(17)	48(2)	33(2)	43(2)	-4(1)	-24(2)	-1(1)
C(18)	41(2)	33(2)	43(2)	-1(1)	-19(2)	-9(1)
N(1)	64(2)	37(2)	78(2)	-11(2)	-25(2)	2(2)
N(2)	88(3)	32(2)	100(3)	-15(2)	-44(2)	5(2)
C(19)	246(9)	85(4)	61(3)	-10(3)	-35(4)	-64(5)
C(20)	208(8)	73(4)	90(4)	20(3)	-80(5)	-20(4)
C(21)	161(6)	61(3)	170(6)	13(3)	-133(6)	-30(3)
C(22)	158(6)	67(3)	144(6)	-38(3)	-103(5)	5(3)
C(23)	59(3)	52(3)	311(11)	-51(5)	14(5)	0(2)
C(24)	80(4)	70(4)	381(15)	-82(6)	-63(7)	9(3)
N(3)	48(2)	58(2)	37(2)	-9(1)	-2(1)	-22(1)
N(4)	47(2)	75(2)	37(2)	-13(2)	-5(1)	-25(2)
C(25)	53(2)	69(3)	47(2)	-9(2)	-13(2)	-20(2)
C(26)	44(2)	73(3)	48(2)	-19(2)	-12(2)	-16(2)
C(27)	70(3)	58(2)	60(3)	-13(2)	-5(2)	-15(2)
C(28)	60(3)	70(3)	55(2)	4(2)	-13(2)	-19(2)
C(29)	48(2)	67(2)	60(2)	-14(2)	-11(2)	-25(2)

Fortsetzung Tabelle 33

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(30)	58(2)	91(3)	55(2)	-25(2)	-12(2)	-36(2)
N(5)	34(2)	47(2)	30(2)	-11(1)	-4(1)	0(1)
N(6)	35(2)	60(2)	30(2)	-9(1)	-2(1)	-6(1)
C(31)	40(2)	97(3)	46(2)	-18(2)	-14(2)	6(2)
C(32)	42(2)	92(3)	39(2)	-13(2)	-12(2)	-5(2)
C(33)	63(3)	58(2)	44(2)	-1(2)	4(2)	16(2)
C(34)	89(3)	65(3)	47(2)	-3(2)	6(2)	28(2)
C(35)	69(3)	85(3)	59(3)	-30(2)	1(2)	-36(2)
C(36)	58(3)	110(4)	56(3)	-30(2)	2(2)	-42(3)
N(7)	33(2)	42(2)	56(2)	-16(1)	-11(1)	-1(1)
N(8)	32(2)	53(2)	85(3)	-24(2)	-3(2)	4(2)
C(37)	44(2)	56(2)	78(3)	-22(2)	-18(2)	-12(2)
C(38)	39(2)	44(2)	114(4)	-14(2)	-22(2)	-8(2)
C(39)	43(2)	52(2)	55(2)	-9(2)	-12(2)	-8(2)
C(40)	39(2)	39(2)	126(4)	-15(2)	-10(2)	-6(2)
C(41)	45(2)	58(2)	67(3)	-2(2)	-21(2)	3(2)
C(42)	72(3)	133(5)	57(3)	-28(3)	-11(2)	17(3)
O(19)	37(1)	41(1)	42(1)	1(1)	-8(1)	-1(1)
O(20)	69(2)	105(3)	74(2)	-17(2)	-30(2)	9(2)
O(21)	64(2)	108(3)	68(2)	8(2)	-5(2)	2(2)
O(22)	86(3)	138(3)	64(2)	-35(2)	-34(2)	53(2)
O(23)	160(4)	87(3)	118(3)	1(2)	-73(3)	31(3)
O(24)	80(3)	156(4)	77(3)	15(3)	-5(2)	-34(3)
O(25)	146(4)	68(2)	111(3)	-17(2)	13(3)	18(2)
O(26)	138(4)	165(5)	93(3)	-3(3)	-13(3)	-55(4)
O(27)	170(6)	121(4)	124(4)	-49(3)	3(4)	59(4)
O(28)	182(7)	107(4)	167(6)	-23(4)	46(5)	25(4)
O(29)	124(5)	410(13)	90(4)	-59(5)	-38(4)	50(6)
O(30)	178(6)	151(5)	187(6)	5(4)	-36(5)	64(4)
O(31)	147(8)	104(6)	450(20)	-73(9)	21(10)	-31(5)
O(32)	245(10)	292(12)	291(12)	-82(9)	2(9)	-59(9)

Tabelle 34: Bindungslängen [Å]

O(1)-C(7)	1.238(4)	C(20)-H(20A)	0.9700	C(33)-H(33B)	0.9700
O(2)-C(7)	1.250(4)	C(20)-H(20B)	0.9700	C(34)-H(34A)	0.9700
O(3)-C(8)	1.286(4)	C(21)-C(22)	1.515(8)	C(34)-H(34B)	0.9700
O(3)-H(1)	1.21(8)	C(21)-H(21A)	0.9700	C(35)-C(36)	1.523(6)
O(4)-C(8)	1.217(4)	C(21)-H(21B)	0.9700	C(35)-H(35A)	0.9700
O(5)-C(9)	1.255(4)	C(22)-H(22A)	0.9700	C(35)-H(35B)	0.9700
O(6)-C(9)	1.251(4)	C(22)-H(22B)	0.9700	C(36)-H(36A)	0.9700
O(7)-C(10)	1.247(4)	C(23)-C(24)	1.496(8)	C(36)-H(36B)	0.9700
O(8)-C(10)	1.253(4)	C(23)-H(23A)	0.9700	N(7)-C(37)	1.478(4)
O(9)-C(11)	1.261(4)	C(23)-H(23B)	0.9700	N(7)-C(41)	1.481(5)
O(10)-C(11)	1.235(4)	C(24)-H(24A)	0.9700	N(7)-C(39)	1.495(5)
O(11)-C(12)	1.254(4)	C(24)-H(24B)	0.9700	N(7)-H(7N)	1.11(5)
O(12)-C(12)	1.253(4)	N(3)-C(25)	1.488(5)	N(8)-C(42)	1.462(6)
C(1)-C(2)	1.396(4)	N(3)-C(27)	1.490(5)	N(8)-C(38)	1.478(5)
C(1)-C(6)	1.397(4)	N(3)-C(29)	1.493(5)	N(8)-C(40)	1.487(6)
C(1)-C(7)	1.529(4)	N(3)-H(3N)	0.96(5)	N(8)-H(8N)	0.79(5)
C(2)-C(3)	1.405(4)	N(4)-C(28)	1.483(6)	C(37)-C(38)	1.521(6)
C(2)-C(8)	1.508(4)	N(4)-C(26)	1.485(5)	C(37)-H(37A)	0.9700
C(3)-C(4)	1.402(4)	N(4)-C(30)	1.485(5)	C(37)-H(37B)	0.9700
C(3)-C(9)	1.510(4)	N(4)-H(4N)	0.97(5)	C(38)-H(38A)	0.9700
C(4)-C(5)	1.399(4)	C(25)-C(26)	1.514(5)	C(38)-H(38B)	0.9700
C(4)-C(10)	1.508(4)	C(25)-H(25A)	0.9700	C(39)-C(40)	1.498(5)
C(5)-C(6)	1.398(4)	C(25)-H(25B)	0.9700	C(39)-H(39A)	0.9700
C(5)-C(11)	1.516(4)	C(26)-H(26A)	0.9700	C(39)-H(39B)	0.9700
C(6)-C(12)	1.516(4)	C(26)-H(26B)	0.9700	C(40)-H(40A)	0.9700
O(13)-C(16)	1.259(4)	C(27)-C(28)	1.524(6)	C(40)-H(40B)	0.9700
O(18)-C(18)	1.253(4)	C(27)-H(27A)	0.9700	C(41)-C(42)	1.507(6)
O(14)-C(16)	1.228(4)	C(27)-H(27B)	0.9700	C(41)-H(41A)	0.9700
O(16)-C(17)	1.257(4)	C(28)-H(28A)	0.9700	C(41)-H(41B)	0.9700
O(17)-C(18)	1.228(4)	C(28)-H(28B)	0.9700	C(42)-H(42A)	0.9700
O(15)-C(17)	1.221(4)	C(29)-C(30)	1.513(6)	C(42)-H(42B)	0.9700
C(13)-C(15)#1	1.398(4)	C(29)-H(29A)	0.9700	O(19)-H(19C)	0.84(5)
C(13)-C(14)	1.399(4)	C(29)-H(29B)	0.9700	O(19)-H(19D)	0.88(5)
C(13)-C(16)	1.519(4)	C(30)-H(30A)	0.9700	O(20)-H(20C)	1.21(12)
C(14)-C(15)	1.399(4)	C(30)-H(30B)	0.9700	O(20)-H(20D)	0.99(11)
C(14)-C(17)	1.519(4)	N(5)-C(35)	1.472(5)	O(21)-H(21C)	0.86(7)
C(15)-C(13)#1	1.398(4)	N(5)-C(31)	1.477(5)	O(21)-H(21D)	1.02(15)
C(15)-C(18)	1.528(4)	N(5)-C(33)	1.481(5)	O(22)-H(22C)	1.04(6)
N(1)-C(23)	1.411(6)	N(5)-H(5N)	0.77(4)	O(22)-H(22D)	0.81(8)
N(1)-C(21)	1.430(6)	N(6)-C(36)	1.459(5)	O(23)-H(23C)	1.08(8)
N(1)-C(19)	1.485(7)	N(6)-C(32)	1.478(5)	O(24)-H(24C)	1.05(9)
N(1)-H(1N)	1.18(5)	N(6)-C(34)	1.490(5)	O(25)-H(25D)	0.97(8)
N(2)-C(22)	1.387(6)	N(6)-H(6N)	0.86(5)	O(26)-H(26C)	1.10(10)
N(2)-C(20)	1.431(8)	C(31)-C(32)	1.530(5)	O(27)-H(27C)	0.95(3)
N(2)-C(24)	1.475(7)	C(31)-H(31A)	0.9700	O(27)-H(27D)	1.19(9)
N(2)-H(2N)	1.05(6)	C(31)-H(31B)	0.9700	O(28)-H(28C)	1.14(7)
C(19)-C(20)	1.576(8)	C(32)-H(32A)	0.9700	O(28)-H(28D)	0.97(5)
C(19)-H(19A)	0.9700	C(32)-H(32B)	0.9700	O(29)-H(29C)	1.06(3)
C(19)-H(19B)	0.9700	C(33)-C(34)	1.509(5)	O(30)-H(30C)	1.30(10)
		C(33)-H(33A)	0.9700	O(32)-H(29C)	1.41(3)

Tabelle 35: Bindungswinkel [°].

C(8)-O(3)-H(1)	114(3)	H(21A)-C(21)-H(21B)	108.0	H(31A)-C(31)-H(31B)	108.3
C(2)-C(1)-C(6)	119.0(3)	N(2)-C(22)-C(21)	108.2(4)	N(6)-C(32)-C(31)	108.7(3)
C(2)-C(1)-C(7)	121.6(2)	N(2)-C(22)-H(22A)	110.1	N(6)-C(32)-H(32A)	109.9
C(6)-C(1)-C(7)	119.3(2)	C(21)-C(22)-H(22A)	110.1	C(31)-C(32)-H(32A)	109.9
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(3)	N(2)-C(22)-H(22B)	110.1	N(6)-C(32)-H(32B)	109.9
C(1)-C(2)-C(8)	122.5(3)	C(21)-C(22)-H(22B)	110.1	C(31)-C(32)-H(32B)	109.9
C(3)-C(2)-C(8)	117.0(3)	H(22A)-C(22)-H(22B)	108.4	H(32A)-C(32)-H(32B)	108.3
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(3)	N(1)-C(23)-C(24)	111.5(5)	N(5)-C(33)-C(34)	108.8(3)
C(4)-C(3)-C(9)	120.5(2)	N(1)-C(23)-H(23A)	109.3	N(5)-C(33)-H(33A)	109.9
C(2)-C(3)-C(9)	119.1(2)	C(24)-C(23)-H(23A)	109.3	C(34)-C(33)-H(33A)	109.9
C(5)-C(4)-C(3)	119.0(2)	N(1)-C(23)-H(23B)	109.3	N(5)-C(33)-H(33B)	109.9
C(5)-C(4)-C(10)	120.0(2)	C(24)-C(23)-H(23B)	109.3	C(34)-C(33)-H(33B)	109.9
C(3)-C(4)-C(10)	120.9(2)	H(23A)-C(23)-H(23B)	108.0	H(33A)-C(33)-H(33B)	108.3
C(6)-C(5)-C(4)	120.3(2)	N(2)-C(24)-C(23)	107.7(5)	N(6)-C(34)-C(33)	109.1(3)
C(6)-C(5)-C(11)	119.3(2)	N(2)-C(24)-H(24A)	110.2	N(6)-C(34)-H(34A)	109.9
C(4)-C(5)-C(11)	120.4(2)	C(23)-C(24)-H(24A)	110.2	C(33)-C(34)-H(34A)	109.9
C(1)-C(6)-C(5)	120.6(3)	N(2)-C(24)-H(24B)	110.2	N(6)-C(34)-H(34B)	109.9
C(1)-C(6)-C(12)	121.0(3)	C(23)-C(24)-H(24B)	110.2	C(33)-C(34)-H(34B)	109.9
C(5)-C(6)-C(12)	118.4(2)	H(24A)-C(24)-H(24B)	108.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	108.3
O(1)-C(7)-O(2)	126.1(3)	C(25)-N(3)-C(27)	109.4(3)	N(5)-C(35)-C(36)	109.1(3)
O(1)-C(7)-C(1)	117.0(3)	C(25)-N(3)-C(29)	110.4(3)	N(5)-C(35)-H(35A)	109.9
O(2)-C(7)-C(1)	116.9(3)	C(27)-N(3)-C(29)	109.6(3)	C(36)-C(35)-H(35A)	109.9
O(4)-C(8)-O(3)	124.4(3)	C(25)-N(3)-H(3N)	113(3)	N(5)-C(35)-H(35B)	109.9
O(4)-C(8)-C(2)	119.4(3)	C(27)-N(3)-H(3N)	106(2)	C(36)-C(35)-H(35B)	109.9
O(3)-C(8)-C(2)	116.2(3)	C(29)-N(3)-H(3N)	109(3)	H(35A)-C(35)-H(35B)	108.3
O(6)-C(9)-O(5)	124.2(3)	C(28)-N(4)-C(26)	110.2(3)	N(6)-C(36)-C(35)	108.9(3)
O(6)-C(9)-C(3)	120.3(3)	C(28)-N(4)-C(30)	109.6(3)	N(6)-C(36)-H(36A)	109.9
O(5)-C(9)-C(3)	115.5(3)	C(26)-N(4)-C(30)	109.9(3)	C(35)-C(36)-H(36A)	109.9
O(7)-C(10)-O(8)	126.3(3)	C(28)-N(4)-H(4N)	105(2)	N(6)-C(36)-H(36B)	109.9
O(7)-C(10)-C(4)	117.0(3)	C(26)-N(4)-H(4N)	114(3)	C(35)-C(36)-H(36B)	109.9
O(8)-C(10)-C(4)	116.7(3)	C(30)-N(4)-H(4N)	108(2)	H(36A)-C(36)-H(36B)	108.3
O(10)-C(11)-O(9)	126.0(3)	N(3)-C(25)-C(26)	108.6(3)	C(37)-N(7)-C(41)	110.3(3)
O(10)-C(11)-C(5)	117.3(3)	N(3)-C(25)-H(25A)	110.0	C(37)-N(7)-C(39)	110.2(3)
O(9)-C(11)-C(5)	116.8(2)	C(26)-C(25)-H(25A)	110.0	C(41)-N(7)-C(39)	108.8(3)
O(12)-C(12)-O(11)	124.4(3)	N(3)-C(25)-H(25B)	110.0	C(37)-N(7)-H(7N)	114(2)
O(12)-C(12)-C(6)	118.9(3)	C(26)-C(25)-H(25B)	110.0	C(41)-N(7)-H(7N)	109(2)
O(11)-C(12)-C(6)	116.7(3)	H(25A)-C(25)-H(25B)	108.3	C(39)-N(7)-H(7N)	104(2)
C(15)#1-C(13)-C(14)	120.5(3)	N(4)-C(26)-C(25)	108.4(3)	C(42)-N(8)-C(38)	110.8(4)
C(15)#1-C(13)-C(16)	119.3(3)	N(4)-C(26)-H(26A)	110.0	C(42)-N(8)-C(40)	109.0(4)
C(14)-C(13)-C(16)	120.2(3)	C(25)-C(26)-H(26A)	110.0	C(38)-N(8)-C(40)	110.4(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(3)	N(4)-C(26)-H(26B)	110.0	C(42)-N(8)-H(8N)	112(4)
C(13)-C(14)-C(17)	119.1(3)	C(25)-C(26)-H(26B)	110.0	C(38)-N(8)-H(8N)	107(4)
C(15)-C(14)-C(17)	120.5(3)	H(26A)-C(26)-H(26B)	108.4	C(40)-N(8)-H(8N)	108(4)
C(13)#1-C(15)-C(14)	119.3(3)	N(3)-C(27)-C(28)	107.7(3)	N(7)-C(37)-C(38)	108.7(3)
C(13)#1-C(15)-C(18)	119.9(3)	N(3)-C(27)-H(27A)	110.2	N(7)-C(37)-H(37A)	109.9
C(14)-C(15)-C(18)	120.8(3)	C(28)-C(27)-H(27A)	110.2	C(38)-C(37)-H(37A)	109.9
O(14)-C(16)-O(13)	123.2(3)	N(3)-C(27)-H(27B)	110.2	N(7)-C(37)-H(37B)	109.9
O(14)-C(16)-C(13)	118.0(3)	C(28)-C(27)-H(27B)	110.2	C(38)-C(37)-H(37B)	109.9
O(13)-C(16)-C(13)	118.8(3)	H(27A)-C(27)-H(27B)	108.5	H(37A)-C(37)-H(37B)	108.3
O(15)-C(17)-O(16)	125.2(3)	N(4)-C(28)-C(27)	108.7(3)	N(8)-C(38)-C(37)	108.6(3)
O(15)-C(17)-C(14)	118.7(3)	N(4)-C(28)-H(28A)	110.0	N(8)-C(38)-H(38A)	110.0
O(16)-C(17)-C(14)	116.1(3)	C(27)-C(28)-H(28A)	110.0	C(37)-C(38)-H(38A)	110.0

Fortsetzung Tabelle 35

O(17)-C(18)-O(18)	124.7(3)	N(4)-C(28)-H(28B)	110.0	N(8)-C(38)-H(38B)	110.0
O(17)-C(18)-C(15)	118.7(3)	C(27)-C(28)-H(28B)	110.0	C(37)-C(38)-H(38B)	110.0
O(18)-C(18)-C(15)	116.6(3)	H(28A)-C(28)-H(28B)	108.3	H(38A)-C(38)-H(38B)	108.4
C(23)-N(1)-C(21)	112.6(6)	N(3)-C(29)-C(30)	108.4(3)	N(7)-C(39)-C(40)	109.0(3)
C(23)-N(1)-C(19)	108.2(6)	N(3)-C(29)-H(29A)	110.0	N(7)-C(39)-H(39A)	109.9
C(21)-N(1)-C(19)	105.3(4)	C(30)-C(29)-H(29A)	110.0	C(40)-C(39)-H(39A)	109.9
C(23)-N(1)-H(1N)	105(2)	N(3)-C(29)-H(29B)	110.0	N(7)-C(39)-H(39B)	109.9
C(21)-N(1)-H(1N)	106(2)	C(30)-C(29)-H(29B)	110.0	C(40)-C(39)-H(39B)	109.9
C(19)-N(1)-H(1N)	120(2)	H(29A)-C(29)-H(29B)	108.4	H(39A)-C(39)-H(39B)	108.3
C(22)-N(2)-C(20)	109.1(5)	N(4)-C(30)-C(29)	108.4(3)	N(8)-C(40)-C(39)	108.8(3)
C(22)-N(2)-C(24)	116.2(6)	N(4)-C(30)-H(30A)	110.0	N(8)-C(40)-H(40A)	109.9
C(20)-N(2)-C(24)	105.0(6)	C(29)-C(30)-H(30A)	110.0	C(39)-C(40)-H(40A)	109.9
C(22)-N(2)-H(2N)	105(3)	N(4)-C(30)-H(30B)	110.0	N(8)-C(40)-H(40B)	109.9
C(20)-N(2)-H(2N)	114(3)	C(29)-C(30)-H(30B)	110.0	C(39)-C(40)-H(40B)	109.9
C(24)-N(2)-H(2N)	108(3)	H(30A)-C(30)-H(30B)	108.4	H(40A)-C(40)-H(40B)	108.3
N(1)-C(19)-C(20)	106.9(4)	C(35)-N(5)-C(31)	110.6(3)	N(7)-C(41)-C(42)	108.6(3)
N(1)-C(19)-H(19A)	110.3	C(35)-N(5)-C(33)	110.5(3)	N(7)-C(41)-H(41A)	110.0
C(20)-C(19)-H(19A)	110.3	C(31)-N(5)-C(33)	108.7(3)	C(42)-C(41)-H(41A)	110.0
N(1)-C(19)-H(19B)	110.3	C(35)-N(5)-H(5N)	110(3)	N(7)-C(41)-H(41B)	110.0
C(20)-C(19)-H(19B)	110.3	C(31)-N(5)-H(5N)	109(3)	C(42)-C(41)-H(41B)	110.0
H(19A)-C(19)-H(19B)	108.6	C(33)-N(5)-H(5N)	109(3)	H(41A)-C(41)-H(41B)	108.4
N(2)-C(20)-C(19)	109.1(4)	C(36)-N(6)-C(32)	110.9(3)	N(8)-C(42)-C(41)	109.4(4)
N(2)-C(20)-H(20A)	109.9	C(36)-N(6)-C(34)	111.4(4)	N(8)-C(42)-H(42A)	109.8
C(19)-C(20)-H(20A)	109.9	C(32)-N(6)-C(34)	107.5(3)	C(41)-C(42)-H(42A)	109.8
N(2)-C(20)-H(20B)	109.9	C(36)-N(6)-H(6N)	110(3)	N(8)-C(42)-H(42B)	109.8
C(19)-C(20)-H(20B)	109.9	C(32)-N(6)-H(6N)	106(3)	C(41)-C(42)-H(42B)	109.8
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.3	C(34)-N(6)-H(6N)	111(3)	H(42A)-C(42)-H(42B)	108.2
N(1)-C(21)-C(22)	111.5(4)	N(5)-C(31)-C(32)	108.6(3)	H(19C)-O(19)-H(19D)	107(4)
N(1)-C(21)-H(21A)	109.3	N(5)-C(31)-H(31A)	110.0	H(20C)-O(20)-H(20D)	125(8)
C(22)-C(21)-H(21A)	109.3	C(32)-C(31)-H(31A)	110.0	H(21C)-O(21)-H(21D)	164(9)
N(1)-C(21)-H(21B)	109.3	N(5)-C(31)-H(31B)	110.0	H(22C)-O(22)-H(22D)	105(6)
C(22)-C(21)-H(21B)	109.3	C(32)-C(31)-H(31B)	110.0	H(27C)-O(27)-H(27D)	79(4)
				H(28C)-O(28)-H(28D)	66(4)

Tabelle 36: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	419(6)	-228(6)	285(5)	150(30)
H(19A)	68	596	294	154
H(19B)	185	604	302	154
H(20A)	220	444	300	143
H(20B)	107	439	283	143
H(21A)	131	630	71	136
H(21B)	43	599	160	136
H(22A)	96	450	143	130
H(22B)	195	481	61	130
H(23A)	329	648	173	184
H(23B)	316	645	80	184
H(24A)	377	496	93	207
H(24B)	366	493	194	207
H(1N)	162(4)	719(4)	161(3)	93(15)
H(2N)	253(5)	386(5)	165(4)	117(19)
H(25A)	782	845	376	66
H(25B)	804	944	398	66
H(26A)	696	904	530	63
H(26B)	696	797	514	63
H(27A)	1005	705	429	77
H(27B)	890	698	416	77
H(28A)	828	671	560	75
H(28B)	934	705	572	75
H(29A)	981	957	428	68
H(29B)	1044	860	459	68
H(30A)	938	872	592	77
H(30B)	858	951	557	77
H(3N)	970(4)	843(3)	347(3)	65(12)
H(4N)	782(3)	802(3)	627(3)	64(12)
H(31A)	938	866	78	73
H(31B)	921	755	102	73
H(32A)	803	777	229	68
H(32B)	829	886	210	68
H(33A)	729	938	-19	75
H(33B)	831	974	-3	75
H(34A)	736	1003	128	92
H(34B)	631	981	107	92
H(35A)	765	697	73	84
H(35B)	696	767	19	84
H(36A)	583	810	140	88
H(36B)	645	732	194	88
H(5N)	859(3)	819(2)	-11(2)	37(10)
H(6N)	654(4)	877(3)	227(3)	75(14)
H(37A)	643	308	386	68
H(37B)	638	398	313	68
H(38A)	779	335	219	78
H(38B)	791	251	295	78
H(39A)	478	166	329	60
H(39B)	535	171	402	60

Fortsetzung Tabelle 36

	x	y	z	U _{eq}
H(40A)	687	108	324	85
H(40B)	627	93	257	85
H(41A)	546	390	203	68
H(41B)	474	304	215	68
H(42A)	612	220	139	107
H(42B)	679	311	118	107
H(7N)	465(4)	324(3)	357(3)	79(13)
H(8N)	759(5)	190(4)	191(4)	88(17)
H(19C)	579(3)	866(3)	377(3)	53(12)
H(19D)	521(4)	942(3)	337(3)	66(13)
H(20C)	-68(10)	178(9)	404(8)	260(50)
H(20D)	-165(8)	113(7)	365(7)	210(40)
H(21C)	368(6)	-198(5)	490(5)	130(30)
H(21D)	256(12)	-102(10)	483(9)	300(70)
H(22C)	-109(5)	114(4)	61(4)	106(18)
H(22D)	-162(6)	166(5)	-5(5)	140(30)
H(23C)	-45(6)	346(6)	69(5)	160(30)
H(24C)	452(7)	348(6)	-31(6)	180(30)
H(25C)	-141(8)	331(7)	432(8)	210(40)
H(25D)	205(6)	615(6)	471(5)	140(30)
H(26C)	478(8)	401(6)	-177(7)	190(40)
H(27C)	-53(3)	387(3)	369(2)	30(10)
H(27D)	-42(7)	333(6)	304(6)	180(30)
H(28C)	844(6)	499(5)	317(4)	120(20)
H(28D)	770(4)	530(4)	291(4)	80(17)
H(29C)	524(2)	121(2)	26(2)	8(6)
H(30C)	330(8)	465(7)	-167(6)	200(40)

7.2.3 Salz der Mellitsäure mit DABCO im Verhältnis 2 : 5

Tabelle 37 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).
(Gewichtsfaktoren der fehlgeordneten Sauerstoffe: O(5a): 0.6; O(6a), O(9a): 0.7; O(13a): 0.4;
O(14a), O(15a): 0.3)

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	5633(2)	-6037(2)	3094(3)	714(12)
O(2)	4938(2)	-6100(2)	1816(2)	533(9)
O(3)	3733(2)	-5665(2)	2267(2)	502(9)
O(4)	3523(2)	-5076(2)	1120(2)	551(10)
O(5)	3221(2)	-3969(2)	2307(2)	461(8)
O(6)	3540(2)	-3239(2)	1542(3)	674(12)
O(7)	4384(2)	-2763(2)	3361(3)	710(13)
O(8)	5139(2)	-2377(2)	2873(3)	628(11)
O(9)	6263(2)	-3256(2)	4132(2)	587(10)
O(10)	6490(2)	-3188(2)	2996(2)	398(8)
O(11)	6782(2)	-4775(2)	3637(2)	485(9)
O(12)	6415(2)	-5073(2)	2341(2)	583(10)
C(1)	5097(2)	-4994(2)	2480(2)	277(9)
C(2)	4451(2)	-4723(2)	2242(3)	311(10)
C(3)	4355(2)	-4016(2)	2376(3)	309(10)
C(4)	4894(2)	-3586(2)	2776(3)	300(10)
C(5)	5544(2)	-3853(2)	2983(2)	270(9)
C(6)	5644(2)	-4541(2)	2818(2)	258(9)
C(7)	5239(2)	-5772(2)	2458(3)	400(11)
C(8)	3856(2)	-5195(2)	1839(3)	383(11)
C(9)	3655(2)	-3718(2)	2059(3)	381(11)
C(10)	4782(2)	-2857(2)	3027(3)	404(11)
C(11)	6149(2)	-3395(2)	3410(3)	321(10)
C(12)	6337(2)	-4817(2)	2956(3)	338(10)
O(13)	762(2)	-4127(2)	8115(2)	639(11)
O(14)	15(2)	-4051(2)	6874(2)	488(9)
O(15)	-1175(2)	-4478(2)	7401(2)	495(9)
O(16)	-1399(2)	-5053(2)	6240(2)	520(9)
O(17)	-1668(2)	-6079(2)	7505(2)	469(9)
O(18)	-1380(2)	-6966(2)	6903(2)	511(9)
O(19)	-410(2)	-7358(2)	8616(2)	591(10)
O(20)	105(2)	-7783(2)	7833(2)	541(10)
O(21)	1332(2)	-6953(2)	9137(2)	607(10)
O(22)	1558(2)	-6983(2)	8001(2)	561(10)
O(23)	1553(2)	-5225(2)	7334(2)	528(10)
O(24)	1869(2)	-5382(2)	8651(2)	434(8)
C(13)	190(2)	-5161(2)	7533(2)	290(9)
C(14)	-458(2)	-5410(2)	7344(2)	290(9)
C(15)	-560(2)	-6110(2)	7506(2)	278(9)
C(16)	-19(2)	-6551(2)	7867(2)	292(9)
C(17)	635(2)	-6313(2)	8022(2)	281(9)
C(18)	737(2)	-5621(2)	7840(2)	267(9)
C(19)	346(2)	-4387(2)	7515(3)	378(11)
C(20)	-1064(2)	-4935(2)	6958(3)	354(11)
C(21)	-1256(2)	-6398(2)	7286(3)	324(10)
C(22)	-126(2)	-7287(2)	8139(3)	356(10)
C(23)	1226(2)	-6796(2)	8406(3)	372(11)
C(24)	1436(2)	-5388(2)	7955(3)	331(10)
N(1)	2147(3)	-2135(3)	2690(4)	757(17)

Fortsetzung Tabelle 37

	x	y	z	U _{eq}
N(2)	2792(2)	-1143(2)	2470(3)	554(12)
C(55)	2225(4)	-1621(4)	3317(5)	860(20)
C(56)	2663(3)	-1034(3)	3231(4)	593(15)
C(57)	2774(5)	-2372(4)	2654(7)	1290(40)
C(58)	3165(4)	-1796(3)	2498(6)	940(30)
C(59)	1763(4)	-1797(5)	1921(6)	1160(30)
C(60)	2149(3)	-1151(3)	1783(4)	700(17)
N(3)	1561(2)	-277(3)	6240(3)	529(12)
N(4)	1609(2)	147(2)	4938(3)	495(11)
C(31)	901(3)	120(4)	4871(3)	594(16)
C(32)	878(3)	-47(4)	5709(3)	636(17)
C(33)	1983(3)	641(3)	5597(3)	578(15)
C(34)	2030(3)	322(3)	6400(3)	546(14)
C(35)	1916(3)	-562(3)	5114(3)	601(15)
C(36)	1796(3)	-861(3)	5842(4)	623(16)
N(5)	3414(2)	-4914(3)	5047(3)	549(12)
N(6)	3384(2)	-4469(3)	3712(3)	585(13)
C(37)	4089(3)	-4620(4)	4219(4)	750(20)
C(38)	4116(3)	-4833(5)	5061(4)	790(20)
C(39)	2981(3)	-5117(3)	3590(3)	569(15)
C(40)	3048(3)	-5415(3)	4407(3)	624(16)
C(41)	3094(3)	-3923(4)	4103(4)	688(17)
C(42)	3070(4)	-4230(4)	4893(4)	760(19)
N(7)	6422(3)	-1799(3)	5097(3)	659(15)
N(8)	6373(2)	-1655(2)	6466(3)	468(10)
C(43)	5737(3)	-1816(6)	5044(4)	1120(30)
C(44)	5699(3)	-1691(5)	5872(4)	830(20)
C(45)	6827(5)	-2349(5)	5628(4)	1040(30)
C(46)	6757(4)	-2310(4)	6432(4)	769(19)
C(47)	6734(6)	-1123(5)	5454(5)	1300(40)
C(48)	6743(5)	-1069(4)	6306(4)	910(20)
N(9)	1416(3)	-6944(3)	5063(3)	647(14)
N(10)	1414(3)	-6103(3)	6119(3)	758(17)
C(49)	1441(7)	-6305(5)	4784(6)	1600(50)
C(50)	1478(6)	-5739(4)	5397(6)	1210(40)
C(51)	1946(7)	-7112(7)	5796(7)	2140(90)
C(52)	1978(5)	-6530(7)	6426(5)	1660(60)
C(53)	800(6)	-6974(7)	5222(8)	1730(60)
C(54)	801(3)	-6512(4)	5897(4)	800(20)
O(1A)	6763(2)	-1795(2)	3731(2)	539(9)
O(2A)	2064(2)	-6596(2)	3367(4)	1050(20)
O(3A)	677(4)	-6729(3)	1624(4)	1310(20)
O(4A)	145(4)	-3562(4)	15(5)	1690(30)
O(5A)	3939(5)	-673(5)	5042(5)	1110(30)
O(6A)	1172(6)	-4004(5)	4823(5)	1420(40)
O(7A)	4271(6)	-2198(5)	990(5)	1900(40)
O(8A)	4047(5)	-2095(5)	4592(6)	1900(40)
O(9A)	5652(4)	-1363(6)	1288(7)	1570(50)
O(10A)	357(6)	-435(7)	532(6)	2300(50)
O(11A)	1065(7)	-2315(7)	4257(8)	2730(70)
O(12A)	2513(5)	-2414(6)	347(8)	2490(60)
O(13A)	4712(10)	-227(11)	4472(9)	1430(70)
O(14A)	4674(8)	-6337(9)	5037(11)	980(50)
O(15A)	681(13)	-3052(14)	5144(15)	1430(90)

Tabelle 38: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	88(3)	34(2)	73(3)	9(2)	5(2)	12(2)
O(2)	70(2)	29(2)	56(2)	-10(2)	15(2)	1(2)
O(3)	50(2)	40(2)	64(2)	-9(2)	24(2)	-15(2)
O(4)	42(2)	62(2)	51(2)	-5(2)	4(2)	-12(2)
O(5)	31(2)	55(2)	57(2)	4(2)	22(2)	1(2)
O(6)	46(2)	62(3)	99(3)	37(2)	31(2)	20(2)
O(7)	77(3)	42(2)	119(4)	-20(2)	66(3)	2(2)
O(8)	72(3)	22(2)	109(3)	0(2)	51(2)	-2(2)
O(9)	69(3)	72(3)	36(2)	-16(2)	18(2)	-25(2)
O(10)	35(2)	43(2)	43(2)	0(2)	17(2)	-10(2)
O(11)	29(2)	60(2)	49(2)	9(2)	5(2)	7(2)
O(12)	53(2)	70(3)	60(2)	3(2)	29(2)	30(2)
C(1)	32(2)	20(2)	33(2)	-3(2)	14(2)	-1(2)
C(2)	28(2)	30(2)	37(2)	-2(2)	15(2)	-4(2)
C(3)	31(2)	25(2)	41(2)	3(2)	17(2)	7(2)
C(4)	31(2)	20(2)	43(3)	-2(2)	19(2)	0(2)
C(5)	33(2)	23(2)	27(2)	0(2)	13(2)	-2(2)
C(6)	28(2)	24(2)	28(2)	2(2)	13(2)	3(2)
C(7)	39(3)	30(3)	53(3)	-3(2)	19(2)	-3(2)
C(8)	35(3)	33(3)	51(3)	-7(2)	21(2)	-6(2)
C(9)	32(2)	35(3)	49(3)	5(2)	15(2)	8(2)
C(10)	41(3)	26(2)	58(3)	-5(2)	21(2)	8(2)
C(11)	31(2)	27(2)	36(3)	-2(2)	9(2)	-2(2)
C(12)	34(2)	26(2)	47(3)	9(2)	21(2)	6(2)
O(13)	71(3)	30(2)	67(3)	-6(2)	-4(2)	-12(2)
O(14)	65(2)	25(2)	50(2)	6(2)	12(2)	0(2)
O(15)	53(2)	37(2)	59(2)	2(2)	21(2)	14(2)
O(16)	46(2)	56(2)	46(2)	6(2)	6(2)	9(2)
O(17)	30(2)	55(2)	59(2)	-7(2)	21(2)	0(2)
O(18)	44(2)	41(2)	75(3)	-17(2)	29(2)	-15(2)
O(19)	76(3)	40(2)	78(3)	13(2)	48(2)	-4(2)
O(20)	68(2)	18(2)	90(3)	-1(2)	45(2)	0(2)
O(21)	64(3)	51(2)	57(2)	20(2)	9(2)	10(2)
O(22)	41(2)	55(2)	74(3)	-3(2)	23(2)	17(2)
O(23)	57(2)	68(2)	41(2)	-10(2)	25(2)	-29(2)
O(24)	30(2)	57(2)	40(2)	-4(2)	9(2)	-9(2)
C(13)	34(2)	24(2)	32(2)	1(2)	15(2)	0(2)
C(14)	36(2)	23(2)	31(2)	0(2)	15(2)	-1(2)
C(15)	31(2)	25(2)	30(2)	1(2)	13(2)	1(2)
C(16)	34(2)	24(2)	33(2)	-1(2)	16(2)	-1(2)
C(17)	29(2)	24(2)	31(2)	-1(2)	10(2)	3(2)
C(18)	29(2)	26(2)	28(2)	-5(2)	12(2)	-5(2)
C(19)	38(3)	27(2)	47(3)	-1(2)	14(2)	-2(2)
C(20)	32(2)	29(2)	49(3)	6(2)	18(2)	1(2)
C(21)	29(2)	29(2)	43(3)	1(2)	18(2)	-4(2)
C(22)	35(2)	25(2)	45(3)	1(2)	12(2)	-4(2)
C(23)	33(3)	27(2)	47(3)	0(2)	9(2)	-3(2)
C(24)	39(3)	26(2)	37(3)	-6(2)	16(2)	-6(2)
N(1)	83(4)	44(3)	126(5)	-12(3)	69(4)	-19(3)
N(2)	49(3)	39(2)	88(4)	7(2)	37(3)	-5(2)
C(55)	107(6)	66(4)	113(6)	0(4)	75(5)	-6(4)

Fortsetzung Tabelle 37

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(56)	62(4)	42(3)	73(4)	2(3)	23(3)	-3(3)
C(57)	133(7)	39(4)	281(13)	13(5)	156(9)	19(4)
C(58)	77(5)	50(4)	189(9)	19(4)	90(6)	22(3)
C(59)	84(6)	136(8)	131(8)	-42(7)	43(6)	-63(6)
C(60)	63(4)	62(4)	79(4)	-8(3)	17(3)	-1(3)
N(3)	36(2)	81(3)	41(3)	11(2)	13(2)	-1(2)
N(4)	37(2)	70(3)	41(2)	6(2)	13(2)	7(2)
C(31)	31(3)	90(5)	52(3)	4(3)	9(2)	6(3)
C(32)	32(3)	105(5)	51(3)	8(3)	12(2)	1(3)
C(33)	51(3)	68(4)	52(3)	7(3)	16(3)	-5(3)
C(34)	38(3)	83(4)	44(3)	-2(3)	15(2)	-4(3)
C(35)	52(3)	70(4)	56(3)	1(3)	17(3)	12(3)
C(36)	51(3)	71(4)	59(4)	11(3)	13(3)	1(3)
N(5)	37(2)	81(3)	44(3)	3(2)	11(2)	4(2)
N(6)	43(3)	85(4)	47(3)	8(3)	14(2)	-8(2)
C(37)	33(3)	113(6)	75(4)	10(4)	14(3)	-10(3)
C(38)	37(3)	139(7)	52(4)	3(4)	5(3)	0(4)
C(39)	41(3)	82(4)	44(3)	2(3)	10(2)	-6(3)
C(40)	54(3)	75(4)	49(3)	4(3)	6(3)	-12(3)
C(41)	56(4)	76(4)	66(4)	4(3)	12(3)	-5(3)
C(42)	73(4)	91(5)	70(4)	4(4)	32(4)	12(4)
N(7)	61(3)	100(4)	34(3)	-11(3)	14(2)	11(3)
N(8)	45(2)	55(3)	39(2)	-4(2)	14(2)	4(2)
C(43)	51(4)	226(11)	47(4)	-9(5)	2(3)	8(5)
C(44)	40(3)	152(7)	54(4)	5(4)	15(3)	11(4)
C(45)	126(7)	118(7)	55(4)	-15(4)	15(4)	50(6)
C(46)	82(5)	86(5)	60(4)	2(3)	21(3)	25(4)
C(47)	209(11)	125(8)	74(5)	-17(5)	73(6)	-89(8)
C(48)	143(7)	77(5)	71(5)	-25(4)	62(5)	-40(5)
N(9)	78(4)	67(3)	48(3)	-15(2)	20(3)	10(3)
N(10)	61(3)	102(4)	70(3)	-42(3)	30(3)	-11(3)
C(49)	327(17)	82(6)	131(8)	-34(6)	157(11)	-50(8)
C(50)	200(11)	81(6)	121(7)	-23(5)	103(8)	-43(6)
C(51)	190(12)	212(13)	145(10)	-59(9)	-58(9)	157(11)
C(52)	116(8)	310(17)	48(5)	-40(7)	-1(5)	94(9)
C(53)	125(8)	215(13)	197(12)	-154(11)	77(8)	-75(9)
C(54)	63(4)	98(5)	82(5)	-21(4)	29(4)	-26(4)
O(1A)	66(2)	40(2)	50(2)	-3(2)	12(2)	-1(2)
O(2A)	74(3)	51(3)	143(5)	-6(3)	-22(3)	6(2)
O(3A)	174(7)	109(5)	105(5)	-24(4)	42(4)	-13(4)
O(4A)	184(8)	133(6)	148(6)	-13(5)	4(5)	62(6)
O(5A)	146(9)	123(8)	57(5)	-21(5)	29(5)	31(7)
O(6A)	229(12)	126(7)	72(5)	-20(5)	56(6)	31(7)
O(7A)	271(11)	148(7)	140(7)	-41(5)	57(7)	-12(7)
O(8A)	221(10)	187(9)	153(7)	6(6)	56(7)	22(8)
O(9A)	70(5)	198(10)	203(10)	-145(9)	49(6)	-17(6)
O(10A)	231(11)	330(15)	140(7)	44(8)	79(7)	-68(10)
O(11A)	308(15)	313(14)	284(14)	-188(12)	213(12)	-105(12)
O(12A)	220(12)	212(11)	226(11)	-8(9)	-32(9)	28(9)
O(13A)	172(16)	209(18)	70(9)	-29(10)	70(10)	41(14)
O(14A)	85(12)	94(12)	99(12)	-9(10)	13(10)	-33(10)
O(15A)	150(20)	160(20)	131(19)	-34(16)	65(16)	38(17)

Tabelle 39: Bindungslängen [Å]

O(1)-C(7)	1.250(6)	O(20)-C(22)	1.273(6)	N(4)-C(33)	1.493(7)
O(2)-C(7)	1.256(6)	O(21)-C(23)	1.267(6)	C(31)-C(32)	1.533(8)
O(3)-C(8)	1.259(6)	O(22)-C(23)	1.227(6)	C(33)-C(34)	1.513(7)
O(4)-C(8)	1.240(6)	O(23)-C(24)	1.248(5)	C(35)-C(36)	1.508(8)
O(5)-C(9)	1.254(5)	O(24)-C(24)	1.253(5)	N(5)-C(40)	1.477(7)
O(6)-C(9)	1.253(6)	C(13)-C(14)	1.392(6)	N(5)-C(42)	1.477(8)
O(7)-C(10)	1.210(6)	C(13)-C(18)	1.412(6)	N(5)-C(38)	1.504(7)
O(8)-C(10)	1.283(6)	C(13)-C(19)	1.516(6)	N(6)-C(39)	1.478(8)
O(9)-C(11)	1.239(5)	C(14)-C(15)	1.399(6)	N(6)-C(37)	1.489(7)
O(10)-C(11)	1.265(5)	C(14)-C(20)	1.532(6)	N(6)-C(41)	1.501(8)
O(11)-C(12)	1.247(6)	C(15)-C(16)	1.392(6)	C(37)-C(38)	1.524(9)
O(12)-C(12)	1.255(6)	C(15)-C(21)	1.508(6)	C(39)-C(40)	1.511(8)
C(1)-C(2)	1.397(6)	C(16)-C(17)	1.405(6)	C(41)-C(42)	1.531(9)
C(1)-C(6)	1.408(6)	C(16)-C(22)	1.527(6)	N(7)-C(43)	1.440(9)
C(1)-C(7)	1.517(6)	C(17)-C(18)	1.393(6)	N(7)-C(45)	1.470(9)
C(2)-C(3)	1.398(6)	C(17)-C(23)	1.519(6)	N(7)-C(47)	1.487(10)
C(2)-C(8)	1.518(6)	C(18)-C(24)	1.507(6)	N(8)-C(48)	1.455(8)
C(3)-C(4)	1.390(6)	N(1)-C(57)	1.441(9)	N(8)-C(44)	1.458(7)
C(3)-C(9)	1.516(6)	N(1)-C(55)	1.445(9)	N(8)-C(46)	1.507(8)
C(4)-C(5)	1.406(6)	N(1)-C(59)	1.466(11)	C(43)-C(44)	1.514(9)
C(4)-C(10)	1.503(6)	N(2)-C(58)	1.472(7)	C(45)-C(46)	1.482(9)
C(5)-C(6)	1.378(6)	N(2)-C(56)	1.479(7)	C(47)-C(48)	1.502(9)
C(5)-C(11)	1.525(6)	N(2)-C(60)	1.483(8)	N(9)-C(49)	1.322(10)
C(6)-C(12)	1.513(6)	C(55)-C(56)	1.503(8)	N(9)-C(51)	1.427(11)
O(13)-C(19)	1.226(6)	C(57)-C(58)	1.467(9)	N(9)-C(53)	1.446(11)
O(14)-C(19)	1.277(6)	C(59)-C(60)	1.551(10)	N(10)-C(52)	1.399(11)
O(15)-C(20)	1.248(6)	N(3)-C(34)	1.483(7)	N(10)-C(54)	1.460(8)
O(16)-C(20)	1.238(6)	N(3)-C(36)	1.495(8)	N(10)-C(50)	1.501(10)
O(17)-C(21)	1.241(5)	N(3)-C(32)	1.501(7)	C(49)-C(50)	1.511(11)
O(18)-C(21)	1.254(5)	N(4)-C(31)	1.481(6)	C(51)-C(52)	1.556(14)
O(19)-C(22)	1.209(6)	N(4)-C(35)	1.489(7)	C(53)-C(54)	1.483(11)

Tabelle 40: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(6)	119.3(4)	C(16)-C(15)-C(21)	119.2(4)	C(31)-N(4)-C(33)	109.7(4)
C(2)-C(1)-C(7)	122.7(4)	C(14)-C(15)-C(21)	120.5(4)	C(35)-N(4)-C(33)	109.4(4)
C(6)-C(1)-C(7)	117.8(4)	C(15)-C(16)-C(17)	120.4(4)	N(4)-C(31)-C(32)	108.2(4)
C(1)-C(2)-C(3)	119.7(4)	C(15)-C(16)-C(22)	120.4(4)	N(3)-C(32)-C(31)	107.9(4)
C(1)-C(2)-C(8)	120.1(4)	C(17)-C(16)-C(22)	119.1(4)	N(4)-C(33)-C(34)	108.6(5)
C(3)-C(2)-C(8)	120.2(4)	C(18)-C(17)-C(16)	119.2(4)	N(3)-C(34)-C(33)	108.4(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(4)	C(18)-C(17)-C(23)	120.1(4)	N(4)-C(35)-C(36)	109.0(5)
C(4)-C(3)-C(9)	120.3(4)	C(16)-C(17)-C(23)	120.6(4)	N(3)-C(36)-C(35)	107.9(5)
C(2)-C(3)-C(9)	119.0(4)	C(17)-C(18)-C(13)	120.0(4)	C(40)-N(5)-C(42)	109.6(5)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(4)	C(17)-C(18)-C(24)	118.6(4)	C(40)-N(5)-C(38)	109.7(5)
C(3)-C(4)-C(10)	120.3(4)	C(13)-C(18)-C(24)	121.4(4)	C(42)-N(5)-C(38)	110.1(5)
C(5)-C(4)-C(10)	120.3(4)	O(13)-C(19)-O(14)	124.9(4)	C(39)-N(6)-C(37)	110.1(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.2(4)	O(13)-C(19)-C(13)	118.4(4)	C(39)-N(6)-C(41)	109.4(5)
C(6)-C(5)-C(11)	118.9(4)	O(16)-C(20)-O(15)	126.8(4)	C(37)-N(6)-C(41)	110.7(5)

Fortsetzung Tabelle 40

C(4)-C(5)-C(11)	120.9(4)	O(16)-C(20)-C(14)	116.3(4)	N(6)-C(37)-C(38)	108.7(5)
C(5)-C(6)-C(1)	120.4(4)	O(15)-C(20)-C(14)	116.9(4)	N(5)-C(38)-C(37)	108.5(4)
C(5)-C(6)-C(12)	120.9(4)	O(17)-C(21)-O(18)	123.6(4)	N(6)-C(39)-C(40)	108.8(5)
C(1)-C(6)-C(12)	118.6(4)	O(17)-C(21)-C(15)	119.3(4)	N(5)-C(40)-C(39)	109.5(5)
O(1)-C(7)-O(2)	125.4(5)	O(18)-C(21)-C(15)	117.1(4)	N(6)-C(41)-C(42)	107.9(5)
O(1)-C(7)-C(1)	116.8(4)	O(19)-C(22)-O(20)	125.4(4)	N(5)-C(42)-C(41)	109.3(5)
O(2)-C(7)-C(1)	117.7(4)	O(19)-C(22)-C(16)	119.4(4)	C(43)-N(7)-C(45)	112.6(7)
O(4)-C(8)-O(3)	125.4(4)	O(20)-C(22)-C(16)	115.1(4)	C(43)-N(7)-C(47)	110.1(7)
O(4)-C(8)-C(2)	117.2(4)	O(22)-C(23)-O(21)	126.4(5)	C(45)-N(7)-C(47)	105.8(6)
O(3)-C(8)-C(2)	117.4(4)	O(22)-C(23)-C(17)	118.7(4)	C(48)-N(8)-C(44)	111.4(6)
O(6)-C(9)-O(5)	123.7(4)	O(21)-C(23)-C(17)	114.9(4)	C(48)-N(8)-C(46)	106.7(5)
O(6)-C(9)-C(3)	117.1(4)	O(23)-C(24)-O(24)	123.5(4)	C(44)-N(8)-C(46)	110.4(5)
O(5)-C(9)-C(3)	119.2(4)	O(23)-C(24)-C(18)	117.0(4)	N(7)-C(43)-C(44)	109.5(5)
O(7)-C(10)-O(8)	125.1(4)	O(24)-C(24)-C(18)	119.5(4)	N(8)-C(44)-C(43)	109.1(5)
O(7)-C(10)-C(4)	119.6(4)	C(57)-N(1)-C(55)	112.9(7)	N(7)-C(45)-C(46)	109.9(6)
O(8)-C(10)-C(4)	115.3(4)	C(57)-N(1)-C(59)	109.0(7)	C(45)-C(46)-N(8)	108.7(5)
O(9)-C(11)-O(10)	125.7(4)	C(55)-N(1)-C(59)	106.7(6)	N(7)-C(47)-C(48)	109.3(6)
O(9)-C(11)-C(5)	117.2(4)	C(58)-N(2)-C(56)	111.2(5)	N(8)-C(48)-C(47)	109.1(6)
O(10)-C(11)-C(5)	117.1(4)	C(58)-N(2)-C(60)	110.9(5)	C(49)-N(9)-C(51)	114.9(10)
O(11)-C(12)-O(12)	124.7(4)	C(56)-N(2)-C(60)	109.1(5)	C(49)-N(9)-C(53)	105.6(9)
O(11)-C(12)-C(6)	120.5(4)	N(1)-C(55)-C(56)	109.5(5)	C(51)-N(9)-C(53)	107.7(10)
O(12)-C(12)-C(6)	114.8(4)	N(2)-C(56)-C(55)	108.2(5)	C(52)-N(10)-C(54)	111.5(8)
C(14)-C(13)-C(18)	120.2(4)	N(1)-C(57)-C(58)	112.2(5)	C(52)-N(10)-C(50)	105.9(7)
C(14)-C(13)-C(19)	122.4(4)	C(57)-C(58)-N(2)	107.5(5)	C(54)-N(10)-C(50)	111.3(6)
C(18)-C(13)-C(19)	117.0(4)	N(1)-C(59)-C(60)	109.8(6)	N(9)-C(49)-C(50)	113.1(7)
C(13)-C(14)-C(15)	119.4(4)	N(2)-C(60)-C(59)	105.9(6)	N(10)-C(50)-C(49)	106.3(7)
C(13)-C(14)-C(20)	121.5(4)	C(34)-N(3)-C(36)	110.2(4)	N(9)-C(51)-C(52)	108.1(7)
C(15)-C(14)-C(20)	119.1(4)	C(34)-N(3)-C(32)	109.9(5)	N(10)-C(52)-C(51)	108.8(7)
C(16)-C(15)-C(14)	120.4(4)	C(36)-N(3)-C(32)	109.9(5)	N(9)-C(53)-C(54)	113.0(7)
O(14)-C(19)-C(13)	116.7(4)	C(31)-N(4)-C(35)	110.5(5)	N(10)-C(54)-C(53)	106.2(6)

Tabelle 41: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^2$).

(Parameter ohne Standardabweichung sind berechnet und nicht verfeinert).

	x	y	z	U _{eq}
H(1)	505(3)	-173(4)	304(4)	10(2)
H(2)	1005(3)	-831(3)	797(4)	7(2)
H(1N)	194(4)	-263(4)	292(4)	10(2)
H(2N)	688(4)	-567(4)	270(4)	11(2)
H(55A)	242	-184	384	11
H(55B)	179	-144	327	11
H(56A)	244	-59	322	8
H(56B)	308	-103	369	8
H(57A)	269	-272	223	17
H(57B)	303	-259	316	17
H(58A)	323	-187	199	12
H(58B)	360	-177	292	12
H(59A)	133	-165	193	15
H(59B)	169	-213	148	15
H(60A)	222	-119	127	9
H(60B)	190	-72	177	9
H(3N)	152(3)	-49(3)	670(4)	7(2)

Fortsetzung Tabelle 41

	x	y	z	U _{eq}
H(4N)	166(3)	22(3)	438(4)	7(2)
H(31A)	67	-24	449	7(2)
H(31B)	69	57	468	7(2)
H(32A)	74	37	594	8
H(32B)	56	-42	567	8
H(33A)	175	109	552	7
H(33B)	243	72	558	7
H(34A)	248	16	669	7
H(34B)	191	67	673	7
H(35A)	239	-53	522	8
H(35B)	172	-87	465	8
H(36A)	146	-123	568	8
H(36B)	221	-106	622	8
H(5N)	341(3)	-504(3)	564(3)	5(1)
H(6N)	343(3)	-432(3)	331(4)	5(2)
H(37A)	436	-421	425	10
H(37B)	426	-500	398	10
H(38A)	435	-527	522	10
H(38B)	435	-448	545	10
H(39A)	314	-546	329	7
H(39B)	252	-501	329	7
H(40A)	261	-550	443	8
H(40B)	329	-586	449	8
H(41A)	265	-380	375	9
H(41B)	337	-350	421	9
H(42A)	329	-391	534	10
H(42B)	261	-429	485	10
H(7N)	649(3)	-182(3)	461(4)	6(2)
H(8N)	626(3)	-165(3)	698(4)	8(2)
H(43A)	554	-227	484	14
H(43B)	549	-146	467	14
H(44A)	547	-125	587	11
H(44B)	546	-207	601	11
H(45A)	729	-229	569	13
H(45B)	668	-281	539	13
H(46A)	719	-230	685	10
H(46B)	652	-272	652	10
H(47A)	648	-73	513	17
H(47B)	719	-110	545	17
H(48A)	720	-108	668	12
H(48B)	654	-63	638	12
H(9N)	866(4)	-234(4)	47(5)	13(3)
H(10N)	143(4)	-568(4)	656(5)	11(2)
H(49A)	105	-623	431	21
H(49B)	183	-627	462	21
H(50A)	190	-549	554	16
H(50B)	112	-540	518	16
H(51A)	236	-713	570	28
H(51B)	187	-756	600	28
H(52A)	199	-674	693	22
H(52B)	238	-625	653	22
H(53A)	72	-745	535	22
H(53B)	43	-684	474	22
H(54A)	41	-620	573	10
H(54B)	79	-679	635	10

7.2.4 Bipyridylum-tetrahydrogenmellitat-Dihydrat

Tabelle 42: Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	4339(2)	884(1)	7068(1)	259(3)
O(2)	6462(2)	1110(1)	8153(1)	188(3)
O(3)	3776(2)	2034(1)	8763(1)	192(3)
O(4)	5647(2)	2901(1)	9400(1)	231(3)
O(5)	3740(2)	4170(1)	8427(1)	217(3)
O(6)	6337(2)	4584(1)	8699(1)	249(3)
O(7)	5415(2)	5088(1)	6820(1)	207(3)
O(8)	7893(2)	4716(1)	6609(1)	218(3)
O(9)	6110(2)	3932(1)	4993(1)	198(3)
O(10)	7923(2)	2949(1)	5231(1)	223(3)
O(11)	4936(2)	1836(1)	5070(1)	259(3)
O(12)	6898(2)	1171(1)	5954(1)	265(3)
C(1)	5502(2)	2166(1)	7263(1)	145(3)
C(2)	5306(2)	2748(1)	7869(1)	142(3)
C(3)	5557(2)	3534(1)	7675(1)	141(3)
C(4)	6069(2)	3738(1)	6894(1)	133(3)
C(5)	6245(2)	3158(1)	6278(1)	130(3)
C(6)	5923(2)	2375(1)	6458(1)	139(3)
C(7)	5368(2)	1309(1)	7491(1)	167(3)
C(8)	4919(2)	2558(1)	8760(1)	162(3)
C(9)	5276(2)	4155(1)	8324(1)	171(3)
C(10)	6454(2)	4588(1)	6751(1)	144(3)
C(11)	6801(2)	3371(1)	5427(1)	145(3)
C(12)	6013(2)	1732(1)	5801(1)	179(4)
N(1)	10107(2)	8415(1)	2264(1)	216(3)
N(2)	7602(2)	5150(1)	4407(1)	179(3)
C(13)	9134(2)	7129(1)	3110(1)	157(3)
C(14)	9254(4)	7866(1)	3500(2)	336(5)
C(15)	9745(4)	8503(1)	3063(2)	343(6)
C(16)	10099(3)	7714(1)	1884(2)	285(5)
C(17)	9616(3)	7059(1)	2294(2)	274(5)
C(18)	8604(2)	6434(1)	3568(1)	143(3)
C(19)	8737(2)	5677(1)	3240(1)	168(3)
C(20)	8223(2)	5044(1)	3673(1)	188(4)
C(21)	7445(2)	5865(1)	4739(1)	184(4)
C(22)	7941(2)	6518(1)	4333(1)	178(3)
O(1W)	4725(2)	653(1)	3991(1)	294(3)
O(2W)	2721(3)	5308(2)	9375(2)	366(5)
O(2WA)	2851(11)	4864(6)	9627(6)	306(17)

Tabelle 43: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	350(8)	170(7)	254(7)	39(6)	46(6)	-75(6)
O(2)	266(7)	127(6)	191(6)	36(5)	90(5)	43(5)
O(3)	274(7)	172(6)	166(6)	9(5)	137(5)	-24(5)
O(4)	290(7)	258(8)	151(6)	30(5)	53(5)	-38(6)
O(5)	224(7)	258(7)	190(6)	-19(5)	95(5)	49(6)
O(6)	295(8)	198(7)	280(7)	-78(6)	123(6)	-35(6)
O(7)	225(7)	122(6)	292(7)	7(5)	93(6)	31(5)
O(8)	215(7)	132(6)	344(8)	-61(6)	152(6)	-31(5)
O(9)	244(7)	164(6)	207(6)	75(5)	95(5)	11(5)
O(10)	290(7)	228(7)	190(6)	40(5)	152(6)	72(6)
O(11)	379(9)	207(7)	183(6)	-19(6)	24(6)	3(6)
O(12)	391(9)	149(7)	263(7)	-25(6)	81(6)	61(6)
C(1)	185(8)	123(8)	140(7)	33(6)	69(6)	9(6)
C(2)	192(8)	128(8)	123(7)	28(6)	71(6)	7(6)
C(3)	166(8)	130(8)	141(7)	-1(6)	68(6)	12(6)
C(4)	166(7)	104(7)	145(7)	9(6)	73(6)	12(6)
C(5)	169(8)	104(7)	134(7)	19(6)	77(6)	9(6)
C(6)	185(8)	110(7)	137(7)	12(6)	73(6)	12(6)
C(7)	249(9)	114(8)	166(8)	31(6)	110(7)	1(6)
C(8)	213(8)	149(8)	148(7)	43(6)	96(6)	38(7)
C(9)	238(9)	154(8)	145(7)	16(6)	98(6)	29(7)
C(10)	196(8)	108(7)	139(7)	1(6)	64(6)	-5(6)
C(11)	197(8)	127(8)	129(7)	2(6)	82(6)	-23(6)
C(12)	271(9)	128(8)	163(8)	-5(6)	104(7)	-23(7)
N(1)	285(9)	149(8)	225(8)	39(6)	79(7)	-46(6)
N(2)	197(7)	157(7)	194(7)	37(6)	63(6)	-13(6)
C(13)	195(8)	124(8)	159(8)	24(6)	51(6)	-8(6)
C(14)	627(16)	172(10)	267(10)	0(8)	237(11)	-26(10)
C(15)	607(16)	164(10)	309(11)	-14(8)	221(11)	-48(10)
C(16)	441(13)	191(10)	273(10)	2(8)	200(9)	-60(9)
C(17)	448(13)	169(9)	254(10)	-15(8)	201(9)	-49(9)
C(18)	166(8)	123(8)	144(7)	18(6)	35(6)	-12(6)
C(19)	207(8)	133(8)	182(8)	9(6)	81(7)	1(6)
C(20)	233(9)	142(8)	207(8)	8(7)	84(7)	-1(7)
C(21)	222(9)	192(9)	150(8)	17(7)	68(7)	-7(7)
C(22)	241(9)	151(8)	156(8)	-12(6)	68(7)	-8(7)
O(1W)	339(9)	259(8)	298(8)	-10(6)	98(7)	-24(7)
O(2W)	559(15)	320(13)	233(10)	-70(10)	106(10)	132(11)
O(2WA)	340(40)	320(50)	290(40)	-60(40)	140(30)	-20(40)

Tabelle 44: Bindungslängen [Å]

O(1)-C(7)	1.224(3)	C(1)-C(6)	1.400(2)	N(2)-C(21)	1.339(3)
O(2)-C(7)	1.294(2)	C(1)-C(7)	1.514(2)	N(2)-C(20)	1.342(2)
O(3)-C(8)	1.308(2)	C(2)-C(3)	1.398(2)	C(13)-C(14)	1.392(3)
O(4)-C(8)	1.219(2)	C(2)-C(8)	1.508(2)	C(13)-C(17)	1.398(3)
O(5)-C(9)	1.319(2)	C(3)-C(4)	1.397(2)	C(13)-C(18)	1.488(2)
O(6)-C(9)	1.215(3)	C(3)-C(9)	1.508(2)	C(14)-C(15)	1.379(3)
O(7)-C(10)	1.235(2)	C(4)-C(5)	1.401(2)	C(16)-C(17)	1.379(3)
O(8)-C(10)	1.277(2)	C(4)-C(10)	1.509(2)	C(18)-C(19)	1.399(3)
O(9)-C(11)	1.252(2)	C(5)-C(6)	1.401(2)	C(18)-C(22)	1.401(2)
O(10)-C(11)	1.259(2)	C(5)-C(11)	1.517(2)	C(19)-C(20)	1.380(3)
O(11)-C(12)	1.331(3)	C(6)-C(12)	1.508(2)	C(21)-C(22)	1.379(3)
O(12)-C(12)	1.206(3)	N(1)-C(16)	1.333(3)	O(2W)-O(2WA)	0.850(10)
C(1)-C(2)	1.396(2)	N(1)-C(15)	1.334(3)		

Tabelle 45: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(6)	119.76(16)	O(1)-C(7)-O(2)	126.97(17)	C(16)-N(1)-C(15)	121.80(18)
C(2)-C(1)-C(7)	120.51(15)	O(1)-C(7)-C(1)	121.39(17)	C(21)-N(2)-C(20)	121.77(17)
C(6)-C(1)-C(7)	119.62(15)	O(2)-C(7)-C(1)	111.63(16)	C(14)-C(13)-C(17)	117.33(18)
C(1)-C(2)-C(3)	119.85(15)	O(4)-C(8)-O(3)	125.85(16)	C(14)-C(13)-C(18)	121.25(17)
C(1)-C(2)-C(8)	122.20(16)	O(4)-C(8)-C(2)	119.15(17)	C(17)-C(13)-C(18)	121.34(17)
C(3)-C(2)-C(8)	117.85(15)	O(3)-C(8)-C(2)	114.99(16)	C(15)-C(14)-C(13)	120.3(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.36(16)	O(6)-C(9)-O(5)	124.93(17)	N(1)-C(15)-C(14)	120.2(2)
C(4)-C(3)-C(9)	120.70(16)	O(6)-C(9)-C(3)	123.87(17)	N(1)-C(16)-C(17)	120.14(19)
C(2)-C(3)-C(9)	118.94(15)	O(5)-C(9)-C(3)	111.20(17)	C(16)-C(17)-C(13)	120.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)	119.91(16)	O(7)-C(10)-O(8)	126.27(17)	C(19)-C(18)-C(22)	118.06(16)
C(3)-C(4)-C(10)	118.11(15)	O(7)-C(10)-C(4)	118.82(16)	C(19)-C(18)-C(13)	120.88(16)
C(5)-C(4)-C(10)	121.97(15)	O(8)-C(10)-C(4)	114.82(15)	C(22)-C(18)-C(13)	121.06(16)
C(6)-C(5)-C(4)	119.49(15)	O(9)-C(11)-O(10)	126.88(16)	C(20)-C(19)-C(18)	119.63(17)
C(6)-C(5)-C(11)	120.01(15)	O(9)-C(11)-C(5)	117.92(16)	N(2)-C(20)-C(19)	120.43(18)
C(4)-C(5)-C(11)	120.50(15)	O(10)-C(11)-C(5)	115.20(16)	N(2)-C(21)-C(22)	120.25(17)
C(1)-C(6)-C(5)	120.46(16)	O(12)-C(12)-O(11)	124.95(18)	C(21)-C(22)-C(18)	119.86(17)
C(1)-C(6)-C(12)	117.85(16)	O(12)-C(12)-C(6)	123.01(18)		
C(5)-C(6)-C(12)	121.70(15)	O(11)-C(12)-C(6)	111.90(16)		

Tabelle 46: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	371(5)	451(2)	894(3)	68(12)
H(3)	338(5)	202(2)	927(3)	60(11)
H(5)	662(4)	46(2)	821(2)	51(10)
H(11)	496(5)	135(2)	470(3)	57(11)
H(14)	919(4)	794(2)	413(2)	40(8)
H(15)	991(4)	905(2)	337(2)	44(9)
H(16)	1043(4)	770(2)	133(2)	33(8)
H(17)	964(4)	660(2)	201(2)	50(10)
H(19)	917(3)	561(2)	270(2)	22(6)
H(20)	831(3)	451(2)	349(2)	25(7)
H(21)	698(3)	588(2)	524(2)	17(6)
H(22)	779(4)	703(2)	460(2)	29(7)
H(1N)	1040(4)	889(2)	201(2)	35(8)
H(2N)	720(4)	469(2)	466(2)	36(8)
H(1WA)	358(6)	54(3)	388(3)	86(15)
H(1WB)	554(6)	21(3)	416(3)	81(14)

7.2.5 Triguandinium-trihydrogenmellitat-Dihydrat

Tabelle 47 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	1803(1)	7063(1)	4105(1)	355(3)
O(2)	1251(1)	6456(1)	2899(1)	343(3)
O(3)	3089(2)	4962(1)	3499(1)	332(3)
O(4)	3616(2)	4986(1)	2189(1)	321(3)
O(5)	6542(2)	4795(1)	3239(1)	330(3)
O(6)	7136(1)	5341(1)	2056(1)	286(3)
O(7)	8757(1)	6427(1)	3245(1)	345(3)
O(8)	8452(2)	7589(1)	2486(1)	553(5)
O(9)	7308(2)	8505(1)	4020(1)	359(3)
O(10)	6282(1)	9100(1)	2903(1)	318(3)
O(11)	3897(2)	8839(1)	4108(1)	422(4)
O(12)	2502(2)	8583(1)	2983(1)	411(4)
C(1)	3607(2)	6852(1)	3224(1)	185(3)
C(2)	4337(2)	6135(1)	3013(1)	186(3)
C(3)	5766(2)	6181(1)	2903(1)	184(3)
C(4)	6468(2)	6948(1)	3000(1)	188(3)
C(5)	5732(2)	7673(1)	3202(1)	182(3)
C(6)	4305(2)	7628(1)	3307(1)	189(3)
C(7)	2098(2)	6792(1)	3429(1)	228(4)
C(8)	3603(2)	5294(1)	2911(1)	212(4)
C(9)	6539(2)	5368(1)	2745(1)	213(4)
C(10)	8010(2)	7015(1)	2888(1)	250(4)
C(11)	6515(2)	8488(1)	3393(1)	221(4)
C(12)	3519(2)	8422(1)	3498(1)	239(4)
O(13)	8243(3)	426(1)	149(1)	694(6)
O(14)	1728(3)	5417(1)	328(2)	775(7)
C(13)	5581(3)	6199(1)	202(2)	423(5)
N(1)	5201(3)	6422(2)	-549(2)	572(6)
N(2)	4667(4)	5847(2)	668(2)	672(7)
N(3)	6886(3)	6325(2)	499(2)	571(6)
C(14)	791(3)	7619(2)	894(2)	483(6)
N(4)	392(3)	8244(2)	1351(2)	736(9)
N(5)	1338(3)	7779(2)	194(1)	597(6)
N(6)	623(4)	6835(2)	1131(2)	884(11)
C(15)	5287(2)	8837(2)	762(1)	437(5)
N(7)	6522(2)	8476(2)	890(2)	605(7)
N(8)	4657(3)	8823(2)	24(2)	638(7)
N(9)	4710(3)	9212(2)	1372(1)	600(7)

Tabelle 48: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	280(7)	411(8)	390(8)	-61(7)	148(6)	-17(6)
O(2)	145(6)	462(9)	421(8)	-62(7)	13(6)	-24(6)
O(3)	381(8)	281(7)	346(7)	20(6)	102(6)	-108(6)
O(4)	390(8)	254(7)	324(7)	-75(6)	71(6)	-133(6)
O(5)	396(8)	229(7)	375(8)	73(6)	101(6)	84(6)
O(6)	328(7)	249(7)	290(7)	14(5)	100(6)	109(6)
O(7)	157(6)	411(8)	468(8)	92(7)	25(6)	31(6)
O(8)	301(8)	453(10)	939(14)	294(9)	275(9)	25(7)
O(9)	366(8)	355(8)	339(8)	10(6)	-93(6)	-115(6)
O(10)	340(7)	213(7)	394(8)	59(6)	-24(6)	-89(6)
O(11)	471(9)	317(8)	480(9)	-180(7)	45(7)	65(7)
O(12)	354(8)	270(7)	592(10)	13(7)	-89(7)	128(6)
C(1)	161(8)	191(8)	205(8)	8(6)	15(6)	8(6)
C(2)	194(8)	165(8)	199(8)	2(6)	12(6)	-9(6)
C(3)	186(8)	164(8)	206(8)	5(6)	25(6)	14(6)
C(4)	162(8)	195(8)	208(8)	0(6)	23(6)	-4(6)
C(5)	194(8)	157(8)	194(8)	9(6)	14(6)	-14(6)
C(6)	196(8)	174(8)	196(8)	1(6)	21(6)	23(6)
C(7)	177(8)	189(8)	322(10)	32(7)	41(7)	27(6)
C(8)	155(8)	183(8)	299(9)	-3(7)	14(7)	-8(6)
C(9)	184(8)	177(8)	277(9)	-19(7)	12(7)	14(6)
C(10)	200(9)	241(9)	313(10)	-29(8)	50(7)	-19(7)
C(11)	205(8)	202(8)	263(9)	-33(7)	56(7)	-41(7)
C(12)	229(9)	166(8)	333(10)	18(7)	93(7)	10(7)
O(13)	1190(20)	528(12)	367(10)	-9(9)	88(11)	142(12)
O(14)	1180(20)	406(11)	745(16)	203(10)	156(14)	-90(12)
C(13)	460(13)	369(12)	451(13)	91(10)	123(10)	31(10)
N(1)	359(12)	751(16)	596(14)	330(13)	-24(10)	-111(11)
N(2)	760(20)	713(18)	573(16)	132(14)	261(15)	-141(15)
N(3)	491(14)	773(17)	443(13)	128(12)	-9(11)	91(12)
C(14)	637(16)	444(13)	373(12)	-106(10)	85(11)	-103(12)
N(4)	1050(20)	537(15)	680(17)	-269(13)	483(16)	-296(15)
N(5)	930(19)	476(13)	410(12)	-53(10)	229(12)	44(13)
N(6)	1670(30)	480(16)	535(17)	-50(13)	327(19)	-235(18)
C(15)	393(13)	534(14)	384(12)	-86(10)	29(10)	3(10)
N(7)	391(12)	807(18)	610(15)	-237(14)	-3(11)	107(11)
N(8)	576(16)	960(20)	370(12)	-148(12)	-39(11)	149(15)
N(9)	477(13)	947(19)	369(12)	-153(12)	-34(10)	245(13)

Tabelle 49: Bindungslängen [\AA].

O(1)-C(7)	1.240(2)	O(12)-C(12)	1.271(2)	C(5)-C(11)	1.516(2)
O(2)-C(7)	1.265(2)	C(1)-C(2)	1.391(2)	C(6)-C(12)	1.510(2)
O(3)-C(8)	1.232(2)	C(1)-C(6)	1.402(2)	C(13)-N(1)	1.309(3)
O(4)-C(8)	1.282(2)	C(1)-C(7)	1.510(2)	C(13)-N(2)	1.325(3)
O(5)-C(9)	1.218(2)	C(2)-C(3)	1.395(2)	C(13)-N(3)	1.325(4)
O(6)-C(9)	1.302(2)	C(2)-C(8)	1.511(2)	C(14)-N(4)	1.315(3)
O(7)-C(10)	1.290(2)	C(3)-C(4)	1.394(2)	C(14)-N(6)	1.316(4)
O(8)-C(10)	1.218(2)	C(3)-C(9)	1.517(2)	C(14)-N(5)	1.321(3)
O(9)-C(11)	1.236(2)	C(4)-C(5)	1.400(2)	C(15)-N(8)	1.315(3)
O(10)-C(11)	1.269(2)	C(4)-C(10)	1.505(2)	C(15)-N(9)	1.318(3)
O(11)-C(12)	1.233(2)	C(5)-C(6)	1.391(2)	C(15)-N(7)	1.319(3)

Tabelle 50: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(6)	119.73(15)	C(5)-C(6)-C(1)	119.95(15)	O(9)-C(11)-O(10)	125.53(16)
C(2)-C(1)-C(7)	120.62(15)	C(5)-C(6)-C(12)	119.45(15)	O(9)-C(11)-C(5)	117.20(16)
C(6)-C(1)-C(7)	119.48(15)	C(1)-C(6)-C(12)	120.60(15)	O(10)-C(11)-C(5)	117.26(15)
C(1)-C(2)-C(3)	120.33(15)	O(1)-C(7)-O(2)	125.77(16)	O(11)-C(12)-O(12)	126.88(17)
C(1)-C(2)-C(8)	120.68(15)	O(1)-C(7)-C(1)	117.31(16)	O(11)-C(12)-C(6)	119.54(17)
C(3)-C(2)-C(8)	118.98(15)	O(2)-C(7)-C(1)	116.91(16)	O(12)-C(12)-C(6)	113.58(16)
C(4)-C(3)-C(2)	120.03(15)	O(3)-C(8)-O(4)	126.28(16)	N(1)-C(13)-N(2)	120.4(3)
C(4)-C(3)-C(9)	121.51(15)	O(3)-C(8)-C(2)	119.89(16)	N(1)-C(13)-N(3)	119.9(2)
C(2)-C(3)-C(9)	118.28(15)	O(4)-C(8)-C(2)	113.81(15)	N(2)-C(13)-N(3)	119.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.75(15)	O(5)-C(9)-O(6)	124.94(16)	N(4)-C(14)-N(6)	119.8(3)
C(3)-C(4)-C(10)	121.13(15)	O(5)-C(9)-C(3)	119.81(16)	N(4)-C(14)-N(5)	120.0(3)
C(5)-C(4)-C(10)	119.13(15)	O(6)-C(9)-C(3)	115.23(15)	N(6)-C(14)-N(5)	120.1(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.19(15)	O(8)-C(10)-O(7)	125.68(17)	N(8)-C(15)-N(9)	121.1(3)
C(6)-C(5)-C(11)	119.66(15)	O(8)-C(10)-C(4)	119.97(17)	N(8)-C(15)-N(7)	119.2(3)
C(4)-C(5)-C(11)	119.86(15)	O(7)-C(10)-C(4)	114.36(16)	N(9)-C(15)-N(7)	119.6(2)

Tabelle 51: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	307(4)	437(3)	211(2)	109(13)
H(2)	780(4)	475(2)	206(2)	100(12)
H(3)	980(3)	643(2)	307(2)	79(10)
H(13A)	841(4)	13(3)	61(3)	105(14)
H(13B)	836(4)	7(2)	-22(2)	81(11)
H(14A)	147(4)	489(3)	49(3)	106(13)
H(14B)	142(5)	545(3)	-21(3)	140(20)
H(1N)	575(4)	672(2)	-81(2)	84(11)
H(2N)	433(3)	638(2)	-68(2)	55(8)
H(3N)	384(4)	579(2)	43(2)	57(9)
H(4N)	493(5)	567(3)	113(3)	111(16)
H(5N)	716(4)	613(2)	96(2)	75(10)
H(6N)	753(4)	649(2)	16(2)	79(11)
H(7N)	-16(4)	813(3)	182(2)	100(12)
H(8N)	64(4)	878(2)	122(2)	85(11)
H(9N)	141(4)	834(3)	1(2)	88(11)
H(10N)	159(3)	734(2)	-14(2)	62(9)
H(11N)	91(4)	641(3)	81(3)	94(12)
H(12N)	60(5)	678(3)	164(3)	131(18)
H(13N)	702(4)	851(2)	137(2)	91(12)
H(14N)	695(4)	829(2)	46(2)	85(11)
H(15N)	510(4)	858(2)	-38(2)	83(11)
H(16N)	389(3)	906(2)	-4(2)	42(7)
H(17N)	388(4)	941(2)	131(2)	70(10)
H(18N)	508(3)	920(2)	189(2)	60(8)

7.2.6 Hexaguanidinium-mellitat-Trihydrat

Tabelle 52 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-4372(2)	-8024(2)	-1491(2)	254(5)
C(2)	-3017(2)	-7701(2)	-1486(2)	247(5)
C(3)	-5491(2)	-9489(2)	-1525(2)	290(5)
C(4)	-2679(3)	-8830(2)	-1529(3)	324(6)
O(1)	-5434(2)	-10209(2)	-2125(2)	421(6)
O(2)	-6402(2)	-9896(2)	-948(2)	433(6)
O(3)	-2146(3)	-8916(3)	-2223(2)	500(7)
O(4)	-2960(3)	-9587(2)	-876(2)	453(6)
C(5)	-7774(5)	-5773(4)	-3690(3)	496(9)
N(1)	-6938(6)	-5980(5)	-4180(4)	801(14)
N(2)	-8834(6)	-5814(6)	-4062(4)	824(15)
N(3)	-7580(3)	-5527(4)	-2847(2)	463(7)
C(6)	-6667	-3333	-760(3)	271(8)
N(4)	-7180(3)	-4668(3)	-760(2)	372(6)
C(7)	-10000	0	-517(5)	400(12)
N(5)	-9204(3)	-529(3)	-511(4)	538(9)
C(8)	-10000	0	-2710(5)	385(11)
N(6)	-9133(4)	-450(4)	-2709(3)	550(9)
O(1A)	-3098(15)	-8160(14)	-3647(9)	800(30)
O(2A)	-1890(20)	-7140(20)	-3664(14)	1040(50)
O(3A)	-4200(20)	-5500(19)	-3733(12)	1010(50)

Tabelle 53: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	195(9)	171(9)	395(12)	3(9)	-6(9)	92(7)
C(2)	199(9)	166(9)	383(12)	-20(9)	-16(9)	96(8)
C(3)	197(9)	191(9)	462(13)	5(11)	-19(11)	84(8)
C(4)	210(10)	192(9)	594(17)	-38(12)	-44(11)	119(8)
O(1)	312(10)	268(10)	615(15)	-125(10)	-19(10)	93(8)
O(2)	325(11)	242(9)	631(15)	22(10)	132(11)	67(8)
O(3)	465(14)	377(12)	747(19)	-80(12)	76(13)	277(11)
O(4)	426(12)	264(10)	701(17)	53(11)	-51(12)	198(9)
C(5)	510(20)	352(16)	560(20)	24(15)	11(17)	162(15)
N(1)	800(30)	860(30)	690(30)	-140(20)	180(20)	370(30)
N(2)	890(40)	780(30)	820(30)	-60(30)	-330(30)	440(30)
N(3)	380(14)	496(16)	524(17)	-64(14)	-10(13)	227(13)
C(6)	260(12)	260(12)	290(20)	0	0	130(6)
N(4)	285(11)	263(11)	563(15)	30(11)	-4(11)	133(9)
C(7)	300(15)	300(15)	600(30)	0	0	150(7)
N(5)	307(13)	327(14)	1000(30)	-66(16)	-35(16)	174(12)
C(8)	313(15)	313(15)	530(30)	0	0	156(7)
N(6)	369(15)	380(15)	930(30)	44(17)	77(17)	213(13)

Tabelle 54: Bindungslängen [Å]

C(1)-C(2)#1	1.401(3)	N(1)-H(1B)	0.746(5)	N(5)-H(5A)	0.868(3)
C(1)-C(2)	1.400(3)	N(2)-H(2A)	1.038(7)	N(5)-H(5B)	0.996(3)
C(1)-C(3)	1.516(3)	N(2)-H(2B)	0.707(6)	C(8)-N(6)	1.324(3)
C(2)-C(1)#2	1.401(3)	N(3)-H(3A)	0.884(3)	C(8)-N(6)#5	1.324(3)
C(2)-C(4)	1.521(3)	N(3)-H(3B)	0.993(3)	C(8)-N(6)#6	1.324(3)
C(3)-O(1)	1.251(4)	C(6)-N(4)#3	1.331(3)	N(6)-H(6A)	1.007(3)
C(3)-O(2)	1.258(4)	C(6)-N(4)	1.331(3)	N(6)-H(6B)	0.910(4)
C(4)-O(3)	1.245(5)	C(6)-N(4)#4	1.331(3)	O(1A)-O(2A)	1.28(2)
C(4)-O(4)	1.249(5)	N(4)-H(4A)	0.905(3)	O(1A)-O(3A)#2	1.40(2)
C(5)-N(3)	1.307(6)	N(4)-H(4B)	0.917(3)	O(2A)-O(3A)#1	1.34(3)
C(5)-N(2)	1.314(7)	C(7)-N(5)#5	1.319(3)	O(3A)-O(2A)#2	1.34(3)
C(5)-N(1)	1.321(7)	C(7)-N(5)#6	1.319(3)	O(3A)-O(1A)#1	1.40(2)
N(1)-H(1A)	0.907(7)	C(7)-N(5)	1.319(3)		

Tabelle 55: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(2)#1	119.5(2)	C(5)-N(1)-H(1A)	104.2(5)	N(5)#5-C(7)-N(5)#6	119.995(10)
C(2)-C(1)-C(3)	120.1(2)	C(5)-N(1)-H(1B)	125.4(7)	N(5)#5-C(7)-N(5)	119.995(10)
C(2)#1-C(1)-C(3)	120.3(2)	H(1A)-N(1)-H(1B)	130.3(7)	N(5)#6-C(7)-N(5)	119.997(10)
C(1)-C(2)-C(1)#2	120.5(2)	C(5)-N(2)-H(2A)	122.0(6)	C(7)-N(5)-H(5A)	117.3(3)
C(1)-C(2)-C(4)	119.4(2)	C(5)-N(2)-H(2B)	111.6(7)	C(7)-N(5)-H(5B)	118.3(3)
C(1)#2-C(2)-C(4)	120.0(2)	H(2A)-N(2)-H(2B)	122.4(7)	H(5A)-N(5)-H(5B)	120.1(4)
O(1)-C(3)-O(2)	124.8(2)	C(5)-N(3)-H(3A)	114.7(4)	N(6)-C(8)-N(6)#5	120.000(4)
O(1)-C(3)-C(1)	117.2(3)	C(5)-N(3)-H(3B)	123.0(4)	N(6)-C(8)-N(6)#6	119.999(4)
O(2)-C(3)-C(1)	117.9(3)	H(3A)-N(3)-H(3B)	122.2(4)	N(6)#5-C(8)-N(6)#6	120.000(4)
O(3)-C(4)-O(4)	125.8(3)	N(4)#3-C(6)-N(4)	119.999(2)	C(8)-N(6)-H(6A)	110.4(3)
O(3)-C(4)-C(2)	116.4(3)	N(4)#3-C(6)-N(4)#4	120.002(2)	C(8)-N(6)-H(6B)	121.4(3)
O(4)-C(4)-C(2)	117.8(3)	N(4)-C(6)-N(4)#4	119.999(2)	H(6A)-N(6)-H(6B)	125.1(4)
N(3)-C(5)-N(2)	118.9(5)	C(6)-N(4)-H(4A)	119.7(2)	O(2A)-O(1A)-O(3A)#2	150.2(15)
N(3)-C(5)-N(1)	122.1(5)	C(6)-N(4)-H(4B)	113.1(2)	O(1A)-O(2A)-O(3A)#1	137.7(19)
N(2)-C(5)-N(1)	119.1(5)	H(4A)-N(4)-H(4B)	127.1(3)	O(2A)#2-O(3A)-O(1A)#1	130.5(17)

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x+y,-x-1,z #2 -y-1,x-y-1,z #3 -x+y-1,-x-1,z

#4 -y-1,x-y,z #5 -x+y-2,-x-1,z #6 -y-1,x-y+1,z

Tabelle 56: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	-633	-596	-379	4(1)
H(1B)	-700	-611	-466	47(19)
H(2A)	-957	-575	-370	47(19)
H(2B)	-897	-613	-448	11(4)
H(3A)	-820	-541	-258	5(1)
H(3B)	-678	-543	-253	8(2)
H(4A)	-662	-501	-71	5(1)
H(4B)	-811	-514	-77	9(2)
H(5A)	-834	2	-55	5(1)
H(5B)	-959	-149	-69	6(1)
H(6A)	-962	-146	-261	9(2)
H(6B)	-823	12	-262	200(170)

7.2.7 Salz der Mellitsäure mit Guanidin und Ammoniak mit der Zusammensetzung $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2 (\text{NH}_4)_4 (\text{C}_{12}\text{O}_{12}) \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$

Tabelle 57 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	294(2)	7032(2)	1625(1)	46(1)
O(2)	1343(3)	7744(2)	878(1)	52(1)
C(1)	321(2)	8947(2)	1240(1)	27(1)
C(2)	680(3)	7813(3)	1245(1)	33(1)
N(1)	3833(3)	8008(3)	1772(1)	49(1)
C(3)	3333	6667	1774(2)	35(1)
O(2A)	620(30)	8630(30)	0	73(4)
O(2B)	1540(30)	9420(30)	0	94(5)
O(1A)	0	8282(17)	2500	81(5)
O(1B)	-1048(7)	7903(15)	2500	105(8)
N(3A)	792(11)	5158(12)	515(4)	108(3)
N(3B)	1848(13)	5694(12)	493(5)	122(3)

Tabelle 58: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	51(1)	37(1)	57(1)	11(1)	8(1)	28(1)
O(2)	65(2)	56(1)	54(1)	2(1)	13(1)	44(1)
C(1)	28(1)	26(1)	30(1)	0(1)	0(1)	14(1)
C(2)	29(1)	28(1)	43(2)	-3(1)	-5(1)	15(1)
N(1)	32(1)	31(1)	83(2)	-1(1)	1(1)	15(1)
C(3)	31(1)	31(1)	44(2)	0	0	15(1)
O(2A)	96(13)	87(11)	54(7)	0	0	59(9)
O(2B)	116(19)	123(18)	55(8)	0	0	70(13)
O(1A)	100(13)	76(6)	76(10)	-1(8)	-3(15)	50(6)
O(1B)	180(20)	62(9)	37(7)	0	-21(16)	31(5)

Tabelle 59: Bindungslängen [\AA]

O(1)-C(2)	1.255(3)	C(1)-C(1)#2	1.397(2)	C(3)-N(1)#3	1.319(3)
O(2)-C(2)	1.244(3)	C(1)-C(2)	1.516(3)	C(3)-N(1)#4	1.319(3)
C(1)-C(1)#1	1.397(2)	N(1)-C(3)	1.319(3)		

Tabelle 60: Bindungswinkel [$^\circ$].

C(1)#1-C(1)-C(1)#2	120.000(1)	O(2)-C(2)-O(1)	125.7(3)	N(1)-C(3)-N(1)#3	119.998(4)
C(1)#1-C(1)-C(2)	119.6(2)	O(2)-C(2)-C(1)	117.6(2)	N(1)-C(3)-N(1)#4	119.999(5)
C(1)#2-C(1)-C(2)	120.4(2)	O(1)-C(2)-C(1)	116.7(2)	N(1)#3-C(3)-N(1)#4	120.000(5)

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Positionen:

#1 $x-y+1, x+1, z$ #2 $y-1, -x+y, z$ #3 $-y+1, x-y+1, z$

#4 $-x+y, -x+1, z$

Tabelle 61: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	465(4)	852(3)	173(1)	37(8)
H(2)	334(5)	836(4)	170(2)	71(13)

7.2.8 Triammonium-trihydrogenmellitate

7.2.8.1 Strukturparameter des Salzes $(NH_4)_3 H_3(C_{12}O_{12}) \cdot (H_2O)_4$ (TAMI)

Tabelle 62 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).
(Besetzungsfaktoren N(3A): 0.5; O(4A): 0.65; O(5A): 0.35)

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	8034(3)	1646(2)	3334(2)	193(6)
C(2)	6047(2)	1653(2)	2368(2)	191(6)
C(3)	6586(3)	1661(2)	3204(2)	191(6)
C(4)	8636(3)	1617(2)	4235(2)	243(6)
C(5)	4479(3)	1659(2)	2207(2)	256(6)
C(6)	5610(3)	1703(2)	3972(2)	255(6)
O(1)	8393(2)	2382(2)	4681(1)	389(6)
O(2)	9282(3)	889(2)	4477(1)	407(6)
O(3)	3790(2)	1031(2)	2641(2)	375(6)
O(4)	3993(2)	2217(2)	1672(2)	523(8)
O(5)	4858(2)	2484(2)	4002(1)	378(6)
O(6)	5592(3)	1042(2)	4499(2)	464(7)
O(1A)	12345(4)	571(4)	4499(3)	1190(20)
N(2A)	6059(9)	4226(3)	3342(4)	1380(30)
N(3A)	5809(14)	-832(4)	3631(5)	920(30)
O(4A)	2626(11)	-1006(6)	1686(8)	1600(50)
O(5A)	4090(20)	-779(15)	3702(13)	1520(60)

Tabelle 63: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	18(1)	23(1)	17(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C(2)	14(1)	23(1)	20(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
C(3)	16(1)	24(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(4)	21(1)	33(1)	19(1)	1(1)	-4(1)	-2(1)
C(5)	15(1)	36(2)	25(1)	-4(1)	-3(1)	4(1)
C(6)	21(1)	35(1)	21(1)	-3(1)	6(1)	-2(1)
O(1)	43(1)	47(1)	27(1)	-13(1)	-15(1)	8(1)
O(2)	46(1)	43(1)	33(1)	5(1)	-13(1)	10(1)
O(3)	16(1)	49(1)	48(1)	9(1)	0(1)	-4(1)
O(4)	25(1)	78(2)	53(2)	27(1)	-7(1)	8(1)
O(5)	40(1)	45(1)	28(1)	-1(1)	14(1)	13(1)
O(6)	56(2)	45(1)	37(1)	12(1)	22(1)	5(1)
O(1A)	57(2)	143(4)	157(5)	73(4)	-10(2)	-17(2)
N(2A)	237(8)	47(2)	129(5)	3(3)	90(5)	-6(4)
N(3A)	186(11)	19(3)	69(5)	-4(3)	18(6)	-5(4)
O(4A)	172(9)	89(5)	217(11)	-55(6)	66(7)	-46(5)

Tabelle 64: Bindungslängen [Å]

C(1)-C(3)	1.393(4)	C(3)-C(6)	1.512(3)	C(6)-O(5)	1.285(4)
C(1)-C(2)#1	1.398(3)	C(4)-O(2)	1.229(3)	N(3A)-O(5A)	1.65(2)
C(1)-C(4)	1.513(3)	C(4)-O(1)	1.274(4)	O(4A)-O(5A)#2	1.76(2)
C(2)-C(3)	1.397(3)	C(5)-O(4)	1.218(4)	O(5A)-O(4A)#2	1.76(2)
C(2)-C(1)#1	1.398(3)	C(5)-O(3)	1.273(4)		
C(2)-C(5)	1.513(3)	C(6)-O(6)	1.219(4)		

Tabelle 65: Bindungswinkel [°].

C(3)-C(1)-C(2)#1	120.4(2)	C(1)-C(3)-C(6)	119.6(2)	O(3)-C(5)-C(2)	114.6(2)
C(3)-C(1)-C(4)	120.5(2)	C(2)-C(3)-C(6)	120.5(2)	O(6)-C(6)-O(5)	125.5(2)
C(2)#1-C(1)-C(4)	119.1(2)	O(2)-C(4)-O(1)	126.1(2)	O(6)-C(6)-C(3)	120.7(2)
C(3)-C(2)-C(1)#1	119.8(2)	O(2)-C(4)-C(1)	119.5(2)	O(5)-C(6)-C(3)	113.8(2)
C(3)-C(2)-C(5)	121.1(2)	O(1)-C(4)-C(1)	114.4(2)	N(3A)-O(5A)-O(4A)#2	152.9(14)
C(1)#1-C(2)-C(5)	119.1(2)	O(4)-C(5)-O(3)	125.9(3)		
C(1)-C(3)-C(2)	119.8(2)	O(4)-C(5)-C(2)	119.5(3)		

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 $-x+3/2, y, -z+1/2$ #2 $-x+1/2, y, -z+1/2$

Tabelle 66: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^2$)

(die Lageparameter sind auf den gefundenen Positionen festgelegt, H(2) besitzt halbes Gewicht).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	902	245	531	12(2)
H(2)	277	105	257	14(5)

7.2.8.2 Strukturparameter des Salzes $(NH_4)_3 H_3(C_{12}O_{12}) \cdot (H_2O)_{4.5}$ (TAM2)

Tabelle 67 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (O(5W) besitzt halbes Gewicht).

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	6840(3)	8138(2)	5106(7)	37(1)
O(2)	7552(3)	8338(2)	7838(8)	46(1)
O(3)	9064(2)	7702(2)	5340(7)	34(1)
O(4)	9353(2)	7397(2)	8424(7)	36(1)
O(5)	9767(2)	6053(3)	6116(8)	41(1)
O(6)	9303(2)	5278(2)	8391(7)	34(1)
O(7)	8171(3)	4510(2)	5309(6)	31(1)
O(8)	7634(3)	4385(2)	8301(7)	32(1)
O(9)	6196(3)	4758(2)	5683(7)	38(1)
O(10)	5567(2)	5464(2)	7908(7)	35(1)
O(11)	5470(2)	6734(2)	4920(7)	34(1)
O(12)	5549(2)	7263(3)	7856(7)	39(1)
C(1)	7399(3)	7104(3)	6712(8)	21(1)
C(2)	8199(3)	6831(3)	6869(7)	18(1)
C(3)	8341(3)	6074(3)	6929(8)	19(1)
C(4)	7671(3)	5585(2)	6854(7)	18(1)
C(5)	6864(3)	5851(2)	6715(7)	18(1)
C(6)	6727(3)	6622(3)	6640(8)	20(1)
C(7)	7270(3)	7930(3)	6617(8)	23(1)
C(8)	8938(3)	7346(3)	6939(8)	22(1)
C(9)	9216(3)	5790(3)	7121(8)	22(1)
C(10)	7831(3)	4755(3)	6855(8)	21(1)
C(11)	6150(3)	5309(3)	6711(8)	23(1)
C(12)	5846(3)	6910(3)	6497(8)	22(1)
N(1)	9039(4)	3407(4)	9206(12)	64(2)
N(2)	8878(7)	6523(6)	11934(13)	93(3)
N(3)	7714(8)	5220(5)	11791(11)	98(4)
O(1W)	8897(5)	8523(4)	11292(11)	86(2)
O(2W)	10466(5)	5645(5)	2363(12)	100(3)
O(3W)	9379(8)	9416(6)	8104(14)	133(4)
O(4W)	6297(6)	6246(8)	1506(12)	147(5)
O(5W)	7455(12)	7408(9)	11650(20)	97(5)

Tabelle 68: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	50(2)	19(2)	43(3)	2(2)	-12(2)	2(2)
O(2)	63(3)	21(2)	54(3)	-7(2)	-18(3)	1(2)
O(3)	23(2)	40(2)	39(2)	13(2)	0(2)	-10(2)
O(4)	32(2)	37(2)	38(2)	-2(2)	-9(2)	-9(2)
O(5)	21(2)	41(2)	61(3)	11(2)	12(2)	2(2)
O(6)	24(2)	36(2)	42(2)	9(2)	1(2)	14(2)
O(7)	41(2)	17(2)	34(2)	-6(2)	6(2)	1(2)
O(8)	39(2)	24(2)	35(2)	9(2)	1(2)	-1(2)
O(9)	34(2)	24(2)	55(3)	-16(2)	-1(2)	-8(2)
O(10)	23(2)	30(2)	52(3)	-4(2)	5(2)	-13(2)
O(11)	26(2)	39(2)	37(2)	-7(2)	-8(2)	12(2)
O(12)	27(2)	45(2)	46(3)	-19(2)	1(2)	7(2)
C(1)	19(2)	18(2)	24(2)	-1(2)	2(2)	1(2)
C(2)	19(2)	18(2)	19(2)	0(2)	1(2)	-4(2)
C(3)	17(2)	20(2)	21(2)	2(2)	2(2)	1(2)
C(4)	23(2)	13(2)	18(2)	0(2)	-1(2)	-2(2)
C(5)	19(2)	17(2)	17(2)	-1(2)	0(2)	-1(2)
C(6)	18(2)	19(2)	23(2)	0(2)	1(2)	2(2)
C(7)	21(2)	17(2)	32(3)	0(2)	2(2)	-1(2)
C(8)	15(2)	22(2)	29(3)	0(2)	3(2)	-3(2)
C(9)	17(2)	20(2)	30(3)	-7(2)	-2(2)	3(2)
C(10)	19(2)	16(2)	29(3)	-3(2)	-4(2)	1(2)
C(11)	18(2)	20(2)	32(3)	1(2)	-4(2)	-5(2)
C(12)	16(2)	16(2)	35(3)	0(2)	-2(2)	1(2)
N(1)	50(3)	72(4)	70(5)	28(4)	18(3)	22(3)
N(2)	123(8)	102(7)	53(5)	-13(5)	-1(6)	-8(6)
N(3)	179(11)	78(6)	36(4)	-3(4)	-5(6)	26(7)
O(1W)	86(5)	89(5)	82(5)	-30(4)	-20(4)	30(4)
O(2W)	96(5)	141(8)	62(4)	-24(5)	-5(4)	-21(5)
O(3W)	200(11)	135(8)	65(5)	14(5)	-38(7)	-40(8)
O(4W)	98(6)	285(16)	57(5)	-34(7)	-10(5)	46(8)
O(5W)	133(13)	112(13)	47(7)	-16(8)	-7(9)	1(12)

Tabelle 69: Bindungslängen [\AA]

O(1)-C(7)	1.303(7)	O(9)-C(11)	1.223(6)	C(2)-C(8)	1.515(6)
O(2)-C(7)	1.206(7)	O(10)-C(11)	1.281(7)	C(3)-C(4)	1.400(6)
O(3)-C(8)	1.287(7)	O(11)-C(12)	1.280(7)	C(3)-C(9)	1.510(6)
O(4)-C(8)	1.222(7)	O(12)-C(12)	1.227(7)	C(4)-C(5)	1.395(6)
O(5)-C(9)	1.222(7)	C(1)-C(2)	1.388(6)	C(4)-C(10)	1.524(6)
O(6)-C(9)	1.279(7)	C(1)-C(6)	1.393(7)	C(5)-C(6)	1.413(6)
O(7)-C(10)	1.272(7)	C(1)-C(7)	1.509(6)	C(5)-C(11)	1.514(6)
O(8)-C(10)	1.236(7)	C(2)-C(3)	1.390(7)	C(6)-C(12)	1.520(6)

Tabelle 70: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(6)	120.3(4)	C(4)-C(5)-C(6)	119.3(4)	O(5)-C(9)-O(6)	125.8(5)
C(2)-C(1)-C(7)	118.9(4)	C(4)-C(5)-C(11)	119.3(4)	O(5)-C(9)-C(3)	120.0(5)
C(6)-C(1)-C(7)	120.7(4)	C(6)-C(5)-C(11)	121.4(4)	O(6)-C(9)-C(3)	114.2(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120.5(4)	C(1)-C(6)-C(5)	119.7(4)	O(8)-C(10)-O(7)	126.1(5)
C(1)-C(2)-C(8)	121.2(4)	C(1)-C(6)-C(12)	121.1(4)	O(8)-C(10)-C(4)	119.3(5)
C(3)-C(2)-C(8)	118.3(4)	C(5)-C(6)-C(12)	119.1(4)	O(7)-C(10)-C(4)	114.5(5)
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(4)	O(2)-C(7)-O(1)	125.1(5)	O(9)-C(11)-O(10)	126.4(5)
C(2)-C(3)-C(9)	119.6(4)	O(2)-C(7)-C(1)	121.7(5)	O(9)-C(11)-C(5)	118.9(5)
C(4)-C(3)-C(9)	120.8(4)	O(1)-C(7)-C(1)	113.3(5)	O(10)-C(11)-C(5)	114.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.5(4)	O(4)-C(8)-O(3)	125.7(4)	O(12)-C(12)-O(11)	125.7(4)
C(5)-C(4)-C(10)	119.9(4)	O(4)-C(8)-C(2)	120.4(5)	O(12)-C(12)-C(6)	119.8(5)
C(3)-C(4)-C(10)	119.5(4)	O(3)-C(8)-C(2)	113.9(4)	O(11)-C(12)-C(6)	114.5(5)

Tabelle 71: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^2$)

(Die Lageparameter von H(1) sind auf den gefundenen Positionen fixiert).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	953	779	492	17(7)
H(2)	507(8)	519(6)	778(15)	2(30)
H(3)	973(9)	508(10)	830(20)	5(5)
H(4)	670(5)	867(4)	496(12)	5(2)

7.2.9 Hexaammonium-mellitat-Nonahydrat

Tabelle 72 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	7876(1)	5511(1)	8091(2)	342(3)
O(2)	7958(1)	5094(1)	4909(2)	412(3)
O(3)	7258(1)	3690(1)	7777(2)	407(3)
O(4)	6368(1)	3308(1)	4947(2)	304(3)
O(5)	5579(1)	6887(1)	8046(2)	349(3)
O(6)	6511(1)	6681(1)	5140(2)	359(3)
C(1)	6172(1)	5115(1)	6530(2)	179(2)
C(2)	5740(1)	4402(1)	6510(2)	177(2)
C(3)	5432(1)	5712(1)	6545(2)	182(2)
C(4)	7444(1)	5247(1)	6504(2)	229(3)
C(5)	6528(1)	3748(1)	6417(2)	225(3)
C(6)	5883(1)	6491(1)	6581(2)	229(3)
N(1)	7038(2)	8082(1)	8338(3)	470(4)
N(2)	9826(2)	8877(1)	8515(3)	386(3)
N(3)	8730(2)	6832(1)	13519(3)	402(4)
O(7)	6660(1)	5105(1)	11499(2)	473(4)
O(8)	8791(2)	6895(1)	9132(3)	534(4)
O(9)	5542(2)	9190(1)	7185(4)	625(5)
O(10)	5747(1)	7947(1)	13162(4)	649(6)
O(11)	10000	5000	9367(5)	723(9)

Tabelle 73: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	240(5)	462(6)	326(6)	-50(5)	-50(4)	-75(5)
O(2)	227(5)	704(9)	305(6)	-46(7)	71(5)	19(5)
O(3)	408(7)	433(7)	381(7)	-34(6)	-149(6)	195(5)
O(4)	370(5)	254(4)	288(5)	-59(4)	10(5)	74(4)
O(5)	460(7)	242(5)	346(6)	-73(5)	54(5)	-81(4)
O(6)	359(5)	285(5)	432(7)	61(5)	137(6)	-60(4)
C(1)	155(5)	215(5)	166(5)	-6(4)	0(4)	-5(4)
C(2)	178(5)	178(5)	174(5)	-4(4)	-8(5)	26(4)
C(3)	193(5)	183(5)	169(5)	-3(4)	9(4)	-8(4)
C(4)	161(5)	277(5)	249(6)	16(5)	-10(5)	-17(4)
C(5)	233(5)	207(5)	235(6)	10(5)	18(5)	52(4)
C(6)	226(5)	185(5)	276(6)	19(5)	-12(5)	-29(4)
N(1)	470(9)	558(10)	381(9)	-121(8)	49(8)	-210(8)
N(2)	466(9)	437(8)	256(7)	-13(7)	-44(7)	-3(7)
N(3)	358(7)	354(7)	495(9)	-14(7)	91(8)	-10(6)
O(7)	398(7)	751(10)	270(6)	-18(7)	18(6)	-51(7)
O(8)	536(9)	524(9)	541(10)	-103(8)	64(8)	-125(8)
O(9)	560(10)	573(9)	740(13)	96(10)	51(10)	-156(8)
O(10)	410(8)	592(9)	944(15)	360(11)	-163(9)	-126(7)
O(11)	417(11)	1210(30)	546(14)	0	0	301(16)

Tabelle 74: Bindungslängen [\AA]

O(1)-C(4)	1.2543(19)	O(6)-C(6)	1.250(2)	C(2)-C(5)	1.5163(16)
O(2)-C(4)	1.241(2)	C(1)-C(2)	1.3980(16)	C(3)-C(2)#1	1.4035(16)
O(3)-C(5)	1.2451(19)	C(1)-C(3)	1.3985(16)	C(3)-C(6)	1.5176(17)
O(4)-C(5)	1.2672(18)	C(1)-C(4)	1.5254(17)		
O(5)-C(6)	1.253(2)	C(2)-C(3)#1	1.4035(16)		

Tabelle 75: Bindungswinkel [$^\circ$].

C(2)-C(1)-C(3)	119.66(11)	C(1)-C(3)-C(2)#1	120.25(11)	O(3)-C(5)-O(4)	126.30(13)
C(2)-C(1)-C(4)	120.54(11)	C(1)-C(3)-C(6)	120.53(11)	O(3)-C(5)-C(2)	117.76(13)
C(3)-C(1)-C(4)	119.80(11)	C(2)#1-C(3)-C(6)	119.21(11)	O(4)-C(5)-C(2)	115.94(12)
C(1)-C(2)-C(3)#1	120.06(10)	O(2)-C(4)-O(1)	125.68(13)	O(6)-C(6)-O(5)	126.01(13)
C(1)-C(2)-C(5)	120.46(11)	O(2)-C(4)-C(1)	117.29(13)	O(6)-C(6)-C(3)	117.24(13)
C(3)#1-C(2)-C(5)	119.47(11)	O(1)-C(4)-C(1)	117.02(13)	O(5)-C(6)-C(3)	116.75(13)

Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x+1,-y+1,z

Tabelle 76: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	657(2)	771(1)	848(5)	45(6)
H(1B)	747(3)	807(2)	739(6)	65(10)
H(1C)	735(3)	813(2)	947(5)	56(8)
H(1D)	654(4)	850(2)	794(8)	97(13)
H(2A)	1050(3)	907(2)	841(6)	72(10)
H(2B)	964(3)	865(2)	749(5)	56(9)
H(2C)	996(2)	860(2)	957(5)	45(7)
H(2D)	925(3)	918(2)	879(7)	80(11)
H(3A)	804(3)	661(2)	1393(5)	61(9)
H(3B)	875(3)	731(2)	1403(6)	83(12)
H(3C)	932(3)	652(2)	1378(7)	88(12)
H(3D)	874(3)	683(2)	1209(6)	61(9)
H(7A)	706(2)	509(2)	1256(4)	41(6)
H(7B)	714(3)	520(2)	1059(6)	70(10)
H(8A)	941(3)	695(2)	851(5)	56(8)
H(8B)	853(4)	657(2)	869(8)	101(16)
H(9A)	545(4)	950(3)	830(8)	108(16)
H(9B)	598(3)	946(2)	630(6)	79(11)
H(10A)	596(2)	757(2)	1374(5)	49(7)
H(10B)	637(4)	816(2)	1267(8)	93(13)
H(11A)	942(3)	515(2)	855(5)	70(9)

7.2.10 Trinatrium-trihydrogenmellitat Heptahydrat

Tabelle 77 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	9358(3)	4176(2)	6890(2)	144(5)
C(2)	10816(3)	4147(2)	6942(2)	150(5)
C(3)	11471(3)	4118(2)	7725(2)	141(5)
C(4)	10675(3)	4168(2)	8461(2)	129(5)
C(5)	9211(3)	4223(2)	8408(2)	139(5)
C(6)	8557(3)	4213(2)	7621(2)	147(5)
C(7)	8644(3)	4128(2)	6041(2)	165(5)
C(8)	11687(3)	4177(2)	6145(2)	164(6)
C(9)	13028(3)	3929(2)	7756(2)	189(6)
C(10)	11347(3)	4142(2)	9321(2)	151(5)
C(11)	8344(3)	4289(2)	9201(2)	159(5)
C(12)	6985(3)	4331(2)	7553(2)	185(6)
O(1)	8019(2)	3394(1)	5823(1)	261(5)
O(2)	8767(2)	4909(1)	5593(1)	240(5)
O(3)	11611(2)	3545(1)	5606(1)	253(5)
O(4)	12477(2)	4939(2)	6091(1)	263(5)
O(5)	13482(2)	3278(2)	7292(1)	290(5)
O(6)	13767(2)	4408(2)	8274(1)	269(5)
O(7)	11857(2)	3386(1)	9601(1)	233(5)
O(8)	11289(2)	4953(1)	9726(1)	245(4)
O(9)	8210(2)	3556(1)	9651(1)	231(4)
O(10)	7802(2)	5115(1)	9347(1)	259(5)
O(11)	6272(2)	3905(2)	8147(1)	265(5)
O(12)	6470(2)	4801(2)	6989(1)	336(5)
Na(1)	11507(1)	6745(1)	9552(1)	296(3)
Na(2)	8072(2)	6641(1)	5933(1)	330(3)
Na(3)	6320(1)	2462(1)	9032(1)	325(3)
O(1W)	13375(4)	6427(2)	8580(2)	416(6)
O(2W)	7676(3)	1672(2)	8040(2)	391(6)
O(3W)	4863(3)	3168(2)	10053(2)	373(6)
O(4W)	9316(3)	6748(2)	8847(2)	316(5)
O(5W)	10068(4)	6966(2)	10794(2)	397(6)
O(6W)	9359(4)	6770(2)	7096(2)	444(7)
O(7W)	4257(3)	1752(2)	8385(2)	386(6)

Tabelle 78: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	157(17)	136(11)	138(11)	14(9)	-28(10)	-2(10)
C(2)	143(16)	124(11)	182(12)	9(10)	31(10)	-8(10)
C(3)	114(15)	112(10)	197(11)	2(9)	2(10)	-20(10)
C(4)	131(16)	109(10)	147(11)	5(9)	12(10)	9(10)
C(5)	116(15)	119(11)	180(12)	13(9)	11(10)	6(10)
C(6)	116(15)	141(10)	184(11)	17(9)	-8(10)	13(10)
C(7)	143(15)	198(12)	154(11)	3(9)	-26(11)	7(11)
C(8)	128(15)	195(12)	169(11)	34(9)	6(10)	22(10)

Fortsetzung Tabelle 78

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(9)	126(15)	239(12)	202(12)	52(10)	29(11)	10(11)
C(10)	115(15)	178(11)	158(11)	-7(9)	-4(10)	-31(10)
C(11)	112(15)	206(12)	160(11)	-3(9)	17(10)	-11(10)
C(12)	141(15)	196(12)	220(12)	-15(10)	-16(11)	12(11)
O(1)	282(12)	208(9)	293(11)	-19(8)	-111(10)	-47(9)
O(2)	303(13)	225(9)	190(9)	62(7)	-97(9)	-58(9)
O(3)	297(13)	246(9)	216(9)	-68(8)	82(9)	-53(9)
O(4)	307(12)	241(9)	240(9)	-17(8)	143(9)	-100(9)
O(5)	234(12)	346(11)	289(10)	-59(9)	42(9)	111(10)
O(6)	129(12)	323(11)	356(11)	-64(9)	-39(9)	-2(9)
O(7)	266(12)	200(9)	234(9)	34(8)	-80(9)	20(9)
O(8)	316(12)	202(9)	218(9)	-50(8)	-90(9)	32(9)
O(9)	228(12)	243(9)	223(9)	76(8)	50(9)	32(8)
O(10)	300(13)	193(9)	285(10)	-18(8)	144(9)	20(9)
O(11)	95(11)	356(11)	343(11)	115(9)	9(9)	5(9)
O(12)	177(13)	471(13)	361(11)	151(10)	-34(10)	84(10)
Na(1)	308(8)	266(5)	313(6)	40(5)	-27(6)	12(5)
Na(2)	337(8)	365(6)	289(6)	-38(5)	-69(6)	-3(6)
Na(3)	349(8)	303(6)	324(6)	5(5)	19(6)	-14(6)
O(1W)	480(19)	347(14)	421(14)	-35(11)	-3(13)	1(14)
O(2W)	451(16)	327(12)	394(13)	54(11)	36(12)	48(11)
O(3W)	232(15)	354(13)	534(15)	-25(12)	-12(12)	22(11)
O(4W)	356(15)	241(11)	350(12)	13(10)	32(10)	27(11)
O(5W)	292(18)	550(16)	350(13)	66(12)	-50(12)	27(14)
O(6W)	409(19)	636(18)	286(13)	-38(12)	-53(12)	11(14)
O(7W)	398(16)	339(12)	422(13)	-17(11)	-21(12)	-17(11)

Tabelle 79: Bindungslängen [Å]

C(1)-C(6)	1.392(4)	O(1)-Na(1)#1	2.388(2)	Na(3)-O(2W)	2.310(3)
C(1)-C(2)	1.392(4)	O(2)-Na(2)	2.531(2)	Na(3)-O(3W)	2.345(3)
C(1)-C(7)	1.512(3)	O(2)-H(1)	1.14(4)	Na(3)-O(7W)	2.423(3)
C(2)-C(3)	1.392(4)	O(3)-Na(1)#2	2.486(2)	Na(3)-O(7)#9	2.517(2)
C(2)-C(8)	1.514(4)	O(7)-Na(3)#3	2.517(2)	Na(3)-Na(2)#4	3.3132(18)
C(3)-C(4)	1.395(4)	O(7)-Na(2)#1	2.545(2)	Na(3)-H(2WB)	2.52(6)
C(3)-C(9)	1.507(4)	O(8)-Na(1)	2.488(2)	Na(3)-H(3WB)	2.64(6)
C(4)-C(5)	1.400(4)	O(8)-H(2)	1.34(5)	O(1W)-H(1WA)	0.91(5)
C(4)-C(10)	1.510(3)	O(9)-Na(2)#4	2.391(2)	O(1W)-H(1WB)	0.70(5)
C(5)-C(6)	1.397(4)	O(9)-Na(3)	2.544(2)	O(2W)-H(2WA)	0.91(5)
C(5)-C(11)	1.509(3)	O(11)-Na(3)	2.433(2)	O(2W)-H(2WB)	0.85(6)
C(6)-C(12)	1.510(4)	O(11)-H(3)	1.13(5)	O(3W)-Na(2)#4	2.428(3)
C(7)-O(1)	1.221(3)	Na(1)-O(4W)	2.369(3)	O(3W)-H(3WA)	0.79(6)
C(7)-O(2)	1.294(3)	Na(1)-O(1)#5	2.388(2)	O(3W)-H(3WB)	0.76(6)
C(8)-O(3)	1.223(3)	Na(1)-O(1W)	2.397(3)	O(4W)-H(4WA)	0.79(5)
C(8)-O(4)	1.293(3)	Na(1)-O(5W)	2.421(3)	O(4W)-H(4WB)	0.86(6)
C(9)-O(5)	1.238(3)	Na(1)-O(3)#6	2.486(2)	O(5W)-H(5WA)	0.88(5)
C(9)-O(6)	1.268(4)	Na(2)-O(6W)	2.223(3)	O(5W)-H(5WB)	0.70(5)
C(10)-O(7)	1.230(3)	Na(2)-O(9)#7	2.391(2)	O(6W)-H(6WA)	0.82(4)
C(10)-O(8)	1.288(3)	Na(2)-O(3W)#7	2.428(3)	O(6W)-H(6WB)	0.85(6)
C(11)-O(9)	1.241(3)	Na(2)-O(7W)#8	2.474(3)	O(7W)-Na(2)#10	2.474(3)
C(11)-O(10)	1.269(3)	Na(2)-O(7)#5	2.545(2)	O(7W)-H(7WA)	0.94(5)
C(12)-O(12)	1.209(3)	Na(2)-Na(3)#7	3.3132(18)	O(7W)-H(7WB)	0.94(5)
C(12)-O(11)	1.302(3)	Na(2)-H(6WB)	2.66(6)		

Tabelle 80: Bindungswinkel [°].

C(6)-C(1)-C(2)	119.9(2)	C(6)-C(5)-C(4)	119.9(2)	O(5)-C(9)-O(6)	124.6(3)
C(6)-C(1)-C(7)	120.0(2)	C(6)-C(5)-C(11)	120.3(2)	O(5)-C(9)-C(3)	116.7(3)
C(2)-C(1)-C(7)	120.1(2)	C(4)-C(5)-C(11)	119.9(2)	O(6)-C(9)-C(3)	118.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	120.1(2)	C(1)-C(6)-C(5)	120.2(2)	O(7)-C(10)-O(8)	124.6(2)
C(1)-C(2)-C(8)	119.8(2)	C(1)-C(6)-C(12)	119.2(2)	O(7)-C(10)-C(4)	120.9(2)
C(3)-C(2)-C(8)	120.1(2)	C(5)-C(6)-C(12)	120.4(2)	O(8)-C(10)-C(4)	114.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)	120.2(2)	O(1)-C(7)-O(2)	125.0(2)	O(9)-C(11)-O(10)	125.4(2)
C(2)-C(3)-C(9)	118.4(2)	O(1)-C(7)-C(1)	120.5(2)	O(9)-C(11)-C(5)	119.2(2)
C(4)-C(3)-C(9)	121.1(2)	O(2)-C(7)-C(1)	114.4(2)	O(10)-C(11)-C(5)	115.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	119.6(2)	O(3)-C(8)-O(4)	124.4(2)	O(12)-C(12)-O(11)	124.5(3)
C(3)-C(4)-C(10)	121.8(2)	O(3)-C(8)-C(2)	122.2(2)	O(12)-C(12)-C(6)	120.8(3)
C(5)-C(4)-C(10)	118.6(2)	O(4)-C(8)-C(2)	113.4(2)	O(11)-C(12)-C(6)	114.6(2)

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Positionen:

- #1 $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ #2 $-x+5/2, -y+1, z-1/2$ #3 $x+1/2, -y+1/2, -z+2$
 #4 $-x+3/2, -y+1, z+1/2$ #5 $-x+2, y+1/2, -z+3/2$ #6 $-x+5/2, -y+1, z+1/2$
 #7 $-x+3/2, -y+1, z-1/2$ #8 $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ #9 $x-1/2, -y+1/2, -z+2$
 #10 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$

Tabelle 81: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	803(5)	487(3)	503(2)	57(13)
H(2)	1197(5)	502(4)	1046(3)	71(15)
H(3)	513(5)	412(3)	816(3)	56(12)
H(1WA)	1372(5)	582(3)	867(3)	60(13)
H(1WB)	1396(6)	671(4)	870(3)	55(17)
H(2WA)	728(5)	163(3)	752(3)	62(14)
H(2WB)	756(6)	112(4)	826(4)	90(20)
H(3WA)	432(6)	358(4)	992(4)	76(19)
H(3WB)	447(7)	275(4)	1024(4)	90(20)
H(4WA)	891(5)	722(3)	901(3)	45(12)
H(4WB)	875(7)	631(4)	903(4)	90(20)
H(5WA)	1050(5)	684(3)	1127(3)	47(12)
H(5WB)	944(5)	671(4)	1079(3)	52(17)
H(6WA)	926(4)	676(3)	761(3)	39(11)
H(6WB)	1023(7)	679(4)	699(4)	73(18)
H(7WA)	406(6)	212(4)	790(3)	69(16)
H(7WB)	418(5)	113(4)	814(3)	57(13)

7.2.11 Trikalium-trihydrogenmellitat-Tetrahydrat

Tabelle 82 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	Ueq
C(1)	9300(4)	5805(2)	487(3)	13(1)
C(2)	8641(6)	5000	996(5)	13(1)
C(3)	8376(5)	6676(2)	843(4)	18(1)
C(4)	7109(7)	5000	2048(5)	15(1)
O(1)	7662(6)	7160(2)	-190(3)	42(1)
O(2)	8332(5)	6813(2)	2219(3)	36(1)
O(3)	5270(5)	5000	1387(4)	30(1)
O(4)	7633(5)	5000	3393(4)	21(1)
O(1W)	3329(6)	3832(3)	3444(4)	46(1)
K(1)	5000	5000	5000	78(1)
K(2)	10000	6344(1)	5000	28(1)

Tabelle 83: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	14(1)	11(2)	17(2)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(2)	11(2)	13(2)	14(2)	0	5(1)	0
C(3)	21(2)	10(1)	26(2)	1(1)	10(1)	2(1)
C(4)	17(2)	12(2)	20(2)	0	10(2)	0
O(1)	67(2)	30(2)	32(2)	9(1)	17(2)	28(2)
O(2)	64(2)	23(2)	23(1)	-2(1)	13(1)	24(1)
O(3)	13(2)	56(3)	23(2)	0	8(1)	0
O(4)	21(2)	23(2)	19(2)	0	8(1)	0
O(1W)	50(2)	51(2)	41(2)	2(2)	15(2)	-9(2)
K(1)	66(2)	66(2)	109(3)	0	40(2)	0
K(2)	31(1)	23(1)	27(1)	0	1(1)	0

Tabelle 84: Bindungslängen [\AA]

C(1)-C(2)	1.398(4)	C(4)-O(4)	1.209(6)	O(4)-K(2)	2.828(3)
C(1)-C(1)#1	1.405(6)	C(4)-O(3)	1.289(6)	O(1W)-K(1)	2.412(4)
C(1)-C(3)	1.513(4)	O(1)-K(2)#3	2.913(3)	O(1W)-K(2)#5	2.877(4)
C(2)-C(4)	1.528(5)	O(2)-K(2)	2.674(3)	K(1)-K(2)	3.955(2)
C(3)-O(1)	1.219(5)	O(3)-K(1)	3.310(4)	K(2)-K(2)#4	4.050(3)
C(3)-O(2)	1.268(4)	O(4)-K(1)	2.494(4)		

Tabelle 85: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(1)#1	119.83(19)	O(1W)-K(1)-K(2)	133.71(9)	O(4)#4-K(2)-O(1)#9	106.29(11)
C(2)-C(1)-C(3)	120.9(3)	O(1W)#2-K(1)-K(2)	86.81(11)	O(1W)#5-K(2)-O(1)#9	130.48(12)
C(1)#1-C(1)-C(3)	119.02(17)	O(1W)#5-K(1)-K(2)	46.28(9)	O(1W)#8-K(2)-O(1)#9	59.59(12)
C(1)-C(2)-C(1)#2	120.3(4)	O(1W)#6-K(1)-K(2)	93.19(11)	O(2)#7-K(2)-O(1)#3	84.64(11)
C(1)-C(2)-C(4)	119.82(19)	O(4)-K(1)-K(2)	45.35(6)	O(2)-K(2)-O(1)#3	71.63(9)
O(1)-C(3)-O(2)	125.7(3)	O(4)#5-K(1)-K(2)	134.65(6)	O(4)-K(2)-O(1)#3	106.29(11)
O(1)-C(3)-C(1)	118.6(3)	O(3)#5-K(1)-K(2)	101.21(6)	O(4)#4-K(2)-O(1)#3	145.80(9)
O(2)-C(3)-C(1)	115.6(3)	O(3)-K(1)-K(2)	78.79(6)	O(1)#9-K(2)-O(1)#3	78.66(17)
O(4)-C(4)-O(3)	124.2(4)	O(1W)-K(1)-K(2)#5	46.29(9)	O(2)#7-K(2)-K(1)	111.07(7)
O(4)-C(4)-C(2)	121.0(4)	O(1W)#2-K(1)-K(2)#5	93.20(11)	O(2)-K(2)-K(1)	84.89(9)
O(3)-C(4)-C(2)	114.9(4)	O(4)-K(1)-K(2)#5	134.65(6)	O(4)-K(2)-K(1)	38.86(7)
C(3)-O(1)-K(2)#3	125.9(2)	O(4)#5-K(1)-K(2)#5	45.35(6)	O(4)#4-K(2)-K(1)	92.61(7)
C(3)-O(2)-K(2)	143.6(2)	O(3)#5-K(1)-K(2)#5	78.79(6)	O(1W)#5-K(2)-K(1)	37.31(9)
C(4)-O(3)-K(1)	75.8(3)	K(2)-K(1)-K(2)#5	180.0	O(1W)#8-K(2)-K(1)	134.49(10)
C(4)-O(4)-K(1)	118.2(3)	O(2)#7-K(2)-O(2)	149.37(14)	O(1)#9-K(2)-K(1)	159.74(9)
C(4)-O(4)-K(2)	124.15(15)	O(2)#7-K(2)-O(4)	141.75(9)	O(1)#3-K(2)-K(1)	81.60(9)
K(1)-O(4)-K(2)	95.79(10)	O(2)-K(2)-O(4)	65.98(10)	O(2)#7-K(2)-K(1)#10	84.89(9)
K(2)-O(4)-K(2)#4	91.45(11)	O(2)-K(2)-O(4)#4	141.75(9)	O(4)-K(2)-K(1)#10	92.61(7)
K(1)-O(1W)-K(2)#5	96.41(14)	O(4)-K(2)-O(4)#4	88.55(11)	O(4)#4-K(2)-K(1)#10	38.86(7)
O(1W)-K(1)-O(1W)#2	93.7(2)	O(2)-K(2)-O(1W)#5	104.19(12)	K(1)-K(2)-K(1)#10	118.41(5)
O(1W)-K(1)-O(1W)#6	86.3(2)	O(4)-K(2)-O(1W)#5	76.16(12)	O(2)-K(2)-K(2)#4	105.31(7)
O(1W)-K(1)-O(4)	88.37(11)	O(4)#4-K(2)-O(1W)#5	96.14(12)	O(4)-K(2)-K(2)#4	44.28(6)
O(1W)#5-K(1)-O(4)	91.63(12)	O(2)-K(2)-O(1W)#8	78.68(12)	O(1W)#5-K(2)-K(2)#4	84.70(9)
O(4)-K(1)-O(4)#5	180.0	O(4)-K(2)-O(1W)#8	96.14(12)	O(1)#3-K(2)-K(2)#4	140.67(8)
O(1W)-K(1)-O(3)#5	118.49(10)	O(4)#4-K(2)-O(1W)#8	76.16(12)	K(1)-K(2)-K(2)#4	59.20(3)
O(1W)#5-K(1)-O(3)#5	61.51(10)	O(1W)#5-K(2)-O(1W)#8	169.40(19)		
O(4)-K(1)-O(3)	41.82(11)	O(2)#7-K(2)-O(1)#9	71.63(9)		
O(4)#5-K(1)-O(3)	138.18(11)	O(2)-K(2)-O(1)#9	84.64(11)		
O(3)#5-K(1)-O(3)	180.0	O(4)-K(2)-O(1)#9	145.80(9)		

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 $-x+2, y, -z$ #2 $x, -y+1, z$ #3 $-x+3/2, -y+3/2, -z+1/2$

#4 $-x+2, -y+1, -z+1$ #5 $-x+1, -y+1, -z+1$ #6 $-x+1, y, -z+1$

#7 $-x+2, y, -z+1$ #8 $x+1, -y+1, z$ #9 $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$

#10 $x+1, y, z$

Tabelle 86: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^2$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	500(20)	500	45(14)	3(4)
H(2)	750	750	250	20(10)
H(1WA)	361(12)	410(5)	261(9)	7(2)
H(1WB)	288(14)	347(6)	281(9)	8(3)

7.2.12 Trikalium-trihydrogenmellitat-Hexahydrat

Tabelle 87 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente bzw. isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$). Die Atome K(1), K(2), K(3), H(6), O(1A)-O(5A) besitzen halbes Gewicht.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	9270(3)	869(2)	4486(2)	426(6)
O(2)	8333(2)	2356(2)	4722(1)	370(5)
O(3)	5524(3)	1036(2)	4494(1)	391(5)
O(4)	4853(2)	2512(2)	3992(1)	364(5)
O(5)	3780(2)	1053(2)	2631(2)	369(5)
O(6)	4011(2)	2251(2)	1649(2)	468(7)
C(1)	8019(2)	1643(2)	3347(1)	187(4)
C(2)	6572(2)	1660(2)	3202(1)	190(4)
C(3)	6050(2)	1658(2)	2355(1)	186(4)
C(4)	8606(3)	1595(2)	4256(2)	241(5)
C(5)	5576(3)	1712(2)	3969(2)	247(5)
C(6)	4485(2)	1683(2)	2184(2)	239(5)
K(1)	2288(3)	716(2)	4723(3)	682(8)
K(2)	5876(3)	-896(1)	3858(2)	701(6)
K(3)	4095(4)	-712(2)	3790(2)	911(10)
O(1A)	6146(9)	4218(6)	3300(5)	780(20)
O(2A)	2283(11)	527(7)	4484(6)	510(20)
O(3A)	2709(12)	-849(8)	3553(7)	1000(30)
O(4A)	5397(16)	4207(10)	2959(9)	1340(40)
O(5A)	6922(18)	-818(13)	3405(10)	1660(60)
O(6A)	1890(30)	-1025(18)	3024(14)	2270(90)

Tabelle 88: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	475(13)	449(13)	354(11)	50(10)	-153(10)	129(10)
O(2)	382(11)	467(12)	260(9)	-124(9)	-134(8)	69(9)
O(3)	463(13)	394(12)	316(11)	85(9)	174(9)	12(10)
O(4)	390(11)	449(12)	252(9)	7(8)	144(8)	135(9)
O(5)	130(8)	499(13)	478(13)	95(10)	-15(8)	-19(8)
O(6)	244(10)	685(17)	474(13)	228(12)	-33(9)	94(10)
C(1)	151(9)	268(11)	142(9)	5(8)	-4(7)	-8(8)
C(2)	142(9)	270(11)	158(9)	-8(8)	19(7)	-4(8)
C(3)	128(9)	267(10)	165(9)	-11(8)	0(7)	13(8)
C(4)	183(10)	363(13)	177(10)	13(9)	-23(8)	-32(9)
C(5)	200(10)	355(13)	185(10)	-36(9)	49(8)	-28(10)
C(6)	130(9)	366(13)	220(10)	-39(9)	-14(8)	42(9)
K(1)	453(11)	592(15)	1000(20)	-2(16)	-85(14)	-135(10)
K(2)	943(16)	422(9)	738(13)	-79(9)	302(12)	-15(9)
K(3)	1530(30)	677(14)	526(11)	-84(10)	-310(14)	160(16)

Tabelle 89: Bindungslängen [Å]

O(1)-C(4)	1.219(3)	O(6)-C(6)	1.213(3)	C(2)-C(5)	1.517(3)
O(2)-C(4)	1.281(3)	C(1)-C(2)	1.394(3)	C(3)-C(1)#1	1.398(3)
O(3)-C(5)	1.220(3)	C(1)-C(3)#1	1.398(3)	C(3)-C(6)	1.512(3)
O(4)-C(5)	1.281(3)	C(1)-C(4)	1.509(3)	O(3)-K(3)	2.932(4)
O(5)-C(6)	1.284(3)	C(2)-C(3)	1.395(3)	O(3)-K(1)	3.128(4)
O(1)-K(1)#2	2.874(4)	O(2)-K(1)#5	2.915(4)	O(3)-K(1)#2	3.374(4)
O(1)-K(1)#3	2.901(4)	O(3)-K(3)#2	2.704(3)		
O(2)-K(2)#4	2.813(3)	O(3)-K(2)#2	2.874(3)		

Tabelle 90: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(3)#1	120.04(19)	C(2)-C(3)-C(1)#1	119.86(19)	O(3)-C(5)-O(4)	126.2(2)
C(2)-C(1)-C(4)	121.0(2)	C(2)-C(3)-C(6)	120.9(2)	O(3)-C(5)-C(2)	120.5(2)
C(3)#1-C(1)-C(4)	119.0(2)	C(1)#1-C(3)-C(6)	119.23(19)	O(4)-C(5)-C(2)	113.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)	120.07(19)	O(1)-C(4)-O(2)	126.0(2)	O(6)-C(6)-O(5)	126.1(2)
C(1)-C(2)-C(5)	119.5(2)	O(1)-C(4)-C(1)	119.7(2)	O(6)-C(6)-C(3)	119.9(2)
C(3)-C(2)-C(5)	120.4(2)	O(2)-C(4)-C(1)	114.3(2)	O(5)-C(6)-C(3)	113.9(2)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 $-x+3/2, y, -z+1/2$ #2 $-x+1, -y, -z+1$ #3 $x+1, y, z$ #4 $-x+3/2, y+1/2, z$ #5 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$

Tabelle 91: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^2$).

	x	y	z	U_{eq}
H(4)	917(6)	234(5)	538(4)	86(19)
H(6)	291(7)	113(5)	257(5)	28(18)

7.2.13 Dicäsium-tetrahydrogenmellitat

Tabelle 92 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
Cs(1)	6265(1)	3939(1)	1487(1)	341(1)
Cs(2)	3457(1)	7388(1)	1514(1)	392(1)
O(1)	6208(5)	6286(4)	735(1)	336(10)
O(2)	6066(4)	7210(4)	69(1)	267(7)
O(3)	5355(4)	9215(4)	641(1)	248(8)
O(4)	6861(4)	11895(4)	626(1)	316(8)
O(5)	9268(4)	13476(4)	1302(1)	295(7)
O(6)	10525(4)	14500(4)	672(1)	277(8)
O(7)	12852(4)	13964(4)	1260(1)	339(8)
O(8)	13691(4)	13638(4)	590(1)	341(10)
O(9)	13365(4)	10731(4)	1140(1)	365(9)
O(10)	12958(5)	9487(5)	476(1)	377(10)
O(11)	10030(5)	6835(4)	891(1)	344(9)
O(12)	9145(5)	6576(4)	192(1)	386(9)
C(1)	8175(5)	8932(5)	576(2)	163(8)
C(2)	8182(5)	10375(5)	675(2)	178(9)
C(3)	9652(5)	11724(5)	798(2)	164(9)
C(4)	11091(5)	11693(5)	811(2)	181(9)
C(5)	11078(5)	10253(5)	726(2)	179(9)
C(6)	9613(5)	8877(5)	614(2)	170(10)
C(7)	6678(5)	7382(5)	449(2)	205(10)
C(8)	6715(5)	10557(6)	647(2)	215(10)
C(9)	9782(5)	13324(5)	919(2)	234(10)
C(10)	12641(5)	13209(5)	913(2)	237(11)
C(11)	12605(5)	10180(6)	800(2)	226(11)
C(12)	9567(5)	7299(6)	537(2)	241(11)

Tabelle 93: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs(1)	33(1)	43(1)	34(1)	-5(1)	-4(1)	24(1)
Cs(2)	50(1)	34(1)	32(1)	2(1)	-2(1)	20(1)
O(1)	29(2)	14(2)	35(3)	10(2)	-11(2)	-7(2)
O(2)	24(2)	26(2)	27(2)	-6(1)	-12(1)	10(1)
O(3)	8(1)	25(2)	43(2)	-1(2)	1(2)	10(1)
O(4)	29(2)	29(2)	47(2)	7(2)	3(2)	22(2)
O(5)	35(2)	27(2)	31(2)	1(1)	9(1)	18(2)
O(6)	26(2)	18(2)	42(2)	7(2)	10(2)	13(2)
O(7)	24(2)	27(2)	42(2)	-12(2)	1(2)	6(1)
O(8)	18(2)	32(2)	41(3)	-7(2)	7(2)	4(2)
O(9)	24(2)	46(2)	46(2)	-17(2)	-15(2)	23(2)
O(10)	29(2)	52(2)	46(2)	-22(2)	-9(2)	31(2)
O(11)	45(2)	26(2)	44(2)	0(2)	-5(2)	26(2)
O(12)	47(2)	33(2)	45(3)	-16(2)	-12(2)	27(2)
C(1)	13(2)	13(2)	21(2)	1(2)	-2(2)	5(2)
C(2)	17(2)	16(2)	21(2)	5(2)	9(2)	8(2)
C(3)	17(2)	10(2)	26(3)	6(2)	4(2)	10(2)

Fortsetzung Tabelle 93

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(4)	14(2)	15(2)	25(3)	-4(2)	0(2)	7(2)
C(5)	13(2)	13(2)	29(3)	-3(2)	-4(2)	8(2)
C(6)	10(2)	15(2)	25(3)	-3(2)	-2(2)	6(2)
C(7)	9(2)	16(2)	34(3)	0(2)	0(2)	5(2)
C(8)	19(2)	28(3)	22(3)	1(2)	2(2)	16(2)
C(9)	24(2)	20(2)	33(3)	3(2)	7(2)	16(2)
C(10)	14(2)	16(2)	41(3)	-1(2)	-2(2)	7(2)
C(11)	15(2)	18(2)	37(3)	0(2)	2(2)	10(2)
C(12)	19(2)	20(2)	39(3)	-1(2)	2(2)	14(2)

Tabelle 94: Bindungslängen [Å].

Cs(1)-O(6)#1	3.066(4)	Cs(2)-O(8)#6	3.242(4)	O(9)-C(11)	1.205(6)
Cs(1)-O(9)#2	3.108(3)	Cs(2)-O(9)#7	3.428(4)	O(10)-C(11)	1.311(6)
Cs(1)-O(5)#3	3.164(3)	Cs(2)-O(11)#7	3.570(4)	O(11)-C(12)	1.308(6)
Cs(1)-O(1)	3.194(4)	Cs(2)-O(2)#5	3.650(3)	O(12)-C(12)	1.193(6)
Cs(1)-O(2)#4	3.304(3)	Cs(2)-O(1)#5	3.744(4)	C(1)-C(6)	1.406(5)
Cs(1)-O(7)#2	3.344(3)	Cs(2)-O(6)#2	3.750(4)	C(1)-C(2)	1.408(6)
Cs(1)-O(12)#5	3.387(4)	O(12)-Cs(2)#8	3.135(4)	C(1)-C(7)	1.505(6)
Cs(1)-O(10)#5	3.440(4)	Cs(2)-Cs(1)#5	4.9160(5)	C(2)-C(3)	1.400(6)
Cs(1)-O(4)#3	3.446(4)	O(1)-C(7)	1.251(6)	C(2)-C(8)	1.500(6)
Cs(1)-O(8)#2	3.552(4)	O(2)-C(7)	1.248(6)	C(3)-C(4)	1.390(6)
O(3)-Cs(1)#9	3.767(4)	O(3)-C(8)	1.291(6)	C(3)-C(9)	1.517(6)
Cs(1)-O(11)	3.718(4)	O(4)-C(8)	1.217(6)	C(4)-C(5)	1.394(6)
Cs(2)-O(4)#1	3.056(3)	O(5)-C(9)	1.280(6)	C(4)-C(10)	1.497(6)
Cs(2)-O(7)#2	3.120(3)	O(6)-C(9)	1.231(6)	C(5)-C(6)	1.401(5)
Cs(2)-O(12)#5	3.135(4)	O(7)-C(10)	1.221(6)	C(5)-C(11)	1.511(6)
Cs(2)-O(3)	3.160(4)	O(8)-C(10)	1.303(6)	C(6)-C(12)	1.504(6)

Tabelle 95: Bindungswinkel [°].

C(6)-C(1)-C(2)	119.6(4)	O(1)-Cs(1)-O(2)#4	146.52(10)	O(8)#2-Cs(1)-O(11)	94.15(8)
C(6)-C(1)-C(7)	116.7(4)	O(6)#1-Cs(1)-O(7)#2	67.92(10)	O(4)#1-Cs(2)-O(7)#2	69.35(10)
C(2)-C(1)-C(7)	123.6(4)	O(9)#2-Cs(1)-O(7)#2	63.08(8)	O(4)#1-Cs(2)-O(12)#5	82.57(10)
C(3)-C(2)-C(1)	117.9(4)	O(5)#3-Cs(1)-O(7)#2	157.24(9)	O(7)#2-Cs(2)-O(12)#5	76.71(9)
C(3)-C(2)-C(8)	118.3(4)	O(1)-Cs(1)-O(7)#2	59.53(10)	O(4)#1-Cs(2)-O(3)	165.84(9)
C(1)-C(2)-C(8)	123.7(4)	O(2)#4-Cs(1)-O(7)#2	135.53(8)	O(7)#2-Cs(2)-O(3)	97.62(9)
C(4)-C(3)-C(2)	122.4(4)	O(6)#1-Cs(1)-O(12)#5	59.56(9)	O(12)#5-Cs(2)-O(3)	89.14(10)
C(4)-C(3)-C(9)	115.6(4)	O(9)#2-Cs(1)-O(12)#5	132.62(9)	O(4)#1-Cs(2)-O(8)#6	81.76(10)
C(2)-C(3)-C(9)	122.0(4)	O(5)#3-Cs(1)-O(12)#5	123.81(9)	O(7)#2-Cs(2)-O(8)#6	150.49(10)
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(4)	O(1)-Cs(1)-O(12)#5	64.07(10)	O(12)#5-Cs(2)-O(8)#6	94.21(9)
C(3)-C(4)-C(10)	119.7(4)	O(2)#4-Cs(1)-O(12)#5	142.89(9)	O(3)-Cs(2)-O(8)#6	110.41(10)
C(5)-C(4)-C(10)	120.6(4)	O(7)#2-Cs(1)-O(12)#5	70.42(8)	O(4)#1-Cs(2)-O(9)#7	134.71(9)
C(4)-C(5)-C(6)	118.8(4)	O(6)#1-Cs(1)-O(10)#5	79.52(9)	O(7)#2-Cs(2)-O(9)#7	145.17(10)
C(4)-C(5)-C(11)	119.2(4)	O(9)#2-Cs(1)-O(10)#5	159.40(10)	O(12)#5-Cs(2)-O(9)#7	124.23(8)
C(6)-C(5)-C(11)	121.8(4)	O(5)#3-Cs(1)-O(10)#5	69.62(9)	O(3)-Cs(2)-O(9)#7	59.37(9)
C(5)-C(6)-C(1)	121.4(4)	O(1)-Cs(1)-O(10)#5	102.62(9)	O(8)#6-Cs(2)-O(9)#7	62.39(10)
C(5)-C(6)-C(12)	119.5(4)	O(2)#4-Cs(1)-O(10)#5	86.84(8)	O(4)#1-Cs(2)-O(11)#7	102.34(9)
C(1)-C(6)-C(12)	119.1(4)	O(7)#2-Cs(1)-O(10)#5	129.50(8)	O(7)#2-Cs(2)-O(11)#7	92.44(8)
O(2)-C(7)-O(1)	124.3(4)	O(12)#5-Cs(1)-O(10)#5	59.85(9)	O(12)#5-Cs(2)-O(11)#7	165.81(10)

Fortsetzung Tabelle 95

O(2)-C(7)-C(1)	120.7(4)	O(6)#1-Cs(1)-O(4)#3	151.05(8)	O(3)-Cs(2)-O(11)#7	83.21(9)
O(1)-C(7)-C(1)	114.7(4)	O(9)#2-Cs(1)-O(4)#3	60.69(9)	O(8)#6-Cs(2)-O(11)#7	99.64(9)
O(4)-C(8)-O(3)	125.0(4)	O(5)#3-Cs(1)-O(4)#3	51.08(8)	O(9)#7-Cs(2)-O(11)#7	61.21(8)
O(4)-C(8)-C(2)	120.2(4)	O(1)-Cs(1)-O(4)#3	86.50(10)	O(4)#1-Cs(2)-O(2)#5	117.63(9)
O(3)-C(8)-C(2)	114.9(4)	O(2)#4-Cs(1)-O(4)#3	61.37(8)	O(7)#2-Cs(2)-O(2)#5	130.68(8)
O(6)-C(9)-O(5)	120.7(4)	O(7)#2-Cs(1)-O(4)#3	106.91(8)	O(12)#5-Cs(2)-O(2)#5	57.79(8)
O(6)-C(9)-C(3)	119.7(4)	O(12)#5-Cs(1)-O(4)#3	147.77(9)	O(3)-Cs(2)-O(2)#5	66.18(8)
O(5)-C(9)-C(3)	119.1(4)	O(10)#5-Cs(1)-O(4)#3	119.42(9)	O(8)#6-Cs(2)-O(2)#5	58.53(9)
O(7)-C(10)-O(8)	124.7(4)	O(6)#1-Cs(1)-O(8)#2	105.39(10)	O(9)#7-Cs(2)-O(2)#5	67.23(7)
O(7)-C(10)-C(4)	122.4(4)	O(9)#2-Cs(1)-O(8)#2	55.15(9)	O(11)#7-Cs(2)-O(2)#5	128.18(7)
O(8)-C(10)-C(4)	112.8(4)	O(5)#3-Cs(1)-O(8)#2	119.80(9)	O(4)#1-Cs(2)-O(1)#5	83.40(9)
O(9)-C(11)-O(10)	126.4(4)	O(1)-Cs(1)-O(8)#2	43.26(9)	O(7)#2-Cs(2)-O(1)#5	125.78(9)
O(9)-C(11)-C(5)	119.2(4)	O(2)#4-Cs(1)-O(8)#2	124.28(9)	O(12)#5-Cs(2)-O(1)#5	53.30(9)
O(10)-C(11)-C(5)	114.4(4)	O(7)#2-Cs(1)-O(8)#2	37.69(9)	O(3)-Cs(2)-O(1)#5	100.83(9)
O(12)-C(12)-O(11)	125.2(4)	O(12)#5-Cs(1)-O(8)#2	92.50(9)	O(8)#6-Cs(2)-O(1)#5	41.31(8)
O(12)-C(12)-C(6)	123.0(4)	O(10)#5-Cs(1)-O(8)#2	145.38(8)	O(9)#7-Cs(2)-O(1)#5	86.41(9)
O(11)-C(12)-C(6)	111.8(4)	O(4)#3-Cs(1)-O(8)#2	72.22(9)	O(11)#7-Cs(2)-O(1)#5	139.96(8)
O(6)#1-Cs(1)-O(9)#2	93.66(10)	O(6)#1-Cs(1)-O(11)	136.28(9)	O(2)#5-Cs(2)-O(1)#5	34.75(8)
O(6)#1-Cs(1)-O(5)#3	133.60(9)	O(9)#2-Cs(1)-O(11)	128.97(10)	O(4)#1-Cs(2)-O(6)#2	93.36(9)
O(9)#2-Cs(1)-O(5)#3	103.17(9)	O(5)#3-Cs(1)-O(11)	54.01(8)	O(7)#2-Cs(2)-O(6)#2	52.14(8)
O(6)#1-Cs(1)-O(1)	111.93(11)	O(1)-Cs(1)-O(11)	59.37(9)	O(12)#5-Cs(2)-O(6)#2	125.88(8)
O(9)#2-Cs(1)-O(1)	97.97(10)	O(2)#4-Cs(1)-O(11)	98.96(8)	O(3)-Cs(2)-O(6)#2	82.19(9)
O(5)#3-Cs(1)-O(1)	108.11(10)	O(7)#2-Cs(1)-O(11)	118.84(8)	O(8)#6-Cs(2)-O(6)#2	138.81(8)
O(6)#1-Cs(1)-O(2)#4	101.31(9)	O(12)#5-Cs(1)-O(11)	81.27(8)	O(9)#7-Cs(2)-O(6)#2	96.26(8)
O(9)#2-Cs(1)-O(2)#4	75.37(8)	O(10)#5-Cs(1)-O(11)	63.36(9)	O(11)#7-Cs(2)-O(6)#2	41.27(7)
O(5)#3-Cs(1)-O(2)#4	44.97(8)	O(4)#3-Cs(1)-O(11)	72.05(8)	O(2)#5-Cs(2)-O(6)#2	148.34(8)
				O(1)#5-Cs(2)-O(6)#2	176.72(8)

Symmetrietransformationen zur Generierung symmetrieäquivalenter Atome:

#1 $y-1, -x+y, z+1/6$ #2 $x-1, y-1, z$ #3 $x, y-1, z$

#4 $y, -x+y, z+1/6$ #5 $y, -x+y+1, z+1/6$ #6 $y-1, -x+y+1, z+1/6$

#7 $x-1, y, z$ #8 $x-y+1, x, z-1/6$ #9 $x-y, x, z-1/6$

Tabelle 96: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^2$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	597(6)	833(6)	-19(2)	3(1)
H(2)	587(6)	548(6)	243(2)	2(1)
H(3)	526(7)	558(6)	69(2)	3(1)
H(4)	472(9)	938(8)	58(2)	5(2)

7.2.14 Nonalithium-trihydrogendimellitat-Tetradecahydrat

Tabelle 97 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).
(Li(5), O(19) und O(19a) besitzen halbes Gewicht.

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	2814(2)	1910(2)	9281(2)	311(6)
O(2)	1627(3)	645(2)	8960(2)	400(7)
O(3)	-277(2)	1908(2)	7699(2)	252(5)
O(4)	-360(2)	621(2)	6879(2)	231(5)
O(5)	271(2)	1949(2)	5287(2)	272(6)
O(6)	1293(2)	672(2)	4762(2)	270(5)
O(7)	3832(3)	2035(2)	4390(2)	318(6)
O(8)	4886(2)	697(2)	4534(2)	258(5)
O(9)	6880(2)	1782(2)	5827(2)	363(6)
O(10)	6966(2)	646(2)	6860(2)	266(5)
O(11)	6305(2)	1934(2)	8355(2)	245(5)
O(12)	5358(2)	615(2)	8821(2)	249(5)
C(1)	2869(3)	1352(2)	7734(2)	168(7)
C(2)	1861(3)	1358(2)	7011(2)	162(6)
C(3)	2299(3)	1367(2)	6084(2)	153(6)
C(4)	3744(3)	1352(2)	5876(2)	167(7)
C(5)	4760(3)	1329(2)	6592(2)	165(6)
C(6)	4321(3)	1332(2)	7522(2)	175(7)
C(7)	2399(3)	1308(2)	8742(2)	208(7)
C(8)	283(3)	1305(2)	7219(2)	172(7)
C(9)	1196(3)	1333(2)	5311(2)	181(7)
C(10)	4178(3)	1381(2)	4861(2)	185(7)
C(11)	6321(3)	1279(2)	6386(2)	206(7)
C(12)	5418(3)	1292(2)	8293(2)	184(7)
Li(1)	3318(6)	3009(4)	9858(4)	270(13)
Li(2)	3302(6)	3087(4)	3710(4)	251(12)
Li(3)	-147(6)	-582(4)	6367(4)	300(13)
Li(4)	5451(7)	-661(4)	8543(4)	341(14)
Li(5)	2093(15)	-693(9)	9279(9)	410(30)
O(13)	1858(3)	-849(2)	5924(2)	428(7)
O(14)	-1184(3)	797(2)	9423(2)	407(7)
O(15)	5754(3)	3595(2)	7652(2)	416(7)
O(16)	5846(3)	1236(2)	10573(2)	354(6)
O(17)	7486(3)	-913(2)	8880(2)	451(7)
O(18)	5253(3)	1175(2)	2626(2)	531(8)
O(19)	1382(13)	-1130(10)	8692(7)	1180(50)
O(19A)	1722(10)	-1325(8)	8263(7)	870(30)

Tabelle 98: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	31(1)	37(2)	25(1)	-14(1)	1(1)	-2(1)
O(2)	39(2)	51(2)	30(1)	3(1)	8(1)	-21(1)
O(3)	20(1)	29(1)	27(1)	-8(1)	6(1)	2(1)
O(4)	14(1)	24(1)	31(1)	-6(1)	0(1)	-3(1)
O(5)	21(1)	29(1)	31(1)	6(1)	-4(1)	6(1)
O(6)	25(1)	33(1)	23(1)	-8(1)	-6(1)	2(1)
O(7)	36(2)	32(1)	27(1)	15(1)	4(1)	8(1)
O(8)	33(1)	25(1)	19(1)	0(1)	6(1)	8(1)
O(9)	22(1)	55(2)	32(1)	14(1)	8(1)	-1(1)
O(10)	15(1)	30(1)	35(1)	3(1)	0(1)	4(1)
O(11)	21(1)	24(1)	28(1)	1(1)	-6(1)	-6(1)
O(12)	29(1)	24(1)	22(1)	4(1)	-3(1)	-1(1)
C(1)	17(2)	16(2)	17(2)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(2)	14(2)	17(2)	18(2)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C(3)	13(2)	14(2)	18(2)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(4)	18(2)	14(2)	18(2)	1(1)	1(1)	1(1)
C(5)	14(2)	17(2)	19(2)	2(1)	1(1)	-2(1)
C(6)	17(2)	16(2)	20(2)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(7)	16(2)	28(2)	17(2)	-2(1)	1(1)	0(2)
C(8)	17(2)	23(2)	12(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(9)	15(2)	22(2)	17(2)	4(1)	1(1)	-2(1)
C(10)	13(2)	23(2)	19(2)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(11)	17(2)	29(2)	16(2)	-3(1)	1(1)	-1(1)
C(12)	14(2)	24(2)	17(2)	-3(1)	-1(1)	2(1)
Li(1)	24(3)	30(3)	27(3)	-4(2)	1(2)	-3(2)
Li(2)	24(3)	28(3)	24(3)	6(2)	3(2)	7(2)
Li(3)	28(3)	36(3)	26(3)	-4(3)	-5(2)	2(3)
Li(4)	42(4)	26(3)	34(3)	1(3)	4(3)	-1(3)
Li(5)	49(9)	36(7)	36(7)	10(6)	-13(6)	-1(6)
O(13)	26(2)	37(2)	65(2)	-11(1)	2(1)	-2(1)
O(14)	41(2)	38(2)	43(2)	6(1)	10(1)	5(1)
O(15)	54(2)	30(2)	41(2)	3(1)	2(1)	4(1)
O(16)	40(2)	40(2)	26(1)	8(1)	-5(1)	-7(1)
O(17)	45(2)	46(2)	44(2)	9(1)	7(1)	12(1)
O(18)	91(2)	39(2)	29(2)	-2(1)	20(1)	-3(2)
O(19)	111(9)	186(11)	55(7)	-50(7)	-33(6)	98(8)
O(19A)	55(6)	132(10)	73(7)	11(6)	-23(5)	-5(6)

Tabelle 99: Bindungslängen [Å]

O(1)-C(7)	1.237(4)	O(10)-C(11)	1.299(4)	Li(1)-O(13)#6	2.025(6)
O(1)-Li(1)	1.873(6)	O(11)-C(12)	1.259(4)	Li(1)-Li(3)#6	3.222(8)
O(2)-C(7)	1.255(4)	O(11)-Li(2)#5	1.939(6)	Li(2)-O(14)#4	1.990(6)
O(2)-Li(5)	2.063(13)	O(12)-C(12)	1.253(4)	Li(2)-Li(5)#6	3.428(14)
O(3)-C(8)	1.242(4)	O(12)-Li(4)	1.917(6)	Li(3)-O(15)#7	1.947(7)
O(3)-Li(2)#1	1.982(6)	C(1)-C(6)	1.399(4)	Li(3)-O(13)	2.030(6)
O(4)-C(8)	1.268(4)	C(1)-C(2)	1.403(4)	Li(4)-O(18)#8	1.956(7)
O(4)-Li(3)	1.925(6)	C(1)-C(7)	1.521(4)	Li(4)-O(16)#9	1.959(6)
O(5)-C(9)	1.254(4)	C(2)-C(3)	1.400(4)	Li(4)-O(17)	2.002(7)
O(5)-Li(1)#2	1.931(6)	C(2)-C(8)	1.515(4)	Li(4)-Li(5)	3.333(16)
O(6)-C(9)	1.255(4)	C(3)-C(4)	1.392(4)	Li(5)-O(19)	1.250(18)
O(6)-Li(3)#3	1.948(6)	C(3)-C(9)	1.515(4)	Li(5)-O(19A)	1.765(16)
O(7)-C(10)	1.218(4)	C(4)-C(5)	1.400(4)	Li(5)-O(14)#10	2.068(14)
O(7)-Li(2)	1.893(6)	C(4)-C(10)	1.521(4)	Li(5)-O(16)#9	2.102(14)
O(8)-C(10)	1.295(4)	C(5)-C(6)	1.404(4)	Li(5)-Li(2)#7	3.428(14)
O(9)-C(11)	1.215(4)	C(5)-C(11)	1.499(4)	O(19)-O(19A)	0.754(11)
O(9)-Li(1)#4	1.973(6)	C(6)-C(12)	1.510(4)		

Tabelle 100: Bindungswinkel [°].

C(7)-O(1)-Li(1)	166.0(3)	O(7)-C(10)-C(4)	119.1(3)	O(7)-Li(2)-O(14)#4	110.0(3)
C(7)-O(2)-Li(5)	132.2(5)	O(8)-C(10)-C(4)	118.1(3)	O(11)#2-Li(2)-O(14)#4	112.3(3)
C(8)-O(3)-Li(2)#1	134.5(3)	O(9)-C(11)-O(10)	125.5(3)	O(3)#4-Li(2)-O(14)#4	102.4(3)
C(8)-O(4)-Li(3)	145.5(3)	O(9)-C(11)-C(5)	121.9(3)	O(4)-Li(3)-O(15)#7	105.0(3)
C(9)-O(5)-Li(1)#2	133.4(3)	O(10)-C(11)-C(5)	112.5(3)	O(4)-Li(3)-O(6)#3	108.9(3)
C(9)-O(6)-Li(3)#3	122.4(3)	O(12)-C(12)-O(11)	125.6(3)	O(15)#7-Li(3)-O(6)#3	113.7(3)
C(10)-O(7)-Li(2)	177.2(3)	O(12)-C(12)-C(6)	116.4(3)	O(4)-Li(3)-O(13)	113.4(3)
C(11)-O(9)-Li(1)#4	149.8(3)	C(5)-C(6)-C(12)	119.8(3)	O(15)#7-Li(3)-O(13)	112.7(3)
C(12)-O(11)-Li(2)#5	130.1(3)	O(1)-C(7)-O(2)	125.1(3)	O(6)#3-Li(3)-O(13)	103.4(3)
C(12)-O(12)-Li(4)	130.2(3)	O(1)-C(7)-C(1)	118.5(3)	O(12)-Li(4)-O(16)#9	104.8(3)
C(6)-C(1)-C(2)	119.3(3)	O(2)-C(7)-C(1)	116.4(3)	O(18)#8-Li(4)-O(16)#9	100.7(3)
C(6)-C(1)-C(7)	119.9(3)	O(3)-C(8)-O(4)	125.2(3)	O(12)-Li(4)-O(17)	100.0(3)
C(2)-C(1)-C(7)	120.7(3)	O(3)-C(8)-C(2)	119.5(3)	O(18)#8-Li(4)-O(17)	116.9(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.5(3)	O(4)-C(8)-C(2)	115.3(3)	O(16)#9-Li(4)-O(17)	111.1(3)
C(3)-C(2)-C(8)	118.9(3)	O(5)-C(9)-O(6)	126.4(3)	O(12)-Li(4)-Li(5)	84.4(3)
C(1)-C(2)-C(8)	120.5(3)	O(5)-C(9)-C(3)	117.8(3)	O(18)#8-Li(4)-Li(5)	87.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(3)	O(6)-C(9)-C(3)	115.8(3)	O(19)-Li(5)-O(19A)	21.4(7)
C(4)-C(3)-C(9)	120.2(3)	O(11)-C(12)-C(6)	118.1(3)	O(19)-Li(5)-O(2)	103.1(10)
C(2)-C(3)-C(9)	119.8(3)	O(1)-Li(1)-O(5)#5	113.9(3)	O(19A)-Li(5)-O(2)	106.0(7)
C(3)-C(4)-C(5)	120.1(3)	O(1)-Li(1)-O(9)#1	106.0(3)	O(19)-Li(5)-O(14)#10	110.6(11)
C(3)-C(4)-C(10)	118.3(3)	O(5)#5-Li(1)-O(9)#1	114.9(3)	O(19A)-Li(5)-O(14)#10	129.1(8)
C(5)-C(4)-C(10)	121.6(3)	O(1)-Li(1)-O(13)#6	116.5(3)	O(2)-Li(5)-O(14)#10	100.6(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(3)	O(5)#5-Li(1)-O(13)#6	103.0(3)	O(19)-Li(5)-O(16)#9	111.1(10)
C(4)-C(5)-C(11)	121.1(3)	O(9)#1-Li(1)-O(13)#6	102.2(3)	O(19A)-Li(5)-O(16)#9	93.5(7)
C(6)-C(5)-C(11)	118.9(3)	O(7)-Li(2)-O(11)#2	111.9(3)	O(2)-Li(5)-O(16)#9	125.2(7)
C(1)-C(6)-C(5)	120.2(3)	O(7)-Li(2)-O(3)#4	101.9(3)	O(14)#10-Li(5)-O(16)#9	105.4(5)
C(1)-C(6)-C(12)	120.0(3)	O(11)#2-Li(2)-O(3)#4	117.4(3)	O(19A)-O(19)-Li(5)	121(2)
				O(19)-O(19A)-Li(5)	37.2(15)

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Positionen:

#1 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ #2 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$

#3 $-x, -y, -z+1$ #4 $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ #5 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

#6 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ #7 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$

#8 $-x+1, -y, -z+1$ #9 $-x+1, -y, -z+2$ #10 $-x, -y, -z+2$

Tabelle 101: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^2$), die Positionen und Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome an Wassermolekülen sind nicht verfeinert.

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	0	500	1000	9(2)
H(2)	806(6)	68(4)	680(4)	11(2)
H(13A)	272	-79	614	7
H(13B)	203	-48	544	7
H(14A)	-152	33	900	6
H(14B)	-21	75	927	6
H(15A)	596	299	786	7
H(15B)	474	354	736	7
H(16A)	567	107	994	6
H(16B)	568	185	1047	6
H(17A)	761	-129	944	7
H(17B)	779	-122	831	7
H(18A)	503	95	322	8
H(18B)	526	179	273	8

7.2.15 Pentanatrium-hydrogenmellitat-Tetradecahydrat

Tabelle 102 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
(Na(4), O(13) und O(13a) besitzen halbes Gewicht).

	x	y	z	U_{eq}
Na(1)	5001(2)	-31(1)	1159(1)	34(1)
Na(2)	4410(2)	4410(2)	0	37(1)
Na(3)	3333	2160(2)	1667	31(1)
Na(4)	1902(3)	2091(3)	170(1)	40(1)
O(1)	3409(2)	-25(2)	1224(1)	27(1)
O(2)	2839(3)	991(2)	1078(1)	32(1)
O(3)	4755(2)	2327(2)	525(1)	25(1)
O(4)	3591(2)	2533(2)	214(1)	27(1)
O(5)	2479(2)	-2166(2)	660(1)	33(1)
O(6)	1371(2)	-1732(2)	832(1)	34(1)
C(1)	3074(3)	196(3)	462(1)	15(1)
C(2)	3458(3)	963(3)	152(1)	16(1)
C(3)	2592(3)	-771(3)	304(1)	16(1)
C(4)	3106(3)	414(3)	958(1)	19(1)
C(5)	3973(3)	2030(3)	310(1)	19(1)
C(6)	2121(3)	-1624(3)	625(1)	20(1)
O(7)	5540(3)	4397(3)	561(1)	30(1)
O(8)	3514(3)	3340(3)	1101(1)	32(1)
O(9)	5517(3)	1248(3)	1703(1)	37(1)
O(10)	4356(4)	-1322(3)	1700(1)	40(1)
O(11)	4227(3)	5435(3)	566(1)	34(1)
O(12)	4959(3)	2592(3)	1453(1)	35(1)
O(13)	1157(10)	688(7)	614(5)	79(4)
O(13A)	1376(8)	1209(10)	538(4)	73(4)

Tabelle 103: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na(1)	33(1)	30(1)	36(1)	-1(1)	2(1)	13(1)
Na(2)	40(1)	40(1)	35(1)	0(1)	0(1)	24(2)
Na(3)	35(2)	30(1)	31(1)	1(1)	1(1)	17(1)
Na(4)	32(2)	28(2)	58(3)	7(2)	-1(2)	14(2)
O(1)	33(2)	34(2)	18(1)	2(1)	-3(1)	20(2)
O(2)	48(2)	30(2)	23(2)	-3(1)	5(2)	23(2)
O(3)	22(2)	18(2)	32(2)	-6(1)	-9(1)	8(2)
O(4)	27(2)	17(2)	39(2)	-2(1)	-6(2)	13(1)
O(5)	31(2)	21(2)	51(2)	9(2)	1(2)	15(2)
O(6)	32(2)	25(2)	38(2)	6(2)	18(2)	8(2)
C(1)	13(2)	15(2)	16(2)	-1(2)	-2(2)	7(2)
C(2)	14(2)	15(2)	19(2)	-1(2)	-1(2)	8(2)
C(3)	10(2)	16(2)	20(2)	3(2)	1(2)	6(2)
C(4)	14(2)	12(2)	24(2)	-1(2)	3(2)	2(2)
C(5)	20(2)	18(2)	17(2)	1(2)	2(2)	7(2)
C(6)	23(2)	17(2)	10(2)	-2(2)	-5(2)	3(2)
O(7)	24(2)	20(2)	44(2)	-1(2)	1(2)	9(2)
O(8)	29(2)	32(2)	39(2)	0(2)	-3(2)	18(2)
O(9)	35(2)	36(2)	39(2)	6(2)	8(2)	17(2)
O(10)	46(3)	44(2)	32(2)	-5(2)	0(2)	23(2)

Fortsetzung Tabelle 103

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O(11)	27(2)	27(2)	47(2)	0(2)	-1(2)	13(2)
O(12)	39(2)	34(2)	35(2)	1(2)	-2(2)	21(2)
O(13)	75(8)	31(6)	123(9)	36(6)	9(7)	19(6)
O(13A)	37(6)	107(11)	58(6)	7(8)	5(5)	24(7)

Tabelle 104: Bindungslängen [Å]

Na(1)-O(10)	2.391(4)	Na(3)-O(12)	2.387(4)	O(3)-C(5)	1.255(5)
Na(1)-O(9)	2.392(4)	Na(3)-O(8)	2.422(4)	O(4)-C(5)	1.247(5)
Na(1)-O(7)#1	2.400(4)	Na(3)-Na(1)#3	4.178(3)	O(5)-C(6)	1.242(5)
Na(1)-O(11)#1	2.404(4)	Na(4)-Na(4)#2	1.142(8)	O(6)-C(6)	1.269(5)
Na(1)-O(8)#1	2.478(5)	Na(4)-O(13A)	1.635(13)	C(1)-C(2)	1.398(5)
Na(1)-O(1)	2.525(4)	Na(4)-O(13)	2.330(10)	C(1)-C(3)	1.403(5)
Na(1)-Na(2)#1	3.576(2)	Na(4)-O(4)#2	2.355(5)	C(1)-C(4)	1.513(5)
Na(1)-Na(3)#1	4.177(3)	Na(4)-O(13A)#2	2.39(1)	C(2)-C(3)#7	1.386(5)
Na(2)-O(11)	2.453(4)	Na(4)-O(4)	2.397(5)	C(2)-C(5)	1.533(6)
Na(2)-O(7)	2.454(3)	Na(4)-O(6)#5	2.636(5)	C(3)-C(6)	1.510(5)
Na(2)-O(4)	2.649(4)	Na(4)-O(13)#2	2.91(1)	O(13)-O(13A)	0.75(1)
Na(2)-Na(4)	3.850(5)	O(1)-C(4)	1.292(5)	O(13)-Na(4)#2	2.91(1)
Na(3)-O(2)	2.379(3)	O(2)-C(4)	1.231(5)		

Tabelle 105: Bindungswinkel [°].

O(10)-Na(1)-O(9)	94.67(14)	O(2)#4-Na(3)-O(12)	77.28(13)	O(4)#2-Na(4)-O(13)#2	87.6(3)
O(10)-Na(1)-O(7)#1	174.40(15)	O(2)-Na(3)-O(12)	85.00(13)	O(4)-Na(4)-O(13)#2	123.0(3)
O(9)-Na(1)-O(7)#1	90.93(14)	O(2)-Na(3)-O(12)#4	77.28(13)	O(6)#5-Na(4)-O(13)#2	131.9(3)
O(10)-Na(1)-O(11)#1	90.21(15)	O(12)-Na(3)-O(12)#4	150.9(2)	C(4)-O(1)-Na(1)	126.2(3)
O(9)-Na(1)-O(11)#1	175.02(16)	O(2)#4-Na(3)-O(8)	156.91(13)	C(4)-O(2)-Na(3)	133.4(3)
O(7)#1-Na(1)-O(11)#1	84.20(13)	O(2)-Na(3)-O(8)	87.02(12)	C(5)-O(4)-Na(4)#2	123.1(3)
O(10)-Na(1)-O(8)#1	97.54(17)	O(12)-Na(3)-O(8)	84.10(14)	C(5)-O(4)-Na(4)	130.4(3)
O(9)-Na(1)-O(8)#1	92.64(16)	O(12)#4-Na(3)-O(8)	117.36(14)	C(5)-O(4)-Na(2)	130.3(3)
O(7)#1-Na(1)-O(8)#1	82.07(16)	O(2)#4-Na(3)-O(8)#4	87.02(12)	Na(4)#2-O(4)-Na(2)	100.45(15)
O(11)#1-Na(1)-O(8)#1	85.68(15)	O(2)-Na(3)-O(8)#4	156.91(13)	Na(4)-O(4)-Na(2)	99.35(14)
O(10)-Na(1)-O(1)	87.22(15)	O(12)-Na(3)-O(8)#4	117.36(14)	C(6)-O(6)-Na(4)#6	102.3(2)
O(9)-Na(1)-O(1)	82.19(14)	O(12)#4-Na(3)-O(8)#4	84.10(14)	C(2)-C(1)-C(3)	118.9(3)
O(7)#1-Na(1)-O(1)	93.66(15)	O(8)-Na(3)-O(8)#4	89.6(2)	C(2)-C(1)-C(4)	119.9(3)
O(11)#1-Na(1)-O(1)	99.11(14)	O(13A)-Na(4)-O(13)	8.3(7)	C(3)-C(1)-C(4)	121.0(3)
O(8)#1-Na(1)-O(1)	173.27(14)	O(13A)-Na(4)-O(4)#2	164.0(5)	C(3)#7-C(2)-C(1)	120.6(4)
O(11)-Na(2)-O(11)#2	148.6(2)	O(13)-Na(4)-O(4)#2	171.8(4)	C(3)#7-C(2)-C(5)	118.8(3)
O(11)-Na(2)-O(7)#2	86.81(13)	O(13A)-Na(4)-O(13A)#2	105.9(7)	C(1)-C(2)-C(5)	120.6(3)
O(11)-Na(2)-O(7)	82.02(12)	O(13)-Na(4)-O(13A)#2	99.2(4)	C(2)#7-C(3)-C(1)	120.5(3)
O(11)#2-Na(2)-O(7)	86.81(13)	O(4)#2-Na(4)-O(13A)#2	84.7(3)	C(2)#7-C(3)-C(6)	118.5(3)
O(7)#2-Na(2)-O(7)	137.9(2)	O(13A)-Na(4)-O(4)	103.2(4)	C(1)-C(3)-C(6)	120.9(3)
O(11)-Na(2)-O(4)#2	90.92(12)	O(13)-Na(4)-O(4)	101.8(4)	O(2)-C(4)-O(1)	124.9(4)
O(11)#2-Na(2)-O(4)#2	114.74(13)	O(4)#2-Na(4)-O(4)	83.30(19)	O(2)-C(4)-C(1)	117.9(4)
O(7)#2-Na(2)-O(4)#2	77.11(13)	O(13A)#2-Na(4)-O(4)	111.4(4)	O(1)-C(4)-C(1)	117.2(4)
O(7)-Na(2)-O(4)#2	143.12(15)	O(13A)-Na(4)-O(6)#5	81.4(5)	O(4)-C(5)-O(3)	125.3(4)
O(11)-Na(2)-O(4)	114.74(13)	O(13)-Na(4)-O(6)#5	89.7(4)	O(4)-C(5)-C(2)	118.0(3)
O(11)#2-Na(2)-O(4)	90.92(12)	O(4)#2-Na(4)-O(6)#5	82.90(15)	O(3)-C(5)-C(2)	116.7(4)
O(7)#2-Na(2)-O(4)	143.12(15)	O(13A)#2-Na(4)-O(6)#5	142.1(4)	O(5)-C(6)-O(6)	125.5(4)

Fortsetzung Tabelle 105

O(7)-Na(2)-O(4)	77.10(13)	O(4)-Na(4)-O(6)#5	102.59(17)	O(5)-C(6)-C(3)	118.4(4)
O(4)#2-Na(2)-O(4)	73.20(15)	O(13A)-Na(4)-O(13)#2	100.5(4)	O(6)-C(6)-C(3)	116.0(4)
O(2)#4-Na(3)-O(2)	104.61(17)	O(13)-Na(4)-O(13)#2	94.8(6)		

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -y+1,x-y,z #2 y,x,-z #3 -x+y+1,-x+1,z

#4 -x+2/3,-x+y+1/3,-z+1/3 #5-y,x-y,z #6 -x+y,-x,z

#7 x-y,-y,-z

Tabelle 106: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^2$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	333	-1(6)	167	9(3)
H(7A)	617(7)	481(7)	50(2)	11(3)
H(7B)	537(4)	386(4)	52(2)	3(2)
H(8A)	308(4)	336(4)	103(2)	4(2)
H(8B)	349(5)	307(5)	86(2)	7(2)
H(9A)	537(4)	97(4)	202(2)	6(2)
H(9B)	604(6)	152(6)	166(2)	9(3)
H(10A)	448(5)	-120(4)	198(2)	5(2)
H(10B)	385(5)	-163(6)	168(3)	11(4)
H(11A)	369(6)	527(6)	61(2)	8(3)
H(11B)	453(5)	602(5)	58(2)	5(2)
H(12B)	510(5)	223(5)	149(2)	5(2)
H(12A)	1224(9)	753(8)	896(3)	18(4)

7.3 Mellitsäure

7.3.1 Kristallzüchtung und kristallographische Daten

Im Zuge anderer Kristallisationsversuche konnte ein Lösungsmittel für die Kristallisation von Mellitsäure gefunden werden. Aus feuchtem Isopropanol können geeignete Kristalle der Mellitsäure durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden, dies ersetzt das in der Originalliteratur vorgeschlagene Lösungsmittel konzentrierte Salpetersäure, aus dem nur schlecht reproduzierbar Kristalle erhalten werden können. In der Salpetersäure ist die Mellitsäure nur schlecht löslich, und die Löslichkeit hängt stark von der Konzentration der Säure ab, so daß die Kristalle durch Konzentrationsveränderung entstehen, die nur schlecht zu kontrollieren ist. Die aus Isopropanol erhaltenen Kristalle sind an der Luft nur einige Stunden stabil, und werden dann von außen her langsam trüb. Diese Instabilität unterscheidet sie nicht von den in der Literatur beschriebenen aus Salpetersäure gezüchteten Kristallen. Da die bisher publizierte Messung unter Zugrundelegung eines planaren Mellitsäurerings verfeinert wurde, sind im Folgenden die kristallographischen Daten einer neuen Datensammlung zusammengefasst. Die Wasserstoffatome sind an den Positionen die aus der Differenzfouriersynthese bestimmt wurden festgehalten und nicht verfeinert. Die neuen Daten stimmen in den erwarteten Grenzen mit den alten Daten überein, neue Erkenntnisse können mit Ausnahme der oben schon besprochenen nicht erhalten werden. Die unten angegebenen kristallographischen Daten dienen also nur dem bequemen Vergleich mit den neuen Strukturen.

Wie aus der Abbildung 150 hervorgeht treten in der Mellitsäure sehr kurze intramolekulare C-O-Abstände auf. Die beteiligten Carboxylgruppen sind jedoch planar, dies kann auf die ähnliche Umgebung von beiden Seiten der betroffenen Carboxylgruppen zurückgeführt werden. Aussagen über eine Wechselwirkung im Sinne eines nucleophilen Angriffs auf den Carboxylkohlenstoff, die von einer Pyramidalisierung in Richtung auf das Sauerstoffatom bestätigt werden würde, können aufgrund der symmetrischen Umgebung der Carboxylgruppen also nicht gemacht werden. Dies unterscheidet die Mellitsäure vom Dicäsium-tetrahydrogenmellit, wo eine entsprechende Pyramidalisierung beobachtet werden kann. Die geringe Beständigkeit der Kristalle an der Luft, kann jedoch als Hinweis auf eine intermediäre Bildung des Anhydrids aufgefasst werden.

Tabelle 107: Kristallographische Daten

Summenformel	C ₁₂ H ₆ O ₁₂
Molmasse [g/mol]	342.2
Zellkonstanten [Å bzw. °]	a = 8.1744(2) b = 16.5613(5) c = 19.1350(5)
Zellvolumen [Å ³]	2590.5(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pccn (Nr. 56)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.755
Θ _{max} [°], λ _{Mo} =0.71073 Å	29
gemessene Reflexe (symmetrieunabhängig)	23880 (3450)
Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	2542
R _{int}	0.046
wR ₂	0.153
R ₁ für Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)	0.049
R ₁ für alle Reflexe	0.070
Goodness-of-fit	1.065
Zahl der verfeinerten Parameter	231
Verwendetes Messgerät	Nonius KappaCCD
Programme zur Strukturlösung / Verfeinerung	Shelxs97 / Shelxl97

7.3.2 Strukturparameter der Mellitsäure

Tabelle 108 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2500	2500	2753(1)	214(4)
C(2)	2598(2)	1771(1)	2385(1)	210(3)
C(3)	2620(2)	1770(1)	1651(1)	209(3)
C(4)	2500	2500	1287(1)	207(4)
C(5)	2500	2500	3538(1)	256(5)
C(6)	2617(2)	975(1)	2780(1)	236(3)
C(7)	2758(2)	979(1)	1272(1)	243(3)
C(8)	2500	2500	493(1)	247(5)
O(1)	3145(2)	1912(1)	3842(1)	460(4)
O(2)	1261(2)	719(1)	2984(1)	384(3)
O(3)	3992(2)	640(1)	2868(1)	359(3)
O(4)	2281(2)	355(1)	1546(1)	392(4)
O(5)	3429(2)	1023(1)	659(1)	394(4)
O(6)	1260(2)	2217(1)	194(1)	338(3)
C(9)	7500	2500	4747(1)	196(4)
C(10)	7497(2)	1770(1)	5110(1)	191(3)
C(11)	7488(2)	1771(1)	5841(1)	194(3)
C(12)	7500	2500	6204(1)	196(4)
C(13)	7500	2500	3960(1)	234(5)
C(14)	7509(2)	978(1)	4732(1)	240(3)
C(15)	7441(2)	987(1)	6241(1)	245(3)
C(16)	7500	2500	6990(1)	242(5)
O(7)	8666(2)	2146(1)	3663(1)	432(4)
O(8)	6531(2)	937(1)	4208(1)	450(4)
O(9)	8401(2)	431(1)	4934(1)	424(4)
O(10)	6182(2)	566(1)	6195(1)	418(4)
O(11)	8679(2)	824(1)	6609(1)	369(3)
O(12)	6419(2)	2087(1)	7287(1)	410(4)

Tabelle 109: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	33(1)	168(10)	147(10)	0	0	13(8)
C(2)	31(1)	145(6)	172(7)	13(5)	0(6)	4(6)
C(3)	32(1)	143(6)	165(7)	-3(5)	-1(6)	6(6)
C(4)	31(1)	173(10)	137(9)	0	0	1(8)
C(5)	38(1)	209(10)	176(10)	0	0	-7(9)
C(6)	39(1)	149(7)	170(7)	11(5)	-1(6)	6(6)
C(7)	35(1)	177(7)	207(8)	-41(6)	-19(6)	17(6)
C(8)	37(1)	223(11)	154(10)	0	0	25(9)
O(1)	85(1)	346(7)	180(6)	11(5)	-102(6)	134(7)
O(2)	50(1)	267(7)	389(8)	89(5)	86(6)	-44(6)
O(3)	48(1)	272(7)	330(7)	81(5)	-15(6)	93(6)
O(4)	69(1)	190(6)	295(7)	-46(5)	42(6)	-52(6)
O(5)	68(1)	244(6)	254(6)	-73(5)	109(6)	40(6)
O(6)	38(1)	450(8)	184(6)	-30(5)	-22(5)	-69(6)
C(9)	29(1)	176(10)	120(9)	0	0	30(8)
C(10)	30(1)	135(6)	143(7)	-19(5)	-10(6)	10(6)
C(11)	30(1)	143(6)	135(7)	20(5)	-11(6)	-5(6)
C(12)	32(1)	161(9)	108(9)	0	0	5(8)
C(13)	37(1)	204(10)	129(9)	0	0	28(9)
C(14)	36(1)	160(7)	197(8)	-39(6)	-31(6)	5(6)
C(15)	37(1)	181(7)	188(7)	43(6)	4(6)	0(6)
C(16)	36(1)	233(11)	136(10)	0	0	5(9)
O(7)	54(1)	573(9)	184(6)	-66(6)	49(6)	166(7)
O(8)	68(1)	280(7)	386(8)	-151(6)	-273(7)	102(6)
O(9)	64(1)	211(6)	421(8)	-125(5)	-206(7)	150(6)
O(10)	48(1)	312(7)	459(8)	184(6)	-130(6)	-130(6)
O(11)	44(1)	284(6)	386(7)	167(5)	-121(6)	-27(6)
O(12)	54(1)	527(9)	167(6)	22(6)	45(5)	-179(7)

Tabelle 110: Bindungslängen [\AA]

C(1)-C(2)	1.4004(18)	C(6)-O(2)	1.249(2)	C(11)-C(12)	1.3940(17)
C(1)-C(2)#1	1.4004(18)	C(6)-O(3)	1.265(2)	C(11)-C(15)	1.507(2)
C(1)-C(5)	1.501(3)	C(7)-O(4)	1.223(2)	C(12)-C(11)#2	1.3940(17)
C(2)-C(3)	1.404(2)	C(7)-O(5)	1.296(2)	C(12)-C(16)	1.504(3)
C(2)-C(6)	1.519(2)	C(8)-O(6)	1.2549(16)	C(13)-O(7)	1.2550(17)
C(3)-C(4)	1.3987(17)	C(8)-O(6)#1	1.2549(16)	C(13)-O(7)#2	1.2550(17)
C(3)-C(7)	1.501(2)	C(9)-C(10)#2	1.3957(17)	C(14)-O(9)	1.225(2)
C(4)-C(3)#1	1.3987(17)	C(9)-C(10)	1.3957(17)	C(14)-O(8)	1.284(2)
C(4)-C(8)	1.519(3)	C(9)-C(13)	1.506(3)	C(15)-O(10)	1.247(2)
C(5)-O(1)	1.2511(17)	C(10)-C(11)	1.398(2)	C(15)-O(11)	1.262(2)
C(5)-O(1)#1	1.2511(17)	C(10)-C(14)	1.498(2)	C(16)-O(12)	1.2534(16)
				C(16)-O(12)#2	1.2534(17)

Tabelle 111: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(2)#1	119.58(19)	O(2)-C(6)-C(2)	116.19(15)	C(10)-C(11)-C(15)	120.50(13)
C(2)-C(1)-C(5)	120.21(10)	O(3)-C(6)-C(2)	117.13(15)	C(11)-C(12)-C(11)#2	120.16(18)
C(2)#1-C(1)-C(5)	120.21(10)	O(4)-C(7)-O(5)	124.78(15)	C(11)-C(12)-C(16)	119.92(9)
C(1)-C(2)-C(3)	120.32(14)	O(4)-C(7)-C(3)	120.38(14)	C(11)#2-C(12)-C(16)	119.92(9)
C(1)-C(2)-C(6)	119.89(14)	O(5)-C(7)-C(3)	114.83(14)	O(7)-C(13)-O(7)#2	126.2(2)
C(3)-C(2)-C(6)	119.76(13)	O(6)-C(8)-O(6)#1	125.8(2)	O(7)-C(13)-C(9)	116.91(11)
C(4)-C(3)-C(2)	119.73(14)	O(6)-C(8)-C(4)	117.12(10)	O(7)#2-C(13)-C(9)	116.91(11)
C(4)-C(3)-C(7)	121.25(14)	O(6)#1-C(8)-C(4)	117.12(10)	O(9)-C(14)-O(8)	125.37(15)
C(2)-C(3)-C(7)	119.02(13)	C(10)#2-C(9)-C(10)	120.19(18)	O(9)-C(14)-C(10)	119.84(14)
C(3)-C(4)-C(3)#1	120.29(19)	C(10)#2-C(9)-C(13)	119.91(9)	O(8)-C(14)-C(10)	114.79(14)
C(3)-C(4)-C(8)	119.86(9)	C(10)-C(9)-C(13)	119.91(9)	O(10)-C(15)-O(11)	125.59(15)
C(3)#1-C(4)-C(8)	119.85(9)	C(9)-C(10)-C(11)	119.84(14)	O(10)-C(15)-C(11)	117.79(15)
O(1)-C(5)-O(1)#1	124.5(2)	C(9)-C(10)-C(14)	121.19(14)	O(11)-C(15)-C(11)	116.60(14)
O(1)-C(5)-C(1)	117.77(11)	C(11)-C(10)-C(14)	118.97(13)	O(12)-C(16)-O(12)#2	126.1(2)
O(1)#1-C(5)-C(1)	117.77(11)	C(12)-C(11)-C(10)	119.99(14)	O(12)-C(16)-C(12)	116.94(11)
O(2)-C(6)-O(3)	126.68(15)	C(12)-C(11)-C(15)	119.51(13)	O(12)#2-C(16)-C(12)	116.94(11)

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Positionen :

#1 $-x+1/2, -y+1/2, z$ #2 $-x+3/2, -y+1/2, z$

Tabelle 112: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	345	53	45	82(10)
H(2)	403	22	319	110(3)
H(3)	333	198	432	110(3)
H(4)	132	15	310	73(18)
H(5)	675	51	394	132(16)
H(6)	634	207	774	36(11)
H(7)	870	31	675	60(16)
H(8)	618	16	653	110(2)
H(9)	873	220	321	100(2)
H(10)	352	210	474	50(14)

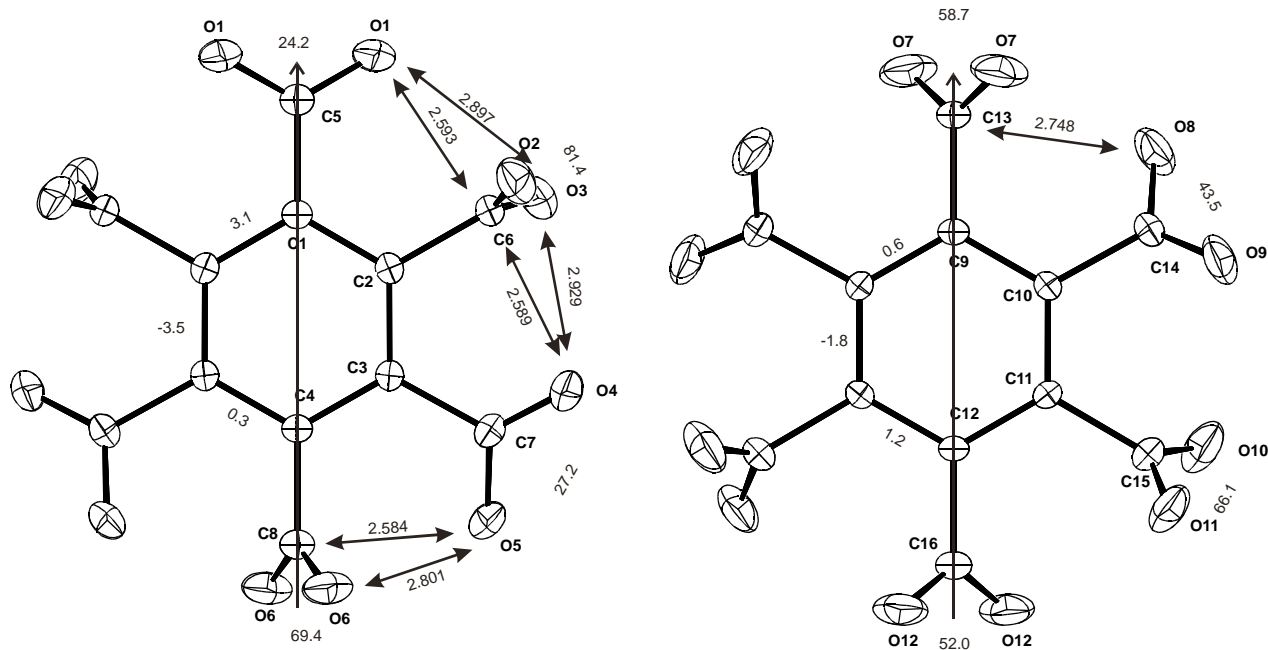


Abbildung 150: Atombenennung und ausgewählte Geometrieparameter in den beiden unabhängigen Mellitsäuren (Ellipsoide 50 %, die Winkelangaben bezeichnen die Verdrillungswinkel der Carboxylgruppen und die $[O_2C-C_{ar}-C_{ar}-CO_2]$ -Torsionswinkel, Abstände in Å, Standardabweichungen im Bereich der letzten angegebenen Dezimalen).

7.4 Geometrieparameter der HPHA-Strukturen

7.4.1 HPHA

Tabelle 113 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0	774(1)	2500	374(7)
C(2)	354(2)	386(1)	2891(1)	370(5)
C(3)	354(2)	-386(1)	2891(1)	374(5)
C(4)	0	-767(1)	2500	372(7)
C(5)	0	1602(1)	2500	386(7)
C(6)	726(2)	1987(1)	2212(1)	465(6)
C(7)	738(2)	2754(1)	2216(1)	533(6)
C(8)	0	3133(1)	2500	538(9)
C(9)	0	3952(2)	2500	695(11)
O(1)	926(2)	4280(1)	2374(1)	1058(9)
C(10)	757(2)	799(1)	3307(1)	418(5)
C(11)	77(3)	798(1)	3688(1)	583(7)
C(12)	463(3)	1184(2)	4069(1)	746(9)
C(13)	1528(3)	1571(2)	4067(1)	708(8)
C(14)	2212(3)	1573(2)	3691(1)	677(8)
C(15)	1832(2)	1182(1)	3312(1)	532(6)
C(16)	1956(4)	1989(2)	4474(1)	986(12)
O(2)	1302(3)	1935(2)	4818(1)	1451(13)
O(3)	2894(2)	2356(2)	4463(1)	1324(11)
C(17)	761(2)	-804(1)	3304(1)	425(5)
C(18)	-43(3)	-1211(1)	3547(1)	584(7)
C(19)	344(3)	-1601(2)	3927(1)	729(8)
C(20)	1541(3)	-1585(2)	4063(1)	686(8)
C(21)	2351(3)	-1186(2)	3820(1)	688(8)
C(22)	1964(3)	-790(1)	3441(1)	563(6)
C(23)	1962(3)	-2002(2)	4470(1)	952(11)
O(4)	1190(2)	-2357(2)	4683(1)	1343(11)
O(5)	3068(2)	-1979(2)	4575(1)	1434(12)
C(24)	0	-1595(1)	2500	392(7)
C(25)	1072(2)	-1978(1)	2489(1)	545(6)
C(26)	1069(3)	-2745(1)	2489(1)	589(7)
C(27)	0	-3126(2)	2500	531(9)
C(28)	0	-3942(2)	2500	673(11)
O(6)	990(2)	-4276(1)	2457(1)	975(8)

Tabelle 114: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	62(2)	19(1)	31(1)	0	-15(1)	0
C(2)	63(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	-16(1)	-1(1)
C(3)	64(1)	21(1)	26(1)	2(1)	-16(1)	0(1)
C(4)	63(2)	19(1)	28(1)	0	-15(1)	0
C(5)	62(2)	18(1)	35(2)	0	-19(1)	0
C(6)	68(2)	23(1)	48(1)	-2(1)	-6(1)	2(1)
C(7)	70(2)	24(1)	66(2)	4(1)	3(1)	-4(1)
C(8)	72(2)	16(1)	73(2)	0	-3(2)	0
C(9)	90(3)	18(2)	102(3)	0	26(2)	0
O(1)	116(2)	24(1)	181(2)	-9(1)	61(2)	-9(1)
C(10)	72(2)	24(1)	28(1)	-4(1)	-18(1)	-1(1)
C(11)	81(2)	57(1)	37(1)	-13(1)	-9(1)	-18(1)
C(12)	99(2)	84(2)	41(1)	-26(1)	-1(1)	-26(2)
C(13)	99(2)	73(2)	40(1)	-25(1)	-12(1)	-25(2)
C(14)	88(2)	67(2)	47(1)	-22(1)	-11(1)	-24(2)
C(15)	75(2)	49(1)	35(1)	-11(1)	-9(1)	-9(1)
C(16)	128(3)	122(3)	46(2)	-41(2)	1(2)	-55(2)
O(2)	171(3)	202(3)	63(1)	-79(2)	21(2)	-98(2)
O(3)	157(2)	176(3)	64(1)	-64(2)	4(1)	-97(2)
C(17)	74(2)	25(1)	27(1)	4(1)	-19(1)	2(1)
C(18)	77(2)	55(1)	42(1)	19(1)	-19(1)	-3(1)
C(19)	88(2)	77(2)	53(2)	38(1)	-16(2)	-5(2)
C(20)	91(2)	71(2)	42(1)	30(1)	-18(1)	11(2)
C(21)	74(2)	81(2)	50(1)	29(1)	-23(1)	7(2)
C(22)	74(2)	53(1)	41(1)	16(1)	-15(1)	0(1)
C(23)	96(2)	125(3)	64(2)	57(2)	-21(2)	11(2)
O(4)	121(2)	187(3)	94(2)	105(2)	-20(1)	-3(2)
O(5)	115(2)	205(3)	107(2)	110(2)	-42(2)	-1(2)
C(24)	67(2)	20(1)	31(1)	0	-15(1)	0
C(25)	65(2)	25(1)	72(2)	-3(1)	-10(1)	-4(1)
C(26)	67(2)	25(1)	85(2)	-1(1)	-1(1)	6(1)
C(27)	79(3)	20(1)	61(2)	0	3(2)	0
C(28)	84(3)	23(2)	96(3)	0	22(2)	0
O(6)	100(2)	23(1)	172(2)	0(1)	39(2)	5(1)

Tabelle 115: Bindungslängen [\AA]

C(1)-C(2)	1.403(2)	C(9)-O(1)#1	1.251(2)	C(20)-C(21)	1.372(4)
C(1)-C(2)#1	1.404(2)	C(9)-O(1)	1.251(2)	C(20)-C(23)	1.488(3)
C(1)-C(5)	1.500(3)	C(10)-C(11)	1.375(3)	C(21)-C(22)	1.391(3)
C(2)-C(3)	1.398(2)	C(10)-C(15)	1.377(3)	C(23)-O(5)	1.255(4)
C(2)-C(10)	1.499(2)	C(11)-C(12)	1.386(3)	C(23)-O(4)	1.256(4)
C(3)-C(4)	1.397(2)	C(12)-C(13)	1.372(4)	C(24)-C(25)	1.376(3)
C(3)-C(17)	1.500(2)	C(13)-C(14)	1.366(4)	C(24)-C(25)#1	1.376(3)
C(4)-C(3)#1	1.397(2)	C(13)-C(16)	1.493(3)	C(25)-C(26)	1.389(3)
C(4)-C(24)	1.499(3)	C(14)-C(15)	1.385(3)	C(26)-C(27)	1.371(3)
C(5)-C(6)#1	1.379(3)	C(16)-O(3)	1.234(4)	C(27)-C(26)#1	1.371(3)
C(5)-C(6)	1.379(3)	C(16)-O(2)	1.272(4)	C(27)-C(28)	1.479(4)
C(6)-C(7)	1.390(3)	C(17)-C(18)	1.375(3)	C(28)-O(6)#1	1.261(2)
C(7)-C(8)	1.374(3)	C(17)-C(22)	1.380(3)	C(28)-O(6)	1.261(2)
C(8)-C(7)#1	1.374(3)	C(18)-C(19)	1.389(3)		
C(8)-C(9)	1.484(4)	C(19)-C(20)	1.374(4)		

Tabelle 116: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(2)#1	119.9(2)	O(1)#1-C(9)-O(1)	123.3(3)	C(20)-C(19)-C(18)	120.0(3)
C(2)-C(1)-C(5)	120.03(11)	O(1)#1-C(9)-C(8)	118.37(15)	C(21)-C(20)-C(19)	119.7(2)
C(2)#1-C(1)-C(5)	120.03(11)	O(1)-C(9)-C(8)	118.37(15)	C(21)-C(20)-C(23)	120.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.99(17)	C(11)-C(10)-C(15)	118.99(19)	C(19)-C(20)-C(23)	120.3(3)
C(3)-C(2)-C(10)	119.98(16)	C(11)-C(10)-C(2)	121.2(2)	C(20)-C(21)-C(22)	120.4(3)
C(1)-C(2)-C(10)	120.01(16)	C(15)-C(10)-C(2)	119.8(2)	C(17)-C(22)-C(21)	120.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.71(17)	C(10)-C(11)-C(12)	120.4(3)	O(5)-C(23)-O(4)	124.3(3)
C(4)-C(3)-C(17)	119.95(16)	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(3)	O(5)-C(23)-C(20)	117.8(3)
C(2)-C(3)-C(17)	120.32(16)	C(14)-C(13)-C(12)	120.1(2)	O(4)-C(23)-C(20)	117.9(3)
C(3)-C(4)-C(3)#1	120.7(2)	C(14)-C(13)-C(16)	119.4(3)	C(25)-C(24)-C(25)#1	119.4(3)
C(3)-C(4)-C(24)	119.67(11)	C(12)-C(13)-C(16)	120.6(3)	C(25)-C(24)-C(4)	120.30(13)
C(3)#1-C(4)-C(24)	119.67(11)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(3)	C(25)#1-C(24)-C(4)	120.31(13)
C(6)#1-C(5)-C(6)	119.2(2)	C(10)-C(15)-C(14)	120.6(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.2(2)
C(6)#1-C(5)-C(1)	120.41(13)	O(3)-C(16)-O(2)	124.2(2)	C(27)-C(26)-C(25)	120.4(3)
C(6)-C(5)-C(1)	120.41(13)	O(3)-C(16)-C(13)	119.9(3)	C(26)#1-C(27)-C(26)	119.5(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.4(2)	O(2)-C(16)-C(13)	115.9(3)	C(26)#1-C(27)-C(28)	120.26(14)
C(8)-C(7)-C(6)	119.9(2)	C(18)-C(17)-C(22)	119.26(19)	C(26)-C(27)-C(28)	120.27(14)
C(7)-C(8)-C(7)#1	120.0(3)	C(18)-C(17)-C(3)	121.0(2)	O(6)#1-C(28)-O(6)	122.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.98(14)	C(22)-C(17)-C(3)	119.7(2)	O(6)#1-C(28)-C(27)	118.67(15)
C(7)#1-C(8)-C(9)	119.98(13)	C(17)-C(18)-C(19)	120.6(3)	O(6)-C(28)-C(27)	118.66(15)

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Positionen:

#1 -x,y,-z+1/2

Tabelle 117: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	94(4)	-498(3)	242(2)	220(2)
H(2)	161(4)	235(3)	508(2)	220(2)
H(3)	159(5)	-266(3)	512(2)	240(2)
H(4)	127(2)	174(1)	201(1)	42(6)
H(5)	127(2)	298(1)	201(1)	55(7)
H(6)	-69(2)	54(1)	370(1)	68(8)
H(7)	-2(3)	117(2)	432(1)	88(9)
H(8)	295(2)	184(2)	367(1)	79(9)
H(9)	235(2)	119(1)	306(1)	53(6)
H(10)	-90(2)	-122(1)	345(1)	66(7)
H(11)	-29(2)	-189(2)	408(1)	89(9)
H(12)	318(3)	-116(1)	389(1)	78(8)
H(13)	253(2)	-50(1)	328(1)	64(7)
H(14)	184(2)	-173(1)	249(1)	56(7)
H(15)	181(2)	-299(2)	248(1)	79(9)

7.4.2 Einschlussverbindung von HPHA mit Trimethoxybenzol (HPHA · (TMB)₂)

Tabelle 118 : Lageparameter (x 10⁴) und äquivalente Temperaturfaktoren (Å²x 10⁴) (C(20) besitzt halbes Gewicht).

	x	y	z	U _{eq}
O(1)	990(2)	4267(1)	-221(2)	741(7)
O(2)	-3172(2)	2116(2)	-4112(2)	1036(10)
O(3)	-1165(2)	2080(2)	-4497(2)	1074(11)
C(1)	-319(2)	383(1)	-783(1)	311(5)
C(2)	0	773(1)	0	323(7)
C(3)	-731(2)	780(1)	-1626(1)	345(5)
C(4)	-2029(3)	967(2)	-1819(2)	508(7)
C(5)	-2444(3)	1324(2)	-2602(2)	602(8)
C(6)	-1563(3)	1497(2)	-3181(2)	563(8)
C(7)	-272(3)	1302(2)	-2999(2)	597(8)
C(8)	137(3)	940(2)	-2221(2)	518(7)
C(9)	-1991(3)	1921(2)	-3991(2)	726(10)
C(10)	0	1590(2)	0	339(7)
C(11)	915(2)	1978(1)	-412(2)	436(6)
C(12)	919(3)	2740(1)	-406(2)	472(6)
C(13)	0	3121(2)	0	440(8)
C(14)	0	3940(2)	0	538(10)
C(15)	-1220(9)	5000	-2008(7)	1620(4)
C(16)	-1270(6)	4358(3)	-2443(6)	1400(2)
C(17)	-1504(9)	4298(5)	-3296(8)	1790(3)
C(18)	-1630(3)	5000	-3741(11)	3080(12)
O(4)	-1197(6)	3737(2)	-1913(4)	2030(2)
O(5)	8570(4)	5000	5489(18)	4840(16)
C(19)	-1320(7)	3067(3)	-2270(5)	1750(3)
C(20)	-2040(5)	5440(14)	-5060(2)	3900(3)

Tabelle 119: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	97(2)	23(1)	111(2)	-3(1)	51(1)	-6(1)
O(2)	87(2)	153(3)	70(2)	68(2)	2(1)	37(2)
O(3)	95(2)	164(3)	64(1)	76(2)	15(1)	30(2)
C(1)	49(1)	21(1)	21(1)	2(1)	-6(1)	0(1)
C(2)	53(2)	17(1)	25(1)	0	-3(1)	0
C(3)	58(1)	20(1)	23(1)	3(1)	-6(1)	2(1)
C(4)	64(2)	52(2)	36(1)	16(1)	3(1)	9(1)
C(5)	59(2)	74(2)	46(1)	28(1)	-3(1)	14(1)
C(6)	71(2)	63(2)	34(1)	22(1)	1(1)	10(1)
C(7)	66(2)	74(2)	39(1)	28(1)	8(1)	8(2)
C(8)	60(2)	56(2)	38(1)	19(1)	-2(1)	9(1)
C(9)	77(2)	96(3)	44(2)	35(2)	3(1)	22(2)
C(10)	56(2)	18(1)	26(1)	0	-7(1)	0
C(11)	59(2)	25(1)	47(1)	-2(1)	8(1)	3(1)
C(12)	62(2)	22(1)	60(2)	3(1)	19(1)	-3(1)
C(13)	62(2)	20(2)	51(2)	0	11(2)	0
C(14)	76(3)	22(2)	68(2)	0	29(2)	0
C(15)	173(8)	55(4)	239(10)	0	-62(7)	0
C(16)	118(4)	83(4)	209(7)	-4(4)	-24(4)	1(3)
C(17)	225(9)	140(7)	175(8)	13(6)	29(7)	14(6)
C(18)	440(3)	370(3)	121(11)	0	93(16)	0
O(4)	294(7)	76(3)	212(5)	-17(3)	-107(4)	-3(3)
O(5)	740(6)	400(4)	310(3)	0	30(3)	0
C(19)	195(6)	82(4)	228(7)	-31(4)	-70(5)	15(4)
C(20)	740(7)	109(13)	280(3)	-8(16)	-180(4)	80(2)

Tabelle 120: Bindungslängen [\AA]

O(1)-C(14)	1.261(2)	C(6)-C(7)	1.382(4)	C(16)-C(17)	1.310(11)
O(2)-C(9)	1.268(4)	C(6)-C(9)	1.491(3)	C(16)-O(4)	1.391(8)
O(3)-C(9)	1.247(4)	C(7)-C(8)	1.390(3)	C(17)-C(18)	1.451(10)
C(1)-C(1)#1	1.397(4)	C(10)-C(11)	1.386(3)	C(18)-O(5)#4	1.22(3)
C(1)-C(2)	1.405(2)	C(10)-C(11)#2	1.386(3)	C(18)-C(17)#3	1.451(10)
C(1)-C(3)	1.505(2)	C(11)-C(12)	1.389(3)	O(4)-C(19)	1.341(6)
C(2)-C(1)#2	1.405(2)	C(12)-C(13)	1.378(3)	O(5)-C(18)#5	1.22(3)
C(2)-C(10)	1.491(4)	C(13)-C(12)#2	1.378(3)	O(5)-C(20)#5	1.28(3)
C(3)-C(8)	1.376(4)	C(13)-C(14)	1.496(4)	O(5)-C(20)#6	1.28(3)
C(3)-C(4)	1.387(3)	C(14)-O(1)#2	1.261(2)	C(20)-O(5)#4	1.28(3)
C(4)-C(5)	1.394(3)	C(15)-C(16)	1.346(8)	C(20)-C(20)#3	1.60(5)
C(5)-C(6)	1.372(4)	C(15)-C(16)#3	1.346(8)		

Tabelle 121: Bindungswinkel [°].

C(1)#1-C(1)-C(2)	120.50(11)	C(3)-C(8)-C(7)	120.5(3)	C(16)-C(15)-C(16)#3	121.0(11)
C(1)#1-C(1)-C(3)	118.81(10)	O(3)-C(9)-O(2)	123.8(2)	C(17)-C(16)-C(15)	124.1(8)
C(2)-C(1)-C(3)	120.62(17)	O(3)-C(9)-C(6)	118.4(3)	C(17)-C(16)-O(4)	120.5(7)
C(1)-C(2)-C(1)#2	119.0(2)	O(2)-C(9)-C(6)	117.8(3)	C(15)-C(16)-O(4)	115.0(8)
C(1)-C(2)-C(10)	120.50(11)	C(11)-C(10)-C(11)#2	118.5(3)	C(16)-C(17)-C(18)	113.2(10)
C(1)#2-C(2)-C(10)	120.50(11)	C(11)-C(10)-C(2)	120.73(14)	O(5)#4-C(18)-C(17)#3	116.1(8)
C(8)-C(3)-C(4)	119.40(19)	C(11)#2-C(10)-C(2)	120.73(14)	O(5)#4-C(18)-C(17)	116.1(8)
C(8)-C(3)-C(1)	121.7(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.7(2)	C(17)#3-C(18)-C(17)	124.1(14)
C(4)-C(3)-C(1)	118.9(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.4(2)	C(19)-O(4)-C(16)	120.5(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120.2(2)	C(12)-C(13)-C(12)#2	119.4(3)	C(18)#5-O(5)-C(20)#5	121(4)
C(6)-C(5)-C(4)	119.9(3)	C(12)-C(13)-C(14)	120.31(14)	C(18)#5-O(5)-C(20)#6	121(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120.2(2)	C(12)#2-C(13)-C(14)	120.31(14)	C(20)#5-O(5)-C(20)#6	77(4)
C(5)-C(6)-C(9)	119.8(2)	O(1)#2-C(14)-O(1)	123.6(3)	O(5)#4-C(20)-C(20)#3	51.3(18)
C(7)-C(6)-C(9)	119.9(2)	O(1)#2-C(14)-C(13)	118.21(16)		
C(6)-C(7)-C(8)	119.8(3)	O(1)-C(14)-C(13)	118.21(16)		

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Positionen:

#1 x,-y,z #2 -x,y,-z #3 x,-y+1,z #4 x-1,y,z-1 #5 x+1,y,z+1 #6 x+1,-y+1,z+1

Tabelle 122: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	-272(3)	83(1)	-143(2)	50(7)
H(2)	-341(3)	143(2)	-271(2)	78(10)
H(3)	39(3)	141(2)	-334(2)	66(9)
H(4)	107(3)	78(2)	-214(2)	70(9)
H(5)	157(2)	172(2)	-71(2)	50(7)
H(6)	152(2)	296(2)	-69(2)	47(7)
H(7)	-337(6)	248(4)	-476(5)	100(2)
H(8)	-73(5)	520(7)	20(4)	250(4)
H(19A)	-181	276	-191	262
H(19B)	-47	286	-230	262
H(19C)	-177	310	-285	262

7.4.3 Einschlussverbindung HPHA · TNB · (TMB)₂.

Tabelle 123 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$), die mit * gekennzeichneten Atome besitzen durch die Fehlordnung halbes Gewicht.

	x	y	z	U _{eq}
C(1)	725(6)	5093(5)	782(4)	32(1)
C(2)	678(6)	5832(5)	-26(4)	33(1)
C(3)	-28(6)	5742(4)	-797(4)	31(1)
C(4)	1540(6)	5162(5)	1602(4)	36(2)
C(5)	2894(8)	4504(7)	1554(5)	64(2)
C(6)	3700(8)	4548(7)	2305(6)	73(2)
C(7)	3128(7)	5226(6)	3094(5)	50(2)
C(8)	1775(9)	5910(7)	3135(6)	74(2)
C(9)	1000(8)	5880(7)	2384(5)	69(2)
C(10)	3939(9)	5187(7)	3931(6)	63(2)
C(11)	1447(6)	6701(5)	-46(4)	37(2)
C(12)	883(8)	7695(6)	430(6)	73(2)
C(13)	1630(8)	8475(6)	410(6)	73(2)
C(14)	2970(7)	8264(6)	-81(5)	48(2)
C(15)	3521(8)	7296(6)	-602(6)	71(2)
C(16)	2765(8)	6541(6)	-588(7)	75(3)
C(17)	3831(9)	9059(6)	-71(6)	58(2)
C(18)	-62(7)	6532(5)	-1660(4)	38(2)
C(19)	-1101(8)	7513(6)	-1609(5)	56(2)
C(20)	-1124(8)	8272(6)	-2383(5)	66(2)
C(21)	-118(8)	8038(6)	-3217(5)	54(2)
C(22)	912(8)	7046(6)	-3280(5)	65(2)
C(23)	904(8)	6294(6)	-2492(5)	58(2)
C(24)	-95(9)	8874(7)	-4028(6)	64(2)
O(1)	5218(7)	4634(6)	3788(4)	89(2)
O(2)	3350(7)	5677(6)	4710(5)	101(3)
O(3)	5086(7)	8781(5)	-467(5)	87(2)
O(4)	3232(6)	9982(5)	366(5)	82(2)
O(5)	927(7)	8618(5)	-4748(4)	92(2)
O(6)	-1033(6)	9757(5)	-3970(4)	90(2)
C(25)	2068(11)	2396(10)	6086(8)	93(3)
C(26)	2720(11)	3065(9)	6445(8)	97(3)
C(27)	3140(12)	2821(9)	7388(9)	100(3)
C(28)	2915(11)	1951(9)	7919(8)	95(3)
C(29)	2222(11)	1277(8)	7497(8)	88(3)
C(30)	1791(10)	1492(8)	6604(7)	87(3)
C(31)	1770(14)	3523(11)	4619(9)	140(5)
C(32)	4316(18)	3279(12)	8624(10)	174(7)
C(33)	1324(14)	-277(10)	7760(9)	130(4)
O(7)	1604(9)	2569(7)	5164(6)	122(3)
O(8)	3740(10)	3559(7)	7719(6)	137(3)
O(9)	2038(9)	401(7)	8114(6)	121(3)
O(10)*	6520(2)	2028(17)	6506(18)	172(8)
O(11)*	6270(2)	730(2)	7622(16)	173(8)
O(12)*	5790(5)	2320(4)	4810(5)	260(2)
O(13)	5395(19)	2038(15)	3313(14)	230(7)

Fortsetzung Tabelle 123

	x	y	z	U _{eq}
O(14)*	4400(4)	710(5)	2880(3)	300(3)
N(1)*	6260(2)	1202(19)	6822(18)	112(6)
N(2)*	4910(5)	1080(5)	3460(4)	203(17)
N(3)*	5520(5)	1830(4)	4240(4)	206(16)
C(34)*	5720(2)	660(2)	6100(2)	105(6)
C(35)*	4630(3)	200(3)	3760(4)	141(16)
C(36)	5071(14)	709(13)	4415(15)	123(5)
C(37)*	4660(3)	-360(4)	4670(3)	127(12)
C(38)*	5620(3)	1230(3)	5140(2)	113(9)

Tabelle 124: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} (Å²x 10³).

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	38(3)	44(4)	23(3)	11(3)	-18(3)	-21(3)
C(2)	41(4)	37(4)	28(3)	5(3)	-16(3)	-19(3)
C(3)	36(3)	36(3)	28(3)	13(3)	-14(3)	-18(3)
C(4)	40(4)	49(4)	31(3)	11(3)	-19(3)	-24(3)
C(5)	50(5)	103(6)	29(4)	-16(4)	-15(3)	1(4)
C(6)	40(4)	121(7)	51(5)	-16(5)	-23(4)	1(4)
C(7)	44(4)	75(5)	41(4)	2(4)	-26(3)	-19(4)
C(8)	73(6)	89(6)	60(5)	-24(4)	-30(4)	-4(5)
C(9)	57(5)	95(6)	55(5)	-12(4)	-39(4)	-5(4)
C(10)	57(6)	82(6)	52(5)	-6(4)	-31(4)	-11(4)
C(11)	40(4)	53(4)	29(3)	8(3)	-11(3)	-27(3)
C(12)	59(5)	62(5)	103(7)	-27(5)	19(5)	-37(4)
C(13)	70(6)	60(5)	94(6)	-31(4)	19(5)	-39(4)
C(14)	56(5)	50(4)	49(4)	1(3)	-2(3)	-38(3)
C(15)	48(5)	70(6)	99(6)	-19(5)	11(4)	-36(4)
C(16)	65(5)	59(5)	108(7)	-30(5)	10(5)	-37(4)
C(17)	64(6)	56(5)	62(5)	-5(4)	-4(4)	-34(4)
C(18)	46(4)	40(4)	33(4)	15(3)	-19(3)	-16(3)
C(19)	61(5)	58(5)	43(4)	20(3)	1(3)	-12(4)
C(20)	71(5)	53(5)	59(5)	35(4)	-9(4)	-1(4)
C(21)	62(5)	57(5)	40(4)	26(3)	-14(4)	-14(4)
C(22)	70(5)	68(5)	44(4)	22(4)	7(4)	-7(4)
C(23)	65(5)	55(5)	47(4)	16(3)	-10(4)	-6(4)
C(24)	68(6)	67(6)	51(5)	26(4)	-15(4)	-12(4)
O(1)	68(4)	140(5)	62(4)	-17(3)	-37(3)	-13(4)
O(2)	82(5)	147(6)	68(4)	-39(4)	-49(4)	6(4)
O(3)	68(4)	73(4)	132(5)	-22(4)	3(4)	-46(3)
O(4)	82(4)	72(4)	105(5)	-22(3)	5(3)	-48(3)
O(5)	99(5)	89(4)	68(4)	47(3)	7(4)	-9(3)
O(6)	90(4)	82(4)	78(4)	53(3)	0(3)	-4(4)
C(25)	93(8)	110(9)	73(7)	-6(6)	-17(6)	-19(6)
C(26)	98(8)	102(8)	89(8)	13(6)	-12(6)	-26(6)
C(27)	116(9)	91(8)	104(8)	0(7)	-23(7)	-46(6)
C(28)	110(8)	92(7)	85(7)	18(6)	-27(6)	-27(6)
C(29)	96(7)	71(6)	91(7)	16(6)	-4(6)	-19(5)
C(30)	95(7)	87(7)	82(7)	4(6)	-12(6)	-32(5)
C(31)	168(12)	139(11)	141(11)	70(9)	-68(9)	-72(9)
C(32)	256(19)	187(14)	127(11)	15(10)	-102(13)	-102(14)

Fortsetzung Tabelle 124

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(33)	150(11)	133(10)	135(10)	1(8)	-39(9)	-76(9)
O(7)	153(7)	134(7)	102(6)	21(5)	-39(5)	-70(5)
O(8)	184(8)	122(6)	133(7)	30(5)	-64(6)	-73(6)
O(9)	148(7)	120(6)	115(6)	15(5)	-49(5)	-58(5)
O(10)*	160(17)	122(15)	220(2)	-8(13)	37(15)	-42(12)
O(11)*	157(18)	210(2)	121(15)	13(15)	-40(13)	9(15)
O(12)*	180(3)	240(4)	380(7)	30(4)	-50(3)	-80(3)
O(13)	266(18)	194(14)	202(16)	43(12)	-34(13)	-24(12)
O(14)*	170(3)	500(6)	170(3)	-30(3)	-80(2)	50(3)
N(1)*	85(13)	110(15)	121(16)	11(12)	-5(12)	0(10)
N(2)*	150(3)	240(5)	150(4)	10(3)	-10(2)	60(3)
N(3)*	180(4)	180(5)	210(5)	40(3)	0(3)	0(3)
C(34)*	75(15)	120(2)	104(17)	24(13)	0(13)	-11(12)
C(35)*	100(2)	53(18)	270(5)	-20(2)	-20(3)	-20(14)
C(36)	86(9)	88(13)	180(2)	9(13)	-6(11)	-2(8)
C(37)*	90(2)	140(4)	120(3)	30(2)	-20(17)	30(2)
C(38)*	84(17)	100(2)	116(15)	27(15)	0(13)	22(15)

Tabelle 125: Bindungslängen [Å]

C(1)-C(2)	1.406(7)	C(14)-C(17)	1.492(9)	C(29)-O(9)	1.393(11)
C(1)-C(3)#1	1.411(7)	C(15)-C(16)	1.368(10)	C(31)-O(7)	1.419(12)
C(1)-C(4)	1.499(7)	C(17)-O(3)	1.243(9)	C(32)-O(8)	1.428(13)
C(2)-C(3)	1.377(7)	C(17)-O(4)	1.273(9)	C(33)-O(9)	1.397(12)
C(2)-C(11)	1.499(8)	C(18)-C(23)	1.351(9)	O(10)-N(1)	1.19(2)
C(3)-C(1)#1	1.411(7)	C(18)-C(19)	1.371(9)	O(11)-N(1)	1.22(2)
C(3)-C(18)	1.502(7)	C(19)-C(20)	1.389(9)	O(12)-N(3)	1.12(6)
C(4)-C(9)	1.365(9)	C(20)-C(21)	1.374(10)	O(13)-N(3)	1.29(5)
C(4)-C(5)	1.369(9)	C(21)-C(22)	1.375(10)	O(13)-N(2)	1.42(7)
C(5)-C(6)	1.406(9)	C(21)-C(24)	1.493(9)	O(14)-N(2)	1.18(7)
C(6)-C(7)	1.348(10)	C(22)-C(23)	1.399(9)	N(1)-C(34)	1.48(4)
C(7)-C(8)	1.380(10)	C(24)-O(6)	1.235(9)	N(2)-N(3)	1.72(9)
C(7)-C(10)	1.489(9)	C(24)-O(5)	1.278(9)	N(3)-C(36)	1.59(6)
C(8)-C(9)	1.383(10)	C(25)-C(26)	1.347(14)	C(34)-C(35)#2	1.22(4)
C(10)-O(2)	1.226(9)	C(25)-C(30)	1.383(13)	C(34)-C(38)	1.46(4)
C(10)-O(1)	1.263(9)	C(25)-O(7)	1.392(11)	C(35)-C(34)#2	1.22(4)
C(11)-C(12)	1.364(9)	C(26)-C(27)	1.406(14)	C(35)-C(36)	1.32(4)
C(11)-C(16)	1.371(9)	C(27)-C(28)	1.337(13)	C(36)-C(37)#2	1.34(4)
C(12)-C(13)	1.387(9)	C(27)-O(8)	1.363(12)	C(36)-C(38)	1.46(4)
C(13)-C(14)	1.359(9)	C(28)-C(29)	1.422(13)	C(36)-C(37)	1.52(5)
C(14)-C(15)	1.364(10)	C(29)-C(30)	1.343(12)	C(37)-C(36)#2	1.34(4)

Tabelle 126: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(3)#1	119.1(4)	C(15)-C(16)-C(11)	122.4(7)	C(29)-O(9)-C(33)	115.7(9)
C(2)-C(1)-C(4)	120.8(5)	O(3)-C(17)-O(4)	123.7(6)	N(3)-O(13)-N(2)	79(3)
C(3)#1-C(1)-C(4)	120.1(4)	O(3)-C(17)-C(14)	118.9(7)	O(10)-N(1)-O(11)	135(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.7(5)	O(4)-C(17)-C(14)	117.3(7)	O(10)-N(1)-C(34)	113(3)
C(3)-C(2)-C(11)	120.6(4)	C(23)-C(18)-C(19)	118.9(6)	O(11)-N(1)-C(34)	112(3)
C(1)-C(2)-C(11)	118.7(5)	C(23)-C(18)-C(3)	121.5(6)	O(14)-N(2)-O(13)	125(6)
C(2)-C(3)-C(1)#1	120.2(4)	C(19)-C(18)-C(3)	119.5(6)	O(14)-N(2)-N(3)	171(6)
C(2)-C(3)-C(18)	120.2(5)	C(18)-C(19)-C(20)	120.5(7)	O(13)-N(2)-N(3)	47(3)
C(1)#1-C(3)-C(18)	119.6(4)	C(21)-C(20)-C(19)	120.3(7)	O(12)-N(3)-O(13)	130(7)
C(9)-C(4)-C(5)	118.4(6)	C(20)-C(21)-C(22)	119.5(6)	O(12)-N(3)-C(36)	127(6)
C(9)-C(4)-C(1)	122.6(6)	C(20)-C(21)-C(24)	120.5(7)	O(13)-N(3)-C(36)	103(5)
C(5)-C(4)-C(1)	118.9(6)	C(22)-C(21)-C(24)	120.0(7)	O(12)-N(3)-N(2)	173(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(7)	C(21)-C(22)-C(23)	119.0(7)	O(13)-N(3)-N(2)	54(3)
C(7)-C(6)-C(5)	120.0(7)	C(18)-C(23)-C(22)	121.7(7)	C(36)-N(3)-N(2)	49(3)
C(6)-C(7)-C(8)	119.5(6)	O(6)-C(24)-O(5)	124.0(7)	C(35)#2-C(34)-C(38)	121(4)
C(6)-C(7)-C(10)	119.5(7)	O(6)-C(24)-C(21)	119.5(8)	C(35)#2-C(34)-N(1)	125(4)
C(8)-C(7)-C(10)	120.9(7)	O(5)-C(24)-C(21)	116.5(7)	C(38)-C(34)-N(1)	114(3)
C(7)-C(8)-C(9)	120.2(7)	C(26)-C(25)-C(30)	123.1(10)	C(34)#2-C(35)-C(36)	125(5)
C(4)-C(9)-C(8)	121.0(7)	C(26)-C(25)-O(7)	122.3(11)	C(35)-C(36)-C(37)#2	128(3)
O(2)-C(10)-O(1)	123.7(7)	C(30)-C(25)-O(7)	114.6(10)	C(35)-C(36)-C(38)	177.5(18)
O(2)-C(10)-C(7)	119.6(8)	C(25)-C(26)-C(27)	117.8(10)	C(37)#2-C(36)-C(38)	51(2)
O(1)-C(10)-C(7)	116.8(8)	C(28)-C(27)-O(8)	123.6(11)	C(35)-C(36)-C(37)	59(3)
C(12)-C(11)-C(16)	116.1(6)	C(28)-C(27)-C(26)	121.8(10)	C(37)#2-C(36)-C(37)	70(4)
C(12)-C(11)-C(2)	123.3(6)	O(8)-C(27)-C(26)	114.5(11)	C(38)-C(36)-C(37)	121(3)
C(16)-C(11)-C(2)	120.5(6)	C(27)-C(28)-C(29)	117.5(10)	C(35)-C(36)-N(3)	126(3)
C(11)-C(12)-C(13)	121.9(7)	C(30)-C(29)-O(9)	125.1(10)	C(37)#2-C(36)-N(3)	106(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.6(7)	C(30)-C(29)-C(28)	122.4(10)	C(38)-C(36)-N(3)	55(3)
C(13)-C(14)-C(15)	118.1(6)	O(9)-C(29)-C(28)	112.6(9)	C(37)-C(36)-N(3)	175(3)
C(13)-C(14)-C(17)	121.9(7)	C(29)-C(30)-C(25)	117.4(10)	C(36)#2-C(37)-C(36)	110(4)
C(15)-C(14)-C(17)	120.0(7)	C(25)-O(7)-C(31)	117.7(9)	C(34)-C(38)-C(36)	115(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.7(7)	C(27)-O(8)-C(32)	116.2(10)		

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Positionen:

#1 -x,-y+1,-z #2 -x+1,-y,-z+1

Tabelle 127: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^2$), abgesehen von den Wasserstoffatomen in den Carboxylwasserstoffbrücken sind alle Wasserstoffatome berechnet, und die Temperaturfaktoren auf den 1.5 bzw. 1.2 fachen Wert (H(35), H(37), H(38)) der äquivalenten Temperaturfaktoren, der Atome an die sie gebunden sind, festgelegt.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	329	402	102	8
H(6)	463	411	226	9
H(8)	138	639	367	9
H(9)	10	636	241	8
H(12)	-3	785	78	9
H(13)	121	915	74	9
H(15)	442	715	-97	9
H(16)	316	590	-96	9
H(19)	-180	767	-105	7
H(20)	-182	894	-234	8
H(22)	160	688	-384	8
H(23)	158	561	-254	7
H(1)	426(14)	1046(11)	48(9)	19(5)
H(2)	103(11)	949(10)	-533(9)	16(4)
H(3)	381(12)	581(9)	507(9)	14(5)
H(26)	289	367	608	12
H(28)	320	179	854	11
H(30)	132	105	634	10
H(31A)	140	355	400	21
H(31B)	275	349	448	21
H(31C)	127	417	501	21
H(32A)	473	384	878	26
H(32B)	503	258	854	26
H(32C)	358	323	915	26
H(33A)	124	-85	824	20
H(33B)	184	-61	714	20
H(33C)	40	16	766	20
H(35)	457	53	313	17
H(37)	427	-72	425	15
H(38)	589	188	500	14

7.4.4 Einschussverbindung von HPHA und dem CT-Komplex aus Trimethoxybenzol und Bromanil

Tabelle 128 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	2469(3)	-1014(3)	510(1)	99(2)
O(2)	2405(3)	3346(4)	505(2)	116(2)
C(1)	5895(3)	2562(3)	833	36(2)
C(2)	5894(3)	3333	833	38(2)
C(3)	5073(3)	1740(3)	833	41(2)
C(4)	4733(3)	1307(3)	481(2)	54(2)
C(5)	3972(3)	552(3)	481(2)	65(2)
C(6)	3550(4)	216(4)	833	60(2)
C(7)	2719(4)	-614(4)	833	76(3)
C(8)	5079(3)	3333	833	39(2)
C(9)	4817(3)	3599(3)	1165(2)	49(1)
C(10)	4058(3)	3600(3)	1164(2)	58(2)
C(11)	3538(4)	3333	833	58(2)
C(12)	2728(4)	3333	833	79(3)
O(3)	1655(4)	1287(4)	1120(2)	128(2)
C(13)	644(6)	-220(6)	1114(3)	109(3)
C(14)	833(6)	616(6)	1116(3)	109(3)
C(15)	2296(6)	1087(6)	1117(3)	134(3)
Br(1)	1429(2)	1998(2)	16(1)	157(2)
C(16)	600(2)	856(15)	-3(4)	96(4)
Br(1A)	560(14)	1940(7)	14(5)	264(8)
C(16A)	200(2)	940(8)	-4(10)	170(3)
O(4)	990(8)	1350(6)	-5(10)	260(4)

Tabelle 129: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	63(3)	65(3)	90(3)	-17(3)	7(2)	-27(2)
O(2)	73(3)	209(6)	113(4)	34(4)	9(3)	105(4)
C(1)	19(2)	19(2)	66(5)	0(2)	0(2)	7(2)
C(2)	19(2)	28(3)	68(5)	0(3)	0(2)	14(2)
C(3)	23(2)	23(2)	72(5)	4(2)	-4(2)	6(3)
C(4)	34(3)	37(3)	70(4)	2(3)	3(3)	2(2)
C(5)	43(3)	46(3)	71(4)	-7(3)	1(3)	-4(3)
C(6)	34(3)	34(3)	86(6)	-4(2)	4(2)	-1(3)
C(7)	43(3)	43(3)	97(8)	-5(3)	5(3)	-12(4)
C(8)	25(2)	26(3)	66(5)	5(3)	3(2)	13(2)
C(9)	32(2)	44(3)	75(4)	4(3)	1(3)	22(2)
C(10)	40(3)	71(4)	74(4)	11(3)	15(3)	37(3)
C(11)	34(2)	75(5)	81(6)	18(5)	9(2)	37(3)
C(12)	51(3)	122(8)	88(7)	31(6)	15(3)	61(4)
O(3)	100(4)	101(4)	167(6)	10(4)	-3(4)	40(4)
C(13)	90(6)	92(6)	141(8)	3(5)	8(5)	42(5)
C(14)	89(6)	102(7)	113(7)	7(5)	-1(5)	32(6)
C(15)	106(7)	120(7)	182(10)	14(7)	7(7)	62(6)
Br(1)	108(2)	106(2)	236(4)	-14(2)	-2(2)	36(2)
Br(1A)	330(2)	131(9)	291(17)	3(9)	-106(15)	86(13)

Tabelle 130: Bindungslängen [Å]

O(1)-C(7)	1.254(5)	C(6)-C(7)	1.512(10)	C(13)-C(14)#5	1.397(11)
O(2)-C(12)	1.250(6)	C(7)-O(1)#3	1.254(5)	C(14)-C(13)#6	1.397(11)
C(1)-C(2)	1.405(4)	C(8)-C(9)#4	1.385(6)	Br(1)-O(4)	1.04(9)
C(1)-C(2)#1	1.405(4)	C(8)-C(9)	1.385(6)	Br(1)-Br(1A)	1.53(2)
C(1)-C(3)	1.497(8)	C(9)-C(10)	1.382(6)	Br(1)-Br(1A)#7	1.78(2)
C(2)-C(1)#2	1.405(4)	C(10)-C(11)	1.377(6)	Br(1)-C(16)	1.86(2)
C(2)-C(8)	1.484(8)	C(11)-C(10)#4	1.377(6)	Br(1)-C(16A)	2.1(3)
C(3)-C(4)	1.380(6)	C(11)-C(12)	1.474(10)	C(16)-C(16A)	0.8(3)
C(3)-C(4)#3	1.379(6)	C(12)-O(2)#4	1.250(6)	C(16)-O(4)	0.83(9)
C(4)-C(5)	1.379(7)	O(3)-C(14)	1.380(9)	C(16)-C(16)#8	1.38(2)
C(5)-C(6)	1.371(6)	O(3)-C(15)	1.385(10)	Br(1A)-C(16A)	1.61(10)
C(6)-C(5)#3	1.371(6)	C(13)-C(14)	1.382(11)	C(16A)-C(16A)#7	1.55(10)

Tabelle 131: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(2)#1	120.2(5)	O(1)-C(7)-O(1)#3	123.6(7)	C(14)-O(3)-C(15)	116.8(7)
C(2)-C(1)-C(3)	119.9(3)	O(1)-C(7)-C(6)	118.2(3)	C(14)-C(13)-C(14)#5	116.2(10)
C(2)#1-C(1)-C(3)	119.9(3)	O(1)#3-C(7)-C(6)	118.2(3)	O(3)-C(14)-C(13)	122.5(9)
C(1)-C(2)-C(1)#2	119.8(5)	C(9)#4-C(8)-C(9)	117.4(6)	O(3)-C(14)-C(13)#6	113.8(9)
C(1)-C(2)-C(8)	120.1(3)	C(9)#4-C(8)-C(2)	121.3(3)	C(13)-C(14)-C(13)#6	123.7(10)
C(1)#2-C(2)-C(8)	120.1(3)	C(9)-C(8)-C(2)	121.3(3)	O(4)-C(16)-C(16)#8	126(9)
C(4)-C(3)-C(4)#3	118.7(6)	C(10)-C(9)-C(8)	121.3(5)	O(4)-C(16)-C(16)#7	114(9)
C(4)-C(3)-C(1)	120.6(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120.8(5)	C(16)#8-C(16)-C(16)#7	119.98(4)
C(4)#3-C(3)-C(1)	120.7(3)	C(10)#4-C(11)-C(10)	118.5(6)	O(4)-C(16)-Br(1)	5(9)
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(5)	C(10)#4-C(11)-C(12)	120.8(3)	C(16)#8-C(16)-Br(1)	122(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.3(6)	C(10)-C(11)-C(12)	120.8(3)	C(16)#7-C(16)-Br(1)	118(3)
C(5)-C(6)-C(5)#3	119.5(6)	O(2)-C(12)-O(2)#4	122.6(8)	C(16A)#8-C(16A)-Br(1A)	125(10)
C(5)-C(6)-C(7)	120.2(3)	O(2)-C(12)-C(11)	118.7(4)	C(16A)#7-C(16A)-Br(1A)	115(10)
C(5)#3-C(6)-C(7)	120.2(3)	O(2)#4-C(12)-C(11)	118.7(4)		

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -y+1,x-y,z #2 -x+y+1,-x+1,z #3 y+1/3,x-1/3,-z+1/6 #4 x-y+1/3,-y+2/3,-z+1/6 #5 -x+y,-x,z #6 -y,x-y,z #7 y,-x+y,-z #8 x-y,x,-z

Tabelle 132: Lageparameter der Wasserstoffatome ($x 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^2$).

	x	y	z	U_{eq}
H(4)	502	153	24	7
H(5)	375	27	24	8
H(9)	516	378	139	6
H(10)	390	378	139	7
H(1)	181(6)	334(6)	56(2)	17(4)
H(13)	107	-37	111	13
H(15A)	284	160	112	20
H(15B)	225	77	88	20
H(15C)	225	76	135	20

7.4.5 Einschussverbindung von HPHA mit Tribrombenzol

Tabelle 133 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	5230(5)	3232(4)	6917(3)	64(2)
O(2)	4398(6)	1745(5)	6633(3)	82(2)
O(3)	1176(5)	5313(4)	4621(4)	84(2)
O(4)	214(6)	3932(4)	4672(5)	91(2)
O(5)	1409(5)	5252(5)	361(4)	87(2)
O(6)	45(6)	4027(5)	315(4)	91(2)
O(7)	5540(6)	3144(5)	-1641(3)	73(2)
O(8)	4178(6)	1881(5)	-1933(3)	78(2)
O(9)	8582(5)	-209(4)	10(3)	61(2)
O(10)	9959(5)	940(4)	693(3)	64(2)
O(11)	9863(6)	1079(5)	4822(5)	103(3)
O(12)	8741(7)	-298(5)	4459(5)	118(3)
C(1)	4912(5)	2412(4)	3263(3)	27(2)
C(2)	4130(5)	2803(4)	2870(4)	28(2)
C(3)	4158(5)	2826(4)	2100(3)	27(2)
C(4)	4944(5)	2457(5)	1726(3)	28(2)
C(5)	5729(5)	2080(4)	2106(4)	28(2)
C(6)	5713(5)	2060(4)	2880(3)	26(2)
C(7)	4901(5)	2415(5)	4077(4)	31(2)
C(8)	5275(7)	3212(6)	4625(4)	56(2)
C(9)	5244(7)	3235(6)	5391(4)	55(2)
C(10)	4824(6)	2440(5)	5614(4)	37(2)
C(11)	4441(8)	1632(6)	5081(5)	59(2)
C(12)	4478(7)	1620(5)	4317(4)	48(2)
C(13)	4811(7)	2472(7)	6442(5)	53(2)
C(14)	3310(5)	3221(5)	3281(4)	31(2)
C(15)	3370(6)	4147(6)	3393(4)	44(2)
C(16)	2619(7)	4552(6)	3788(5)	52(2)
C(17)	1797(6)	3999(6)	4051(4)	45(2)
C(18)	1713(7)	3070(6)	3926(5)	56(2)
C(19)	2473(6)	2679(6)	3539(5)	49(2)
C(20)	1004(7)	4432(7)	4471(5)	63(2)
C(21)	3354(5)	3250(5)	1688(4)	33(2)
C(22)	3716(6)	4081(5)	1491(4)	43(2)
C(23)	2970(7)	4482(5)	1110(4)	48(2)
C(24)	1854(6)	4041(5)	909(4)	43(2)
C(25)	1493(7)	3206(6)	1096(4)	51(2)
C(26)	2228(6)	2808(5)	1486(4)	43(2)
C(27)	1049(8)	4467(7)	509(5)	63(3)
C(28)	4934(6)	2466(4)	890(4)	29(2)
C(29)	5807(6)	3004(5)	657(4)	41(2)
C(30)	5791(7)	3030(6)	-101(4)	50(2)
C(31)	4914(6)	2504(5)	-633(4)	39(2)
C(32)	4042(7)	1948(6)	-405(4)	48(2)
C(33)	4053(6)	1935(5)	349(4)	38(2)
C(34)	4882(8)	2514(7)	-1456(5)	54(2)
C(35)	6561(5)	1675(5)	1692(4)	29(2)
C(36)	7698(6)	2087(5)	1889(4)	39(2)
C(37)	8461(6)	1725(6)	1506(4)	46(2)

Fortsetzung Tabelle 133

	x	y	z	U _{eq}
C(38)	8116(6)	937(5)	917(4)	37(2)
C(39)	6983(7)	526(5)	727(5)	47(2)
C(40)	6224(6)	896(5)	1121(4)	39(2)
C(41)	8935(7)	536(6)	511(5)	46(2)
C(42)	6552(5)	1666(5)	3297(3)	30(2)
C(43)	7456(6)	2228(5)	3810(4)	45(2)
C(44)	8237(7)	1867(6)	4172(5)	55(2)
C(45)	8144(7)	933(5)	4053(5)	48(2)
C(46)	7239(7)	370(6)	3551(5)	59(2)
C(47)	6450(6)	721(5)	3171(4)	48(2)
C(48)	8960(8)	533(7)	4467(6)	70(3)
Br(1)	6740(1)	5755(1)	926(1)	113(1)
Br(2)	10009(1)	4271(1)	2394(1)	112(1)
Br(3)	6592(1)	5286(1)	3914(1)	122(1)
C(49)	7342(10)	5371(7)	1795(6)	78(3)
C(50)	8290(10)	5015(7)	1764(7)	83(3)
C(51)	8728(9)	4750(7)	2393(8)	85(3)
C(52)	8192(9)	4797(7)	3028(7)	80(3)
C(53)	7270(9)	5146(7)	3021(6)	77(3)
C(54)	6800(9)	5438(7)	2401(7)	75(3)
Br(4)	-2117(2)	3407(1)	7335(2)	174(1)
Br(5)	1674(2)	2511(1)	6240(1)	175(1)
Br(6)	831(2)	1898(2)	9082(1)	182(1)
C(55)	-824(10)	2962(9)	7493(11)	104(4)
C(56)	-193(14)	2906(9)	6923(10)	114(5)
C(57)	773(14)	2557(10)	7015(9)	114(5)
C(58)	1100(16)	2241(11)	7639(11)	137(6)
C(59)	439(14)	2319(10)	8216(10)	120(5)
C(60)	-518(13)	2665(9)	8127(9)	117(5)
Br(7)	3006(1)	8971(1)	4246(1)	120(1)
Br(8)	-47(1)	10503(1)	2633(1)	125(1)
Br(9)	3343(2)	9214(2)	1235(1)	157(1)
C(61)	2471(10)	9330(7)	3343(6)	81(3)
C(62)	1534(9)	9720(7)	3338(6)	81(3)
C(63)	1223(9)	9953(8)	2674(7)	85(3)
C(64)	1742(10)	9842(8)	2054(6)	86(3)
C(65)	2639(9)	9454(8)	2101(6)	87(3)
C(66)	3018(9)	9183(7)	2723(6)	77(3)

Tabelle 134: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	88(4)	72(4)	27(3)	11(3)	10(3)	9(4)
O(2)	125(6)	84(5)	29(3)	18(3)	24(3)	-9(4)
O(3)	76(5)	58(4)	133(7)	9(4)	65(4)	32(3)
O(4)	68(4)	67(4)	149(7)	6(4)	79(5)	25(4)
O(5)	67(4)	97(5)	121(6)	67(5)	-1(4)	42(4)
O(6)	56(4)	108(5)	125(6)	66(5)	-14(4)	35(4)
O(7)	98(5)	87(4)	29(3)	22(3)	13(3)	-5(4)
O(8)	98(5)	97(5)	25(3)	13(3)	10(3)	-15(4)
O(9)	51(3)	65(4)	67(4)	-10(3)	20(3)	28(3)
O(10)	43(4)	71(4)	76(4)	-3(3)	28(3)	20(3)
O(11)	87(5)	79(5)	133(7)	26(5)	-59(5)	35(4)
O(12)	115(6)	67(5)	164(8)	37(5)	-62(6)	41(4)
C(1)	31(4)	42(4)	15(3)	12(3)	1(3)	18(3)
C(2)	28(4)	40(4)	25(4)	10(3)	7(3)	22(3)
C(3)	33(4)	42(4)	15(3)	8(3)	2(3)	25(3)
C(4)	30(4)	44(4)	15(4)	11(3)	1(3)	18(3)
C(5)	26(4)	39(4)	27(4)	10(3)	8(3)	22(3)
C(6)	26(4)	41(4)	21(4)	14(3)	5(3)	24(3)
C(7)	35(4)	51(5)	16(4)	6(4)	10(3)	31(4)
C(8)	76(6)	64(6)	36(5)	24(5)	21(4)	16(5)
C(9)	67(6)	72(6)	20(4)	3(4)	8(4)	9(5)
C(10)	37(4)	57(5)	19(4)	12(4)	3(3)	16(4)
C(11)	86(7)	60(6)	35(5)	24(5)	17(5)	7(5)
C(12)	71(6)	48(5)	21(4)	2(4)	7(4)	10(4)
C(13)	48(5)	83(7)	28(5)	18(5)	7(4)	8(5)
C(14)	31(4)	49(5)	26(4)	12(3)	11(3)	28(4)
C(15)	39(4)	60(5)	41(5)	11(4)	21(4)	20(4)
C(16)	48(5)	45(5)	66(6)	3(4)	23(4)	23(4)
C(17)	32(4)	58(5)	52(5)	6(4)	20(4)	28(4)
C(18)	47(5)	54(5)	81(7)	16(5)	39(5)	27(4)
C(19)	50(5)	50(5)	56(5)	10(4)	24(4)	28(4)
C(20)	46(5)	73(7)	74(7)	2(5)	23(5)	28(5)
C(21)	34(4)	53(5)	18(4)	7(3)	5(3)	28(4)
C(22)	36(4)	52(5)	46(5)	17(4)	1(4)	15(4)
C(23)	50(5)	52(5)	58(5)	31(4)	8(4)	33(4)
C(24)	38(5)	58(5)	43(5)	24(4)	0(4)	26(4)
C(25)	42(5)	70(6)	52(5)	29(4)	-1(4)	27(4)
C(26)	31(4)	59(5)	48(5)	21(4)	3(4)	25(4)
C(27)	51(6)	92(7)	63(6)	36(6)	3(5)	41(5)
C(28)	36(4)	36(4)	26(4)	11(3)	12(3)	24(3)
C(29)	43(5)	52(5)	24(4)	6(4)	-4(3)	10(4)
C(30)	60(5)	68(5)	27(4)	18(4)	14(4)	16(5)
C(31)	51(5)	58(5)	18(4)	18(4)	10(4)	19(4)
C(32)	59(5)	67(5)	15(4)	7(4)	-3(4)	13(4)
C(33)	35(4)	47(4)	35(4)	11(4)	11(4)	14(4)
C(34)	65(6)	69(6)	30(5)	15(5)	9(4)	14(5)
C(35)	33(4)	47(4)	21(4)	16(3)	13(3)	29(3)
C(36)	38(5)	47(4)	35(4)	5(4)	10(4)	19(4)
C(37)	32(4)	61(5)	52(5)	11(4)	14(4)	22(4)
C(38)	39(5)	42(4)	37(4)	5(4)	16(4)	23(4)
C(39)	53(5)	46(5)	46(5)	-3(4)	15(4)	27(4)
C(40)	35(4)	46(4)	37(5)	1(4)	9(4)	16(4)

Fortsetzung Tabelle 134

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(41)	56(6)	54(5)	45(5)	17(4)	31(4)	34(5)
C(42)	32(4)	54(5)	18(4)	19(3)	11(3)	24(4)
C(43)	42(5)	41(4)	54(5)	10(4)	-7(4)	26(4)
C(44)	50(5)	61(6)	57(6)	18(4)	-14(4)	27(4)
C(45)	48(5)	51(5)	50(5)	16(4)	-15(4)	27(4)
C(46)	58(6)	46(5)	78(6)	20(5)	-12(5)	29(4)
C(47)	45(5)	45(5)	49(5)	6(4)	-12(4)	17(4)
C(48)	72(7)	63(7)	75(7)	18(5)	-27(6)	35(5)
Br(1)	145(1)	120(1)	81(1)	23(1)	1(1)	56(1)
Br(2)	73(1)	109(1)	147(1)	4(1)	5(1)	36(1)
Br(3)	117(1)	156(1)	124(1)	72(1)	54(1)	42(1)
C(49)	78(7)	66(7)	79(8)	-1(6)	5(6)	9(6)
C(50)	92(9)	78(7)	72(8)	-7(6)	9(7)	25(6)
C(51)	76(7)	69(7)	109(10)	16(7)	13(7)	19(6)
C(52)	77(8)	70(7)	98(9)	29(6)	6(7)	20(6)
C(53)	65(7)	78(7)	95(8)	27(6)	19(6)	18(6)
C(54)	67(6)	75(7)	89(8)	20(6)	12(6)	30(5)
Br(4)	113(1)	142(1)	278(3)	78(2)	14(1)	37(1)
Br(5)	191(2)	135(1)	159(2)	-31(1)	46(2)	-10(1)
Br(6)	186(2)	196(2)	145(2)	71(1)	-41(1)	7(2)
C(55)	61(8)	103(10)	146(13)	45(9)	6(9)	7(7)
C(56)	100(11)	84(9)	135(14)	18(8)	-17(10)	-6(8)
C(57)	112(12)	94(10)	110(12)	1(9)	24(10)	-25(9)
C(58)	161(16)	114(12)	107(13)	12(10)	7(12)	-19(11)
C(59)	103(11)	104(10)	131(14)	40(9)	-55(10)	3(9)
C(60)	106(12)	105(10)	117(12)	30(9)	6(9)	-28(9)
Br(7)	159(1)	146(1)	77(1)	37(1)	5(1)	79(1)
Br(8)	125(1)	169(1)	106(1)	31(1)	14(1)	96(1)
Br(9)	144(1)	262(2)	133(1)	109(2)	82(1)	107(2)
C(61)	103(9)	82(7)	59(7)	19(6)	0(6)	26(6)
C(62)	87(8)	94(8)	71(7)	20(6)	1(6)	46(6)
C(63)	87(8)	87(8)	85(9)	19(6)	0(7)	35(6)
C(64)	103(9)	106(9)	69(8)	40(7)	22(7)	44(7)
C(65)	78(7)	125(9)	77(8)	51(7)	24(6)	38(7)
C(66)	74(7)	91(7)	72(7)	17(6)	15(6)	30(6)

Tabelle 135: Bindungslängen [Å]

O(1)-C(13)	1.272(10)	C(14)-C(15)	1.364(10)	C(44)-C(45)	1.369(11)
O(2)-C(13)	1.250(10)	C(14)-C(19)	1.377(10)	C(45)-C(46)	1.378(11)
O(3)-C(20)	1.280(10)	C(15)-C(16)	1.402(10)	C(45)-C(48)	1.478(11)
O(4)-C(20)	1.251(11)	C(16)-C(17)	1.380(11)	C(46)-C(47)	1.375(10)
O(5)-C(27)	1.277(11)	C(17)-C(18)	1.364(11)	Br(1)-C(49)	1.901(11)
O(6)-C(27)	1.264(11)	C(17)-C(20)	1.486(11)	Br(2)-C(51)	1.867(12)
O(7)-C(34)	1.255(10)	C(18)-C(19)	1.395(10)	Br(3)-C(53)	1.905(11)
O(8)-C(34)	1.266(10)	C(21)-C(22)	1.380(10)	C(49)-C(54)	1.351(14)
O(9)-C(41)	1.269(9)	C(21)-C(26)	1.395(10)	C(49)-C(50)	1.386(15)
O(10)-C(41)	1.270(10)	C(22)-C(23)	1.388(10)	C(50)-C(51)	1.367(15)
O(11)-C(48)	1.270(11)	C(23)-C(24)	1.383(11)	C(51)-C(52)	1.393(15)
O(12)-C(48)	1.233(11)	C(24)-C(25)	1.378(11)	C(52)-C(53)	1.347(14)
C(1)-C(6)	1.405(9)	C(24)-C(27)	1.481(11)	C(53)-C(54)	1.391(14)
C(1)-C(2)	1.420(9)	C(25)-C(26)	1.383(10)	Br(4)-C(55)	1.864(13)
C(1)-C(7)	1.477(9)	C(28)-C(33)	1.378(10)	Br(5)-C(57)	1.894(15)
C(2)-C(3)	1.406(9)	C(28)-C(29)	1.383(10)	Br(6)-C(59)	1.852(14)
C(2)-C(14)	1.497(9)	C(29)-C(30)	1.380(10)	C(55)-C(60)	1.352(18)
C(3)-C(4)	1.393(9)	C(30)-C(31)	1.364(11)	C(55)-C(56)	1.37(2)
C(3)-C(21)	1.488(8)	C(31)-C(32)	1.391(10)	C(56)-C(57)	1.40(2)
C(4)-C(5)	1.397(9)	C(31)-C(34)	1.491(10)	C(57)-C(58)	1.36(2)
C(4)-C(28)	1.517(9)	C(32)-C(33)	1.370(10)	C(58)-C(59)	1.40(2)
C(5)-C(6)	1.411(9)	C(35)-C(40)	1.370(9)	C(59)-C(60)	1.39(2)
C(5)-C(35)	1.501(9)	C(35)-C(36)	1.397(9)	Br(7)-C(61)	1.907(10)
C(6)-C(42)	1.494(8)	C(36)-C(37)	1.373(10)	Br(8)-C(63)	1.916(11)
C(7)-C(8)	1.368(10)	C(37)-C(38)	1.398(10)	Br(9)-C(65)	1.893(11)
C(7)-C(12)	1.386(10)	C(38)-C(39)	1.392(10)	C(61)-C(66)	1.384(14)
C(8)-C(9)	1.389(10)	C(38)-C(41)	1.477(10)	C(61)-C(62)	1.399(14)
C(9)-C(10)	1.372(10)	C(39)-C(40)	1.385(10)	C(62)-C(63)	1.350(14)
C(10)-C(11)	1.366(11)	C(42)-C(47)	1.384(10)	C(63)-C(64)	1.359(15)
C(10)-C(13)	1.494(10)	C(42)-C(43)	1.386(10)	C(64)-C(65)	1.353(15)
C(11)-C(12)	1.388(10)	C(43)-C(44)	1.362(10)	C(65)-C(66)	1.336(14)

Tabelle 136: Bindungswinkel [°].

C(6)-C(1)-C(2)	119.5(5)	C(22)-C(21)-C(26)	119.1(6)	C(44)-C(45)-C(46)	117.9(7)
C(6)-C(1)-C(7)	121.0(5)	C(22)-C(21)-C(3)	120.4(6)	C(44)-C(45)-C(48)	121.5(8)
C(2)-C(1)-C(7)	119.5(6)	C(26)-C(21)-C(3)	120.5(6)	C(46)-C(45)-C(48)	120.5(7)
C(3)-C(2)-C(1)	119.7(6)	C(21)-C(22)-C(23)	120.6(7)	C(47)-C(46)-C(45)	121.9(7)
C(3)-C(2)-C(14)	120.2(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(7)	C(46)-C(47)-C(42)	119.6(7)
C(1)-C(2)-C(14)	120.0(6)	C(25)-C(24)-C(23)	119.3(7)	O(12)-C(48)-O(11)	123.2(8)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(5)	C(25)-C(24)-C(27)	120.1(7)	O(12)-C(48)-C(45)	119.6(9)
C(4)-C(3)-C(21)	120.1(5)	C(23)-C(24)-C(27)	120.6(7)	O(11)-C(48)-C(45)	117.2(8)
C(2)-C(3)-C(21)	120.0(6)	C(24)-C(25)-C(26)	120.9(7)	C(54)-C(49)-C(50)	123.8(11)
C(3)-C(4)-C(5)	121.2(6)	C(25)-C(26)-C(21)	119.9(7)	C(54)-C(49)-Br(1)	117.9(9)
C(3)-C(4)-C(28)	118.8(5)	O(6)-C(27)-O(5)	123.3(8)	C(50)-C(49)-Br(1)	118.3(9)
C(5)-C(4)-C(28)	120.0(6)	O(6)-C(27)-C(24)	118.4(8)	C(51)-C(50)-C(49)	118.2(11)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(6)	O(5)-C(27)-C(24)	118.3(8)	C(50)-C(51)-C(52)	120.0(11)
C(4)-C(5)-C(35)	120.5(6)	C(33)-C(28)-C(29)	118.9(6)	C(50)-C(51)-Br(2)	120.5(10)
C(6)-C(5)-C(35)	120.2(5)	C(33)-C(28)-C(4)	120.4(6)	C(52)-C(51)-Br(2)	119.4(10)
C(1)-C(6)-C(5)	120.4(5)	C(29)-C(28)-C(4)	120.7(6)	C(53)-C(52)-C(51)	118.9(11)
C(1)-C(6)-C(42)	119.7(5)	C(30)-C(29)-C(28)	120.9(7)	C(52)-C(53)-C(54)	123.3(11)
C(5)-C(6)-C(42)	120.0(5)	C(31)-C(30)-C(29)	119.9(7)	C(52)-C(53)-Br(3)	118.9(9)
C(8)-C(7)-C(12)	117.3(6)	C(30)-C(31)-C(29)	119.6(6)	C(54)-C(53)-Br(3)	117.7(9)
C(8)-C(7)-C(1)	121.1(6)	C(30)-C(31)-C(32)	119.6(6)	C(49)-C(54)-C(53)	115.7(10)
C(12)-C(7)-C(1)	121.6(6)	C(30)-C(31)-C(34)	120.8(7)	C(60)-C(55)-C(56)	119.5(14)
C(7)-C(8)-C(9)	122.0(7)	C(32)-C(31)-C(34)	119.6(7)	C(60)-C(55)-Br(4)	122.9(14)
C(10)-C(9)-C(8)	119.6(8)	C(33)-C(32)-C(31)	120.4(7)	C(56)-C(55)-Br(4)	117.5(13)
C(11)-C(10)-C(9)	119.8(7)	C(32)-C(33)-C(28)	120.3(7)	C(55)-C(56)-Br(4)	119.2(15)
C(11)-C(10)-C(13)	121.2(7)	O(7)-C(34)-O(8)	123.5(7)	C(55)-C(56)-C(57)	119.2(15)
C(9)-C(10)-C(13)	119.0(7)	O(7)-C(34)-C(31)	119.0(8)	C(58)-C(57)-C(56)	123.0(16)
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(7)	O(8)-C(34)-C(31)	117.5(7)	C(58)-C(57)-Br(5)	117.6(17)
C(7)-C(12)-C(11)	121.3(7)	C(40)-C(35)-C(36)	118.9(6)	C(56)-C(57)-Br(5)	119.4(15)
O(2)-C(13)-O(1)	123.4(7)	C(40)-C(35)-C(5)	120.9(6)	C(57)-C(58)-C(59)	116.2(18)
O(2)-C(13)-C(10)	118.1(8)	C(36)-C(35)-C(5)	120.2(6)	C(60)-C(59)-C(58)	120.9(15)
O(1)-C(13)-C(10)	118.5(8)	C(37)-C(36)-C(35)	120.4(7)	C(60)-C(59)-Br(6)	120.4(16)
C(15)-C(14)-C(19)	119.2(6)	C(36)-C(37)-C(35)	120.7(7)	C(58)-C(59)-Br(6)	118.6(15)
C(15)-C(14)-C(2)	120.1(6)	C(39)-C(38)-C(37)	118.6(7)	C(55)-C(60)-C(59)	121.1(15)
C(19)-C(14)-C(2)	120.7(6)	C(39)-C(38)-C(41)	120.4(7)	C(66)-C(61)-C(62)	123.2(10)
C(14)-C(15)-C(16)	120.8(7)	C(37)-C(38)-C(41)	121.0(7)	C(66)-C(61)-Br(7)	118.6(9)
C(17)-C(16)-C(15)	119.2(7)	C(40)-C(39)-C(38)	120.0(7)	C(62)-C(61)-Br(7)	118.2(9)
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(7)	C(35)-C(40)-C(39)	121.3(7)	C(63)-C(62)-C(61)	113.7(11)
C(18)-C(17)-C(20)	120.6(8)	O(9)-C(41)-O(10)	123.1(7)	C(62)-C(63)-C(64)	125.5(11)
C(16)-C(17)-C(20)	119.0(8)	O(9)-C(41)-C(38)	118.3(8)	C(62)-C(63)-Br(8)	115.8(10)
C(17)-C(18)-C(19)	119.7(7)	O(10)-C(41)-C(38)	118.5(8)	C(64)-C(63)-Br(8)	118.7(9)
C(14)-C(19)-C(18)	120.7(7)	C(47)-C(42)-C(43)	118.2(6)	C(65)-C(64)-C(63)	117.3(10)
O(4)-C(20)-O(3)	122.8(8)	C(47)-C(42)-C(6)	120.4(6)	C(66)-C(65)-C(64)	122.7(11)
O(4)-C(20)-C(17)	119.5(8)	C(43)-C(42)-C(6)	121.5(6)	C(66)-C(65)-Br(9)	117.9(9)
O(3)-C(20)-C(17)	117.7(8)	C(44)-C(43)-C(42)	121.3(7)	C(64)-C(65)-Br(9)	119.3(9)
		C(43)-C(44)-C(45)	121.0(8)	C(65)-C(66)-C(61)	117.5(10)

Tabelle 137: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^2$), alle Wasserstoffpositionen sind idealisiert berechnet, die isotropen Temperaturfaktoren sind als der 1.2-fache äquivalente Temperaturfaktor des Kohlenstoffs, an den der Wasserstoff gebunden ist, angenommen.

	x	y	z	U_{eq}
H(8)	556	375	448	7
H(9)	551	379	575	7
H(11)	416	109	523	7
H(12)	421	107	396	6
H(15)	392	451	321	5
H(16)	267	518	387	6
H(18)	115	270	410	7
H(19)	241	204	345	6
H(22)	447	438	162	5
H(23)	322	505	99	6
H(25)	74	290	96	6
H(26)	197	225	161	5
H(29)	641	335	102	5
H(30)	638	340	-25	6
H(32)	345	158	-77	6
H(33)	346	157	50	4
H(36)	794	261	228	5
H(37)	921	201	164	5
H(39)	673	0	33	6
H(40)	547	61	99	5
H(43)	753	286	391	5
H(44)	884	226	451	7
H(46)	716	-26	347	7
H(47)	585	32	283	6
H(50)	862	496	133	10
H(52)	847	459	345	10
H(54)	615	567	240	9
H(56)	-40	310	648	14
H(58)	172	199	768	16
H(60)	-95	269	851	14
H(62)	116	981	375	10
H(64)	149	1003	161	10
H(66)	363	891	274	9

7.4.6 Einschussverbindung von HPHA mit Hexamethylbenzol

Tabelle 138 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
(C(6), C(7), C(8), C(9), O(4), O(4A)) : halbes Gewicht, Gewichte im fehlgeordneten Gast (ohne Berücksichtigung der speziellen Lagen) : C(1A), C(3A), C(4A), C(6A) : 1/3; C(2A), C(7A) : 2/3
C(5A) : 1).

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0	772(1)	5000	34(1)
C(2)	0	1599(1)	5000	40(1)
C(3)	0	3129(1)	5000	63(1)
O(4)	99(9)	4326(10)	5676(12)	93(3)
O(4A)	-285(9)	4136(10)	5616(11)	113(5)
C(5)	0	3951(2)	5000	83(1)
C(6)	286(3)	2130(3)	5673(3)	48(1)
C(7)	283(4)	2893(3)	5675(4)	54(1)
C(8)	299(5)	2136(3)	4349(3)	60(1)
C(9)	-300(5)	2605(4)	5647(4)	77(2)
C(1A)	-3564(6)	2872(11)	5255(14)	164(7)
C(2A)	-2861(4)	2861(4)	4883(8)	179(4)
C(3A)	-3152(11)	2357(9)	4089(11)	158(4)
C(4A)	-3901(8)	2198(16)	3752(12)	165(6)
C(5A)	-3333	3333	6113(8)	296(11)
C(6A)	-2212(12)	2898(15)	5329(17)	319(14)
C(7A)	-2391(5)	2391(5)	3764(12)	282(9)

Tabelle 139: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	27(1)	23(1)	54(1)	0(1)	0(1)	14(1)
C(2)	41(1)	26(1)	58(2)	-1(1)	-1(1)	21(1)
C(3)	103(3)	41(1)	65(2)	1(1)	1(2)	51(1)
O(4)	171(9)	58(4)	81(4)	-12(3)	-12(6)	82(6)
O(4A)	238(15)	89(9)	75(5)	5(6)	20(9)	129(10)
C(5)	155(4)	59(1)	66(2)	2(1)	4(3)	78(2)
C(6)	57(3)	33(2)	58(3)	-1(2)	-3(3)	27(2)
C(7)	75(3)	38(3)	58(3)	-3(2)	-1(3)	36(3)
C(8)	94(4)	48(3)	61(3)	4(2)	10(3)	51(3)
C(9)	138(6)	64(4)	64(3)	0(3)	10(4)	77(4)
C(1A)	187(11)	144(18)	147(12)	-3(10)	-2(5)	72(9)
C(2A)	210(10)	210(10)	159(8)	26(3)	-26(3)	135(11)
C(3A)	187(12)	142(11)	173(10)	29(7)	35(7)	103(11)
C(4A)	221(10)	162(18)	94(11)	10(11)	5(5)	81(9)
C(5A)	394(18)	394(18)	99(9)	0	0	197(9)
C(6A)	168(17)	390(4)	340(2)	120(2)	-81(14)	90(2)
C(7A)	312(16)	312(16)	320(2)	-38(7)	38(7)	227(18)

Tabelle 140: Bindungslängen [\AA]

C(1)-C(1)#1	1.401(2)	C(3)-C(5)	1.492(4)	C(8)-C(7)#3	1.664(7)
C(1)-C(1)#2	1.401(2)	O(4)-C(5)	1.276(19)	C(9)-C(8)#3	1.396(6)
C(1)-C(2)	1.502(3)	O(4A)-C(5)	1.263(19)	C(1A)-C(2A)	1.426(14)
C(2)-C(8)	1.370(5)	C(5)-O(4A)#3	1.263(19)	C(1A)-C(2A)#4	1.426(14)

Fortsetzung Tabelle 140

C(2)-C(8)#3	1.370(5)	C(5)-O(4)#3	1.276(19)	C(1A)-C(5A)	1.60(2)
C(2)-C(6)	1.393(5)	C(6)-C(8)#3	0.921(6)	C(2A)-C(6A)	1.363(17)
C(2)-C(6)#3	1.393(5)	C(6)-C(7)	1.388(6)	C(2A)-C(3A)	1.536(17)
C(3)-C(9)#3	1.354(6)	C(7)-C(8)#3	1.664(7)	C(3A)-C(4A)	1.361(19)
C(3)-C(9)	1.354(6)	C(8)-C(6)#3	0.921(6)	C(3A)-C(7A)	1.455(17)
C(3)-C(7)#3	1.385(6)	C(8)-C(9)#3	1.396(6)	C(4A)-C(3A)#5	1.361(19)
C(3)-C(7)	1.385(6)				

Tabelle 141: Bindungswinkel [°].

C(1)#1-C(1)-C(1)#2	120.0	C(9)-C(3)-C(7)	39.2(3)	C(6)#3-C(8)-C(9)#3	90.0(6)
C(1)#1-C(1)-C(2)	120.0	C(7)#3-C(3)-C(7)	120.7(5)	C(2)-C(8)-C(9)#3	120.7(5)
C(1)#2-C(1)-C(2)	120.0	C(9)#3-C(3)-C(5)	120.1(2)	C(6)#3-C(8)-C(7)#3	56.5(4)
C(8)-C(2)-C(8)#3	118.3(4)	C(9)-C(3)-C(5)	120.1(2)	C(2)-C(8)-C(7)#3	105.0(4)
C(8)-C(2)-C(6)	105.0(3)	C(7)#3-C(3)-C(5)	119.7(2)	C(9)#3-C(8)-C(7)#3	33.5(3)
C(8)#3-C(2)-C(6)	38.9(2)	C(7)-C(3)-C(5)	119.7(2)	C(3)-C(9)-C(8)#3	120.3(5)
C(8)-C(2)-C(6)#3	38.9(2)	O(4A)-C(5)-C(3)	118.1(8)	C(2A)-C(1A)-C(2A)#4	128.8(19)
C(8)#3-C(2)-C(6)#3	105.0(3)	O(4A)#3-C(5)-C(3)	118.1(8)	C(2A)-C(1A)-C(5A)	113.0(9)
C(6)-C(2)-C(6)#3	119.3(4)	O(4)-C(5)-C(3)	117.6(8)	C(2A)#4-C(1A)-C(5A)	113.0(9)
C(8)-C(2)-C(1)	120.9(2)	O(4)#3-C(5)-C(3)	117.6(8)	C(6A)-C(2A)-C(1A)	121.5(18)
C(8)#3-C(2)-C(1)	120.9(2)	C(8)#3-C(6)-C(7)	89.9(5)	C(6A)-C(2A)-C(3A)	121.6(19)
C(6)-C(2)-C(1)	120.4(2)	C(8)#3-C(6)-C(2)	69.2(5)	C(1A)-C(2A)-C(3A)	109.6(12)
C(6)#3-C(2)-C(1)	120.4(2)	C(7)-C(6)-C(2)	120.4(4)	C(4A)-C(3A)-C(7A)	133.1(17)
C(9)#3-C(3)-C(9)	119.9(5)	C(3)-C(7)-C(6)	119.6(5)	C(4A)-C(3A)-C(2A)	119.1(17)
C(9)#3-C(3)-C(7)#3	39.2(3)	C(3)-C(7)-C(8)#3	102.5(4)	C(7A)-C(3A)-C(2A)	104.9(15)
C(9)-C(3)-C(7)#3	106.2(3)	C(6)-C(7)-C(8)#3	33.6(2)	C(3A)#5-C(4A)-C(3A)	127(2)
C(9)#3-C(3)-C(7)	106.2(3)	C(6)#3-C(8)-C(2)	71.8(5)		

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Positionen:

#1 x-y,x,-z+1 #2 y,-x+y,-z+1 #3 -x,-x+y,-z+1

#4 -x+y-1,-x,z #5 -x+y-1,y,z

Tabelle 142: Lageparameter der Wasserstoffatome ($x \cdot 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^2$).

	x	y	z	U_{eq}
H(9)	-51	276	609	9
H(2)	43(2)	189(2)	619(3)	6(1)
H(3)	45(3)	324(3)	621(3)	8(1)
H(6)	-57(3)	141(3)	613(3)	7(1)
H(1)	-6(4)	497(2)	553(3)	22(3)
H(5A1)	-381	336	632	44
H(5A2)	-286	390	606	44
H(5A3)	-319	301	648	44
H(6A1)	-179	290	498	48
H(6A2)	-243	241	568	48
H(6A3)	-196	341	565	48
H(7A1)	-255	198	334	42
H(7A2)	-211	227	419	42
H(7A3)	-202	295	355	42

7.4.7 Einschlussverbindungen von HPHA und Azobenzol

Tabelle 143: Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	7607(18)	500(20)	3011(10)	131(12)
O(1A)	7340(20)	-120(20)	2992(10)	138(13)
O(2)	7435(5)	4287(5)	3654(2)	114(4)
O(3)	7425(5)	4234(5)	2948(2)	102(3)
O(4)	3256(7)	4365(5)	3675(2)	102(3)
O(5)	3024(6)	4240(5)	2985(2)	94(3)
O(6)	-1010(30)	340(40)	3042(8)	170(20)
O(6A)	-1210(30)	-110(50)	2899(10)	200(20)
C(1)	3912(5)	0	3333	36(2)
C(2)	3901(5)	774(4)	3330(2)	39(2)
C(3)	3135(5)	781(4)	3329(2)	43(2)
C(4)	2357(6)	0	3333	46(3)
C(5)	4720(7)	0	3333	49(3)
C(6)	4981(6)	-250(7)	3689(3)	60(2)
C(7)	5734(8)	-278(9)	3690(3)	87(4)
C(8)	6249(8)	0	3333	105(7)
C(9)	7085(9)	0	3333	156(12)
C(10)	4721(5)	1602(4)	3332(3)	42(2)
C(11)	5236(6)	1890(5)	3684(3)	56(2)
C(12)	6007(6)	2649(6)	3681(3)	69(3)
C(13)	6274(5)	3113(5)	3315(3)	55(2)
C(14)	5802(7)	2850(6)	2964(3)	71(3)
C(15)	4992(6)	2086(6)	2975(3)	63(3)
C(16)	7094(7)	3922(7)	3311(4)	89(4)
C(17)	3114(5)	1603(5)	3333(3)	46(2)
C(18)	2982(7)	1917(6)	2964(3)	68(3)
C(19)	2980(8)	2687(6)	2973(3)	76(3)
C(20)	3119(7)	3122(6)	3333(3)	67(3)
C(21)	3233(9)	2793(7)	3698(3)	90(4)
C(22)	3263(7)	2048(6)	3701(3)	63(3)
C(23)	3133(8)	3967(6)	3335(3)	75(3)
C(24)	1508(7)	0	3333	46(3)
C(25)	1134(7)	30(8)	3708(3)	78(3)
C(26)	361(8)	10(9)	3708(3)	92(4)
C(27)	-23(8)	0	3333	102(7)
C(28)	-831(12)	0	3333	176(13)
O(7)	2264(6)	990(6)	1989(3)	111(3)
O(8)	2623(6)	1409(6)	1335(3)	110(3)
O(9)	4971(5)	6155(6)	2019(3)	113(3)
O(10)	4988(5)	6273(7)	1313(3)	118(3)
O(11)	2590(5)	8679(5)	2094(3)	100(2)
O(12)	2336(6)	8740(5)	1411(3)	122(3)
C(29)	444(5)	3265(6)	1666(2)	50(2)
C(30)	893(6)	4177(7)	1672(3)	62(3)
C(31)	447(6)	4641(5)	1674(3)	55(2)
C(32)	934(5)	2805(6)	1665(3)	53(2)
C(33)	902(7)	2350(7)	2016(3)	71(3)
C(34)	1344(7)	1891(7)	2029(3)	79(3)
C(35)	1789(7)	1874(7)	1673(3)	72(3)

Fortsetzung Tabelle 143

	x	y	z	U _{eq}
C(36)	1788(8)	2335(8)	1329(3)	84(3)
C(37)	1383(7)	2804(7)	1324(3)	77(3)
C(38)	2243(8)	1393(8)	1691(4)	81(3)
C(39)	1872(5)	4663(6)	1661(3)	57(2)
C(40)	2324(7)	4671(7)	2014(3)	77(3)
C(41)	3212(7)	5117(8)	2005(3)	85(3)
C(42)	3639(6)	5534(7)	1654(3)	68(3)
C(43)	3205(7)	5493(8)	1300(3)	86(3)
C(44)	2300(7)	5077(7)	1306(3)	74(3)
C(45)	4596(7)	6012(8)	1655(4)	79(3)
C(46)	932(6)	5591(6)	1683(3)	59(2)
C(47)	1336(7)	6013(7)	2049(3)	74(3)
C(48)	1763(7)	6899(7)	2071(3)	75(3)
C(49)	1806(6)	7378(6)	1718(3)	64(2)
C(50)	1422(7)	6963(7)	1364(3)	82(3)
C(51)	961(7)	6064(6)	1340(3)	73(3)
C(52)	2290(7)	8318(7)	1740(4)	75(3)
O(13)	3335(4)	413(5)	1202(2)	89(2)
O(14)	3304(5)	344(5)	2201(2)	86(2)

Tabelle 144 : Lageparameter (x 10⁴) und äquivalente Temperaturfaktoren (Å²x 10³) des fehlgeordneten Azobenzolmoleküls.

	SOF	x	y	z	U _{eq}
C(53)	2/3	533(2)	421(1)	212(1)	97(6)
C(54)	2/3	597(2)	411(1)	195(1)	108(7)
C(55)	2/3	582(2)	371(2)	158(1)	164(12)
C(56)	2/3	500(3)	339(2)	139(1)	150(11)
C(57)	2/3	436(2)	350(2)	154(1)	130(8)
C(58)	2/3	450(2)	395(2)	194(1)	126(8)
N(1)	2/3	545(2)	459(1)	250(1)	129(6)
N(2A)	1/3	526(2)	487(2)	268(1)	105(10)
C(59A)	1/3	545(4)	528(4)	311(2)	128(16)
C(60A)	1/3	516(4)	560(5)	324(2)	170(2)
C(61A)	1/3	41(4)	460(4)	31(2)	144(17)
C(62A)	1/3	18(3)	404(3)	48(1)	93(11)
N(2)	1/3	599(2)	487(2)	264(1)	87(8)
C(59)	1/3	79(3)	469(3)	357(1)	111(12)
C(60)	1/3	118(3)	429(3)	346(1)	118(13)
C(61)	1/3	85(4)	376(4)	306(2)	155(19)
C(62)	1/3	41(3)	388(2)	286(1)	79(9)
C(63)	2/3	37(3)	437(3)	288(1)	204(15)
C(64)	2/3	569(3)	515(3)	341(1)	213(15)

Tabelle 145: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	95(17)	260(40)	111(14)	70(20)	44(12)	150(30)
O(1A)	170(20)	280(40)	84(12)	80(20)	62(14)	200(30)
O(2)	81(6)	77(6)	87(5)	4(4)	3(4)	-34(5)
O(3)	64(5)	69(5)	92(5)	0(4)	19(4)	-29(4)
O(4)	186(9)	56(5)	89(5)	-18(4)	-26(5)	80(6)
O(5)	176(9)	59(5)	80(5)	-5(4)	-19(5)	84(6)
O(6)	130(20)	450(60)	41(15)	30(20)	5(14)	220(40)
O(6A)	150(20)	440(60)	90(20)	-20(20)	-32(18)	220(30)
C(1)	22(4)	21(6)	64(6)	-4(5)	-2(2)	10(3)
C(2)	22(4)	19(4)	70(5)	-4(3)	4(4)	6(3)
C(3)	38(5)	7(4)	78(6)	1(3)	5(4)	7(4)
C(4)	27(5)	18(6)	89(9)	4(5)	2(3)	9(3)
C(5)	36(5)	29(6)	79(8)	2(6)	1(3)	15(3)
C(6)	49(6)	84(7)	68(6)	-1(5)	-1(4)	48(6)
C(7)	73(8)	132(11)	84(7)	17(7)	7(6)	72(8)
C(8)	73(7)	190(20)	87(12)	10(12)	5(6)	97(11)
C(9)	105(11)	350(40)	91(14)	90(20)	44(10)	180(20)
C(10)	33(5)	10(4)	76(6)	0(4)	-2(4)	4(3)
C(11)	47(6)	35(5)	69(6)	4(4)	2(5)	8(4)
C(12)	41(5)	43(6)	80(7)	-6(5)	3(5)	-13(4)
C(13)	30(5)	33(5)	71(7)	3(4)	4(4)	-8(4)
C(14)	61(7)	28(5)	88(7)	3(5)	10(6)	-6(5)
C(15)	61(6)	41(5)	68(6)	-3(5)	-8(5)	11(5)
C(16)	69(8)	56(7)	88(9)	-3(6)	-9(7)	-10(6)
C(17)	36(5)	13(4)	80(6)	3(4)	-1(4)	6(4)
C(18)	87(7)	30(5)	91(7)	-4(5)	-12(6)	31(5)
C(19)	119(10)	48(6)	78(7)	-10(5)	-15(6)	55(7)
C(20)	92(8)	46(6)	85(8)	-10(5)	-13(6)	52(6)
C(21)	179(13)	61(7)	62(7)	-8(5)	-10(7)	84(9)
C(22)	88(8)	39(5)	76(6)	-3(5)	-7(5)	42(6)
C(23)	117(10)	43(6)	86(8)	-6(6)	-9(7)	55(7)
C(24)	36(5)	23(6)	75(8)	11(6)	5(3)	12(3)
C(25)	54(6)	119(10)	82(7)	15(6)	6(5)	58(7)
C(26)	88(8)	157(12)	76(7)	28(7)	31(6)	94(9)
C(27)	73(7)	190(20)	79(12)	28(12)	14(6)	96(11)
C(28)	123(13)	340(50)	130(20)	10(20)	5(12)	170(20)
O(7)	130(8)	122(8)	124(6)	20(6)	13(6)	95(7)
O(8)	128(8)	127(8)	124(6)	12(5)	27(6)	99(7)
O(9)	55(5)	131(8)	125(7)	10(6)	-10(5)	26(5)
O(10)	54(5)	156(9)	122(6)	18(6)	9(5)	35(5)
O(11)	91(6)	65(5)	121(6)	-1(4)	-9(5)	23(5)
O(12)	122(8)	69(5)	143(7)	15(5)	-9(6)	22(5)
C(29)	45(4)	47(6)	60(5)	7(4)	5(4)	24(4)
C(30)	49(6)	70(7)	73(6)	17(5)	0(4)	36(6)
C(31)	39(5)	46(5)	63(5)	8(4)	-10(4)	9(4)
C(32)	38(5)	47(5)	69(6)	4(5)	-8(4)	18(4)
C(33)	76(7)	75(7)	85(7)	3(6)	11(5)	54(6)
C(34)	77(8)	80(8)	87(7)	13(6)	-3(6)	45(7)
C(35)	80(8)	65(7)	82(7)	3(6)	6(6)	44(6)
C(36)	98(9)	97(9)	91(7)	7(6)	19(6)	73(8)

Fortsetzung Tabelle 145

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(37)	90(8)	94(9)	78(7)	15(6)	14(6)	70(7)
C(38)	79(8)	89(9)	94(8)	-3(7)	10(7)	58(7)
C(39)	33(5)	50(6)	79(6)	-4(5)	-14(4)	15(4)
C(40)	63(7)	84(8)	74(6)	5(6)	1(5)	29(6)
C(41)	48(6)	111(9)	81(6)	8(7)	-10(5)	29(7)
C(42)	44(6)	73(7)	82(7)	1(6)	-3(5)	26(5)
C(43)	43(6)	103(9)	81(7)	17(6)	0(5)	15(6)
C(44)	60(7)	86(8)	73(6)	32(5)	12(5)	33(6)
C(45)	53(7)	84(8)	80(7)	6(6)	-1(6)	20(6)
C(46)	58(6)	46(5)	72(6)	1(5)	-2(5)	26(5)
C(47)	94(9)	61(7)	71(6)	-10(5)	-16(6)	42(6)
C(48)	81(8)	59(7)	78(6)	-7(5)	-21(6)	29(6)
C(49)	58(6)	43(5)	76(6)	0(5)	-10(5)	15(5)
C(50)	79(8)	71(8)	90(7)	20(6)	2(6)	32(7)
C(51)	80(8)	50(6)	76(6)	-8(5)	-13(5)	22(6)
C(52)	61(7)	59(7)	87(7)	7(6)	1(6)	16(6)
O(13)	66(5)	79(5)	123(5)	-1(4)	-3(4)	38(4)
O(14)	78(5)	84(5)	97(4)	1(4)	-1(4)	40(4)

Tabelle 146: Bindungslängen [Å], Bindungslängen und Bindungswinkel für das fehlgeordnete Azobenzol sind nicht wiedergegeben.

O(1)-O(1A)	0.98(5)	C(10)-C(11)	1.379(11)	C(29)-C(30)	1.426(14)
O(1)-C(9)	1.38(3)	C(11)-C(12)	1.381(12)	C(29)-C(32)	1.485(12)
O(1A)-C(9)	1.24(3)	C(12)-C(13)	1.373(12)	C(30)-C(31)	1.424(14)
O(2)-C(16)	1.263(11)	C(13)-C(14)	1.337(12)	C(30)-C(39)	1.532(13)
O(3)-C(16)	1.290(11)	C(13)-C(16)	1.471(13)	C(31)-C(31)#2	1.399(17)
O(4)-C(23)	1.254(10)	C(14)-C(15)	1.424(13)	C(31)-C(46)	1.486(12)
O(5)-C(23)	1.272(11)	C(17)-C(22)	1.368(11)	C(32)-C(37)	1.351(12)
O(6)-O(6A)	0.83(9)	C(17)-C(18)	1.372(11)	C(32)-C(33)	1.371(12)
O(6)-C(28)	1.24(5)	C(18)-C(19)	1.392(13)	C(33)-C(34)	1.411(14)
O(6A)-C(28)	1.51(3)	C(19)-C(20)	1.338(12)	C(34)-C(35)	1.397(13)
C(1)-C(2)	1.407(9)	C(20)-C(21)	1.365(13)	C(35)-C(36)	1.376(14)
C(1)-C(2)#1	1.407(9)	C(20)-C(23)	1.512(13)	C(35)-C(38)	1.464(15)
C(1)-C(5)	1.459(15)	C(21)-C(22)	1.373(13)	C(36)-C(37)	1.369(14)
C(2)-C(3)	1.390(11)	C(24)-C(25)#1	1.384(11)	C(39)-C(44)	1.360(12)
C(2)-C(10)	1.488(10)	C(24)-C(25)	1.384(11)	C(39)-C(40)	1.384(12)
C(3)-C(4)	1.407(9)	C(25)-C(26)	1.377(14)	C(40)-C(41)	1.389(14)
C(3)-C(17)	1.504(10)	C(26)-C(27)	1.372(13)	C(41)-C(42)	1.351(13)
C(4)-C(3)#1	1.407(9)	C(27)-C(26)#1	1.372(13)	C(42)-C(43)	1.350(13)
C(4)-C(24)	1.533(16)	C(27)-C(28)	1.46(3)	C(42)-C(45)	1.498(15)
C(5)-C(6)#1	1.384(10)	C(28)-O(6)#1	1.24(5)	C(43)-C(44)	1.416(14)
C(5)-C(6)	1.384(10)	C(28)-O(6A)#1	1.51(3)	C(46)-C(51)	1.367(12)
C(6)-C(7)	1.384(14)	O(7)-C(38)	1.205(12)	C(46)-C(47)	1.382(12)
C(7)-C(8)	1.390(13)	O(8)-C(38)	1.317(12)	C(47)-C(48)	1.387(14)
C(8)-C(7)#1	1.390(13)	O(9)-C(45)	1.300(11)	C(48)-C(49)	1.396(12)
C(8)-C(9)	1.51(2)	O(10)-C(45)	1.251(11)	C(49)-C(50)	1.338(13)
C(9)-O(1A)#1	1.24(3)	O(11)-C(52)	1.276(11)	C(49)-C(52)	1.471(14)
C(9)-O(1)#1	1.38(3)	O(12)-C(52)	1.272(12)	C(50)-C(51)	1.407(14)
C(10)-C(15)	1.363(11)	C(29)-C(29)#2	1.390(16)		

Tabelle 147: Bindungswinkel [°].

O(1A)-O(1)-C(9)	61(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.2(8)	C(31)#2-C(31)-C(30)	119.3(5)
O(1)-O(1A)-C(9)	76(3)	C(10)-C(15)-C(14)	120.5(8)	C(31)#2-C(31)-C(46)	120.7(5)
O(6A)-O(6)-C(28)	91(9)	O(2)-C(16)-O(3)	122.9(9)	C(30)-C(31)-C(46)	120.0(7)
O(6)-O(6A)-C(28)	55(5)	O(2)-C(16)-C(13)	119.8(10)	C(37)-C(32)-C(33)	119.8(8)
C(2)-C(1)-C(2)#1	118.7(10)	O(3)-C(16)-C(13)	117.3(9)	C(37)-C(32)-C(29)	121.9(8)
C(2)-C(1)-C(5)	120.7(5)	C(22)-C(17)-C(18)	120.7(8)	C(33)-C(32)-C(29)	118.3(8)
C(2)#1-C(1)-C(5)	120.7(5)	C(22)-C(17)-C(3)	119.4(7)	C(32)-C(33)-C(34)	120.6(9)
C(3)-C(2)-C(1)	121.1(8)	C(18)-C(17)-C(3)	119.8(7)	C(35)-C(34)-C(33)	119.4(9)
C(3)-C(2)-C(10)	119.1(7)	C(17)-C(18)-C(19)	118.9(9)	C(36)-C(35)-C(34)	117.1(9)
C(1)-C(2)-C(10)	119.8(7)	C(20)-C(19)-C(18)	120.6(9)	C(36)-C(35)-C(38)	124.1(10)
C(2)-C(3)-C(4)	119.4(8)	C(19)-C(20)-C(21)	119.7(9)	C(34)-C(35)-C(38)	118.7(9)
C(2)-C(3)-C(17)	121.6(7)	C(19)-C(20)-C(23)	120.0(9)	C(37)-C(36)-C(35)	123.0(9)
C(4)-C(3)-C(17)	119.0(8)	C(21)-C(20)-C(23)	120.2(9)	C(32)-C(37)-C(36)	120.0(9)
C(3)-C(4)-C(3)#1	120.4(10)	C(20)-C(21)-C(22)	121.4(9)	O(7)-C(38)-O(8)	121.1(10)
C(3)-C(4)-C(24)	119.8(5)	C(17)-C(22)-C(21)	118.4(8)	O(7)-C(38)-C(35)	125.8(10)
C(3)#1-C(4)-C(24)	119.8(5)	O(4)-C(23)-O(5)	123.1(9)	O(8)-C(38)-C(35)	113.1(10)
C(6)#1-C(5)-C(6)	119.4(11)	O(4)-C(23)-C(20)	119.5(9)	C(44)-C(39)-C(40)	119.9(9)
C(6)#1-C(5)-C(1)	120.3(6)	O(5)-C(23)-C(20)	117.3(9)	C(44)-C(39)-C(30)	120.7(8)
C(6)-C(5)-C(1)	120.3(6)	C(25)#1-C(24)-C(25)	118.9(12)	C(40)-C(39)-C(30)	119.4(8)
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(9)	C(25)#1-C(24)-C(4)	120.5(6)	C(39)-C(40)-C(41)	119.5(9)
C(6)-C(7)-C(8)	118.5(10)	C(25)-C(24)-C(4)	120.5(6)	C(42)-C(41)-C(40)	120.7(9)
C(7)#1-C(8)-C(7)	121.5(14)	C(26)-C(25)-C(24)	120.4(10)	C(43)-C(42)-C(41)	120.2(9)
C(7)#1-C(8)-C(9)	119.3(7)	C(27)-C(26)-C(25)	120.0(10)	C(43)-C(42)-C(45)	120.3(10)
C(7)-C(8)-C(9)	119.3(7)	C(26)#1-C(27)-C(26)	120.1(14)	C(41)-C(42)-C(45)	119.5(9)
O(1A)-C(9)-O(1A)#1	125(3)	C(26)#1-C(27)-C(28)	120.0(7)	C(42)-C(43)-C(44)	120.2(9)
O(1A)-C(9)-O(1)	44(2)	C(26)-C(27)-C(28)	120.0(7)	C(39)-C(44)-C(43)	119.2(9)
O(1A)#1-C(9)-O(1)	113.4(17)	O(6)-C(28)-O(6)#1	120(4)	O(10)-C(45)-O(9)	123.9(10)
O(1A)-C(9)-O(1)#1	113.4(17)	O(6)-C(28)-C(27)	120.2(19)	O(10)-C(45)-C(42)	119.2(10)
O(1A)#1-C(9)-O(1)#1	44(2)	O(6)#1-C(28)-C(27)	120.2(19)	O(9)-C(45)-C(42)	116.8(10)
O(1)-C(9)-O(1)#1	138(2)	O(6)-C(28)-O(6A)	34(5)	C(51)-C(46)-C(47)	118.7(9)
O(1A)-C(9)-C(8)	117.4(16)	O(6)#1-C(28)-O(6A)	116(3)	C(51)-C(46)-C(31)	121.5(8)
O(1A)#1-C(9)-C(8)	117.4(16)	C(27)-C(28)-O(6A)	112.7(19)	C(47)-C(46)-C(31)	119.8(8)
O(1)-C(9)-C(8)	110.8(11)	O(6)-C(28)-O(6A)#1	116(3)	C(46)-C(47)-C(48)	121.0(9)
O(1)#1-C(9)-C(8)	110.8(11)	O(6)#1-C(28)-O(6A)#1	34(5)	C(47)-C(48)-C(49)	120.0(9)
C(15)-C(10)-C(11)	118.3(7)	C(27)-C(28)-O(6A)#1	112.7(19)	C(50)-C(49)-C(48)	118.4(9)
C(15)-C(10)-C(2)	119.9(7)	O(6A)-C(28)-O(6A)#1	135(4)	C(50)-C(49)-C(52)	122.0(9)
C(11)-C(10)-C(2)	121.8(7)	C(29)#2-C(29)-C(30)	119.5(5)	C(48)-C(49)-C(52)	119.5(9)
C(10)-C(11)-C(12)	121.6(8)	C(29)#2-C(29)-C(32)	121.0(5)	C(49)-C(50)-C(51)	122.2(9)
C(13)-C(12)-C(11)	118.9(8)	C(30)-C(29)-C(32)	119.5(7)	C(46)-C(51)-C(50)	119.6(9)
C(14)-C(13)-C(12)	121.5(8)	C(29)-C(30)-C(31)	121.2(8)	O(12)-C(52)-O(11)	122.2(10)
C(14)-C(13)-C(16)	119.5(9)	C(29)-C(30)-C(39)	119.3(8)	O(12)-C(52)-C(49)	118.4(10)
C(12)-C(13)-C(16)	119.1(9)	C(31)-C(30)-C(39)	119.6(8)	O(11)-C(52)-C(49)	119.2(9)

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Positionen:

#1 x-y,-y,-z+2/3 #2 -x,-x+y,-z+1/3

Tabelle 148: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^2$). (Die Positionen der Wasserstoffatome sind berechnet, und die Temperaturfaktoren auf den 1.2-fachen Wert der äquivalenten Temperaturfaktoren der Kohlenstoffe, an die sie gebunden sind, festgelegt)

	x	y	z	U_{eq}
H(6)	465	-40	393	72
H(7)	589	-48	392	104
H(11)	506	157	393	67
H(12)	634	284	392	83
H(14)	600	316	272	86
H(15)	464	192	274	75
H(18)	289	162	271	82
H(19)	288	290	273	91
H(21)	329	308	395	108
H(22)	338	185	395	75
H(25)	141	6	396	94
H(26)	10	0	396	111
H(33)	58	234	225	86
H(34)	134	160	227	95
H(36)	208	233	109	101
H(37)	142	312	109	92
H(40)	203	438	226	93
H(41)	352	513	224	102
H(43)	350	574	105	103
H(44)	200	509	107	89
H(47)	132	570	228	88
H(48)	202	717	232	90
H(50)	146	728	112	98
H(51)	68	579	109	88

7.5 Geometrieparameter der Mellitsäuretrianhydrid Strukturen

7.5.1 Mellitsäuretrianhydrid

Tabelle 149: Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	4162(1)	3939(1)	211(1)	176(2)
C(2)	3160(2)	2869(2)	134(2)	235(4)
C(3)	3535(2)	2667(2)	603(2)	233(4)
O(1)	2273(1)	3228(1)	-859(1)	279(3)
O(2)	2715(2)	2019(2)	79(2)	332(4)
O(3)	3086(2)	1840(2)	687(2)	334(4)

Tabelle 150: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	177(3)	170(3)	182(4)	-13(2)	22(2)	-1(2)
C(2)	215(9)	224(9)	265(9)	-29(7)	48(7)	-44(7)
C(3)	235(9)	198(8)	266(9)	-1(7)	70(7)	-16(7)
O(1)	220(6)	313(7)	305(7)	-41(5)	-19(5)	-79(5)
O(2)	323(8)	276(7)	396(9)	-47(7)	47(7)	-103(6)
O(3)	362(9)	248(7)	394(9)	20(6)	54(7)	-93(6)

Tabelle 151: Bindungslängen [\AA]

C(1)-C(1)#1	1.3872(8)	C(2)-O(3)	1.187(3)	O(1)-O(2)	1.614(3)
C(1)-C(2)	1.489(2)	C(2)-O(1)	1.398(3)	O(2)-O(3)	0.745(2)
C(1)-C(3)	1.492(2)	C(3)-O(3)	0.957(2)	O(3)-O(1)#1	1.596(3)
C(2)-C(3)	0.643(2)	C(3)-O(2)	1.184(3)		
C(2)-O(2)	0.974(2)	C(3)-O(1)#1	1.394(3)		

Tabelle 152: Bindungswinkel [$^\circ$].

C(1)#1-C(1)-C(1)#2	119.988(2)	O(3)-C(2)-O(1)	121.9(2)	O(2)-C(3)-C(1)	131.2(2)
C(1)#1-C(1)-C(2)	132.42(12)	O(2)-C(2)-C(1)	164.5(3)	O(1)#1-C(3)-C(1)	106.65(16)
C(1)#2-C(1)-C(2)	107.55(12)	O(3)-C(2)-C(1)	131.2(2)	C(3)#2-O(1)-C(2)	110.75(13)
C(1)#1-C(1)-C(3)	107.58(12)	O(1)-C(2)-C(1)	106.70(16)		
C(1)#2-C(1)-C(3)	132.22(12)	O(2)-C(3)-O(1)#1	122.1(2)		

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Positionen

#1 $z+1/2, x, -y+1/2$ #2 $y, -z+1/2, x-1/2$

7.5.2 Chargetransfer-Komplex von MTA mit Triphenylen

Tabelle 153 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	5866(3)	7241(2)	4529(1)	159(4)
C(2)	6652(3)	8531(3)	4870(1)	174(5)
C(3)	6659(3)	9789(3)	4396(2)	196(5)
C(4)	5890(3)	9743(3)	3581(1)	187(5)
C(5)	5106(3)	8452(3)	3238(1)	180(5)
C(6)	5096(3)	7196(2)	3711(1)	163(5)
C(7)	6077(3)	6090(3)	5179(1)	218(5)
C(8)	7373(3)	8240(3)	5744(1)	249(5)
C(9)	7377(4)	11312(3)	4592(2)	287(6)
C(10)	6115(4)	11236(3)	3229(2)	281(6)
C(11)	4170(4)	8065(3)	2397(2)	256(5)
C(12)	4176(3)	5988(3)	3188(1)	219(5)
O(1)	5635(3)	4844(2)	5164(1)	320(4)
O(2)	6978(3)	6778(2)	5886(1)	280(4)
O(3)	8146(3)	9019(3)	6258(1)	369(5)
O(4)	8110(3)	11840(2)	5203(2)	402(6)
O(5)	7002(3)	12106(2)	3869(2)	339(4)
O(6)	5720(3)	11694(2)	2567(1)	396(5)
O(7)	3828(3)	8796(3)	1808(1)	414(5)
O(8)	3659(3)	6595(2)	2413(1)	279(4)
O(9)	3855(3)	4760(2)	3328(1)	315(4)
C(13)	1542(3)	9243(2)	4462(1)	161(4)
C(14)	780(3)	9227(2)	3625(1)	156(4)
C(15)	-101(3)	7881(2)	3251(1)	151(4)
C(16)	-161(3)	6605(2)	3729(1)	148(4)
C(17)	671(3)	6609(3)	4590(1)	163(4)
C(18)	1506(3)	7906(3)	4950(1)	163(4)
C(19)	2341(3)	10569(3)	4802(2)	212(5)
C(20)	2419(4)	11814(3)	4338(2)	236(5)
C(21)	1677(3)	11792(3)	3513(2)	228(5)
C(22)	865(3)	10516(3)	3161(2)	206(5)
C(23)	-917(3)	7837(3)	2424(1)	191(5)
C(24)	-1775(4)	6571(3)	2079(2)	218(5)
C(25)	-1841(4)	5313(3)	2552(2)	229(5)
C(26)	-1056(3)	5331(3)	3357(2)	200(5)
C(27)	649(3)	5337(3)	5071(2)	208(5)
C(28)	1452(4)	5337(3)	5877(2)	259(5)
C(29)	2297(4)	6607(3)	6234(2)	268(6)
C(30)	2322(4)	7874(3)	5781(2)	227(5)

Tabelle 154: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^4$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	133(11)	172(11)	176(11)	10(8)	32(8)	23(8)
C(2)	126(10)	230(11)	166(11)	-24(9)	17(8)	7(8)
C(3)	142(10)	184(11)	277(12)	-48(9)	77(9)	0(8)
C(4)	172(11)	165(10)	242(11)	53(9)	86(9)	31(8)
C(5)	148(10)	214(11)	177(11)	20(9)	21(8)	47(9)
C(6)	133(10)	154(11)	205(12)	-10(8)	38(8)	2(8)
C(7)	197(12)	258(12)	210(12)	70(9)	64(9)	70(9)
C(8)	184(12)	386(14)	173(11)	-3(10)	8(9)	67(10)
C(9)	199(12)	199(12)	487(16)	-77(11)	137(11)	-26(10)
C(10)	254(13)	210(12)	421(15)	72(11)	185(11)	35(10)
C(11)	223(12)	337(14)	204(12)	-2(10)	16(9)	72(10)
C(12)	168(12)	242(12)	245(13)	-69(10)	22(9)	-19(9)
O(1)	355(11)	230(10)	389(11)	123(8)	105(8)	40(8)
O(2)	261(10)	390(11)	182(8)	59(7)	11(7)	73(8)
O(3)	296(10)	558(13)	234(9)	-155(9)	-23(7)	0(9)
O(4)	317(11)	299(11)	592(15)	-242(10)	81(10)	-67(8)
O(5)	312(10)	178(8)	568(13)	5(9)	199(9)	-31(8)
O(6)	443(12)	312(11)	485(13)	215(10)	233(10)	121(9)
O(7)	475(13)	547(14)	197(9)	76(9)	-29(8)	181(11)
O(8)	227(9)	370(11)	219(9)	-90(8)	-38(7)	-1(7)
O(9)	278(10)	229(9)	447(11)	-107(8)	83(8)	-94(7)
C(13)	125(10)	168(11)	195(11)	-34(8)	39(8)	2(8)
C(14)	119(10)	151(10)	201(10)	-12(8)	34(8)	-3(8)
C(15)	130(11)	139(10)	185(11)	-10(8)	30(8)	10(8)
C(16)	130(10)	153(11)	164(11)	-8(8)	33(8)	-4(8)
C(17)	132(11)	178(11)	184(11)	13(8)	43(8)	17(8)
C(18)	139(10)	205(11)	147(11)	-3(8)	30(8)	6(8)
C(19)	162(11)	234(12)	238(12)	-81(9)	23(9)	-19(9)
C(20)	195(12)	157(11)	366(14)	-60(10)	73(10)	-15(9)
C(21)	192(12)	156(11)	342(13)	53(10)	60(10)	5(9)
C(22)	194(11)	172(11)	251(12)	41(9)	30(9)	20(9)
C(23)	188(11)	220(11)	164(11)	24(9)	24(8)	7(9)
C(24)	215(12)	276(13)	163(11)	-67(9)	29(9)	-11(10)
C(25)	247(12)	191(11)	249(12)	-90(9)	39(9)	-47(9)
C(26)	212(13)	144(10)	249(11)	-4(9)	51(9)	-16(9)
C(27)	175(11)	204(12)	246(12)	57(9)	38(9)	8(9)
C(28)	223(12)	311(14)	244(12)	141(11)	41(10)	29(10)
C(29)	227(13)	408(16)	161(11)	40(10)	2(9)	42(11)
C(30)	187(12)	311(13)	174(11)	-15(10)	1(9)	10(10)

Tabelle 155: Bindungslängen [Å]

C(1)-C(2)	1.385(3)	C(10)-O(5)	1.400(4)	C(20)-C(21)	1.396(4)
C(1)-C(6)	1.391(3)	C(11)-O(7)	1.180(3)	C(20)-H(2)	0.98(3)
C(1)-C(7)	1.499(3)	C(11)-O(8)	1.389(3)	C(21)-C(22)	1.387(3)
C(2)-C(3)	1.393(3)	C(12)-O(9)	1.172(3)	C(21)-H(3)	0.92(3)
C(2)-C(8)	1.494(3)	C(12)-O(8)	1.402(3)	C(22)-H(4)	0.98(3)
C(3)-C(4)	1.386(3)	C(13)-C(19)	1.416(3)	C(23)-C(24)	1.387(3)
C(3)-C(9)	1.497(3)	C(13)-C(14)	1.418(3)	C(23)-H(5)	0.97(3)
C(4)-C(5)	1.387(3)	C(13)-C(18)	1.468(3)	C(24)-C(25)	1.396(4)
C(4)-C(10)	1.500(3)	C(14)-C(22)	1.412(3)	C(24)-H(6)	0.97(3)
C(5)-C(6)	1.391(3)	C(14)-C(15)	1.471(3)	C(25)-C(26)	1.374(4)
C(5)-C(11)	1.499(3)	C(15)-C(23)	1.413(3)	C(25)-H(7)	0.99(3)
C(6)-C(12)	1.492(3)	C(15)-C(16)	1.414(3)	C(26)-H(8)	0.90(3)
C(7)-O(1)	1.176(3)	C(16)-C(26)	1.420(3)	C(27)-C(28)	1.377(4)
C(7)-O(2)	1.401(3)	C(16)-C(17)	1.467(3)	C(27)-H(9)	0.99(3)
C(8)-O(3)	1.182(3)	C(17)-C(27)	1.410(3)	C(28)-C(29)	1.394(4)
C(8)-O(2)	1.388(3)	C(17)-C(18)	1.414(3)	C(28)-H(10)	0.92(3)
C(9)-O(4)	1.175(4)	C(18)-C(30)	1.419(3)	C(29)-C(30)	1.380(4)
C(9)-O(5)	1.396(4)	C(19)-C(20)	1.380(4)	C(29)-H(11)	0.96(4)
C(10)-O(6)	1.174(4)	C(19)-H(1)	0.89(3)	C(30)-H(12)	0.93(3)

Tabelle 156: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(6)	120.1(2)	O(7)-C(11)-C(5)	130.6(3)	C(21)-C(20)-H(2)	121.5(19)
C(2)-C(1)-C(7)	107.91(19)	O(8)-C(11)-C(5)	106.7(2)	C(22)-C(21)-C(20)	119.9(2)
C(6)-C(1)-C(7)	132.0(2)	O(9)-C(12)-O(8)	121.9(2)	C(22)-C(21)-H(3)	119(2)
C(1)-C(2)-C(3)	120.1(2)	O(9)-C(12)-C(6)	131.9(2)	C(20)-C(21)-H(3)	121(2)
C(1)-C(2)-C(8)	107.9(2)	O(8)-C(12)-C(6)	106.1(2)	C(21)-C(22)-C(14)	121.0(2)
C(3)-C(2)-C(8)	132.0(2)	C(8)-O(2)-C(7)	111.36(19)	C(21)-C(22)-H(4)	117.8(19)
C(4)-C(3)-C(2)	119.8(2)	C(9)-O(5)-C(10)	111.67(19)	C(14)-C(22)-H(4)	120.9(19)
C(4)-C(3)-C(9)	108.2(2)	C(11)-O(8)-C(12)	111.48(19)	C(24)-C(23)-C(15)	121.1(2)
C(2)-C(3)-C(9)	132.0(2)	C(19)-C(13)-C(14)	118.3(2)	C(24)-C(23)-H(5)	115.5(18)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(2)	C(19)-C(13)-C(18)	121.7(2)	C(15)-C(23)-H(5)	123.4(18)
C(3)-C(4)-C(10)	107.9(2)	C(14)-C(13)-C(18)	120.1(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.9(2)
C(5)-C(4)-C(10)	131.8(2)	C(22)-C(14)-C(13)	119.2(2)	C(23)-C(24)-H(6)	120.9(19)
C(4)-C(5)-C(6)	119.9(2)	C(22)-C(14)-C(15)	120.8(2)	C(25)-C(24)-H(6)	119.2(19)
C(4)-C(5)-C(11)	132.7(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(2)	C(26)-C(25)-C(24)	119.9(2)
C(6)-C(5)-C(11)	107.3(2)	C(23)-C(15)-C(16)	119.0(2)	C(26)-C(25)-H(7)	121.6(18)
C(1)-C(6)-C(5)	119.8(2)	C(23)-C(15)-C(14)	121.4(2)	C(24)-C(25)-H(7)	118.5(18)
C(1)-C(6)-C(12)	131.9(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.56(19)	C(25)-C(26)-C(16)	121.7(2)
C(5)-C(6)-C(12)	108.3(2)	C(15)-C(16)-C(26)	118.4(2)	C(25)-C(26)-H(8)	121.3(19)
O(1)-C(7)-O(2)	122.4(2)	C(15)-C(16)-C(17)	120.5(2)	C(16)-C(26)-H(8)	117.0(19)
O(1)-C(7)-C(1)	131.5(2)	C(26)-C(16)-C(17)	121.1(2)	C(28)-C(27)-C(17)	121.1(2)
O(2)-C(7)-C(1)	106.1(2)	C(27)-C(17)-C(18)	119.0(2)	C(28)-C(27)-H(9)	117.1(17)
O(3)-C(8)-O(2)	122.4(2)	C(27)-C(17)-C(16)	121.1(2)	C(17)-C(27)-H(9)	121.8(17)
O(3)-C(8)-C(2)	130.8(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.8(2)	C(27)-C(28)-C(29)	120.2(2)
O(2)-C(8)-C(2)	106.8(2)	C(17)-C(18)-C(30)	118.7(2)	C(27)-C(28)-H(10)	122.0(19)
O(4)-C(9)-O(5)	122.6(3)	C(17)-C(18)-C(13)	119.98(19)	C(29)-C(28)-H(10)	117.8(19)
O(4)-C(9)-C(3)	131.3(3)	C(30)-C(18)-C(13)	121.3(2)	C(30)-C(29)-C(28)	120.1(2)
O(5)-C(9)-C(3)	106.1(2)	C(20)-C(19)-C(13)	121.6(2)	C(30)-C(29)-H(11)	121(2)
O(6)-C(10)-O(5)	122.1(2)	C(20)-C(19)-H(1)	116(2)	C(28)-C(29)-H(11)	119(2)
O(6)-C(10)-C(4)	131.8(3)	C(13)-C(19)-H(1)	122(2)	C(29)-C(30)-C(18)	120.9(2)
O(5)-C(10)-C(4)	106.1(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.0(2)	C(29)-C(30)-H(12)	116.1(19)
O(7)-C(11)-O(8)	122.6(3)	C(19)-C(20)-H(2)	118.5(19)	C(18)-C(30)-H(12)	122.9(19)

Tabelle 157: Lageparameter der Wasserstoffatome ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(1)	277(4)	1066(3)	533(2)	22(7)
H(2)	298(4)	1270(3)	460(2)	26(7)
H(3)	170(4)	1262(3)	320(2)	25(7)
H(4)	25(4)	1056(3)	259(2)	26(8)
H(5)	-95(4)	868(4)	206(2)	25(8)
H(6)	-232(5)	654(4)	151(2)	30(8)
H(7)	-249(4)	443(3)	230(2)	25(8)
H(8)	-107(4)	452(3)	367(2)	18(7)
H(9)	9(4)	440(3)	484(2)	20(7)
H(10)	149(4)	451(3)	619(2)	22(7)
H(11)	287(5)	659(4)	679(2)	33(9)
H(12)	295(5)	867(4)	604(2)	26(8)

7.5.3 Charge-Transfer-Komplex von MTA mit 9,10-Dimethylantracen

Tabelle 158 : Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	9650(3)	9514(2)	3524(4)	198(6)
C(2)	8534(3)	9036(2)	2718(4)	190(5)
C(3)	7406(3)	9515(2)	1901(4)	184(6)
C(4)	10676(3)	8823(2)	4307(4)	269(6)
C(5)	8812(3)	8015(2)	2954(4)	251(6)
C(6)	6090(3)	9198(2)	963(4)	230(6)
O(1)	10100(2)	7941(2)	3906(4)	324(5)
O(2)	11756(2)	8910(2)	5129(3)	386(6)
O(3)	8148(3)	7359(2)	2505(4)	367(6)
O(4)	5654(2)	8439(2)	609(4)	317(5)
O(5)	5346(3)	10000	473(5)	272(7)
C(7)	5077(3)	9507(2)	5323(4)	306(7)
C(8)	6178(3)	9032(2)	6086(4)	246(6)
C(9)	7357(3)	9497(2)	6932(4)	182(6)
C(10)	8493(3)	8998(2)	7747(4)	178(5)
C(11)	9630(3)	9495(2)	8536(4)	174(5)
C(12)	10817(3)	9028(2)	9379(4)	227(6)
C(13)	11926(3)	9505(2)	10130(4)	253(7)
C(14)	8447(4)	7946(2)	7795(5)	261(6)

Tabelle 159: Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	168(12)	240(15)	187(15)	26(11)	30(10)	14(10)
C(2)	200(11)	180(11)	195(15)	-10(11)	47(9)	16(11)
C(3)	178(12)	189(13)	185(14)	-3(10)	19(10)	-16(10)
C(4)	258(14)	316(15)	238(16)	36(12)	50(11)	113(12)
C(5)	352(16)	208(13)	205(16)	30(10)	89(12)	62(11)
C(6)	181(13)	286(15)	222(16)	10(11)	13(11)	-25(11)
O(1)	345(11)	281(11)	353(13)	88(9)	61(9)	129(9)
O(2)	240(11)	583(16)	325(13)	40(11)	-15(9)	146(11)
O(3)	475(14)	188(11)	454(15)	-4(9)	120(11)	-33(10)
O(4)	318(11)	322(11)	306(12)	-51(9)	8(8)	-144(9)
O(5)	177(14)	344(16)	287(16)	0	-14(11)	0
C(7)	199(14)	427(19)	285(18)	-36(14)	-6(12)	-68(12)
C(8)	219(14)	292(15)	226(17)	-20(11)	13(11)	-66(11)
C(9)	183(12)	192(14)	173(14)	-2(10)	26(9)	-28(10)
C(10)	214(11)	161(11)	165(14)	-19(11)	39(9)	1(11)
C(11)	161(11)	186(14)	177(14)	3(10)	29(9)	-3(10)
C(12)	202(13)	229(13)	251(17)	25(11)	22(11)	54(11)
C(13)	186(14)	326(17)	240(17)	16(12)	-7(11)	15(11)
C(14)	337(14)	145(11)	296(17)	-7(12)	7(12)	-22(12)

Tabelle 160: Bindungslängen [Å]

C(1)-C(2)	1.382(4)	C(4)-O	1.408(4)	C(8)-C(9)	1.431(4)
C(1)-C(1)#1	1.396(5)	C(5)-O(3)	1.178(4)	C(9)-C(10)	1.415(4)
C(1)-C(4)	1.492(4)	C(5)-O	1.394(4)	C(9)-C(9)#1	1.444(5)
C(2)-C(3)	1.394(4)	C(6)-O(4)	1.191(4)	C(10)-C(11)	1.409(4)
C(2)-C(5)	1.497(4)	C(6)-O(5)	1.395(3)	C(10)-C(14)	1.511(3)
C(3)-C(3)#1	1.394(5)	O(5)-C(6)#1	1.395(3)	C(11)-C(12)	1.437(4)
C(3)-C(6)	1.483(4)	C(7)-C(8)	1.358(4)	C(11)-C(11)#1	1.449(5)
C(4)-O(2)	1.179(4)	C(7)-C(7)#1	1.416(7)	C(12)-C(13)	1.363(4)
				C(13)-C(13)#1	1.423(6)

Tabelle 161: Bindungswinkel [°].

C(2)-C(1)-C(1)#1	119.80(15)	O-C(4)-C(1)	105.8(2)	c(10)-C(9)-C(8)	121.7(3)
C(2)-C(1)-C(4)	108.5(2)	O(3)-C(5)-O	122.4(3)	c(10)-C(9)-C(9)#1	120.44(14)
C(1)#1-C(1)-C(4)	131.66(17)	O(3)-C(5)-C(2)	131.3(3)	C(8)-C(9)-C(9)#1	117.82(18)
C(1)-C(2)-C(3)	120.6(2)	O-C(5)-C(2)	106.3(3)	C(11)-c(10)-C(9)	119.1(2)
C(1)-C(2)-C(5)	107.9(2)	O(4)-C(6)-O(5)	122.0(3)	C(11)-c(10)-C(14)	121.5(3)
C(3)-C(2)-C(5)	131.4(3)	O(4)-C(6)-C(3)	131.6(3)	C(9)-c(10)-C(14)	119.4(3)
C(3)#1-C(3)-C(2)	119.56(15)	O(5)-C(6)-C(3)	106.5(2)	c(10)-C(11)-C(12)	121.7(2)
C(3)#1-C(3)-C(6)	107.85(16)	C(5)-O-C(4)	111.5(2)	c(10)-C(11)-C(11)#1	120.47(14)
C(2)-C(3)-C(6)	132.6(3)	C(6)-O(5)-C(6)#1	111.3(3)	C(12)-C(11)-C(11)#1	117.83(16)
O(2)-C(4)-O	122.0(3)	C(8)-C(7)-C(7)#1	120.12(19)	C(13)-C(12)-C(11)	122.0(3)
O(2)-C(4)-C(1)	132.2(3)	C(7)-C(8)-C(9)	122.1(3)	C(12)-C(13)-C(13)#1	120.12(18)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome:

#1 x,-y+2,z

Tabelle 162: Lageparameter der Wasserstoffatome ($x 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U_{eq}
H(5A)	812(4)	767(3)	659(6)	39
H(5B)	938(4)	773(3)	800(6)	39
H(5C)	798(4)	768(3)	872(6)	39
H(1)	430(5)	916(3)	478(6)	42(11)
H(3)	1080(4)	840(3)	936(6)	39(10)
H(2)	605(4)	831(3)	604(6)	36(10)
H(4)	1274(5)	918(3)	1068(6)	42(11)

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. A. Griesbeck für seine Tätigkeit als zweiter Berichterstatter.

Herrn Dr. J. Lex für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und Hinweise im Bereich der Röntgenbeugung.

Herrn Dr. H. Schmickler, Frau I. Hoven, Frau K. König und Frau C. van der Ent für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn Ch. Schmitz für die Aufnahme von IR-Spektren und die Durchführung von GC-Messungen.

Herrn H. Hartmann, sowie den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für die Hilfe bei technischen Problemen.

Frau Dr. C. Wickleder für die Untersuchung des SHG-Effektes.

Herrn Ch. Rübke für gute Zusammenarbeit und stete Diskussionsbereitschaft.

Allen Kollegen und Mitarbeitern der Chemischen Institute für die gute Zusammenarbeit.

Allen Freunden aus allen Laboren 109 in der Anorganischen Chemie.

Herrn N. Böhmer für den Druck der Arbeit.

8 Literatur

- ¹ J.-M. Lehn, Nobel-Vortrag, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116.
- ² J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347-1362.
- ³ E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985-2993.
- ⁴ J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 177-185.
- ⁵ G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541-2558.
- ⁶ L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *B32*, 775-802.
- ⁷ A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309-314.
- ⁸ O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096-9101.
- ⁹ O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339-1351.
- ¹⁰ M. D. Hollingsworth, K. D. M. Harris, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Herausgeber: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Pergamon Press, **1996**, Vol. 6, 177-237.
- ¹¹ C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1499-1502.
- ¹² Y. Aoyama, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *198*, 131-161.
- ¹³ O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1084-1093.
- ¹⁴ D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, *371*, 591-593.
- ¹⁵ D. D. MacNicol, G. A. Downing, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Herausgeber: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Pergamon Press **1996**, Vol. 6, 421-464.
- ¹⁶ a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Herausgeber: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Pergamon Press **1996**.
b) Topics in Current Chemistry, Springer Verlag Berlin,
Vol. 98, 101: *Host Guest Complex Chemistry*, Herausgeber: F. Vögtle.
Vol 121: *Host Guest Complex Chemistry*, Herausgeber: F. Vögtle, E. Weber.
Vol. 140, 149: *Molecular inclusion and Molecular Recognition – Clathrates*, Herausgeber: E. Weber.
Vol. 198: *Design of Organic Solids*, Herausgeber: E. Weber.
- ¹⁷ A. G. Werner, *Bergmännisches Journal* **1789**, *2*, 380.
- ¹⁸ R. Hochleitner, GU Naturführer Mineralien und Kristalle, Gräfe und Unzer, München **1986**, 122.
- ¹⁹ a) F. Wöhler, *Liebigs Ann. Chem.* **1848**, *68*, 263.
b) H. Meyer, K. Steiner, *Monatshefte Chem.* **1914**, *35*, 475-518.
- ²⁰ A. Baeyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1870**, *Suppl 7*, 1.

- ²¹ B. Juettner, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1472-1474.
- ²² M. Carver, H. C. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3416-3417.
- ²³ S. F. Darlow, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 159-166.
- ²⁴ Dieses Salz ist in der CSD fälschlich als Hexacäsium-mellitat bezeichnet.
J. A. Harnisch, L. M. Thomas, I. A. Guzei, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *286*, 207-214.
- ²⁵ C. Giacobazzo, S. Menchetti, F. Scordari, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *B29*, 26-31.
- ²⁶ V. Uchtman, R. J. Jandacek, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 350-355.
- ²⁷ L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, J. Fukui, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *239*, 165-169.
- ²⁸ L. P. Wu, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 183-189.
- ²⁹ C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47B*, 1561-1564.
- ³⁰ C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46B*, 1188-1192.
- ³¹ Programm Hyperchem, Hypercube Inc. **1996**.
- ³² A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5 th ed., Oxford University Press, Oxford New York Toronto, **1984**.
A. F. Wells, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 894-900.
- ³³ H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *B30*, 1517-1527.
- ³⁴ D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1965**, *B25*, 5-19.
- ³⁵ J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91-124.
- ³⁶ a) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, New York, **1997**, S.41.
b) H. Küppers, F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5636-5647.
c) E. Spinner, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 756-761.
- ³⁷ O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1903-1909.
- ³⁸ O. Ermer, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1861-1886.
- ³⁹ J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, **1995**, 441- 444.
- ⁴⁰ a) A. Yokozeiki, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1971**, *44*, 72-77.
b) G. S. Weiss, A. S. Parkes, E. R. Nixon, R. E. Hughes, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3759-3767.
c) J. K. Nimmo, B. W. Lucas, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *B32*, 348-353.
- ⁴¹ H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895-909.
- ⁴² H. Bock T. Vaupel, H. Schödel, U. Koch, E. Egert, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7355-7358.

- ⁴³ H. Bock T. Vaupel, H. Schödel, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 26-37.
- ⁴⁴ S. R. Petrusenko, J. Sieler, V. N. Kokozay, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52B, 331-336.
- ⁴⁵ a) L. Brammer, D. Zhao, F. T. Lapipo, J. Braddock-Wilking, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, B51, 632-640.
b) M. I. Khan, S. Cevik, D. Powell, *Transition Met. Chem.* **1999**, 24, 436-439.
- ⁴⁶ S. E. Boiadjev, R. V. Person, G. Puzicha, C. Knobler, E. Maverick, K. N. Trueblood, D. A. Lightner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10123.
- ⁴⁷ eine ältere Untersuchung der Geometrien von Carboxylgruppen findet sich in:
R. J. Butcher, A. Bashir-Hashemi, R. D. Gilardi, *J. Chem. Cryst.* **1997**, 27, 99-107.
- ⁴⁸ a) R. E. Rosenfield, K. N. Trueblood, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, A34, 828-829.
b) Computerprogramm PLATON,
- ⁴⁹ R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, B40, 280-288.
- ⁵⁰ a) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1964**.
b) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
die in dieser Arbeit verwendeten van-der-Waals-Radien nach Bondi betragen:
 $r_{\text{O}}=1.50 \text{ \AA}$; $r_{\text{C}}=1.70 \text{ \AA}$; $r_{\text{H}}=1.20 \text{ \AA}$; $r_{\text{Br}}=1.85 \text{ \AA}$; $r_{\text{N}}=1.55 \text{ \AA}$
- ⁵¹ C. H. Gröbitz, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 627-631.
- ⁵² W. R. Maxwell, J. R. Partington, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1937**, 31, 670-678.
- ⁵³ L. N. Yakhontov, L. B. Mrachkovskaya, *Chem. Heterocyclic Comp.* **1976**, 12, 607-619.
- ⁵⁴ a) M. C. Robert, F. Lefauchaux, *J. Cryst. Growth* **1988**, 90, 358-367.
b) H. Arend, J. J. Connelly, *J. Cryst. Growth* **1982**, 56, 642-644.
- ⁵⁵ M. M. Candan, S. Eroglu, S. Ozbey, E. Kendi, Z. Kantarci, *Spectrosc. Lett.* **1999**, 32, 35.
- ⁵⁶ A. J. Lough, P. S. Wheatley, G. Ferguson, C. Glidewell, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, B56, 261-272.
- ⁵⁷ G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441-449.
- ⁵⁸ J. M. Adams, R. W. Small, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, B32, 832-835.
- ⁵⁹ W. Krumbe, S. Haussühl, *Z. Krist.* **1987**, 179, 267-279.
- ⁶⁰ J. M. Adams, V. Ramdas, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, B32, 3224-3227.
- ⁶¹ G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, Oxford, **1997**, 22.
- ⁶² a) K. Madan, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 427-428.
b) J.-M. Lehn, P. Vierling, R. C. Hayward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 296-298.
- ⁶³ J. M. Adams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, B34, 1218-1220.

- ⁶⁴ zur Struktur von Guanidiniumsalzen : z. B. a) J. M. Adams, V. Ramdas, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, B32, 3224-3227.
b) Z. Zyss, J. Pecaut, J. P. Levy, R. Masse, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, B49, 334-342.
c) W. Krumbe, S. Haussühl, *Z. Krist.* **1986**, 179, 267-269.
- ⁶⁵ a) W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH, Berlin., **1990**, S. 304 ff.
b) S. Haussühl, *Kristallphysik*, VCH, Weinheim, **1983**, S.180 ff.
- ⁶⁶ H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit (Herausgeber), *Brockhaus ABC Chemie*, VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig, 5. Aufl., **1987**, S. 462.
- ⁶⁷ D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Ed., CRC Press Boca Raton, London, Washington D. C. **2000**.
- ⁶⁸ W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, New York, Benjamin, **1968**.
G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, Oxford University Press, **1997**.
- ⁶⁹ T. Steiner, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1994**, 259, 1-12.
- ⁷⁰ Beilstein, EII 9, 741; Weitz, *Z. Elektrochem.* **1925**, 31, 546.
- ⁷¹ P. G. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1986**, A42, 57.
- ⁷² Die kristallographischen Daten und die Koordinaten finden sich im Anhang.
- ⁷³ W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teuber, Stuttgart, **1994**, 85.
- ⁷⁴ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, A32, 751-767.
- ⁷⁵ Programmpaket DENZO, Programm SCALEPACK
- ⁷⁶ Programm PLATON Option MULABS, entspricht dem Programm SORTAV, das auch von der Firma Nonius vertrieben wird.
SORTAV: R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, A51, 33-38.
- ⁷⁷ K. P. Meurer, F. Vögtle, *Helical Molecules in Organic Chemistry*, in *Topics Current Chemistry*, Herausgeber F. Vögtle, E. Weber **1984**, Vol. 121, 1-76, Springer Verlag Berlin.
- ⁷⁸ Shelx-97 Manual, G. M. Sheldrick, **1997**, S. 6-2.
- ⁷⁹ a) P. G. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, A40, 663-667.
b) D. W. J. Cruickshank, W. S. McDonald, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 9-11.
- ⁸⁰ a) B. Kamb, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1437-1449.
b) B. Kamb, W. C. Hamilton, S. J. La Placa, A. Prakash, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 1934-1945.
kristallographische Daten: Raumgruppe $R\bar{3}$, $a=7.78(1)$ Å; $c=11.31(2)$ Å
c) T. C. W. Mak, G-D. Zhou, *Crystallography in Modern Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, **1992**.
- ⁸¹ T. C. W. Mak, B. R. F. Bracke, *Hydrochinon Clatrates and Diamantoid Host Lattices*, in

Comprehensive Supramolecular Chemistry, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, *Vol. 6*, 23-59, Pergamon Press, **1996**.

- ⁸² O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1339-1351.
- ⁸³ J. A. Harnisch, L. M. Thomas, I. A. Guzei, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *286*, 207-214.
- ⁸⁴ S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558-1595.
- ⁸⁵ a) D. S. Reddy, B. S. Goud, K. Panneerselvam, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 663-664.
 b) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441-449.
- ⁸⁶ F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199-207.
- ⁸⁷ K. Kobayashi, S. Shirasaka, E. Horn, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 89-93.
- ⁸⁸ a) R. E. Rosenfield, K. R. Trueblood, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *A34*, 828-829
 b) J. D. Dunitz, E. F. Maverick, K. N. Trueblood, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 910-926.
- ⁸⁹ Programm THMA14c: K. N. Trueblood, E. M. Maverick; implementiert in das Programm Wingx:
 L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.
- ⁹⁰ D. A. Dietrich, I. C. Paul, D. Y. Curti, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6372-6380.
- ⁹¹ a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558-1595.
 b) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962-5964.
- ⁹² F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**, S. 293-294.
- ⁹³ O. Ermer, J. Neudörfl, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 300-309.
- ⁹⁴ Programm PLATON, Option calc solv, die Abschätzung der Hohlraumgröße anhand des Schichtabstands und der Dreiecksfläche außerhalb der van-der-Waals-Oberfläche der Hexasäure ergibt einen ca. 10 % kleineren Wert.
- ⁹⁵ A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, London, **1973**.
 ein anderer Satz von Inkrementen, die nicht für Lösemittel zugängliche Bereiche mit berücksichtigen findet sich in:
 A. Immirzi, B. Perini, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, *A33*, 216-218.
- ⁹⁶ G. Bertrand, Y. Dusausoy, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques* **1970**, *270*, 612-615.
- ⁹⁷ K. D. M. Harris, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 279-289.
- ⁹⁸ P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 279-291.
- ⁹⁹ E. Weber, M. Hecker, E. Koepp, W. Orli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1988**, 1251-1257.
- ¹⁰⁰ F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle der organischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1989**.

- ¹⁰¹ O. Ermer, J. Neudörfl, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1268-1313.
- ¹⁰² O. Ermer, J. Lex, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 455-456.
- ¹⁰³ W. Fuchs, *Monatshefte für Chemie* **1915**, *36*, 122-141.
- ¹⁰⁴ W. Lutz, *J. Org. Chem.* **1947**, *12*, 617-703.
- ¹⁰⁵ T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1018-1025.
- ¹⁰⁶ H. Meyer, H. Raudnitz, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 2010-2018.
- ¹⁰⁷ Synthese mit Acetanhydrid: G. A. Adamson, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1996**, 1535-1543.
I. S. Musvafin, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1947**, *17*, 560.
Synthese mit Benzoylchlorid: H. Meyer, K. Steiner, *Chem. Ber.* **1913**, *46*, 814-815.
- ¹⁰⁸ Zu den unter diesen Bedingungen entstehenden gasförmigen Produkten siehe:
O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 825-877.
- ¹⁰⁹ Y. Hase, O. Sala, *J. Mol. Str.* **1976**, *31*, 23-28.
- ¹¹⁰ S. Aravamudhan, U. Haeberlen, H. Irngartinger, C. Krieger, *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 241.
- ¹¹¹ R. B. Bates, R. S. Cutler, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *B33*, 893-895.
- ¹¹² B. E. Robertson, J. J. Stezowski, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *B34*, 3005-3011.
- ¹¹³ D. S. S. Gowda, R. Rudman, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4356-4360.
- ¹¹⁴ G. M. Brown, O. A. W. Stydom, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *B30*, 801-804.
- ¹¹⁵ H. Meyer, H. Raudnitz, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 2010-2019.
- ¹¹⁶ a) F. Casellato, B. Casu, C. Vecchi, A. Girelli, *Chem. Ind. (Milan)* **1974**, *56*, 603-609.
b) F. Casellato, C. Vecchi, A. Girelli, *Chem. Ind.* **1974**, 918-919.
c) H. M. Rosenberg, E. Eimutis, D. Hale, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 4096-4097.
- ¹¹⁷ a) K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9583-9587.
b) N. L. Frank, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2102-2103.
- ¹¹⁸ F. H. Herbststein, M. Kaftory, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *B31*, 60-67.
- ¹¹⁹ J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 534-549.
- ¹²⁰ J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79-86.
- ¹²¹ a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290-296.
b) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, New York, **1997**, 85-95.
- ¹²² CAD-4-PC, Nonius B. V., Delft, **1992**.
- ¹²³ KAPPA-CCD-Server, Nonius B. V., **1998**.
- ¹²⁴ Collect Data Collection Software, Nonius B. V., **1998**.
- ¹²⁵ Z. Otwinowski, W. Minor, *Processing of X-ray Data Collected in Oscillation Mode*, Methods in

Enzymology, Vol. 276: Macromolecular Crystallography part A, 307-326, Eds.: C. W. Carter, J. M. Sweet, Academic Press, **1997**

- ¹²⁶ Mitteilung der Firma Nonius, eine kurze Diskussion dieses Themas findet sich im Online Benutzerforum von Nonius unter www.nonius.nl. Nach eigenen Erfahrungen trifft dies auf die hier untersuchten Strukturen zu, bei extremeren Absorptionsproblemen führt eine Skalierung mit DENZO jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis, dann ist eine Absorptionskorrektur mit anderen Programmen wie SORTAV (R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 421-426) notwendig.
- ¹²⁷ F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, B56, 547-577.
- ¹²⁸ SHELXS86, G. M. Sheldrik, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1986**. SHELXS97, G. M. Sheldrik, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen **1997**. (Versionen für Linux und Windows95).
- ¹²⁹ A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, **1994**;
A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moltieri, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, R. Spagna, **1997**
- ¹³⁰ SHELXL97, Version97-2, G. M. Sheldrik, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen **1997**. (Versionen für Linux und Windows 95).
- ¹³¹ Spek, A.L., *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, A46, C-34. (verschiedene Versionen für Linux und Windows).
- ¹³² S. R. Hall, D. J. du Boulay, R. Olthof-Hazekamp, **2000** Xtal3.7 System . University of Western Australia.
G. Davenport, S. Hall and W. Dreissig, **1999**, ORTEP, Xtal3.7 System.
Eds. S. R. Hall, D. J. du Boulay, R. Olthof-Hazekamp. University of Western Australia.
(Versionen für Linux und Windows, und ältere Versionen Xtal 3.4 / 3.5).
- ¹³³ E. Keller, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, **1999**.
(Windows95 und Linux, hier mit erhöhter Anzahl von verarbeitbaren Atomen).
- ¹³⁴ K. Brandenburg, Crystal Impact GbR., **1999**.
- ¹³⁵ R. W. Grosse-Kunstleve, Laboratory of Crystallography, ETH Zürich, Switzerland (MS-DOS und Linux).
- ¹³⁶ P. Walters, M. Stahl, **1992-1996**.
- ¹³⁷ CSD:
F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, 8, 1.
- ¹³⁸ ICSD: Gmelin Institute / FIZ-Karlsruhe.

¹³⁹ B. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *C44*, 775-776.

¹⁴⁰ E. Prince, *International Tables for Crystallography* **1991**, D. Riedel Publishing, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen-, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Promotion ist von Herrn Professor Dr. O. Ermer betreut worden.



Teilpublikation:

Structure of Mellitic Trianhydride, O. Ermer, J. Neudörfl, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 300-309.

Lebenslauf

Jörg-Martin Neudörfl

Geburtsdatum 8.4.1965
Geburtsort Hürth-Hermülheim
Staatsangehörigkeit deutscher Staatsbürger
Familienstand ledig

Eltern: Arnold Franz Johanna Neudörfl
Karin Angelika Neudörfl, geb. Gerundt

Schulbildung: 1971 – 1975 Grundschule in Hürth-Stotzheim und Hürth-Alstädten
1975 - 1984 Gymnasium Sudetenstrasse Hürth
Abschluss 1984 mit der allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst: 1.10.1984 – 31.12.1985 in Hamburg und Kellinghusen

Universität: immatrikuliert am 18.2.1986 an der Universität zu Köln,
Studiengang: Diplom Chemie
Vordiplomsprüfung am 23.10.1990 an der Universität zu Köln

Juni 1994 bis April 1995 Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. O. Ermer mit dem Thema:
„Zur Supramolekularen Chemie von C₆₀“
Diplomprüfung am 18.4.1995 an der Universität zu Köln

Mai 1995 Beginn der Doktorarbeit bei Herrn Prof. Dr. O. Ermer mit dem Thema:
„Kristallstrukturchemie und Einschlussverhalten von Salzen der
Benzolhexacarbonsäure (Mellitsäure) und von Hexaphenylbenzolhexacarbonsäure“