

**Synthesen und Strukturen**  
**von fluorierten**  
**Organylquecksilber-Verbindungen**

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

vorgelegt von  
Frank Schulz  
aus Köln

Köln 2003

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Naumann  
Prof. Dr. G. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 04.11.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2000 bis September 2003 am Lehrstuhl II für Anorganische und Analytische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. D. Naumann

angefertigt, dem ich für die interessante Themenstellung, seine Unterstützung und die große Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit danken möchte.

In gleicher Weise gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. G. Meyer nicht nur für die Übernahme des Korreferates sondern auch für den uneingeschränkten Zugang zu seinen Meßgeräten.

Herrn Dr. W. Tyrra möchte ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft danken.

Weiterer Dank gebührt Herrn Dr. Ingo P. und Herrn PD Dr. Mathias „Wicky“ W. für die Einarbeitung in die Kristallstrukturanalyse, bei der sie mir mit Rat und Tat geholfen haben, sowie die zahlreichen Einkristalluntersuchungen – notfalls auch am Wochenende. Ebenfalls danken möchte ich Frau Ingrid M. für ihr stetes Engagement bei den Messungen an den Einkristalldiffraktometern.

Danken möchte ich auch Frau Dr. Claudia W. für die Messung der SHG-Effekte.

Für die Aufnahme und Simulation der Pulverdiffraktogramme danke ich Frau Dipl.-Chem. Bettina S. sowie Herrn Dr. Dirk G., der auch bei DTA-Untersuchungen immer ein offenes Ohr hatte.

Besonderer Dank gilt Frau Daniela N., die praktisch alle NMR-Messungen gemacht hat.

Frau A. Baum sowie Frau Silke Qu., die auch die Elementaranalysen engagiert durchgeführt hat, danke ich für die Aufnahme der EI-Massenspektren sowie Herrn Dr. M. Schäfer aus dem Institut der Organischen Chemie für die Aufnahme der neg. ESI-Massenspektren.

Für die Durchführung der DTA-Messungen möchte ich Frau R. Schulze danken.

Für die zahlreichen Diskussion und Gespräche auch abseits der Chemie danke ich Herrn Dipl.-Chem. Harald (III) S., Herrn Dr. Christoph T., meinem Laborkollegen Herrn Dr. Herbert P., Herrn Dipl.-Chem. Alfred K. und unserem „Gast“ Herrn Prof. Dr. Yurii Y.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern des „AK-Meyer“ Herrn Dr. Sven G., Herrn Dr. Stephan B., Herrn Dr. Peter N., Herrn Dr. Peter A. und Herrn Dr. Niels G. für die uneingeschränkte „Gastfreundschaft“.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und hier namentlich nicht erwähnt sind.

**Für meinen Vater**

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Glyme	1,2-Dimethoxyethan
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Py	Pyridin
THF	Tetrahydrofuran
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
MeOH	Methanol
PN	Propionitril
Me	CH <sub>3</sub>
Et	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
n-Bu	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
Ph	Phenyl
R <sub>f</sub> <sup>*</sup>	teilfluorierter Organylrest
R <sub>f</sub>	perfluorierter Organylrest
TMS	Tetramethylsilan
[PNP]	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium
[TAS]	Tris(dimethylamino)Schwefel(IV)-Kation
[DOET]	(1,4-dioxandiyl-2,3-dithio)ethylendithiotetrathiafulvalen
<i>o, m, p</i>	ortho, meta, para
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quin	Quintett
sep	Septett
dez	Dezett
tri	Tridezett
m	Multiplett
18-C-6	18-Krone-6 (Kronenether)
Dibenzo-18-C-6	Dibenzo-18-Krone-6 (Kronenether)
24-C-8	Dibenzo-24-Krone-8 (Kronenether)

## Inhaltsverzeichnis

1.0.0.0	Einleitung .....	1
2.0.0.0	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse .....	5
2.1.0.0	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ .....	5
2.2.0.0	Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{R}_f)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{X}$ ( $\text{R}_f$ : $\text{CF}_3$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ; $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ , $\text{SCN}$ ).....	8
2.2.1.0	Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{X}$ ( $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ , $\text{SCN}$ ) .....	9
2.2.1.1	Umsetzung von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Cl}$ .....	9
2.2.1.2	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$ .....	9
2.2.1.3	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]$ .....	13
2.2.1.4	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ .....	16
2.2.2.0	Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{X}$ ( $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ ).....	21
2.2.2.1	Umsetzung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Cl}$ .....	21
2.2.2.2	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$ .....	22
2.2.2.3	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$ .....	25
2.2.3.0	Kristallisation von $[\text{Kat}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-X})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ .....	
	( $\text{Kat}$ : $\text{PPh}_4$ , $\text{PMePh}_3$ ; $\text{X}$ : $\text{Br}$ , $\text{I}$ ) .....	28
2.2.3.1	Kristallstruktur von $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ .....	28
2.2.3.2	Kristallstruktur von $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ .....	31
2.2.4.0	Kristallisationsversuche von $[\text{Kat}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]$ ( $\text{Kat}$ : $\text{PNP}$ , $\text{PPh}_4$ ; $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ ) ....	33
2.2.4.1	Kristallstruktur von $[\text{PNP}][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Cl})]$ .....	34
2.2.4.2	Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$ .....	36
2.2.4.3	Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$ .....	38
2.2.4.4	Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$ .....	40
2.2.4.5	Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$ .....	43
2.2.4.6	Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$ .....	45
2.2.4.7	Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ .....	47
2.2.5.0	Vergleichende Betrachtung von Bis(perfluororganyl)halogenomercuraten .....	50
2.2.5.1	Vergleich der Daten der Bis(perfluororganyl)halogenomercurate in Lösung.....	50
2.2.5.2	Vergleich der Kristallstrukturen von $[\text{Kat}][\text{Hg}(\text{R}_f)_2\text{X}]$ ( $\text{Kat}$ : $\text{TAS}$ , $\text{PPh}_4$ , $\text{PMePh}_3$ , $(18\text{-C-6})\text{K}$ ; $\text{R}_f$ : $\text{CF}_3$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ; $\text{X}$ : $\text{F}$ , $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ , $\text{SCN}$ ).....	54
2.2.5.3	Vergleich der Kristallstrukturen von $[\text{Kat}][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-X})]$ .....	
	( $\text{Kat}$ : $\text{PNP}$ , $\text{PPh}_4$ ; $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ ) .....	59
2.3.0.0	Umsetzungen von $\text{HgF}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiR}_f^*$ in $\text{DMSO}$ .....	60

---

2.3.1.0	Darstellung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ .....	61
2.3.2.0	Darstellung von $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ .....	61
2.3.3.0	Darstellung von $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ .....	64
2.3.4.0	Darstellung von $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ .....	67
2.3.5.0	Darstellung von $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ .....	69
2.3.6.0	Vergleich der Kristallstrukturen von Diarylquecksilberverbindungen.....	71
2.4.0.0	Umsetzung von $\text{Hg}_2\text{F}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ in DMSO.....	72
2.5.0.0	Umsetzungen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ .....	73
2.5.1.0	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ in $\text{Et}_2\text{O}$ / $\text{EtOH}$ .....	73
2.5.2.0	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ und $\text{PPh}_3$ in $\text{Et}_2\text{O}$ / $\text{EtOH}$ .....	74
2.5.3.0	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ in DMSO.....	77
2.6.0.0	Kristallstruktur von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)$ .....	77
2.7.0.0	Umsetzungen von $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ mit Brönsted-Säuren.....	80
2.7.1.0	Umsetzungen von $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ mit $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ in Benzol.....	80
2.7.2.0	Umsetzung von $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ mit $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$ in Benzol.....	84
3.0.0.0	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen.....	86
4.0.0.0	Analyse- und Meßmethoden.....	88
4.1.0.0	Kernresonanzspektren.....	88
4.2.0.0	Massenspektren.....	88
4.3.0.0	Elementaranalysen.....	89
4.4.0.0	DTA-Messung.....	89
4.5.0.0	Röntgenstrukturanalyse.....	89
5.0.0.0	Experimenteller Teil.....	90
5.1.0.0	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ .....	90
5.1.1.0	Darstellung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ .....	90
5.1.2.0	Kristallisationsversuche von $[(24\text{-C-}8)\text{Cs}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ .....	91
5.1.3.0	Umsetzungen mit $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ .....	95
5.1.3.1	Umsetzung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ mit $\text{D}_2\text{O}$ .....	95
5.1.3.2	Umsetzung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ mit $\text{CdCl}_2$ in DMF.....	95
5.1.3.3	Umsetzung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ in DMF.....	96
5.1.3.4	Umsetzung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ und $\text{PhHgCl}$ in DMF.....	97
5.2.0.0	Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{R}_f)_2$ mit $[(18\text{-C-}6)\text{K}]\text{X}$ ( $\text{R}_f$ : $\text{CF}_3$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ; $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ , $\text{SCN}$ )...	98
5.2.1.0	Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit $[(18\text{-C-}6)\text{K}]\text{X}$ ( $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ , $\text{SCN}$ ).....	98
5.2.1.1	Umsetzung von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit $[(18\text{-C-}6)\text{K}]\text{Cl}$ .....	99

---

5.2.1.2	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$ .....	100
5.2.1.3	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]$ .....	102
5.2.1.4	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ .....	104
5.2.2.0	Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{X}$ (X: Cl, Br, I).....	107
5.2.2.1	Umsetzung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Cl}$ .....	107
5.2.2.2	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$ .....	108
5.2.2.3	Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$ .....	110
5.2.3.0	Kristallisationen von $[\text{Kat}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-X})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ ..... (Kat: $\text{PPh}_4$ , $\text{PMePh}_3$ ; X: Br, I).....	112
5.2.3.1	Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ .....	112
5.2.3.2	Kristallisation von $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ .....	113
5.2.3.3	Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ .....	113
5.2.3.4	Kristallisation von $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ .....	113
5.2.4.0	Kristallisationsversuche von $[\text{Kat}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]$ (Kat: $\text{PNP}$ , $\text{PPh}_4$ , X: Cl, Br, I) ..	114
5.2.4.1	Kristallisation von $[\text{PNP}][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Cl})]$ .....	114
5.2.4.2	Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$ .....	114
5.2.4.3	Kristallisation von $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$ .....	115
5.2.4.4	Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})]$ .....	115
5.2.4.5	Kristallisation von $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$ .....	115
5.2.4.6	Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$ .....	116
5.2.4.7	Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ .....	116
5.2.4.7	Umsetzung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ in MeOH im molaren Verhältnis 3 : 1... 117	117
5.2.4.8	Umsetzung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[\text{PPh}_4]\text{Br}$ in MeOH im molaren Verhältnis 3 : 1 .. 118	118
5.2.4.9	Umsetzung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[\text{PPh}_4]\text{I}$ in MeOH im molaren Verhältnis 3 : 1..... 120	120
5.3.0.0	Umsetzung von $\text{HgF}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiR}_f^*$ in DMSO.....	121
5.3.1.0	Darstellung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ .....	121
5.3.2.0	Darstellung von $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ .....	122
5.3.3.0	Darstellung von $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ .....	125
5.3.4.0	Darstellung von $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ .....	127
5.3.5.0	Darstellung von $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ .....	129
5.4.0.0	Umsetzungen von $\text{Hg}_2\text{F}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ in DMSO.....	131
5.5.0.0	Umsetzungen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ .....	132
5.5.0.1	Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ .....	132
5.5.1.0	Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ in $\text{Et}_2\text{O}$ / $\text{EtOH}$ .....	133

---

5.5.2.0	Umsetzung von $C_6F_5HgCl$ mit $Ag[BF_4]$ und $PPh_3$ in $Et_2O$ / $EtOH$ .....	134
5.5.3.0	Umsetzung von $C_6F_5HgCl$ mit $Ag[BF_4]$ in $DMSO$ .....	138
5.6.0.0	Darstellung und Charakterisierung von $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$ .....	139
5.7.0.0	Umsetzungen von $Hg_2CO_3$ mit Brönsted-Säuren.....	140
5.7.1.1	a) Umsetzung von $Hg_2CO_3$ und $HN(SO_2CF_3)_2$ in Benzol.....	140
5.7.1.1	b) Umsetzung von $Hg_2CO_3$ und $HN(SO_2CF_3)_2$ in Benzol .....	141
5.7.1.1	c) Umsetzung von $Hg_2CO_3$ und $HN(SO_2CF_3)_2$ in Benzol.....	142
5.7.2.0	Umsetzung von $Hg_2CO_3$ mit $HC(SO_2F)_3$ in Benzol.....	143
6.0.0.0	Zusammenfassung und Ausblick .....	145
7.0.0.0	Literaturverzeichnis.....	150
Anhang	.....	156

---

### 1.0.0.0 Einleitung

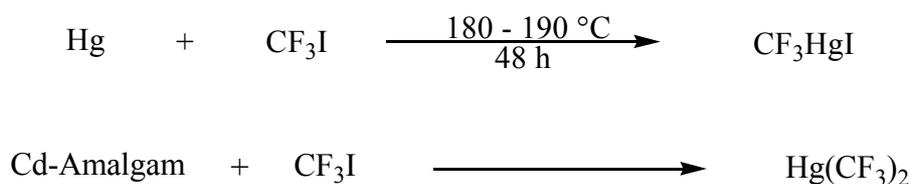
Die Trifluormethylgruppe ist ein sehr wichtiger Ligand sowohl in der anorganischen als auch organischen Chemie. Aufgrund der hohen Gruppenelektronegativität, die zwischen denen von Chlor und Fluor liegt<sup>[1]</sup>, sowie der geringen Größe der Trifluormethylgruppe kommt es durch Substitution einer Methyl- durch eine Trifluormethylgruppe zu signifikanten Eigenschaftsänderungen - wie z.B. die Stabilisierung von kleinen Ringsystemen<sup>[2]</sup>, Änderung der Regioselektivität<sup>[3]</sup> und Reaktivität<sup>[4]</sup> – der Verbindungen. Dies erklärt auch die breite Anwendungsvielfalt der Trifluormethylverbindungen<sup>[5]</sup>. So bewirkt die hohe Lipophilie der Trifluormethylgruppe sowohl bei Pharmaka als auch in der Agrochemie eine Verbesserung der Transporteigenschaften *in vivo*, wodurch die Effektivität erhöht werden kann<sup>[6]</sup>. Mit Hilfe von Trifluormethyl-substituierten Ausgangsverbindungen werden Kunststoffe synthetisiert, die eine erhöhte Resistenz gegenüber Chemikalien und eine geringere Entflammbarkeit<sup>[7, 8]</sup> aufweisen. Desweiteren kann die Echtheit von Farben durch Einführen einer Trifluormethylgruppe gegenüber Licht und Waschen erhöht werden<sup>[9]</sup>.

Jahrelang wurde  $\text{CF}_3\text{Br}$  im technischem Maßstab hergestellt und als Feuerlösch- bzw. Kühlmittel verwendet, wohingegen  $\text{CF}_3\text{I}$  nicht nur als Trifluormethylgruppenüberträger sondern auch als Radikalstarter und –stopper eingesetzt wurde<sup>[10]</sup>.

In metallorganischen Verbindungen führt die Substitution von einer Methyl- durch eine Trifluormethylgruppe oftmals zu einer Erhöhung der Stabilität gegenüber thermischer bzw. oxidativer Zersetzung. Zudem übt die Trifluormethylgruppe einen hohen *trans*-Effekt aus, so daß eine Zweitsubstitution gesteuert werden kann<sup>[11]</sup>.

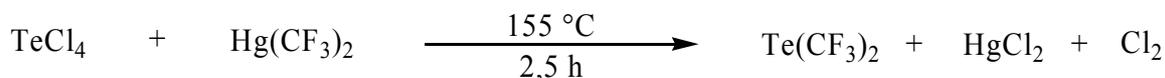
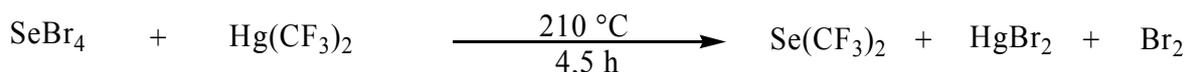
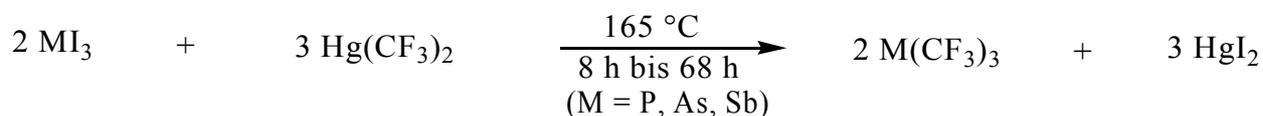
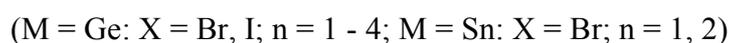
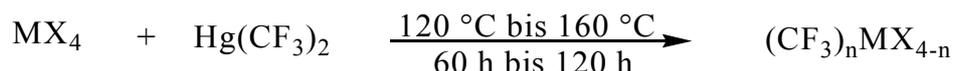
Die homoleptischen Metallate  $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$  und  $[\text{Au}(\text{CF}_3)_4]^-$  zeigen Supraleitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb von 11,1 K<sup>[12]</sup>.

Begründet wurde die Trifluormethylchemie durch H. J. Emeléus im Jahr 1948 durch die Synthese von  $\text{CF}_3\text{I}$  durch Umsetzung von  $\text{IF}_5$  mit  $\text{Cl}_4$ <sup>[13]</sup>. Durch die Reaktionen von  $\text{CF}_3\text{I}$  mit elementarem Hg wurde  $\text{CF}_3\text{HgI}$ <sup>[13]</sup> synthetisiert. Ein Jahr später gelang die Darstellung von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  durch Umsetzung von  $\text{CF}_3\text{I}$  mit u. a. Cd-Amalgam<sup>[14]</sup>.

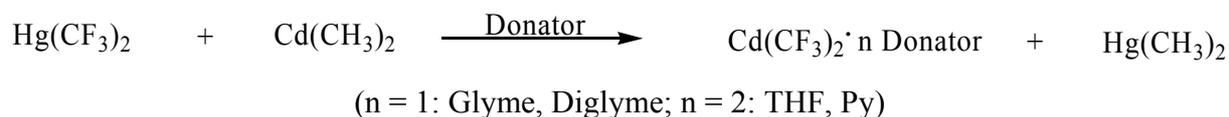


So standen mit  $\text{CF}_3\text{I}$  und  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  schon früh zwei Trifluormethylgruppenüberträger zur Synthese neuer Verbindungen zur Verfügung. Die folgenden Beispiele sind auf Reaktionen von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  beschränkt, bei denen Trifluormethylelement-Verbindungen entstehen.

Durch Umsetzungen von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  mit verschiedenen Halogeniden der vierten (Ge, Sn<sup>[15, 16]</sup>), fünften (P, As, Sb<sup>[17]</sup>) und sechsten (Se<sup>[17]</sup>, Te<sup>[17, 18]</sup>) Hauptgruppe gelang die Darstellung entsprechender Trifluormethyl- bzw. Trifluormethylhalogenoelement-Verbindungen.



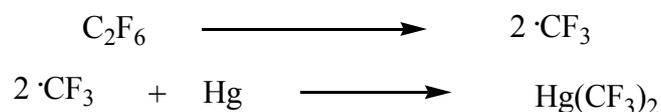
Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur bei diesen Umsetzungen waren allerdings nur wenige Trifluormethylübergangsmetall-Verbindungen, die thermisch weniger stabil sind<sup>[11]</sup>, darstellbar. Durch Umsetzungen von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  mit  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  gelang der Nachweis von  $(\text{CF}_3)\text{Cd}(\text{CH}_3)$  sowie  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$  in Lösung sowie die Isolierung von donorstabilisierten  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$  (D = 2 Py, 2 THF, Glyme, Diglyme)<sup>[19]</sup>.



Auf analoge Art und Weise wurden  $(\text{CF}_3)\text{Zn}(\text{CH}_3)$  und  $\text{Zn}(\text{CF}_3)_2$  NMR-spektroskopisch nachgewiesen<sup>[20]</sup>.

Aufgrund der häufigen Verwendung als Trifluormethylgruppenüberträger sind mehrere Darstellungen von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  beschrieben. So gelingt die plasmachemische Darstellung durch Umsetzung von  $\text{CF}_3$ -Radikalen mit elementarem  $\text{Hg}$ <sup>[21, 22]</sup>,  $\text{HgO}$ <sup>[23]</sup> oder  $\text{HgX}_2$  (X = Cl, Br,

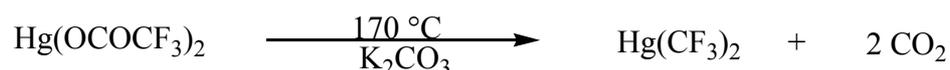
I)<sup>[24]</sup>, wobei wegen des apparativen Aufwands diese Darstellungsmöglichkeit trotz guter Ausbeuten nur in wenigen Laboratorien durchführbar ist.



Eine weitere Möglichkeit zur Synthese ist die Umsetzung von  $\text{P}(\text{CF}_3)_3$  mit  $\text{HgO}$ <sup>[25]</sup>.



Als beste Laboratoriumsmethode hat sich die Decarboxylierung von  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$  bewährt<sup>[26]</sup>.



Ein weiteres elegantes Verfahren mit hoher Ausbeute ist die oxidative Trifluormethylierung von elementarem Quecksilber<sup>[27]</sup>.



Aufgrund der guten Darstellungsmöglichkeiten von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und der Analogie der Trifluormethylgruppe zu dem Chloridanion – Größe, Elektronegativität<sup>[1, 11]</sup> – wurden die Lewis-aziden Eigenschaften von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  untersucht. Die Mercurate  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  sowie  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) konnten bereits 1958 konduktometrisch in wässriger Lösung nachgewiesen<sup>[28]</sup> und deren Kaliumsalze 1959 isoliert werden<sup>[29]</sup>. Durch Verwendung des größeren und schwächer koordinierenden Kations  $[\text{PPh}_4]^+$  gelang 1988 die strukturelle Aufklärung des  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$ -Anions. Hierbei zeigte sich, daß das Anion im Festkörper als Dimer  $[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Cl})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]^{2-}$  vorliegt<sup>[30]</sup>. Der analoge dimere Aufbau wurde 1997 für das Fluoromercurat  $[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-F})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]^{2-}$  mit  $[\text{TAS}]^+$  als Kation nachgewiesen<sup>[31]</sup>.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Cadmaten<sup>[32]</sup>  $[\text{Cd}(\text{CF}_3)_2\text{X}\cdot\text{D}]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{D} =$  Donatormolekül) dismutieren die Trifluormethylhalogenomercurate nicht zu den homoleptischen Trifluormethylmercuraten  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3\cdot\text{D}]^-$  bzw.  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ . Der NMR-spektroskopische Nachweis dieser beiden Anionen gelang N. Maggiorosa 1999<sup>[33]</sup> durch

Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  mit dem System  $[\text{Kat}]\text{F} / \text{Me}_3\text{SiCF}_3$ , welches in der organischen Chemie häufig für polare Trifluormethylierungen eingesetzt wird<sup>[34, 35]</sup>. Die Effektivität dieses Systems verdeutlicht die Tatsache, daß bis 1999 nur wenige homoleptische Trifluormethylmetallate von  $\text{Cu}^{[36]}$ ,  $\text{Ag}^{[37]}$ ,  $\text{Au}^{[38]}$ ,  $\text{Cd}^{[32]}$ ,  $\text{Ga}^{[39]}$  und  $\text{Tl}^{[39]}$  bekannt waren. Dagegen sind in den letzten vier Jahren die entsprechenden Anionen von  $\text{Hg}^{[33]}$ ,  $\text{P}^{[40]}$ ,  $\text{Bi}^{[41]}$ ,  $\text{Te}$  und  $\text{I}^{[33, 42]}$  synthetisiert worden.

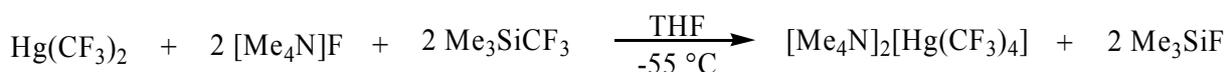
Im Gegensatz zu den Trifluormethylmercuraten ist die Synthese von analogen Bis(pentafluorphenyl)halogenomercuraten  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]^-$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) nicht beschrieben, da bei den bisherigen Darstellungsversuchen nur Zersetzung beobachtet worden ist<sup>[43, 44]</sup>. Dies ist deshalb überraschend, weil  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  ebenfalls Lewis-azide Eigenschaften aufweist, wie durch Komplexbildung mit neutralen Liganden nachgewiesen werden konnte<sup>[44, 45, 46, 47, 48]</sup>.

Ziel dieser Arbeit ist es, weitere Mercurate der Form  $[\text{Hg}(\text{R}_f)_2\text{X}]^-$  ( $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) darzustellen und nach Möglichkeit strukturell zu charakterisieren. Zudem soll das homoleptische Mercurat  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  isoliert und charakterisiert werden. Darüberhinaus soll überprüft werden, inwieweit das System  $\text{HgF}_2 / \text{Me}_3\text{SiR}_f^*$  zur Synthese von  $\text{Hg}(\text{R}_f^*)_2$  geeignet ist.

## 2.0.0.0 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

### 2.1.0.0 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$

Durch Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  mit dem System  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3 / \text{F}^-$  bei tiefen Temperaturen gelang N. Maggiasosa<sup>[33]</sup> der NMR-spektroskopische Nachweis sowohl von  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$  als auch von  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ . Die Isolierung des homoleptischen Mercurats  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  gelingt durch die Reaktion von  $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^- / [\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$  mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in THF bei  $-55\text{ }^\circ\text{C}$ .



Hierbei werden zuerst die Silikate im Temperaturbereich von  $-78$  bis  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  in leichtem Überschuß in situ generiert und dann mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  bei  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt.  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  fällt dabei im Gegensatz zu  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]$  als weißer Feststoff aus. Wichtig bei der Darstellung ist die Verwendung von  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$  und THF, da in diesem System die Resonanz für  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte<sup>[33,49]</sup>. Im Gegensatz dazu wird in  $\text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[33]</sup> und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ <sup>[49]</sup> oder bei Verwendung eines anderen Kations ( $[\text{TAS}]^{+49}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $[(24\text{-C-8})\text{Cs}]^+$ ) auch bei tiefen Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$  sowie  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  beobachtet. Bei dieser Reaktionsführung wird  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  als weißer Feststoff in guter Ausbeute von 81 % erhalten. Mittels DTA kann gezeigt werden, daß  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  vollständig ab einer Temperatur von ca.  $180\text{ }^\circ\text{C}$  rückstandslos zu  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_3$  und  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  zersetzt wird<sup>[49]</sup>.

$[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  zeigt ebenfalls unterhalb von  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  nur mäßige Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  sowie DMF.

Die Resonanz für  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum in DMF bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  wird bei  $\delta = -21,9$  (s) mit  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 502\text{ Hz}$  detektiert. Die entsprechende Resonanz wird im  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -484$  (tri) mit  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 503\text{ Hz}$  detektiert, wobei 11 der erwarteten 13 Linien zu erkennen sind (s. Abbildung 2-1).

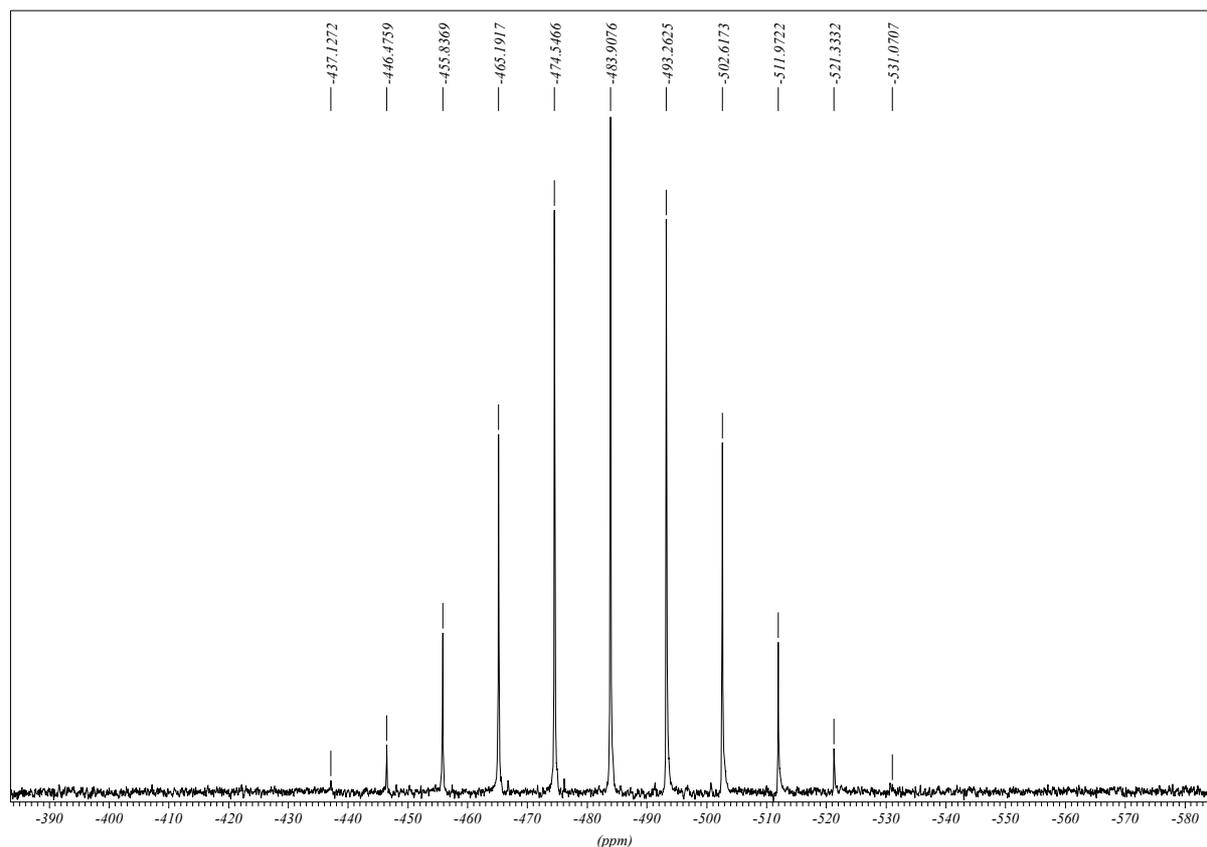


Abbildung 2-1:  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  in DMF bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ .

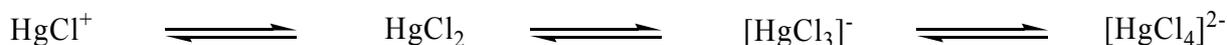
Alle Kristallisationsversuche durch langsames destillatives Entfernen des Lösungsmittels, Kristallisation bei tiefen Temperaturen oder durch Aufkondensieren von unpolaren Lösungsmitteln – THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  - blieben auch bei Verwendung anderer Kationen ( $\text{Cs}^+$ ,  $[(24\text{-C-8})\text{Cs}]^+$ ) bisher ohne Erfolg.

Im Gegensatz dazu waren einige Trifluormethylierungen unter Verwendung von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  in DMF bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgreich. So wird durch Umsetzung mit  $\text{PhHgCl}$  innerhalb von fünf Minuten die Bildung von  $\text{PhHgCF}_3$  ( $\delta = -36,1$  (s);  $^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1033$  Hz)  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Als Zwischenstufe bei dieser Reaktion wird  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$  ( $\delta = -27,3$  (s);  $^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 765$  Hz) gebildet. Wird der Reaktionsansatz über Nacht gerührt und allmählich auf Raumtemperatur erwärmt, wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch praktisch eine vollständige Umsetzung zu  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  ( $\delta = -34,6$  (s);  $^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1321$  Hz) und  $\text{PhHgCF}_3$  ( $\delta = -36,3$  (s);  $^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1036$  Hz) detektiert. Dagegen weist die Umsetzung von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  mit  $\text{CdCl}_2$  bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  in DMF keine Resonanz auf, die einer Trifluormethylcadmium-Verbindung<sup>[32,33]</sup> zugeordnet werden kann. Neben den Resonanzen von  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  ( $\delta = -22,1$  (s);  $^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 504$  Hz) sowie  $\text{CF}_3\text{H}$  ( $\delta = -78,1$  (d);  $^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 79$  Hz) werden noch drei weitere Resonanzen ( $\delta = -23,8$  (s),  $-27,5$  (s),  $-29,6$

(s)) detektiert, die aber keiner Verbindung eindeutig zugeordnet werden können. Wird der Reaktionsansatz über Nacht gerührt und allmählich auf Raumtemperatur erwärmt, so werden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum lediglich die Signale für  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  ( $\delta = -36,1$  (s);  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1325$  Hz) und  $\text{CF}_3\text{H}$  ( $\delta = -78,8$  (d);  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 80$  Hz) detektiert. Die Bildung von Trifluormethylcadmium-Verbindungen wird wahrscheinlich durch die schlechte Löslichkeit von  $\text{CdCl}_2$  in DMF verhindert. Im Gegensatz dazu stellt sich das erwartete Gleichgewicht zwischen  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  und  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  gemäß



innerhalb von fünf Minuten in DMF bei  $-50$  °C ein. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum werden die Resonanzen für  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  ( $\delta = -22,1$  (s);  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 504$  Hz),  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$  ( $\delta = -27,6$  (s);  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 767$  Hz),  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  ( $\delta = -34,4$  (s);  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1319$  Hz) sowie  $\text{CF}_3\text{H}$  ( $\delta = -78,1$  (d);  $^2\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 80$  Hz) detektiert. In Analogie zu den Quecksilberchlor-Verbindungen ist dieses Gleichgewicht zu erwarten, da hier in wässriger Lösung Gleichgewichte zwischen  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $[\text{HgCl}_3]^-$  sowie  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  beschrieben werden<sup>[50]</sup>.

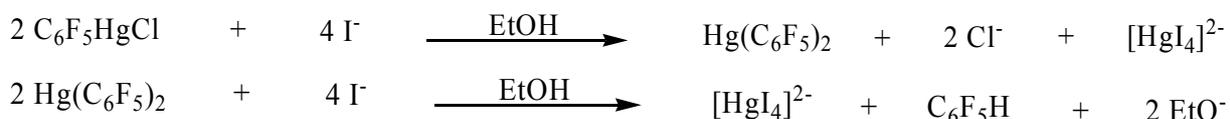


Im Gegensatz zu den Chlorderivaten wird im Gleichgewicht der Trifluormethylquecksilber-Verbindungen aber keine kationische Spezies der Form  $[\text{CF}_3\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$  beobachtet. Ein weiterer Unterschied von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  zu den Halogen-Verbindungen ist die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit.  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  reagiert mit  $\text{D}_2\text{O}$  augenblicklich unter Gasentwicklung. Es werden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum neben Resonanzen ( $\delta = -76,1$  (s),  $-122,6$  (s),  $-150,7$  (s)), die keinen Verbindungen zugeordnet werden können, noch die Signale für  $\text{CF}_3\text{HgOD}$  ( $\delta = -34,2$  (s);  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1841$  Hz),  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  ( $\delta = -38,0$  (s);  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1322$  Hz) sowie  $\text{CF}_3\text{D}$  ( $\delta = -80,0$  (s);  $^2\text{J}(^2\text{D}-^{19}\text{F}) = 10$  Hz) detektiert. Das entsprechende  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum zeigt die beiden Resonanzen für  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  ( $\delta = -1701$  (sep);  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1324$  Hz) und  $\text{CF}_3\text{HgOD}$  ( $\delta = -1792$  (q);  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1841$  Hz). Diese ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit unterscheidet auch das homoleptische Mercurat  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  stark von den heteroleptischen Mercuraten der Zusammensetzung  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  bzw.  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), da die beiden letztgenannten erstmalig 1958 konduktometrisch in wässriger Lösung nachgewiesen worden sind<sup>[28]</sup>. Dies läßt sich dadurch

erklären, daß die freien Elektronenpaare der beteiligten Halogenidliganden durch Rückbindungen die Lewis-Azidität des Quecksilberzentrums soweit herabsetzen, daß ein nukleophiler Angriff durch ein Wassermolekül nicht mehr erfolgt.

### 2.2.0.0 Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{R}_f)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{X}$ ( $\text{R}_f$ : $\text{CF}_3$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ; $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ , $\text{SCN}$ )

Wie bereits oben erwähnt<sup>[28, 29]</sup> sind die heteroleptischen Mercurate der Form  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) schon seit 45 Jahren bekannt und isoliert. Allerdings gelang es erst durch Verwendung eines größeren und schwächer koordinierenden Kations als  $\text{K}^+$ , die Strukturen von  $[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Cl})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]^{2-}$  (mit  $[\text{PPh}_4]^+$ )<sup>[30]</sup> sowie  $[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-F})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]^{2-}$  (mit  $[\text{TAS}]^+$ )<sup>[31]</sup> zu bestimmen. Die Kristallstrukturen der analogen Bromo- und Iodomercurate sind dagegen bisher nicht bekannt. In [30] wird beschrieben, daß unabhängig von der Stöchiometrie bei der Umsetzung von  $\text{KSCN}$  mit  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  und  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  immer nur die Verbindung  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2 \cdot 2[\text{PPh}_4]\text{SCN}$  erhalten wird. Da auch die Struktur nicht aufgeklärt werden konnte, läßt sich keine Aussage darüber machen, ob es sich um ein Addukt oder ein „echtes“ Thiocyanatomercurat handelt. Die entsprechenden heteroleptischen Bis(pentafluorphenyl)halogenomercurate der Zusammensetzung  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) sind nicht bekannt. Dies ist eigentlich verwunderlich, da  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  ebenfalls Lewis-azide Eigenschaften aufweist, wie zahlreiche Komplexe von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  mit neutralen O-, N- sowie P-Basen zeigen<sup>[44, 45, 46, 47, 48]</sup>. So wird für  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  bei Zugabe von Alkalimetalliodiden in ethanolischer Lösung innerhalb weniger Minuten fast vollständige Zersetzung bei Raumtemperatur beobachtet<sup>[43, 51]</sup>.

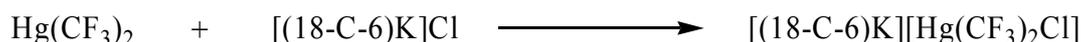


Versuche,  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]^-$  mit großen Kationen zu stabilisieren und zu isolieren, sind ebenfalls gescheitert<sup>[44]</sup>.

### 2.2.1.0 Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{X}$ (X: Cl, Br, I, SCN)

#### 2.2.1.1 Umsetzung von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Cl}$

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Cl}$  in  $\text{CDCl}_3$  wird das Mercurat  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$  in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt Resonanz bei  $\delta = 160,1$  (q, q) mit  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 360$  Hz sowie  $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 21$  Hz für  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$  sowie bei  $\delta = 69,9$  (t) mit  $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 142$  Hz für  $[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$ . Entsprechend wird im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = -35,9$  mit  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 359$  Hz,  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1300$  Hz sowie  $^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F}) = 4$  Hz detektiert. Desweiteren zeigt  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$  im  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum Resonanz bei  $\delta = -1350$  (sep) mit  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1301$  Hz.

Im Massenspektrum (neg. ESI) wird der Molekülpeak von  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$  in  $\text{CHCl}_3$  bei  $m/z = 375$  (100 %) detektiert.

Nachdem das Lösungsmittel vollständig destillativ entfernt worden ist, wird der erhaltene Feststoff aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert. Dabei wurden farblose Nadeln erhalten, die jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren.

#### 2.2.1.2 Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$

Durch Umsetzung von  $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Br}$  mit äquimolaren Mengen an  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird durch Zugabe von Pentan  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  als weißer Feststoff in sehr guter Ausbeute von 84 % erhalten.



Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  in  $\text{CDCl}_3$  werden die Resonanzen für  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$  ( $\delta = 160,4$  (q, q);  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 359$  Hz,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 21$  Hz) sowie für  $[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$  ( $\delta = 69,9$  (t);  $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 142$  Hz) detektiert.

Desweiteren werden die Resonanzen für  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$  im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -35,7$  (s) mit  $^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1295$  Hz sowie im  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -1281$  (sep) mit  $^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1296$  Hz detektiert.

Zudem wird  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$  als Molekülpeak (m/z: 419 (100 %)) im Massenspektrum (neg. ESI) in methanolischer Lösung eindeutig nachgewiesen. Die weiteren Signale werden  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)\text{Br}_2]^-$  (m/z: 427 (3 %)),  $[\text{HgBr}_3]^-$  (m/z: 442 (3 %)) sowie  $[\text{BrHg}(\text{CF}_2)\text{HgBr}]^-$  (m/z: 614 (3 %)) zugeordnet.

Der visuelle Zersetzungspunkt wird in einer Kapillare zu  $164 - 168$  °C bestimmt. Hier tritt eine Verfärbung ein, welche in der DTA-Kurve durch einen endothermen Peak bei  $184$  °C dokumentiert ist. In der TG-Kurve wird der beginnende Masseverlust ab ca.  $220$  °C detektiert. Die verbliebene Restmasse von ca.  $14,0$  % bei  $330$  °C in der TG-Kurve wird KBr (berechnet  $16,5$  %) zugeordnet.

Ein Vergleich des gemessenen und des simulierten Pulverdiffraktogramms zeigt phasenreines  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  an.

Die Kristallstruktur ( $a = 823,5(1)$  pm,  $b = 888,3(1)$  pm,  $c = 1573,5(1)$  pm,  $\beta = 94,02(1)$  °,  $Z = 2$ ) ist in der Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4) gelöst worden. Das Vorliegen der azentrischen Raumgruppe wird durch optische Messung eines SHG-Effektes (Beobachten von grüner Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm beim Einbringen von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  in den Strahlengang eines Nd-YAG-Lasers) nachgewiesen.

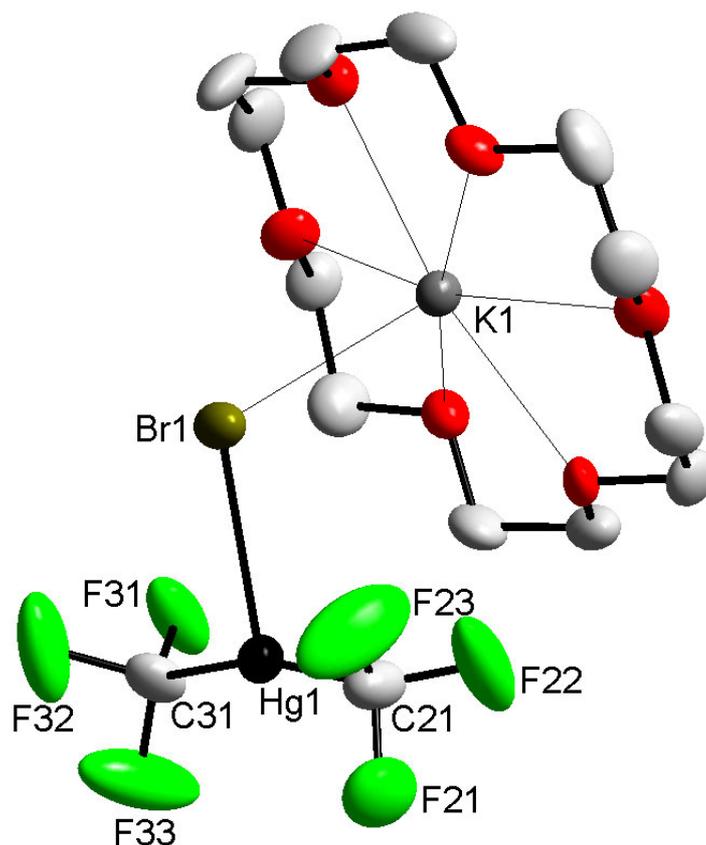


Abbildung 2-2: Molekülstruktur von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$

Wie in Abbildung 2-2 zu sehen, liegt das Anion in  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  im Gegensatz zu den bisher bekannten Chloro-<sup>[30]</sup> und Fluoroderivaten<sup>[31]</sup> monomer vor (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A1-5 im Anhang). Hierbei wird das Quecksilberzentrum im  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$ -Anion von drei Liganden T-förmig koordiniert. Die beiden  $\text{CF}_3$ -Gruppen sind dabei in einem Winkel  $\text{C21-Hg-C31}$  von  $165^\circ$  nahezu linear angeordnet. Die interatomaren Abstände zwischen  $\text{Hg-C21}$  mit 209 pm sowie  $\text{Hg-C31}$  mit 210 pm liegen deutlich unterhalb der Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup> und liegen im Bereich der anderen  $\text{Hg-C}$ -Abstände in den bekannten Bis(trifluormethyl)halogenomercuraten (s. Kap. 2.2.5.2, Tabelle 2-9). Die Abstände  $\text{Hg-Br}$  mit 285 pm sowie  $\text{K-Br}$  mit 325 pm liegen jeweils unterhalb der Summe der Ionenradien von 308 bzw. 329 pm<sup>[52]</sup>. Eine weitere allerdings schwache Wechselwirkung wird zwischen  $\text{K1}$  und  $\text{F32}$  gefunden, welche einen interatomaren Abstand von 287 pm bei einer Summe der v. d. Waals-Radien von 366 pm<sup>[52]</sup> aufweisen. Diese Wechselwirkung zwischen  $\text{K1-F32}$  kann den größeren  $\text{C31-F32}$ -Abstand von 139 pm im Vergleich zu  $\text{C31-F31}$  von 130 pm bzw.  $\text{C31-F33}$  von 129 pm erklären. Die andere Trifluormethylgruppe ist dagegen nahezu symmetrisch aufgebaut, was

sich in den C21-F-Bindungslängen im Bereich von 131 pm bis 135 pm widerspiegelt. In Tabelle 2-9 (s. Kap. 2.2.5.2) ist aber weiterhin zu erkennen, daß diese unterschiedlichen Bindungslängen nicht nur durch die K-F-Wechselwirkungen zu erklären sind, da unabhängig vom monomeren oder dimeren Aufbau des Bis(trifluormethyl)halogenomercuratanions und dem verwendeten Kation systematisch eine symmetrische und eine verzerrte Trifluormethylgruppe vorhanden ist.

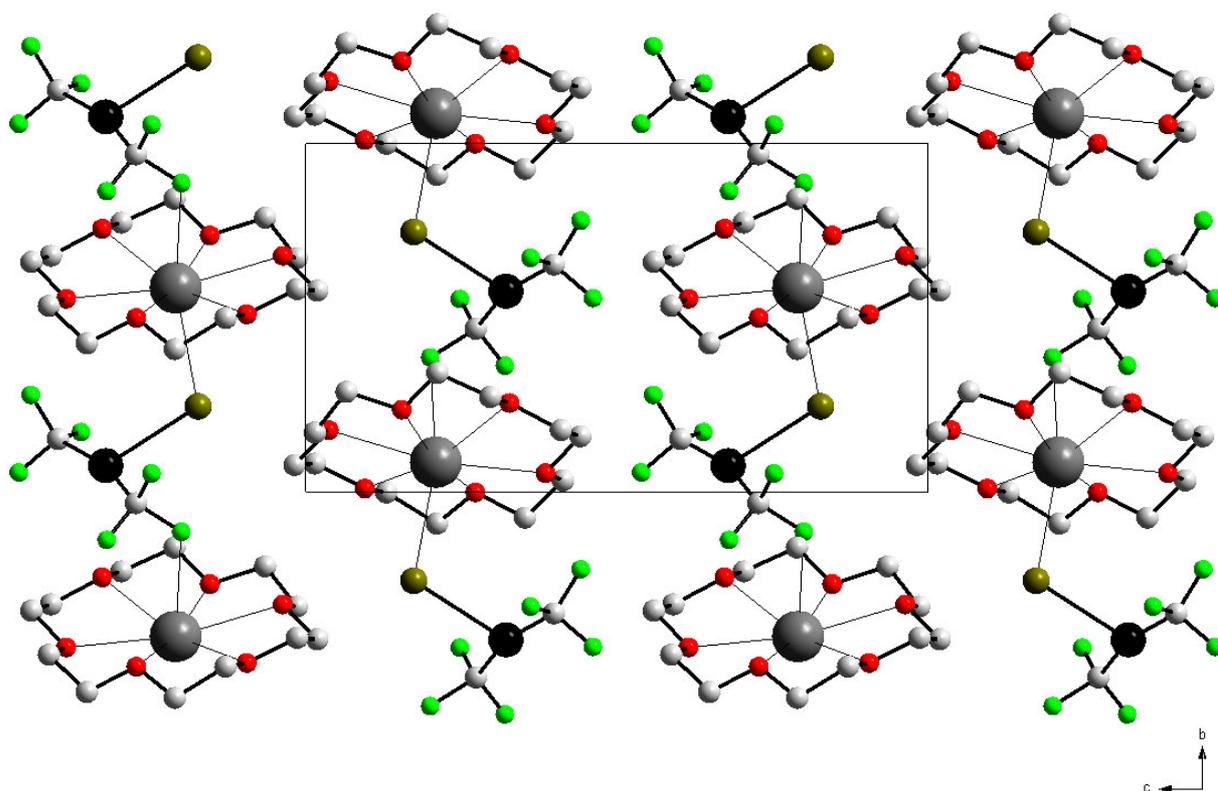


Abbildung 2-3: Projektion der Kristallstruktur von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  entlang  $[100]$

Wie in Abbildung 2-3 zu erkennen ist, führen die Wechselwirkungen zwischen K1-F32 und K1-Br1 zu einer Zick-Zack-Kette von Kationen und Anionen entlang  $[010]$ .

Es kann vermutet werden, daß die ionische Wechselwirkung zwischen Bromidanion und Kaliumkation die Dimerisierung des Mercurat-Anions verhindert. Um diese These zu verifizieren, sollen weitere Strukturen von  $[\text{Kat}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]$  bestimmt werden. Dabei soll untersucht werden, ob ein Strukturwechsel im Anion auf das Kation oder auf das gewählte Halogen zurückzuführen ist. Als Kation bietet sich neben  $[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$  noch  $[\text{PPh}_4]^+$  an, da das dimere Chlorderivat<sup>[30]</sup>  $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Cl})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  strukturell charakterisiert worden ist.

### 2.2.1.3 Darstellung von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I]

Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von [(18-C-6)K]I mit äquimolaren Mengen von Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] in guten Ausbeuten von 75 % als weißer Feststoff erhalten, der nach Erwärmen umkristallisiert wird.



Eine Lösung von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] in CDCl<sub>3</sub> zeigt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum Resonanzen bei δ = 160,4 (q, q) mit <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 360 Hz sowie <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 21 Hz für [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I]<sup>-</sup> und bei δ = 69,9 (t) mit <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) = 142 Hz für [(18-C-6)K]<sup>+</sup>. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum wird die Resonanz von [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I]<sup>-</sup> bei δ = -35,6 (s) mit <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 361 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>199</sup>Hg) = 1285 Hz sowie <sup>4</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F) = 5 Hz detektiert. Desweiteren zeigt [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I]<sup>-</sup> das erwartete Septett im <sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum bei δ = -1154 mit <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F-<sup>199</sup>Hg) = 1282 Hz.

Aus methanolischer Lösung wird im Massenspektrum (neg. ESI) [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I]<sup>-</sup> als Molekülpeak (m/z: 467 (100%)) nachgewiesen. Die weiteren Peaks werden I<sup>-</sup> (m/z: 127 (26 %)) und [HgF<sub>3</sub>I]<sup>-</sup> (m/z: 385 (4 %)) zugeordnet. Der Peak bei m/z = 524 mit einer Intensität von 8 % kann dagegen keinem Fragment zugeordnet werden.

In einer Kapillare schmilzt [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] unter Gasentwicklung und gleichzeitiger Gelbfärbung bei 176 °C auf, was mit einem endothermen Signal in der DTA-Kurve bei ca. 182 °C sehr gut im Einklang steht. Ein weiteres Aufheizen der Probensubstanz führt unter Masseverlust zu einer Farbveränderung von gelb über orange nach braun hin. In der TG-Kurve wird dies mit einem langsam beginnenden Masseverlust ab ca. 140 °C dokumentiert. Der Zersetzungspunkt in der DTA-Kurve wird zu 217 °C bestimmt. Die Restmasse von ca. 20,3 % in der TG-Kurve wird KI (berechnet: 21,6 %) zugeordnet.

Ein Vergleich des gemessenen und des simulierten Pulverdiffraktogramms zeigt phasenreines [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] an.

Die Kristallstruktur (a = 823,6(1) pm, b = 901,9(1) pm, c = 1589,6(2) pm, β = 93,37(1)°, Z = 2) ist in der Raumgruppe P2<sub>1</sub> (Nr. 4) gelöst worden. Hierbei zeigt sich, daß [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br] und [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] isotyp sind. Die Messung eines optischen SHG-Effektes erfolgt durch Einbringen von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] in den Strahlengang eines Nd-YAG-Lasers unter gleichzeitiger Beobachtung von grüner Strahlung der Wellenlänge λ = 532 nm. Der SHG-Effekt ist bei [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] augenscheinlich noch ausgeprägter als bei [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br].

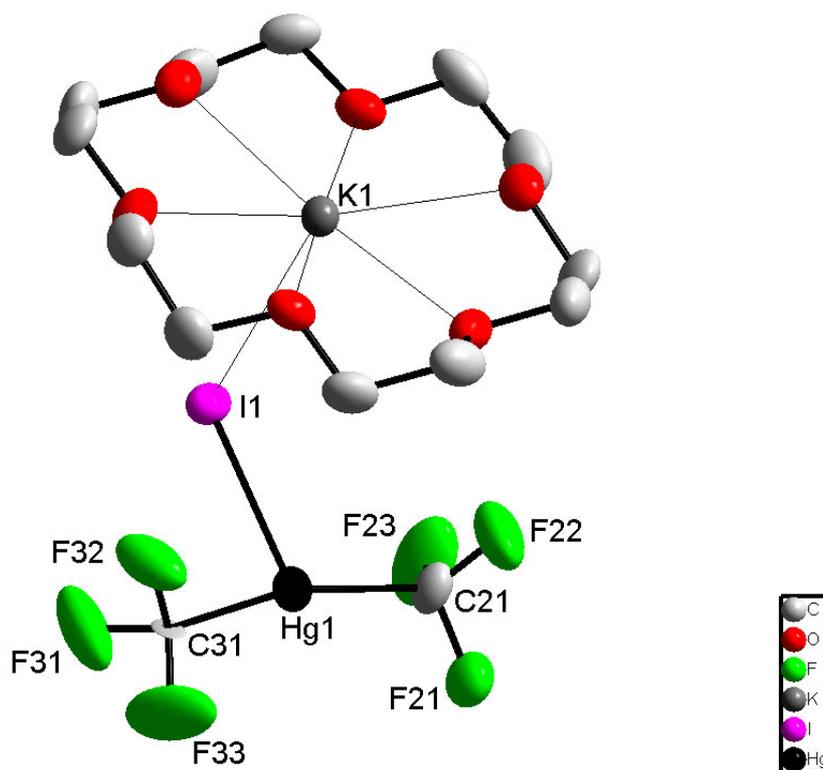
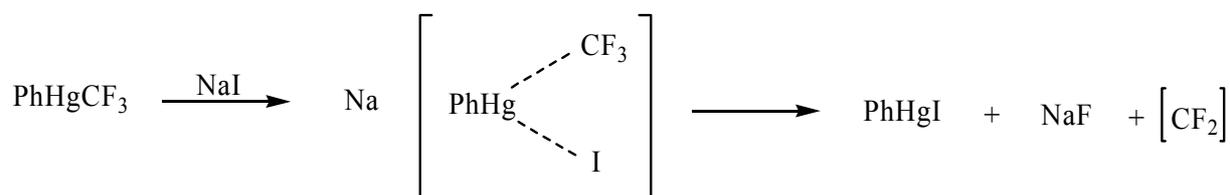


Abbildung 2-4: Molekülstruktur von  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]$

Analog zu  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  wird das Quecksilberzentrum im  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]^-$ -Anion T-förmig von drei Liganden koordiniert (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A1-3 im Anhang). Der interatomare Abstand Hg-C21 ist mit 216 pm kürzer als die Summe der Kovalenzradien<sup>[52]</sup> von 221 pm, wohingegen Hg-C31 mit 228 pm leicht größer ist. Dies ist vermutlich auf die Wechselwirkung zwischen F31 und K1 zurückzuführen, die einen Abstand von 284 pm, welcher deutlich kürzer als die Summe der v. d. Waals-Radien von 366 pm<sup>[52]</sup> ist, besitzen. Dieser schwache Kontakt (s. Abbildung 2-5) spiegelt sich ebenfalls in der Verlängerung der C31-F31-Bindung mit 144 pm im Vergleich zu den viel kürzeren Abständen zwischen C31-F32 mit 121 pm sowie C31-F33 mit 119 pm wider. Die unterschiedlichen Bindungslängen führen zu einer stark verzerrt tetraedrischen Koordination um C31, so daß die „Hg-C31F<sub>3</sub>“-Gruppe als „Hg-CF<sub>2</sub>···F“-Einheit aufgefaßt werden kann.

In der organischen Chemie wird  $\text{PhHgCF}_3$  durch Umsetzung mit  $\text{NaI}$  routinemäßig als Difluorcarbenquelle eingesetzt<sup>[53]</sup>. Hierbei wird ein Iodo(trifluormethyl)phenylmercuratanion

als Übergangszustand postuliert, in welchem nur schwache Hg-I- sowie Hg-C-Kontakte vorliegen<sup>[54]</sup>.



Durch die Kristallstruktur von  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]$  ist der postulierte Übergangszustand bei der Difluorcarbeneliminierung von Trifluormethylquecksilberverbindungen experimentell erstmalig nachgewiesen worden, da in Lösung ebenfalls K-F-Kontakte postuliert werden müssen.

Wie in Tabelle 2-9 (s. Kap. 2.2.5.2) zu erkennen ist, ist die zweite Trifluormethylgruppe nahezu symmetrisch aufgebaut, was durch die maximale Differenz der C-F-Bindungslängen am Atom C21 von 5 pm dokumentiert wird. Der geometrische Aufbau ist nahezu regulär tetraedrisch.

Die Koordination des Quecksilberzentrums erfolgt mit einem Winkel C21-Hg-C31 von  $162^\circ$  nahezu linear und liegt im gleichen Bereich wie bei dem Bromderivat. Desweiteren befinden sich die Abstände Hg1-I1 mit 301 pm sowie K1-I1 mit 346 pm unterhalb der Summe der jeweiligen Ionenradien von 332 pm bzw. 353 pm<sup>[52]</sup>.

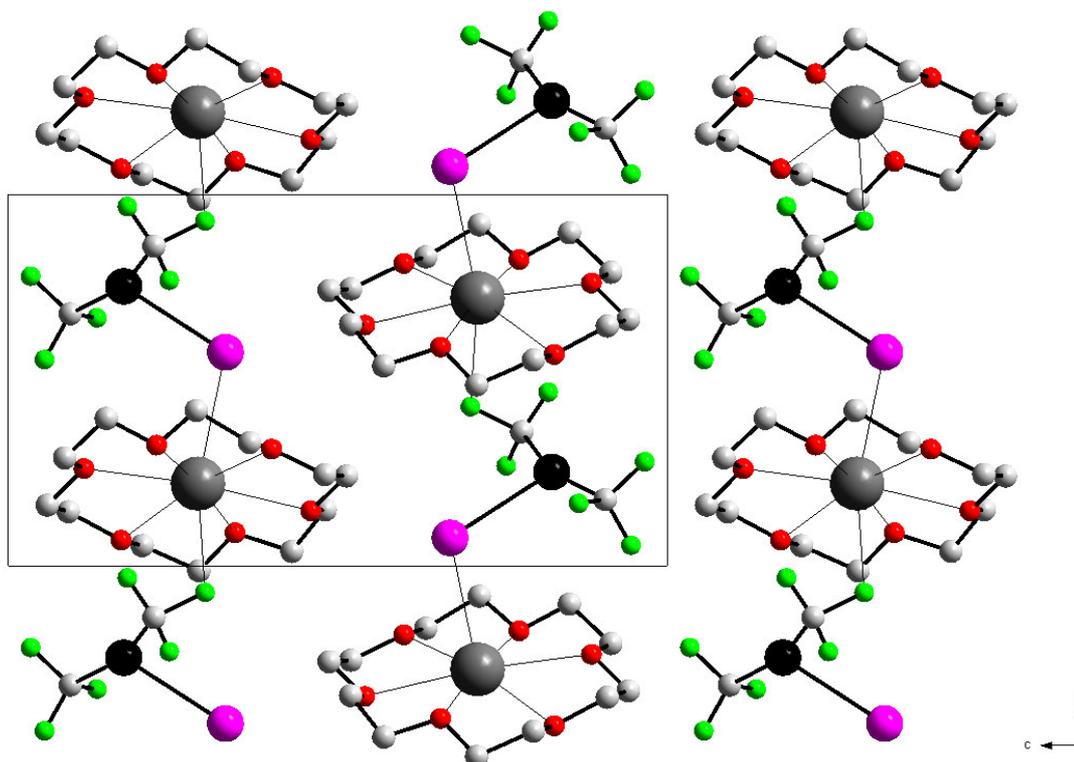
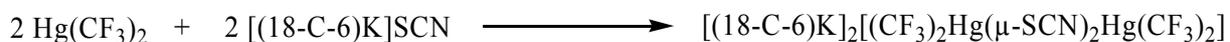


Abbildung 2-5: Projektion der Kristallstruktur von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]$  entlang  $[100]$

Die schwache Wechselwirkung zwischen K1 und F31 sowie die ionische Wechselwirkung zwischen K1 und I1 führen zu einer unendlichen kettenförmigen Verknüpfung von Kationen und Anionen entlang  $[010]$ .

#### 2.2.1.4 Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

Durch Umsetzung von 18-C-6 mit äquimolaren Mengen an KSCN in  $\text{H}_2\text{O}$  wird in situ  $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{SCN}$  generiert, welches anschließend mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  im Verhältnis 2 : 1 versetzt wird. Durch Erwärmen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  wird der sich augenblicklich bildende Niederschlag gelöst. Beim Abkühlen kristallisieren zwei verschiedene Kristallsorten nebeneinander aus. Von der bläulich schimmernden Kristallsorte läßt sich  $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  wegen der Kristallgröße von bis zu 8 mm leicht separieren und charakterisieren.



Hierbei werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{D}_6$ -Aceton die Resonanzen für  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]^-$  bei  $\delta = 161,1$  (q, q,) mit  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 358$  Hz und  $^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 21$  Hz,  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]^-$  bei  $\delta = 130,2$  (s) sowie  $[(\mathbf{18-C-6})\text{K}]^+$  bei  $\delta = 70,8$  (t) mit  $^1\text{J}(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 142$  Hz detektiert. Das zugehörige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum weist für  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]^-$  ein Singulett bei  $\delta = -34,6$  mit  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 354$  Hz sowie  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1313$  Hz auf. Im  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum wird die Resonanz für  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]^-$  bei  $\delta = -1494$  (sep) mit  $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1315$  Hz detektiert.

Im Massenspektrum (neg. ESI) einer Aceton-Lösung von  $[(\mathbf{18-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  wird hauptsächlich der Molekülpeak für das monomere  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]^-$ -Anion bei  $m/z = 398$  mit dem entsprechenden Isotopenmuster detektiert.

Beim Erwärmen schmilzt  $[(\mathbf{18-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  unter leichter Gasentwicklung im Temperaturbereich von  $148 - 152$  °C farblos auf. Dies deckt sich gut mit dem endothermen Peak bei  $157$  °C in der DTA-Kurve sowie dem allmählichen Masseverlust in der TG-Kurve. Ab einer Temperatur von ca.  $175$  °C verfärbt sich die Schmelze von gelb über orange bis hin zu braun. Wie weiterhin in der TG – Kurve dokumentiert, wird mit steigender Temperatur ein Masseverlust beobachtet. Die Restmasse von  $14,9$  % in der TG-Kurve wird KSCN (theoretisch:  $13,9$  %) zugeordnet.

Ein Vergleich des gemessenen mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm zeigt phasenreines  $[(\mathbf{18-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  an.

Die Kristallstruktur ( $a = 1088,4(1)$  pm,  $b = 893,1(1)$  pm,  $c = 2429,7(1)$  pm,  $\beta = 97,20(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ ) ist in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  (Nr. 14) gelöst worden.

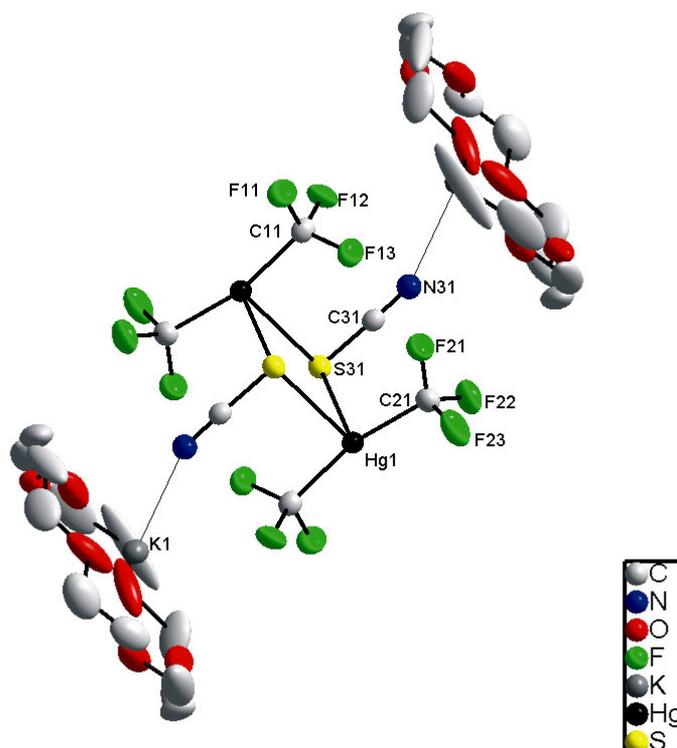


Abbildung 2-6: Molekülstruktur von  $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

Wie aus Abbildung 2-6 ersichtlich ist, treten die Schwefelatome der Thiocyanatgruppen im Anion als verbrückendes Element auf, wobei sich die beiden SCN-Gruppen *trans*-ständig zueinander anordnen (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A2-3 im Anhang). Mit einem Winkel von  $177^\circ$  ist der SCN-Ligand erwartungsgemäß linear aufgebaut. Im Gegensatz dazu weicht die C11-Hg-C21-Gruppierung mit  $166^\circ$  von der Linearität zwar deutlicher ab, liegt aber im Bereich der bisher strukturell charakterisierten Bis(trifluormethyl)halogenomercurate (s. Kap. 2.2.5.2, Tabelle 2-9). Die interatomaren Abstände Hg-C11 von 213 pm sowie Hg-C21 von 212 pm sind wesentlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup>, wohingegen Hg1-S31 mit 301 pm klar größer als die Summe der Kovalenzradien von 248 pm ist. Dieser Abstand ist aber wesentlich kleiner als die Summe der v. d. Waals-Radien von 335 pm<sup>[55, 52]</sup>. Wie in den monomeren Brom- und Iodderivaten liegen auch hier Wechselwirkungen zwischen den K-Atomen im Kronenether und dem (Pseudo-)Halogenliganden vor, da der K1-N31-Abstand mit 284 pm zwar die Summe der Kovalenzradien von 273 pm leicht überschreitet, aber deutlich unterhalb der Summe der v. d. Waals-Radien von 385 pm liegt<sup>[52]</sup>.

Die Koordination der Thiocyanatgruppen über den Schwefel an das Quecksilberzentrum wird auch in der homoleptischen Verbindung  $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ <sup>[56]</sup> gefunden, in welcher das

Quecksilberatom tetraedrisch von vier Thiocyanatgruppen koordiniert wird. Die interatomaren Abstände Hg-S im Bereich von 250 pm bis 259 pm sind aufgrund des nicht verbrückenden Charakters der Thiocyanatliganden erwartungsgemäß kürzer. Ebenfalls verkürzt sind die K-N-Abstände mit 273 pm. In beiden Thiocyanatomercuraten sind die K-N-Abstände aber geringer als im Edukt [(18-C-6)K]SCN von 319 pm, allerdings kann hier aufgrund von Fehlordnung nicht zwischen K-N- und K-S-Kontakten unterschieden werden<sup>[57]</sup>. Die Koordination des Schwefelatoms der Thiocyanatliganden in den beiden Thiocyanatomercuraten entspricht dem HSAB-Konzept von R. G. Pearson<sup>[58]</sup>, nach welchem die weiche Lewis-Base (Schwefel) an die weiche Lewis-Säure (Quecksilber) koordiniert. Dagegen wechselwirkt die harte Lewis-Säure (Kalium) mit der harten Lewis-Base (Stickstoff).

Daß die  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]^-$ -Anionen im Gegensatz zu den Brom- und Iodderivaten dimerisieren, liegt in der Thiocyanatgruppe begründet, da die CN-Gruppierung im Thiocyanat-Liganden eine „Spacerfunktion“ ausübt, so daß die Lewis-Basizität der Schwefelatome durch Wechselwirkung mit den Kaliumkationen der Kronenether nicht entscheidend herabgesetzt wird. Die Basizität ist dadurch noch groß genug, um ein weiteres Quecksilberatom zu koordinieren.

Desweiteren verhindern die K-N-Kontakte die bisher beschriebenen K-F-Wechselwirkungen zwischen den Kaliumkationen der Kronenether und einem Fluoratom einer Trifluormethylgruppe, so daß in  $[(18\text{-C-}6)\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  im Gegensatz zu den strukturell charakterisierten Bis(trifluormethyl)halogenomercuraten beide  $\text{CF}_3$ -Gruppen nahezu symmetrisch aufgebaut sind.

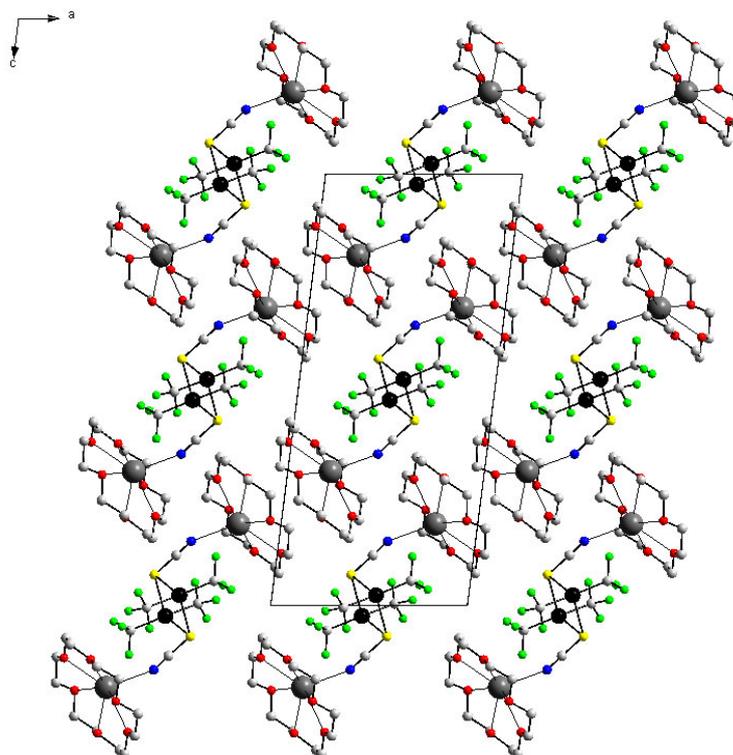


Abbildung 2-7: Projektion der Kristallstruktur von  $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  entlang  $[010]$

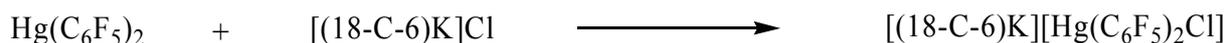
Der Aufbau von  $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  im Festkörper erfolgt in alternierenden Schichten aus Kationen und Anionen. Hierbei werden Ionenpaare ausgebildet, die isoliert vorliegen. Entlang  $[100]$  ordnen sich die Kationen mit wechselnder Ausrichtung an. Im Gegensatz dazu sind die Anionen parallel ausgerichtet.

### 2.2.2.0 Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{X}$ (X: Cl, Br, I)

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, gelingt die Darstellung von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]$  (X: Cl, Br, I, SCN) auf einfache Weise mit guten Ausbeuten. Im Gegensatz dazu sind die analogen Pentafluorphenylmercurate bisher nicht dargestellt worden. Stattdessen wird mehrmals bei der Zersetzung die Bildung von den homoleptischen Halogenomercuraten berichtet. So führen die Umsetzungen von Alkalimetalliodiden mit  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  in wässriger Ethanollösung innerhalb weniger Minuten irreversibel zu den entsprechenden Tetraiodomercuraten<sup>[43, 51]</sup> (s. Kap. 2.2.0.0). Durch Wahl eines unpolaren Lösungsmittels sollen die Darstellungsversuche wiederholt werden. Als Kation wird dabei wiederholt  $[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$  eingesetzt, da es im Gegensatz zu den Alkalimetallkationen eine gute Löslichkeit zum Beispiel in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CHCl}_3$  zeigt. Desweiteren ermöglicht es einen guten Vergleich zu den in Kap. 2.2.1.0 beschriebenen analogen Trifluormethylmercuraten.

#### 2.2.2.1 Umsetzung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Cl}$

Bei der Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  mit  $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Cl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Verhältnis 1 : 1 werden die Resonanzen von drei fluorhaltige Quecksilberverbindungen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum detektiert.



Als Hauptprodukt zeigt  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$  Resonanz bei  $\delta(o) = -118,8$  (m) mit  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 455$  Hz,  $\delta(p) = -156,6$  (m) sowie  $\delta(m) = -162,0$  (m). Die weiteren Signale werden  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  ( $\delta(o) = -119,4$  (m) mit  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 437$  Hz,  $\delta(p) = -155,6$  (m),  $\delta(m) = -161,6$  (m)) und einer weiteren Pentafluorphenylquecksilber-Verbindung ( $\delta(o) = -122,4$  (m) mit  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 442$  Hz,  $\delta(p) = -150,4$  (m),  $\delta(m) \approx -162$  (m)), die aufgrund der massenspektrometrischen Ergebnisse (neg. ESI) eventuell  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}(\mu\text{-Cl})\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  (?) sein könnte, zugeordnet. Dagegen wird im  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum nur die Resonanz für  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$  bei  $\delta = -687$  (m) mit  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 456$  Hz sowie  $^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 131$  Hz detektiert. Durch Zugabe eines Überschusses an Pentan wird ein weißer Feststoff erhalten, der im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum in methanolischer Lösung nur noch die Resonanzen für das Hauptprodukt  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$  ( $\delta(o) = -119,0$  (m) mit  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 460$  Hz,  $\delta(p) = -155,4$  (m),  $\delta(m) = -161,6$  (m)) sowie das

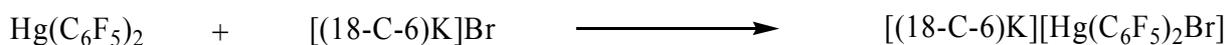
postulierte Nebenprodukt  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}(\mu\text{-Cl})\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$  (?) ( $\delta(o) = -122,0$  (m),  $\delta(p) = -149,6$  (m),  $\delta(m) \approx -162$  (m)) zeigt. Es sei nochmal betont, daß die Zuordnung der Resonanzen für  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}(\mu\text{-Cl})\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  in den beiden  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren nur aufgrund des Massenspektrums (neg. ESI) in Methanol erfolgt.

Hier wird als Hauptsignal der Peak von  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$  (m/z: 571 (100%)) detektiert. Desweiteren wird neben den Signalen der Fragmente  $[\text{C}_6\text{F}_5]^-$  (m/z: 167 (11%)) und  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (m/z: 702 (8 %)) noch der Peak für  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}(\mu\text{-Cl})\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (m/z: 1109 (4 %)) gefunden.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall konnte nicht erhalten werden.

### 2.2.2.2 Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$

Durch die Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  mit  $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Br}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Verhältnis 1 : 1 sowie anschließende Zugabe eines Überschusses an Pentan wird  $[(18\text{-C-6})][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  in sehr guter Ausbeute von 85 % erhalten.



Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden die drei Resonanzen für  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$  bei  $\delta(o) = -117,9$  (m) mit  $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 452$  Hz,  $\delta(p) = -155,6$  (m) sowie  $\delta(m) = -160,9$  (m) detektiert. Das entsprechende  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Multiplett bei  $\delta = -670$  an.

Im Massenspektrum wird praktisch nur der Peak für  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$  (m/z: 615 (100 %)) mit dem passendem Isotopenmuster detektiert.

Der Zersetzungspunkt in einer Kapillaren wird unter Verfärbung zu 212 – 215 °C bestimmt. Das Anlegen der Tangente im Wendepunkt in der entsprechenden TG-Kurve zur Ermittlung des Zersetzungspunktes ist durch die stark negative Steigung des Graphen nicht sehr genau, so daß die hier ermittelte Zersetzung bei 255 °C nicht überinterpretiert werden sollte. Der beobachtete Masseverlust in der TG-Kurve beginnt bei ca. 180 °C und ist bei ca. 300 °C vollständig abgeschlossen. Hier wird eine Restmasse von ungefähr 15,4 % detektiert, was sich gut mit der berechneten Restmasse von 13,0 % für KBr deckt.

Ein Vergleich des gemessenen mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm zeigt phasenreines  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  an.

Die Kristallstruktur (a = 1001,1(1) pm, b = 1474,3(1) pm, c = 2113,2(1) pm,  $\beta = 103,47(1)^\circ$ , Z = 4) ist in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) gelöst worden.

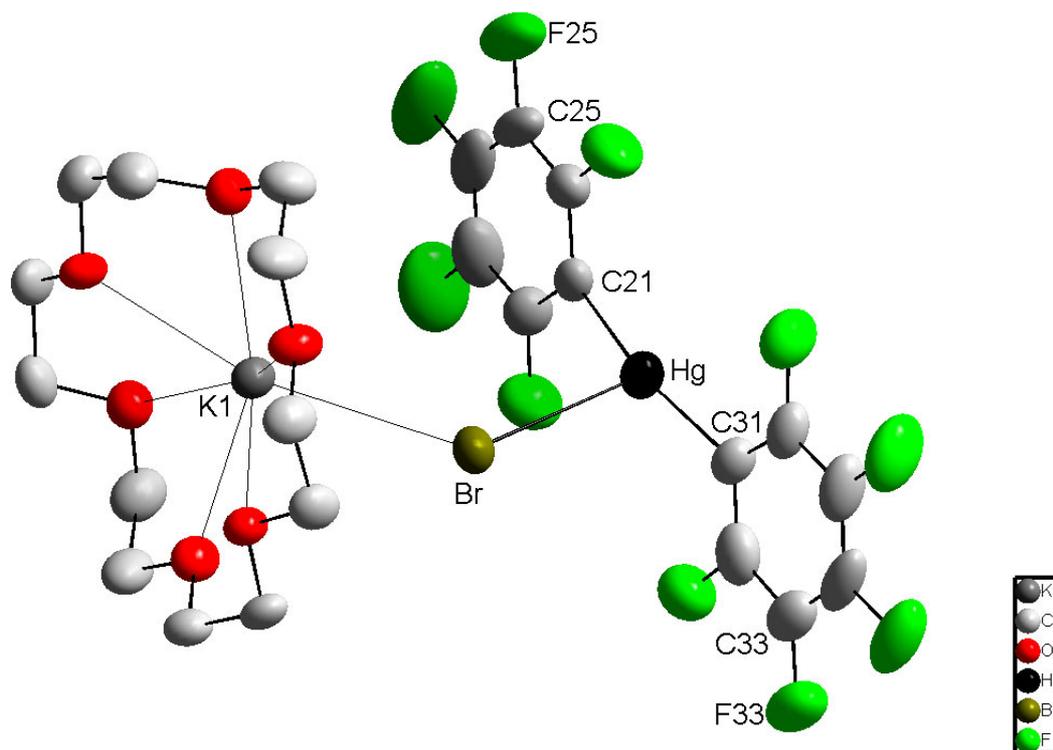


Abbildung 2-8: Molekülstruktur von  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$

Analog  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  liegt das Anion in  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  in monomerer Form im Festkörper vor (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A3-5 im Anhang). Hierbei ist das Quecksilberzentrum T-förmig von zwei  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen sowie einem Br-Atom umgeben. Die interatomaren Abstände Hg-C liegen mit 208 pm deutlich unterhalb der Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup>. Mit einem C21-Hg-C31-Winkel von  $169^\circ$  weicht die Anordnung der beiden  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen um das Quecksilberzentrum unwesentlich von der Linearität ab. Der Hg-Br-Abstand liegt mit 294 pm unterhalb der Summe der Ionenradien von 308 pm<sup>[52]</sup>. Desweiteren wird eine Wechselwirkung zwischen K- und Br-Atom gefunden, die eine Distanz von 333 pm zueinander einnehmen. Dies ist nur unwesentlich größer als die Summe der entsprechenden Ionenradien von 329 pm<sup>[52]</sup>.

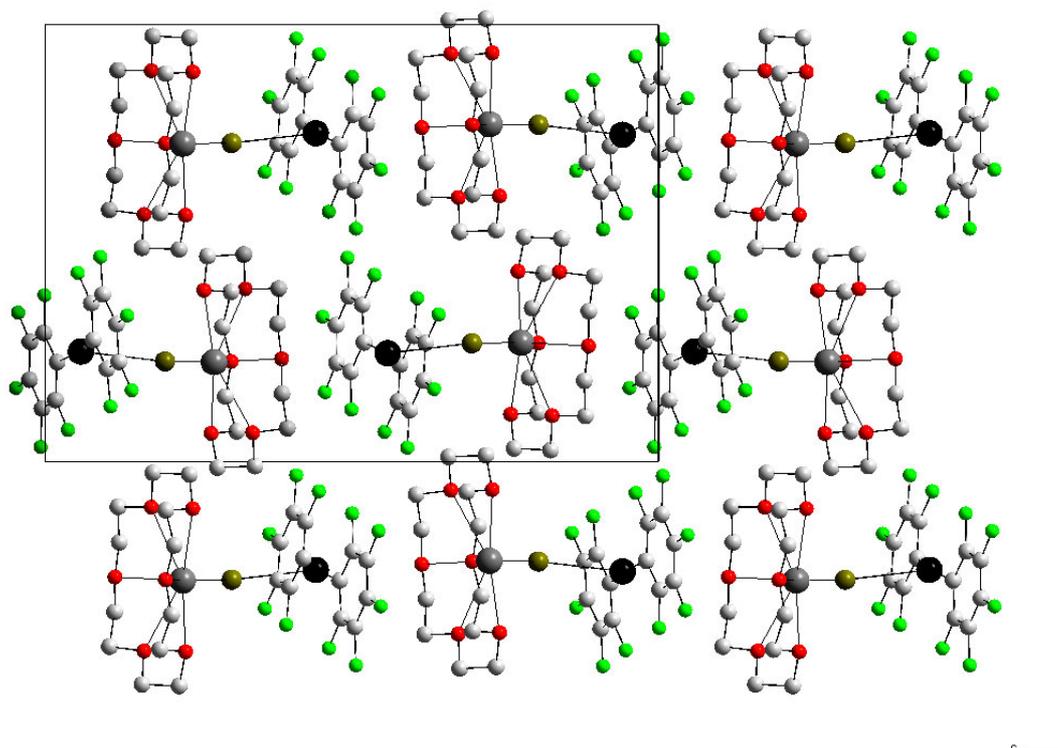


Abbildung 2-9: Projektion der Kristallstruktur von  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  entlang  $[100]$

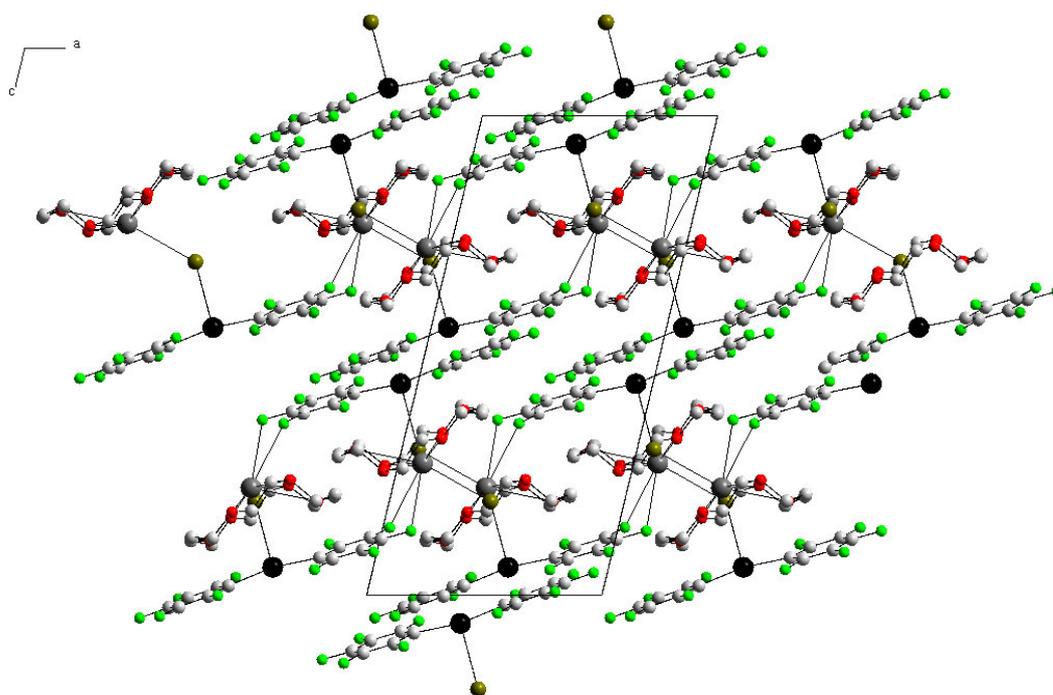


Abbildung 2-10: Projektion der Kristallstruktur von  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  entlang  $[010]$

Der Aufbau der Kristallstruktur in  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  erfolgt in alternierenden Schichten bestehend aus  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Einheiten einerseits sowie  $[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$ - und  $\text{Br}^-$ -Ionen andererseits. Wie in Abbildung 2-9 zu erkennen ist, wechselt die Ausrichtung der Ionenpaare  $[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$  und  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$  entlang  $[001]$  von Schicht zu Schicht. Dagegen demonstriert Abbildung 2-10 die intermolekulare Wechselwirkung von Kaliumkationen nicht nur mit dem Bromidliganden einer Mercuratgruppierung sondern auch schwache Kontakte zwischen Kaliumkationen und zweier Fluoratome einer weiteren Mercuratgruppierung. Hierbei betragen die interatomaren Abstände K1-F33 sowie K1-F34 323 bzw. 334 pm, was deutlich geringer als die Summe der v. d. Waals-Radien von 366 pm<sup>[52]</sup> ist.

### 2.2.2.3 Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$

Bei der Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  mit  $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{I}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird nach Zugabe eines großen Überschusses an Pentan  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  in guter Ausbeute von 82 % erhalten.



In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$  die erwarteten drei Resonanzen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta(\mathbf{o}) = -118,0$  (m) mit  $^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 446$  Hz, bei  $\delta(\mathbf{p}) = -155,9$  (m) sowie bei  $\delta(\mathbf{m}) = -161,1$  (m). Im entsprechenden  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Multiplett bei  $\delta = -612$  detektiert.

Im Massenspektrum (neg. ESI) wird überwiegend der Peak für das Anion  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$  detektiert (m/z: 662 (100 %)).

Der Beginn der Zersetzung wird in einer Kapillaren unter Verfärbung und leichter Gasentwicklung bei einer Temperatur von 145 - 150 °C beobachtet. Die Probensubstanz nimmt dabei eine „wachsartige“ Konsistenz an. Dies wird in der DTA-Kurve durch einen endothermen Peak bei ca. 148 °C dokumentiert. Bei weiterem Erwärmen bis auf 240 °C wechselt die Farbe von gelb über orange bis hin zu braun. Dabei wird durch weitere Gasentwicklung der allmählich Masseverlust beobachtet, der sich in der fallenden TG-Kurve widerspiegelt. Diese zeigt erste Masseverluste bei ca. 187 °C an, die dann ab ca. 205 °C schnell ansteigen. Hierbei wird  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  in drei Abbaustufen ab 260 °C, ab 315 °C sowie ab 565 °C vollständig zu einer Restmasse von ca. 14,7 % abgebaut, die KI zugeordnet wird (theoretisch 17,2 %).

Ein Vergleich des gemessenen mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm zeigt eine Verunreinigung an, die keinem Produkt zugeordnet werden kann.

Die Kristallstruktur ( $a = 1025,4(2)$  pm,  $b = 1079,4(3)$  pm,  $c = 1498,8(3)$  pm,  $\alpha = 91,97(3)^\circ$ ,  $\beta = 92,25(3)^\circ$ ,  $\gamma = 106,04(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ) ist in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst worden.

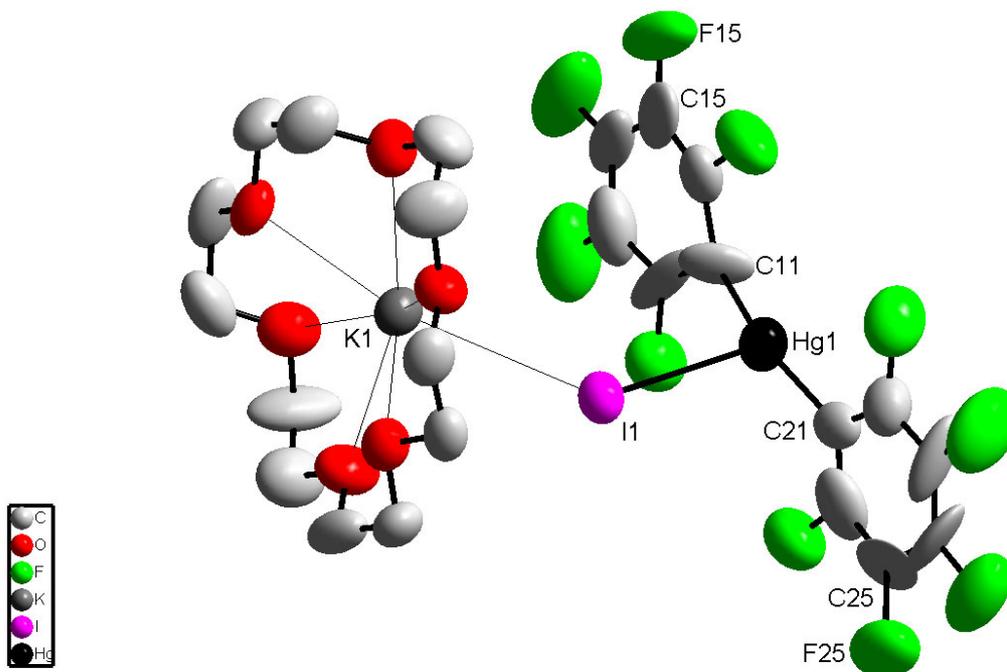


Abbildung 2-11: Molekülstruktur von  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$

Analog dem Bromderivat ist das Quecksilberzentrum im Anion von  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  T-förmig von zwei  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen und einem Iodid-Liganden umgeben (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A3-3 im Anhang). Hierbei sind die interatomaren Abstände Hg-C11 mit 189 pm sowie Hg-C21 mit 202 pm sehr kurz und wesentlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup>. Diese extrem kurzen Bindungen bewirken eine Verzerrung der Phenylringe, was durch die Bindungswinkel C12-C11-C16 mit  $102^\circ$  bzw. C22-C21-C26 mit  $106^\circ$  dokumentiert wird. Die Anordnung C11-Hg-C21 ist mit einem Winkel von  $168^\circ$  nahezu linear. Desweiteren liegt der Abstand Hg1-I1 mit 312 pm unterhalb der Summe der Ionenradien von 332 pm<sup>[52]</sup>. Zudem wird noch eine schwache Wechselwirkung zwischen K1 und I1 mit einem Abstand von 355 pm vorgefunden, was in etwa der Summe der Ionenradien von 353 pm entspricht. Mit Hinblick auf die schlechten Zuverlässigkeitswerte der Strukturverfeinerung sollten allerdings die Abstände und Winkel nicht überinterpretiert werden. Leider war es bisher nicht möglich, einen besseren Kristall zu erhalten und diesen bei tieferen Temperaturen am Röntgendiffraktometer STOE-

IPDS II zu messen, so daß eine Absorptionskorrektur im triklinen Kristallsystem möglich wird.

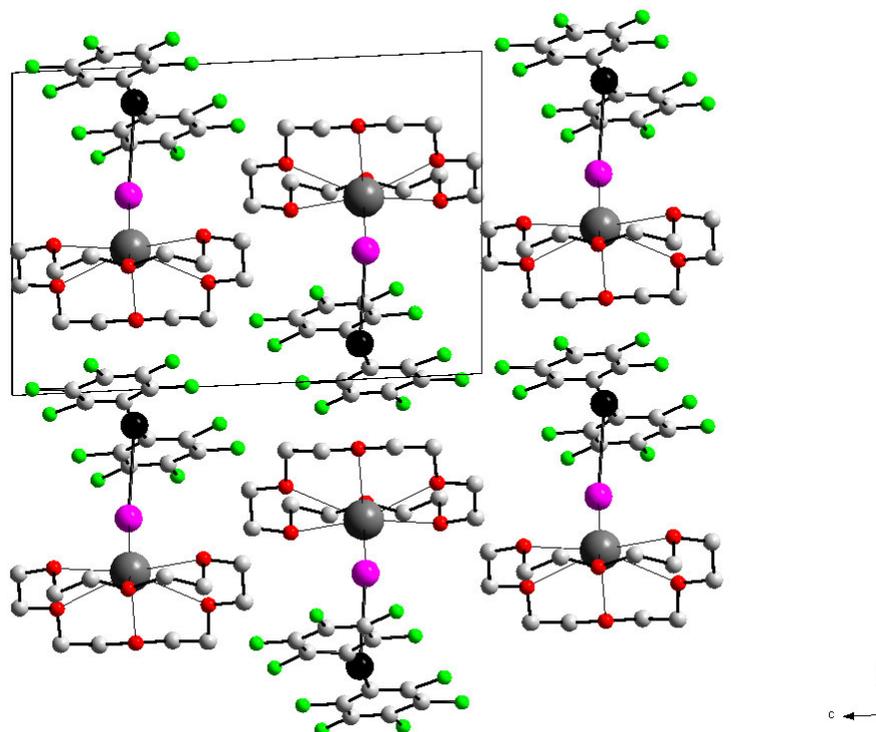


Abbildung 2-12: Projektion der Kristallstruktur von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  entlang  $[100]$

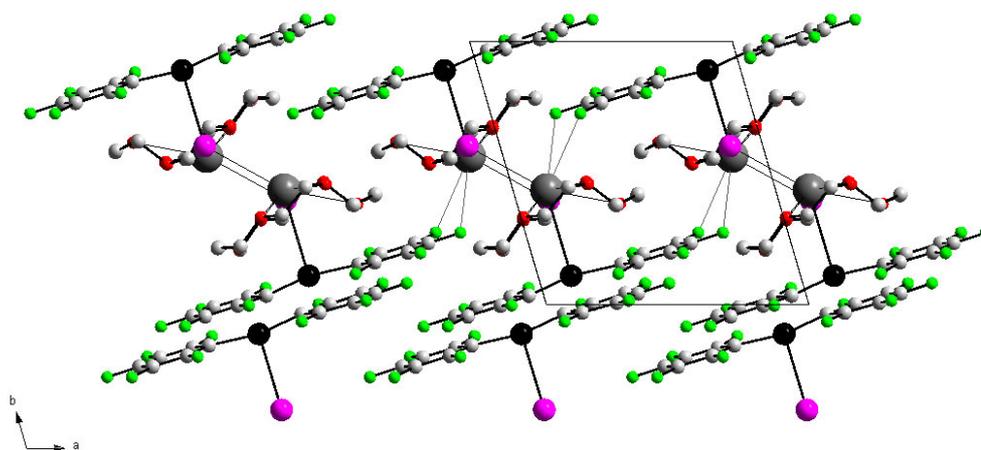


Abbildung 2-13: Projektion der Kristallstruktur von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  entlang  $[001]$

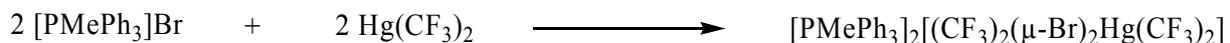
In Analogie zu [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br] wird in Abbildung 2-12 der Wechsel der Ausrichtung der Ionenpaare [(18-C-6)K]<sup>+</sup> und [Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>I]<sup>-</sup> entlang [001] von Schicht zu Schicht beschrieben. Abbildung 2-13 zeigt dagegen die intermolekulare Wechselwirkung von Kaliumkationen nicht nur mit dem Iodid-Liganden einer Mercuratgruppierung sondern auch schwache Kontakte zwischen Kaliumkationen und zweier Fluoratome einer weiteren Mercuratgruppierung. Hierbei betragen die interatomaren Abstände K1-F24 sowie K1-F25 345 bzw. 338 pm, was geringer als die Summe der v. d. Waals-Radien von 366 pm<sup>[52]</sup> ist.

### 2.2.3.0 Kristallisation von [Kat]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-X)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Kat: PPh<sub>4</sub>, PMePh<sub>3</sub>; X: Br, I)

Nachdem die Kristallstrukturen von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-X)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X: Br, I) nicht vollständig gelöst werden konnten, wurde nach einem weiteren Kation gesucht, welches vergleichbare strukturechemische Eigenschaften wie [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> aufweisen sollte, um die entsprechenden Kristallstrukturen vollständig aufzuklären. Aus diesem Grund werden für die Kristallisationen [PMePh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>X (X: Br, I) mit Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> umgesetzt.

#### 2.2.3.1 Kristallstruktur von [PMePh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-Br)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Durch Umsetzung von äquimolaren Mengen von Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [PMePh<sub>3</sub>]Br in MeOH sowie anschließende vollständige destillative Entfernung des Lösungsmittels wird ein weißer Feststoff erhalten, der aus Aceton umkristallisiert wird.



Die Kristallstruktur von [PMePh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-Br)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (a = 1226,5(1) pm, b = 1099,0(1) pm, c = 1725,1(1) pm, β = 95,05°, Z = 2) konnte in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14) vollständig gelöst werden.

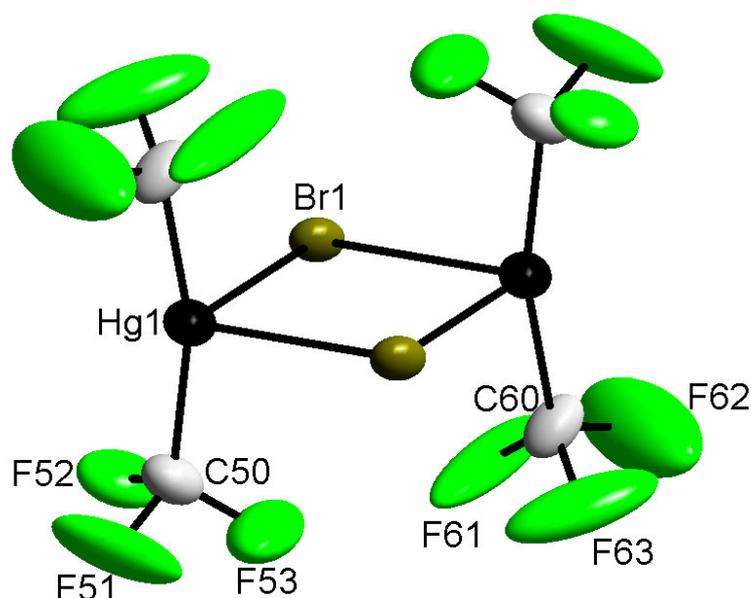


Abbildung 2-14: Molekülstruktur des Anions von  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

Wie Abbildung 2-14 zeigt, liegt das Mercuratanion in  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  im Gegensatz zu  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  in dimerer Form vor. Hierbei wird das Quecksilberzentrum vierfach von zwei  $\text{CF}_3$ - sowie zwei Br-Liganden koordiniert (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A4-5 im Anhang). Die  $\text{CF}_3$ -Gruppen ordnen sich dabei mit einem Winkel  $\text{C}50\text{-Hg-C}60$  von  $165^\circ$  nahezu linear an. Die Abstände  $\text{Hg-C}50$  sowie  $\text{Hg-C}60$  von 212 pm bzw. 211 pm sind praktisch identisch und deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup>. Im Anion spannen Hg1 und Br1 augenscheinlich ein Quadrat auf, welches durch die Winkel  $\text{Br}1\text{-Hg}1\text{-Br}1$  sowie  $\text{Hg}1\text{-Br}1\text{-Hg}1$  von  $90^\circ$  und die nahezu konstanten interatomaren Abstände  $\text{Hg-Br}1$  von 297 pm bzw. 300 pm, welche unterhalb der Summe der Ionenradien von 308 pm<sup>[52]</sup> liegen, dokumentiert wird. Mit Winkeln von  $\text{C-Hg}1\text{-Br}1$  zwischen  $92^\circ$  und  $99^\circ$  stehen die  $\text{CF}_3$ -Gruppen praktisch senkrecht auf dieser Ebene. Im Zentrum des  $[\text{Hg}_2\text{Br}_2]$ -Ringes befindet sich ein Inversionszentrum, wodurch die terminalen  $\text{CF}_3$ -Gruppen ineinander überführt werden. Analog dem monomeren Bis(trifluormethyl)bromomercuratanion in  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  wird eine symmetrische und eine verzerrte Trifluormethylgruppe gefunden (s. Kap. 2.2.5.2, Tabelle 2-9). So variieren die  $\text{C}60\text{-F}$ -Bindungslängen maximal um 9 pm, wohingegen die interatomaren  $\text{C}50\text{-F}$ -Abstände nur um höchstens 2 pm differieren.

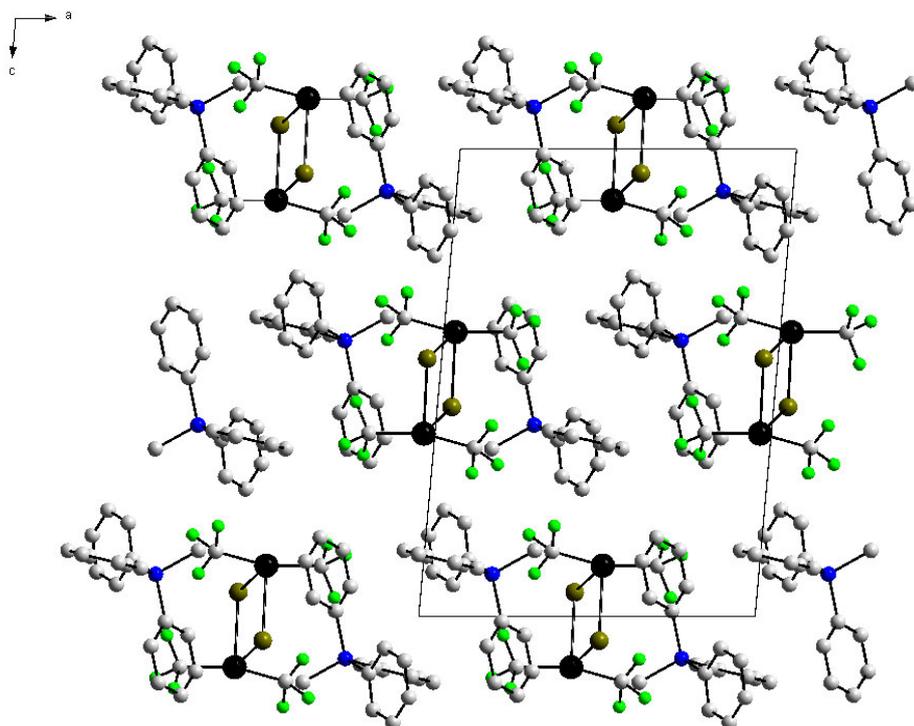


Abbildung 2-15: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  entlang  $[010]$

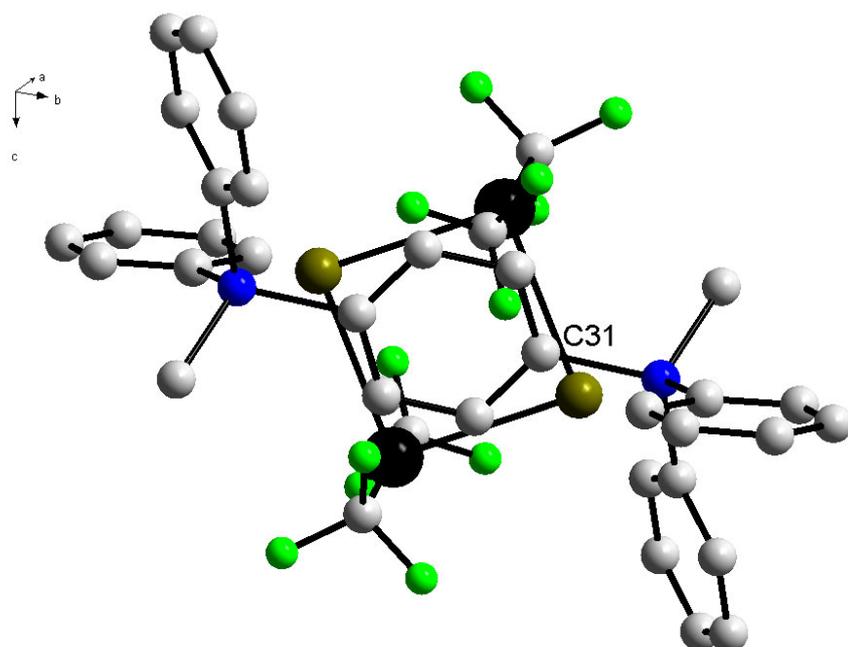
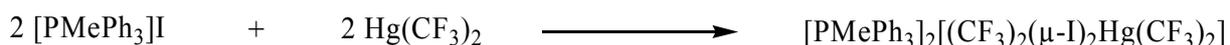


Abbildung 2-16: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

Abbildung 2-16 verdeutlicht die räumliche Anordnung der beiden Phosphoniumionen in bezug auf das Mercuratanion. So ordnen sich die beiden Phenylgruppen, die über C31 am Phosphor gebunden sind, parallel zu dem von Hg1 sowie Br1 aufgespannten Quadrat an. Die Mitte dieses Quadrates fungiert dabei als Inversionszentrum, durch welches die beiden Phosphoniumionen ineinander überführt werden können. Durch regelmäßiges Anordnen dieser Strukturelemente entlang [100] erfolgt der schichtartige Aufbau der Kristallstruktur (s. Abbildung 2-15). Hierbei sind aufeinanderfolgende Schichten um  $\frac{1}{2} a$  verschoben.

### 2.2.3.2 Kristallstruktur von $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

Durch Umsetzung von äquimolaren Mengen von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  mit  $[\text{PMePh}_3]\text{I}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  wird beim allmählichen Abkühlen bis auf Raumtemperatur  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  kristallin erhalten.



Die Kristallstruktur von  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  ( $a = 1029,6(2)\text{ pm}$ ,  $b = 1105,7(2)\text{ pm}$ ,  $c = 1158,9(2)\text{ pm}$ ,  $\alpha = 72,16(1)^\circ$ ,  $\beta = 71,07(1)^\circ$ ,  $\gamma = 69,84(1)^\circ$ ,  $Z = 1$ ) ist in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst worden.

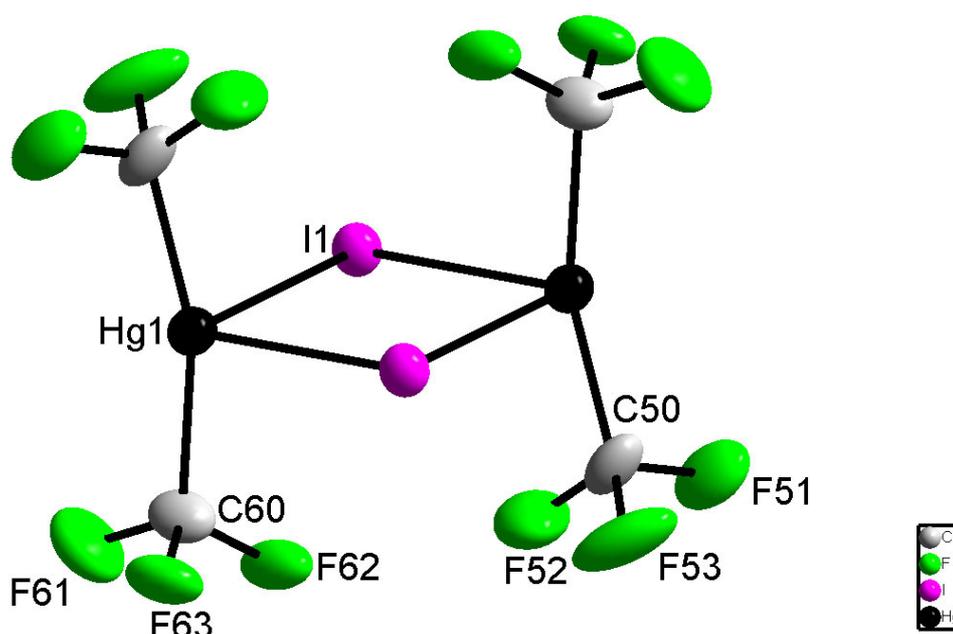


Abbildung 2-17: Molekülstruktur des Anions von  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

Analog zum Bromderivat liegt das Mercuratanion in  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  in dimerer Form im Festkörper vor (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A4-3 im Anhang). Hierin spannen Hg1 und I1 eine Raute auf, was sich in den nahezu konstanten Abständen Hg1-I1 von 317 pm sowie 319 pm und den Winkeln C-Hg1-I1 von  $92^\circ$  bzw.  $100^\circ$  widerspiegelt. Die beschriebenen Abstände Hg1-I1 liegen dabei unterhalb der Summe der Ionenradien von 332 pm<sup>[52]</sup>. Mit Winkeln C50-Hg1-I1 von  $92^\circ$  sowie C60-Hg1-I1 von  $101^\circ$  sind die beiden  $\text{CF}_3$ -Gruppen nahezu senkrecht zu der aufgespannten Rautenebene angeordnet. Hierbei ordnen sich die beiden  $\text{CF}_3$ -Liganden mit dem Quecksilberatom mit einem Winkel von  $163^\circ$  nahezu linear an. Die Bindungslängen Hg-C50 sowie Hg-C60 sind mit 210 pm bzw. 214 pm nahezu identisch und damit kleiner als die Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup>. Analog dem dimeren Bromderivat werden die terminalen  $\text{CF}_3$ -Gruppen durch das Inversionszentrum in der Mitte des  $[\text{Hg}_2\text{I}_2]$ -Ringes ineinander überführt.

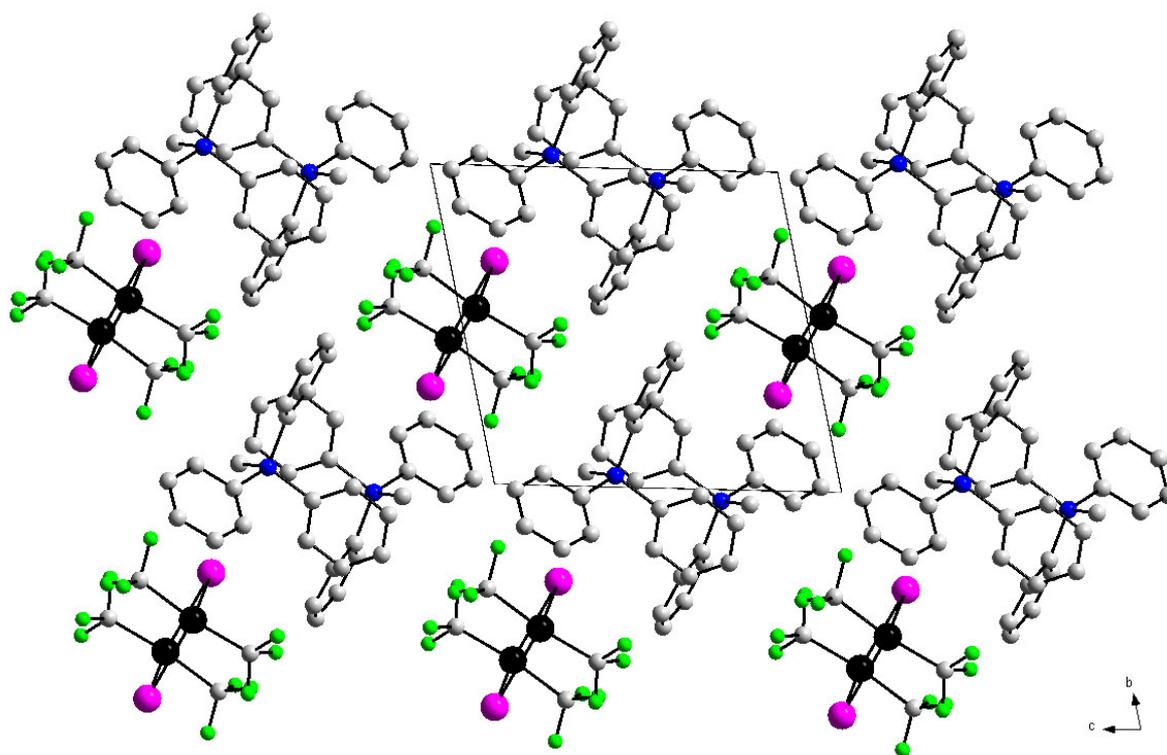


Abbildung 2-18: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  entlang  $[100]$

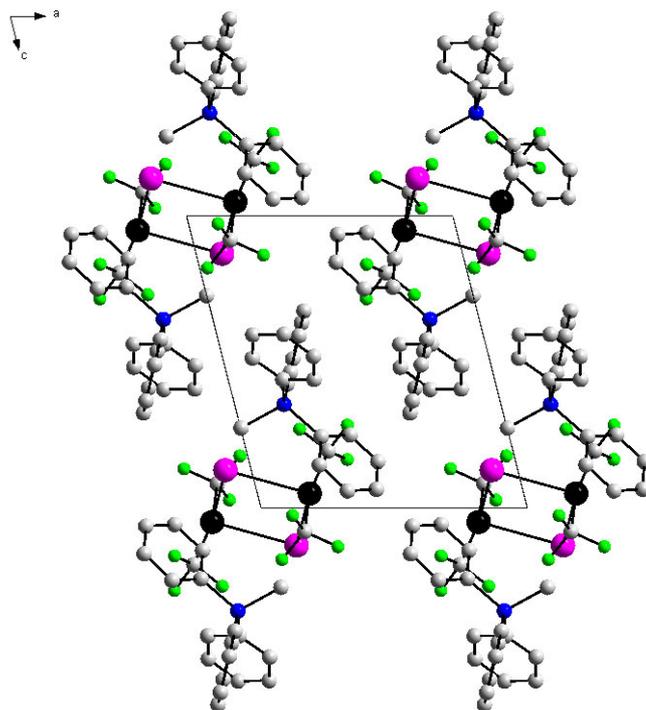


Abbildung 2-19: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  entlang  $[010]$

Der Aufbau der Kristallstruktur von  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  erfolgt in alternierenden Schichten bestehend aus Kationen sowie Anionen entlang  $[100]$  und  $[001]$ . Als weiteres strukturgebendes Element sind die Phosphoniumionen so angeordnet, daß die Methylgruppen in Richtung der Mercuratanionen ausgerichtet sind. Dies führt zu einer invertierten Anordnung zweier entlang  $[001]$  benachbarter Phosphoniumionen.

#### 2.2.4.0 Kristallisationsversuche von $[\text{Kat}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]$ (Kat: PNP, PPh<sub>4</sub>; X: Cl, Br, I)

Da, wie in den Kapiteln 2.2.1.0 und 2.2.3.0 beschrieben, das Kation einen Einfluß auf die Struktur des Anions von  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  (X: Cl, Br, I) ausübt, ist es von Interesse, ob neben der monomeren Form von  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]^-$  (X: Br, I) in seinen Salzen mit  $[(18\text{-C-}6)\text{K}]^+$  als Kation auch eine entsprechende dimere Form mit schwächer koordinierenden Kationen wie  $[\text{PNP}]^+$  oder  $[\text{PPh}_4]^+$  existiert.

### 2.2.4.1 Kristallstruktur von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)]

Nach der äquimolaren Umsetzung von Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit [PNP]Cl in MeOH wird das Lösungsmittel über einen Zeitraum von fünf Tagen langsam abkondensiert. Hierbei wird die Bildung von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)] röntgenographisch nachgewiesen. Die entsprechende Kristallstruktur ( $a = 1267,2(1)$  pm,  $b = 1490,8(1)$  pm,  $c = 3695,4(3)$  pm,  $\alpha = 88,30(1)^\circ$ ,  $\beta = 81,53(1)^\circ$ ,  $\gamma = 85,90(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) ist in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst worden.

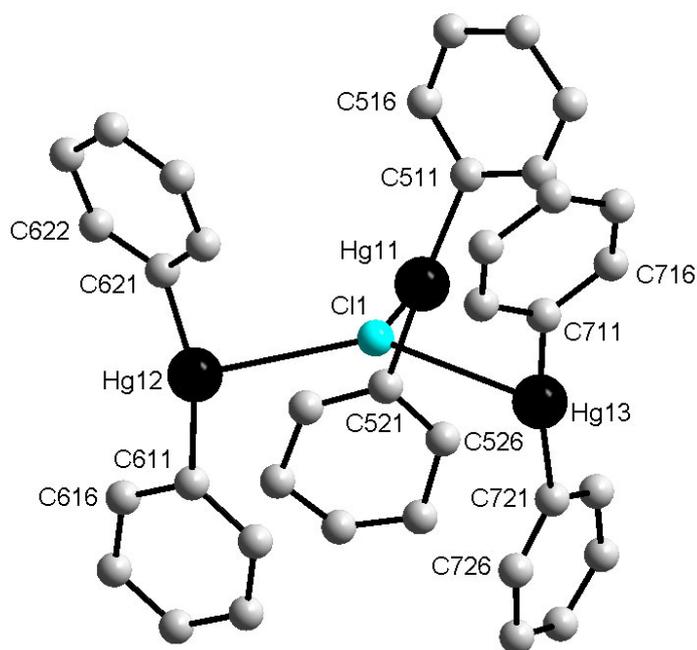


Abbildung 2-20: Molekülstruktur des Anions in [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)] – aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome nicht eingezeichnet

Die Kristallstruktur von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)] beinhaltet je zwei kristallographisch voneinander unabhängige Kationen und Anionen. Im Anion sind jeweils drei Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen an ein Chloridion koordiniert, was durch die interatomaren Abstände Hg-Cl im Bereich von 285 pm bis 300 pm dokumentiert wird (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A5-4 und A5-5 im Anhang). Zum Teil liegen diese Abstände noch unterhalb der Summe der Ionenradien von 293 pm. Sie sind aber deutlich kürzer als die Summe der v. d. Waals-Radien von 331 pm<sup>[52, 55]</sup>. Die sechs kristallographisch verschiedenen Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten zeigen mit Winkeln von C-Hg-C zwischen 164° und 174° eine nahezu lineare Anordnung. Hierbei weisen die C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe Torsionswinkel von bis zu 30° zueinander auf. Die Winkel Hg-Cl-Hg variieren von 100° bis zu 141° und ergänzen sich zu insgesamt

353° bzw. 354°. Die Chloridanionen sind mit 38 pm bzw. 44 pm aus der von den drei koordinierenden Quecksilberatomen aufgespannten Ebene herausgehoben.

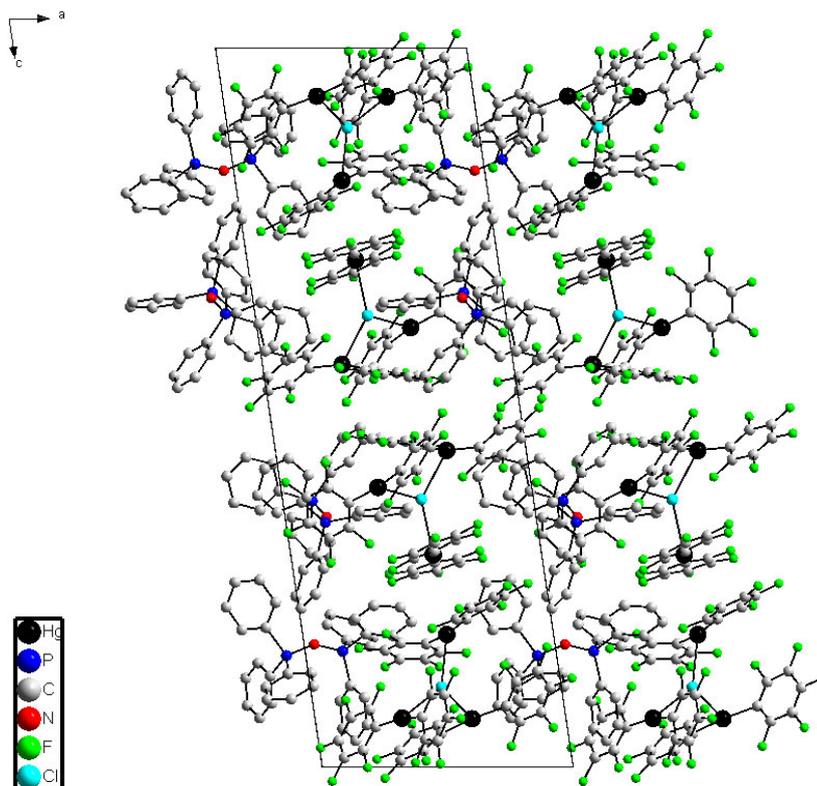


Abbildung 2-21: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PNP}][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Cl})]$  entlang  $[010]$

Der Aufbau von  $[\text{PNP}][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Cl})]$  im Festkörper läßt sich vereinfacht durch alternierende Schichten von Kationen und Anionen entlang  $[001]$ , die in Richtung  $[100]$  gestapelt sind, beschreiben. Hierbei zeigen  $[\text{PNP}]^+$  sowie  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Cl})]^-$  in einer „Stapelreihe“ eine einheitliche Ausrichtung, welche sich entlang  $[001]$  sukzessive ändert. Ein periodischer Aufbau erfolgt nach fünf „Reihen“.

Wie in Kapitel 5.2.5.1 beschrieben, kann bei der Umsetzung von  $[\text{PNP}]\text{Cl}$  mit der dreifachen Stoffmenge an  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  das  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Cl})]^-$ -Anion in methanolischer Lösung weder  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch noch massenspektrometrisch (neg. ESI) nachgewiesen werden. Vielmehr deuten die drei Resonanzen bei  $\delta(\mathbf{o}) = -119,3$  (m) mit  $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 459$  Hz,  $\delta(\mathbf{p}) = -155,1$  (m) sowie  $\delta(\mathbf{m}) = -161,5$  (m) mit  $^4J(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 122$  Hz im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum auf  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  sowie  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$  hin.

Der Peak bei  $m/z = 571$  (100 %) im Massenspektrum (neg. ESI) zeigt eindeutig die Bildung von  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$  in methanolischer Lösung an.

Der pulverdiffraktometrische Vergleich zwischen dem in Kapitel 5.2.5.1 synthetisierten weißen Feststoff und dem nach  $[\text{PNP}][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Cl})]$  simulierten Diffraktogramm zeigen praktisch keine Übereinstimmung. Dies zeigt eindeutig an, daß  $[\text{PNP}][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Cl})]$  nur als Nebenprodukt gebildet wird.

#### 2.2.4.2 Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$

Bei der äquimolaren Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  mit  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  in EtOH und anschließender Aufkondensation von  $\text{Et}_2\text{O}$  kristallisiert innerhalb von acht Tagen  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$  aus.

Allgemein hat sich gezeigt, daß der strukturelle Aufbau der Halogenomercurate stark von der Wahl des Kations abhängt<sup>[74]</sup>.

So wird das Quecksilberzentrum in einigen Verbindungen  $[\text{Kat}]_2[\text{HgCl}_4]$  (Kat:  $[\text{Me}_4\text{N}]$ <sup>[59]</sup>,  $[\text{Et}_4\text{N}]$ <sup>[60]</sup>,  $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}]$ <sup>[61]</sup>,  $[\text{MeNH}_3]$ <sup>[62]</sup>,  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]$ <sup>[63]</sup>) tetraedrisch von vier Chlorid-Liganden koordiniert. Eine stärkere Verzerrung der tetraedrischen Quecksilberumgebung wird bei Tetrachloromercuratanionen mit Komplexkationen, die unsymmetrisch wie z. B.  $[\text{ClHgNC}_6\text{H}_{12}\text{Cl}]$ <sup>[64]</sup> aufgebaut sind, beobachtet.

Eine oktaedrische Koordination des Quecksilberzentrums wird in den Verbindungen  $[\text{EtNH}_3]_2[\text{HgCl}_4]$ <sup>[65]</sup> und  $[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}_3]_2[\text{HgCl}_4]$ <sup>[66]</sup> gefunden.

Die Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$  ( $a = 1119,3(1)$  pm,  $b = 1966,0(3)$  pm,  $c = 2065,1(3)$  pm,  $\beta = 99,22(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) ist in der Raumgruppe  $\text{C}2/\text{n}$  (Nr. 15) gelöst worden.

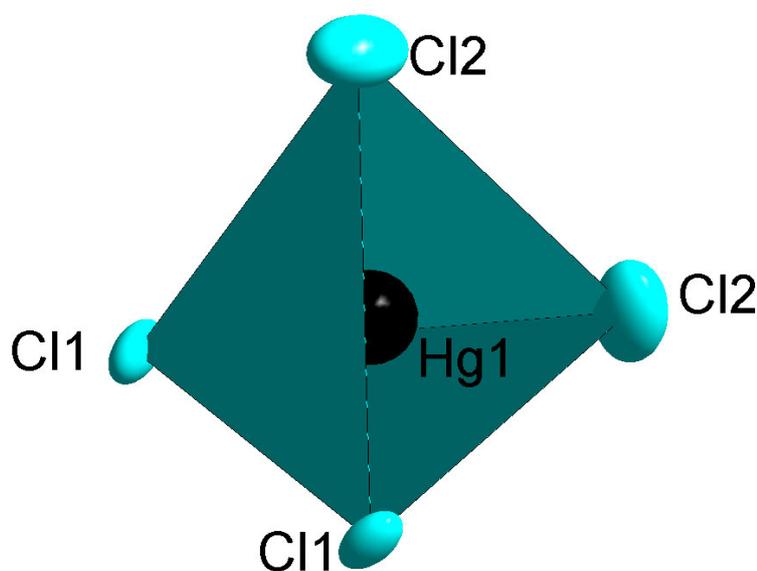


Abbildung 2-22: Molekülstruktur des Anions von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$

In  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$  wird das Quecksilberzentrum im Mercuratanion regulär tetraedrisch von vier Chloridionen koordiniert (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A6-7 im Anhang). Dies wird durch die nahezu identischen interatomaren Abstände Hg1-Cl11 von 258 pm sowie Hg1-Cl12 von 256 pm und den Winkeln Cl-Hg-Cl, die mit Werten zwischen  $106^\circ$  und  $113^\circ$  im Bereich des Tetraederwinkels liegen, dokumentiert. Die Abstände sind etwas größer als die Summe der Kovalenzradien von 243 pm aber deutlich kürzer als die Summe der Ionenradien von 293 pm<sup>[52]</sup>.

Der tetraedrische Aufbau der  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ -Anionen ist mit denen in  $[\text{Kat}]_2[\text{HgCl}_4]$  (Kat:  $[\text{Me}_4\text{N}]^{[59]}$ ,  $[\text{Et}_4\text{N}]^{[60]}$ ,  $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}]^{[61]}$ ,  $[\text{MeNH}_3]^{[62]}$ ,  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^{[63]}$ ) vergleichbar, wenngleich die interatomaren Abstände zwischen Quecksilberatomen und Chlorid-Liganden in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$  um 3 pm bis 10 pm verlängert sind.

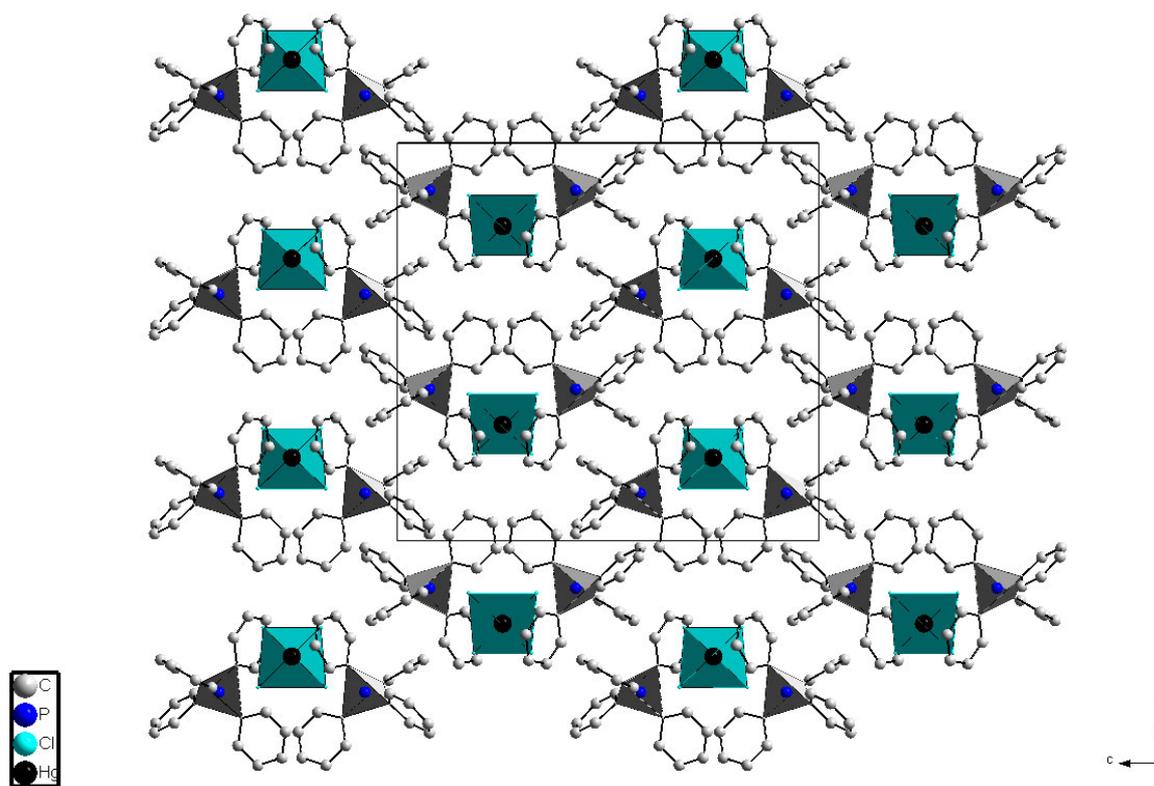


Abbildung 2-23: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$  entlang  $[100]$

Der Aufbau der Kristallstruktur in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$  erfolgt in Schichten entlang  $[001]$ . Hierbei folgen auf eine Anionenschicht zwei Kationenschichten, die sich durch die Ausrichtung der Phosphoniumionen unterscheiden. Die Ausrichtung zweier aufeinanderfolgender

Anionenschichten ist ebenfalls alternierend. Desweiteren fungiert jede durch die Quecksilberatome gelegte Ebene in Richtung (a, b) als Spiegelebene.

### 2.2.4.3 Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  mit  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  in methanolischer Lösung wird nach langsamer destillativer Entfernung des Lösungsmittels die Bildung von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  röntgenographisch nachgewiesen.

Die entsprechende Kristallstruktur ( $a = 3796,2(6)$  pm,  $b = 1512,4(2)$  pm,  $c = 2815,4(4)$  pm,  $\beta = 130,93(1)^\circ$ ,  $Z = 8$ ) ist in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) gelöst worden.

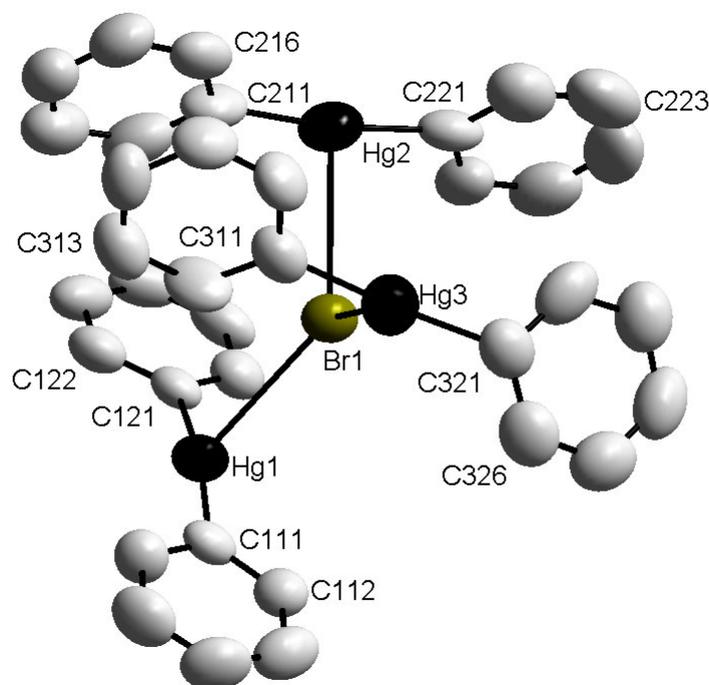


Abbildung 2-24: Molekülstruktur des Anions von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  – aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome nicht eingezeichnet

Im Festkörper von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  erfolgt der Aufbau des Anions durch Koordination von drei  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppen an ein Bromidion (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A7-7 im Anhang). Die interatomaren Abstände Hg-Br betragen dabei 300 pm bis 304 pm und liegen damit unterhalb der Summe der Ionenradien von 308 pm<sup>[52]</sup>. Der Aufbau der  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]^-$ -Anionen weicht von dem

$[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Cl})]^-$ -Anion ab. Dies wird durch die unterschiedlichen Winkel Hg-Br-Hg dokumentiert, die von  $94^\circ$  über  $119^\circ$  nach  $132^\circ$  hin variieren und sich zu  $345^\circ$  summieren. Das Bromidanion ist auch hier mit 65 pm etwas weiter aus der von den drei Quecksilberatomen aufgespannten Ebene herausgehoben. Alle Quecksilberatome werden nahezu linear von den  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen koordiniert, was sich in den Winkeln für C-Hg-C mit Werten von  $171^\circ$  bis  $175^\circ$  widerspiegelt. Die beiden  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Einheiten an Hg3 bilden einen Torsionswinkel von  $43^\circ$ , wohingegen die anderen Pentafluorphenylgruppen praktisch keine gegenseitige Verdrillung aufweisen. Die interatomaren Abstände Hg-C liegen mit Werten von 201 pm bis 209 pm deutlich unterhalb der Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup>.

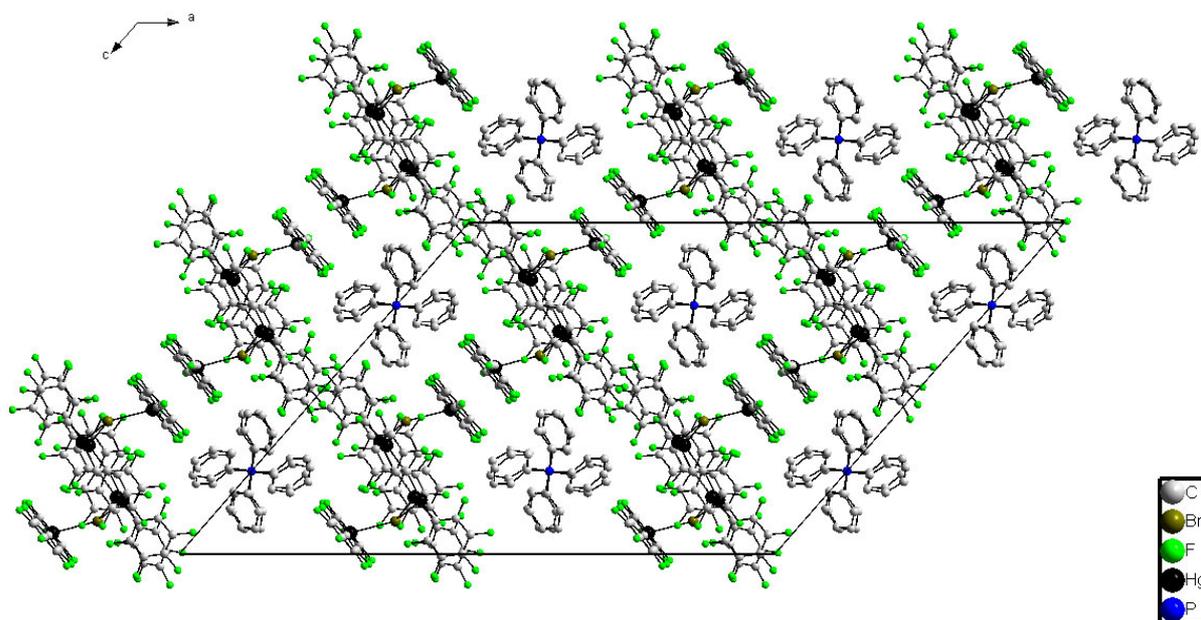


Abbildung 2-25: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  entlang  $[010]$

Der Aufbau der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  erfolgt in alternierenden Schichten aus Kationen und Anionen entlang  $[001]$ , die in Richtung  $[100]$  gestapelt sind. Hierbei sind die Kationenschichten regelmäßig nach jedem Phosphoniumion von vier Pentafluorphenylgruppen zweier Anionen durchdrungen. Diese  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Einheiten sind an Hg2 und Hg3 gebunden. Die dritte  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppierung liegt in der Anionenschicht, wo sie entlang  $[101]$  im Wechsel mit den Phosphoniumionen angeordnet ist.

$[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  wird als ein Nebenprodukt bei der Kristallisation erhalten, wie eine Umsetzung von  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  mit der dreifachen Stoffmenge von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (s. Kapitel 5.2.5.2) zeigt. Hier werden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der methanolischen Lösung nur die Resonanzen für  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$  sowie  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  bei  $\delta(o) = -119,3$  (m) mit  $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 460$  Hz,  $\delta(p) = -155,1$  (m) sowie  $\delta(m) = -161,5$  (m) mit  $^4J(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 123$  Hz, die sich überlagern, detektiert.

Das entsprechende Massenspektrum (neg. ESI) weist als Hauptprodukt das Isotopenmuster von  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$  (m/z: 617 (100 %)) auf.

Durch destillatives Entfernen des Lösungsmittels wird ein weißer Feststoff erhalten, der pulverdiffraktometrisch untersucht wird. Durch Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem simulierten für  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  wird letztgenannte Verbindung nur als Nebenprodukt nachgewiesen.

#### 2.2.4.4 Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$

Bei der Kristallisation an der Phasengrenze einer wässrigen Lösung von  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  und einer etherischen Lösung von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  wird unter anderem  $[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  gebildet, welches röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Die entsprechende Kristallstruktur ( $a = 1346,8(2)$  pm,  $b = 1445,5(2)$  pm,  $c = 1504,9(2)$  pm,  $\alpha = 87,01(1)^\circ$ ,  $\beta = 69,71(1)^\circ$ ,  $\gamma = 72,16(1)^\circ$ ,  $Z = 1$ ) ist in der Raumgruppe P1 (Nr. 1) gelöst worden.

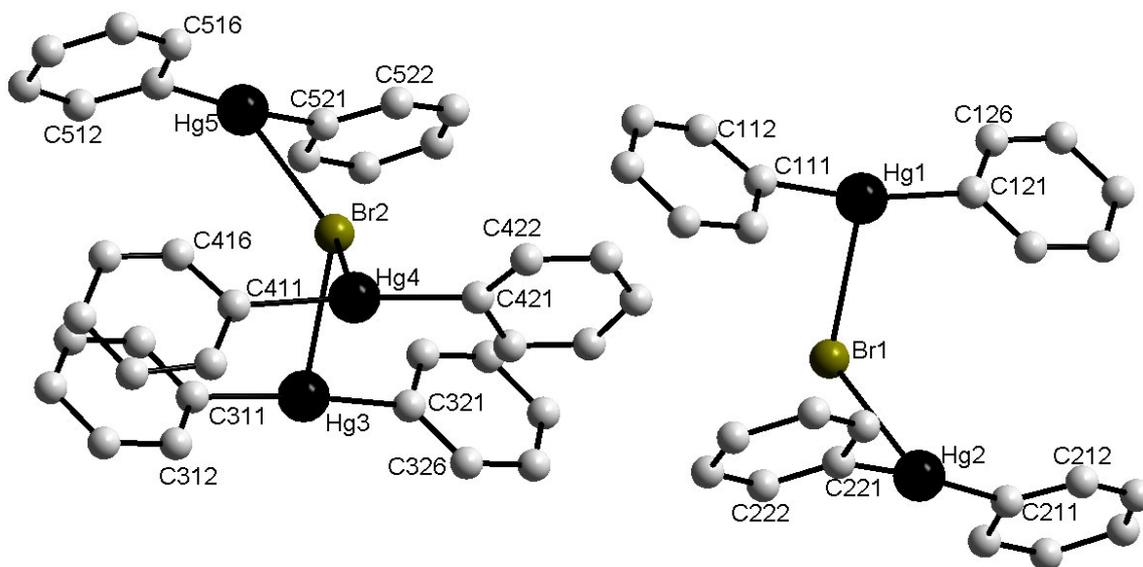


Abbildung 2-26: Molekülstruktur der Anionen von  $[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  – aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome nicht gezeichnet

Im  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})]$ -Anion betragen die interatomaren Abstände bei einem Hg1-Br1-Hg2-Winkel von  $114^\circ$  von Hg1-Br1 bzw. Hg2-Br1 291 pm sowie 301 pm und liegen damit unterhalb der Summe der Ionenradien von 308 pm<sup>[52]</sup>. Demgegenüber sind die Abstände in  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  mit 303 pm für Hg3-Br2, 314 für Hg4-Br2 sowie 316 pm für Hg5-Br2 leicht verlängert und überschreiten teilweise die Summe der Ionenradien (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A8-4 im Anhang). Die Summe der v. d. Waals-Radien von 345 pm wird aber deutlich unterschritten. Die Hg-Br-Hg-Winkel sind mit denen in  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  vergleichbar und zeigen den analogen Gang. Der Winkel Hg3-Br2-Hg4 ist mit  $91^\circ$  der kleinste. Dagegen sind die Winkel für Hg3-Br2-Hg5 mit  $110^\circ$  sowie Hg4-Br2-Hg5 mit  $143^\circ$  wesentlich stumpfer. Die drei Winkel Hg-Br2-Hg summieren sich zu  $344^\circ$ . Das zentrale Bromidanion ist mit 66 pm aus der von den Quecksilberatomen aufgespannten Ebene herausgehoben, was ebenfalls dem Aufbau des Anions in  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  entspricht. Die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen in den fünf Quecksilberliganden koordinieren das Metallzentrum nahezu linear, was durch die Winkel von C-Hg-C im Bereich  $168^\circ$  bis  $174^\circ$  dokumentiert wird. Die interatomaren Abstände Hg-C weisen mit 206 pm bis 214 pm keine Anomalien auf und liegen unterhalb der Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup>. Mit Ausnahme der  $\text{Hg4}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Einheit, wo der

Torsionswinkel fast  $90^\circ$  beträgt, sind alle anderen  $C_6F_5$ -Einheiten praktisch nicht gegenseitig verdrillt.

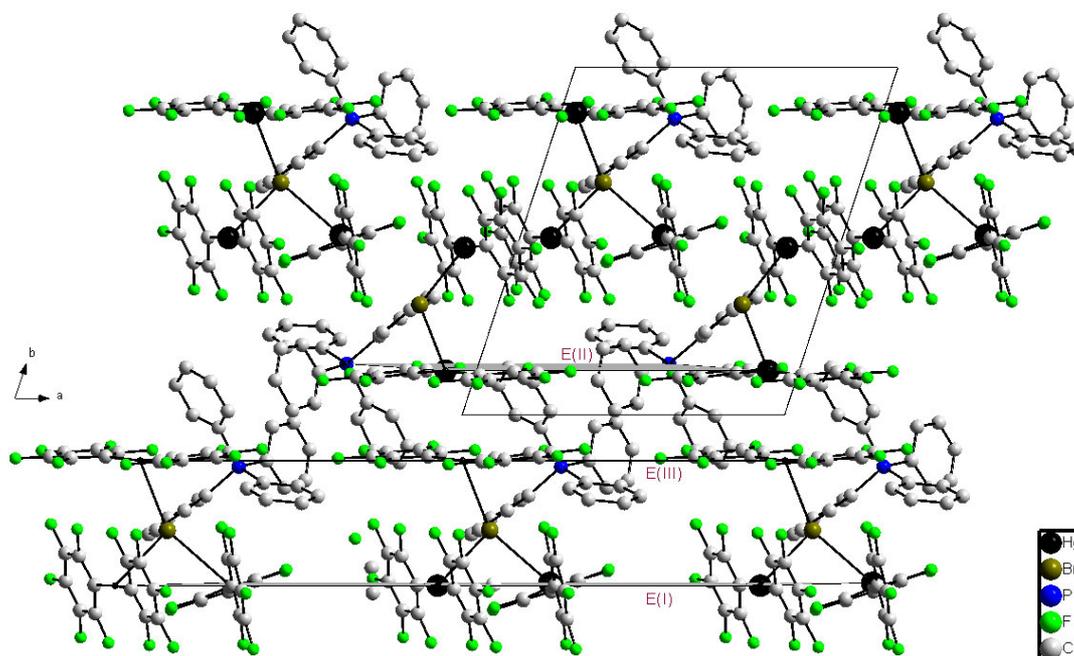


Abbildung 2-27: Projektion der Kristallstruktur von  $[PPh_4]_2[ \{Hg(C_6F_5)_2\}_2(\mu-Br)][ \{Hg(C_6F_5)_2\}_3(\mu-Br)]$  entlang  $[001]$

In der Kristallstruktur von  $[PPh_4]_2[ \{Hg(C_6F_5)_2\}_2(\mu-Br)][ \{Hg(C_6F_5)_2\}_3(\mu-Br)]$  ordnen sich die Anionen in der Gestalt an, daß die Quecksilberatome in Ebenen parallel der von a und c aufgespannten Ebene liegen. In der ersten Ebene ( $E_I$ ) befinden sich die Quecksilberatome Hg1, Hg3 sowie Hg4. Die zugehörigen  $C_6F_5$ -Gruppen sind nahezu vertikal zu  $E_I$  angeordnet. Die Ausnahme bildet hier die  $C_6F_5$ -Gruppe um das Atom C421, welche sich fast vollständig in die Ebene eindreht. Die anderen beiden Flächen werden durch Hg2 ( $E_{II}$ ) bzw. Hg5 ( $E_{III}$ ) bestimmt. In diesen beiden Flächen befinden sich nicht nur die restlichen  $Hg(C_6F_5)_2$ -Einheiten in praktisch koplanarer Anordnung zu den Flächen sondern auch die Phosphoratome der Phosphoniumionen. Die Bromidionen sind alternierend an der „Leiter“ angeordnet, die durch die senkrechte Anordnung der  $C_6F_5$ -Gruppen zu  $E_I$  gebildet wird. Die Ebenen  $E_I$  und  $E_{II}$  werden durch das  $[ \{Hg(C_6F_5)_2\}_2(\mu-Br)]^-$ -Anion miteinander verknüpft. Die Verknüpfung von  $E_I$  und  $E_{III}$  erfolgt dagegen durch  $[ \{Hg(C_6F_5)_2\}_3(\mu-Br)]^-$ -Anionen. Darüberhinaus ist zwischen  $E_{II}$  und  $E_{III}$  kein verknüpfendes Element vorhanden.

### 2.2.4.5 Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und  $[\text{PPh}_4]\text{I}$  in methanolischer Lösung wird nach 24 Stunden durch langsame destillative Entfernung des Lösungsmittels  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  röntgenographisch nachgewiesen. Die Kristallstruktur ( $a = 2426,8(3)$  pm,  $b = 1963,4(1)$  pm,  $c = 2808,4(3)$  pm,  $\beta = 110,24(1)^\circ$ ,  $Z = 8$ ) ist in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) gelöst worden.

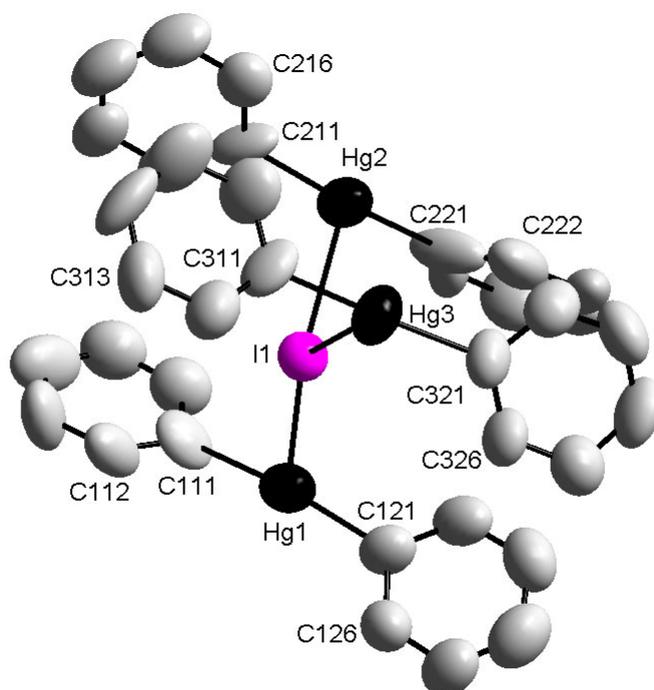


Abbildung 2-28: Molekülstruktur des Anions von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  – aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Fluoratome nicht gezeichnet

In dem Anion der Verbindung  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  wird das Iodidanion von drei  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppen koordiniert, wobei das Iodidanion um 78 pm aus der von den drei Quecksilberatomen aufgespannten Ebene herausgehoben ist (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A7-4 im Anhang). Hierbei liegen die interatomaren Abstände Hg-I im Bereich zwischen 316 pm und 326 pm, was deutlich kürzer als die Summe der Ionenradien von 336 pm<sup>[52]</sup> ist. Desweiteren betragen die Winkel Hg-I-Hg  $101^\circ$  bzw.  $104^\circ$  sowie  $145^\circ$  und ergänzen sich damit zu  $350^\circ$ . Dagegen sind die Winkel C-Hg-C in den  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Einheiten von  $173^\circ - 174^\circ$  nahezu konstant und weichen nur unwesentlich von der

Linearität ab. Im Gegensatz dazu sind die Pentafluorphenylgruppen gegenseitig verdreht. Hierbei nehmen die Torsionswinkel Werte bis zu  $40^\circ$  an. Die interatomaren Abstände von Hg-C weisen mit Werten von 205 pm bis 209 pm ebenfalls nahezu Konstanz auf.

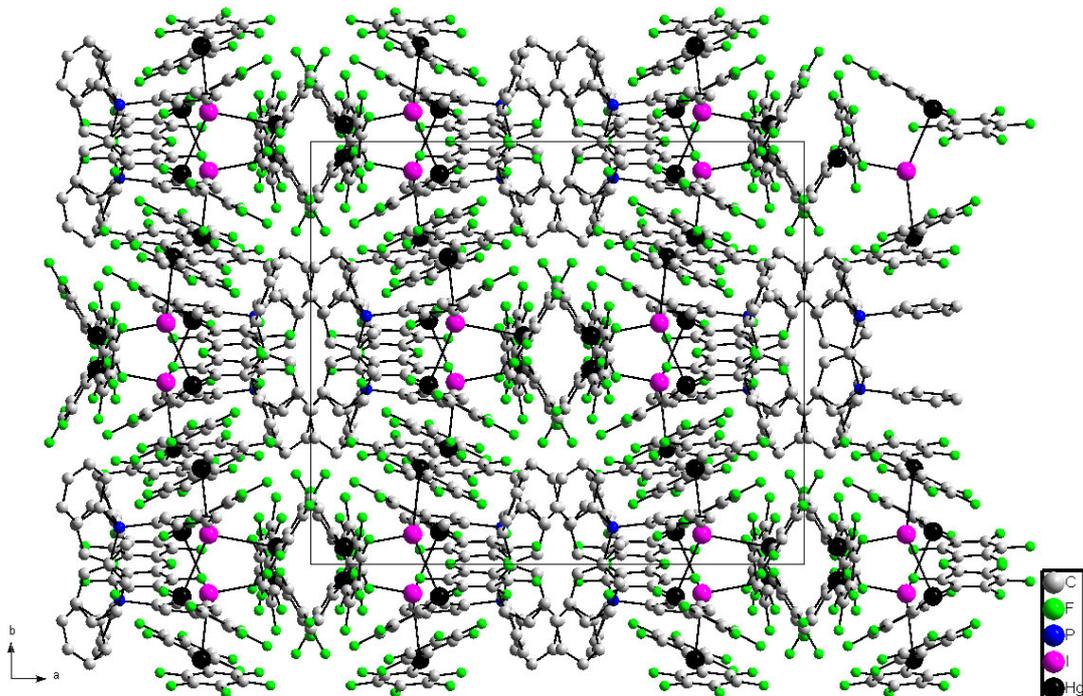


Abbildung 2-29: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  entlang  $[001]$

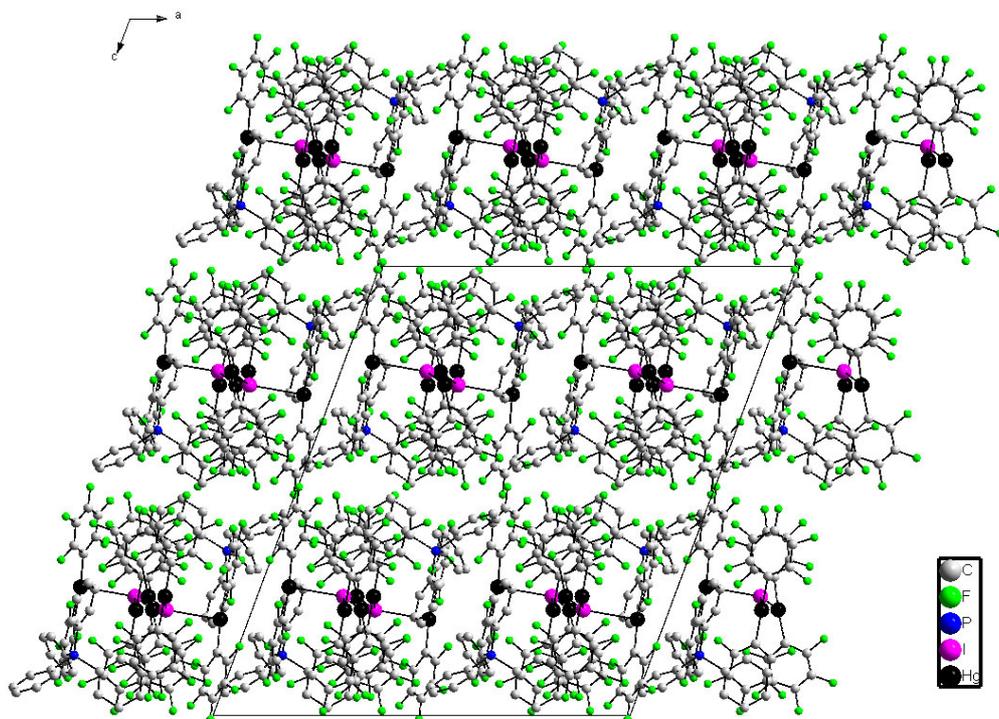


Abbildung 2 -30: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  entlang  $[010]$

In der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  werden die Kationen und Anionen in der Ebene (a,b) zu tetrameren Einheiten gruppiert. Diese Tetramere ordnen sich in der Gestalt an, daß je vier anionische Tetramere ein kationisches und umgekehrt umgeben.

Dagegen verdeutlicht Abbildung 2-30 den schichtartigen Aufbau der Kristallstruktur. Hierbei sind die einzelnen Schichten leiterartig aufgebaut, wobei die „Sprossen“ durch die Anionen aufgebaut werden. Die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen sind dabei nach außen gerichtet. Die „Sprossen“ werden von je zwei Anionen gebildet, wobei die  $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppierungen entlang  $[100]$  ausgerichtet sind. An der Peripherie der  $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Einheiten sind die Phosphoniumionen wechselseitig angelagert.

$[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  kann in methanolischer Lösung nicht nachgewiesen werden, wie die Umsetzung von  $[\text{PPh}_4]\text{I}$  mit der dreifachen Stoffmenge an  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  in Kapitel 5.2.5.3 zeigt. Hier werden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nur die sich überlagernden Resonanzen für  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  sowie  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$  bei  $\delta(o) = -119,2$  (m) mit  $^3\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 459$  Hz,  $\delta(p) = -155,3$  (m),  $\delta(m) = -161,6$  (m) mit  $^4\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 123$  Hz detektiert.

Das entsprechende Massenspektrum (neg. ESI) zeigt eindeutig das Isotopenmuster von  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$  (m/z: 662 (100 %)) als Hauptprodukt an.

Wird das Lösungsmittel allmählich durch Kondensation entfernt, kann allerdings  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  im anfallenden weißen Feststoff pulverdiffraktometrisch praktisch phasenrein nachgewiesen werden. Dies läßt den Schluß zu, daß neben den beschriebenen Gleichgewichten für Quecksilberhalogenide in Lösung<sup>[50]</sup> noch weitere Gleichgewichte beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase existieren. Gestützt wird dies durch die Ionen  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Cl})]^{-[67]}$  und  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-OH})]^{-[68]}$ , die bei dem Transport von Chlorid- bzw. Hydroxidionen an zweischichtigen Membranen postuliert werden.

#### 2.2.4.6 Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$

Durch Umsetzung von äquimolaren Mengen von  $[\text{PPh}_4]\text{I}$  und  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  in ethanolischer Lösung wird beim Aufkondensieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  innerhalb weniger Stunden die Bildung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$  röntgenographisch nachgewiesen. Die Bildung eines Tetraiodomercurats wird schon von G. B. Deacon als Zersetzungsprodukt beschrieben<sup>[43]</sup>.



Analog den Chloromercuratanionen sind auch Tetraiodomercuratanionen in ihren Verbindungen strukturell charakterisiert. So werden nur geringe Abweichungen in den Bindungslängen und –winkeln von einem idealen Tetraeder in den Tetraiodomercuratanionen von  $[\text{MeNH}_3]_2[\text{HgI}_4]^{[69]}$ ,  $[\text{SMe}_3]_2[\text{HgI}_4]^{[70]}$  sowie  $[\text{SEt}_3]_2[\text{HgI}_4]^{[71]}$  beobachtet. Dagegen erfolgt eine Verzerrung der  $\text{HgI}_4$ -Tetraeder durch Wechselwirkung einzelner Iodid-Liganden mit den Kationen in  $[(\text{Dibenzo-18-C-6})\text{K}]_2[\text{HgI}_4]^{[72]}$  und  $[(\text{Dibenzo-18-C-6})\text{Cs}]_2[\text{HgI}_4]^{[73]}$ .

Die Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$  ( $a = 1295,1(1)$  pm,  $b = 1763,5(1)$  pm,  $c = 2125,1(2)$  pm,  $\beta = 101,29(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) ist in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) gelöst worden.

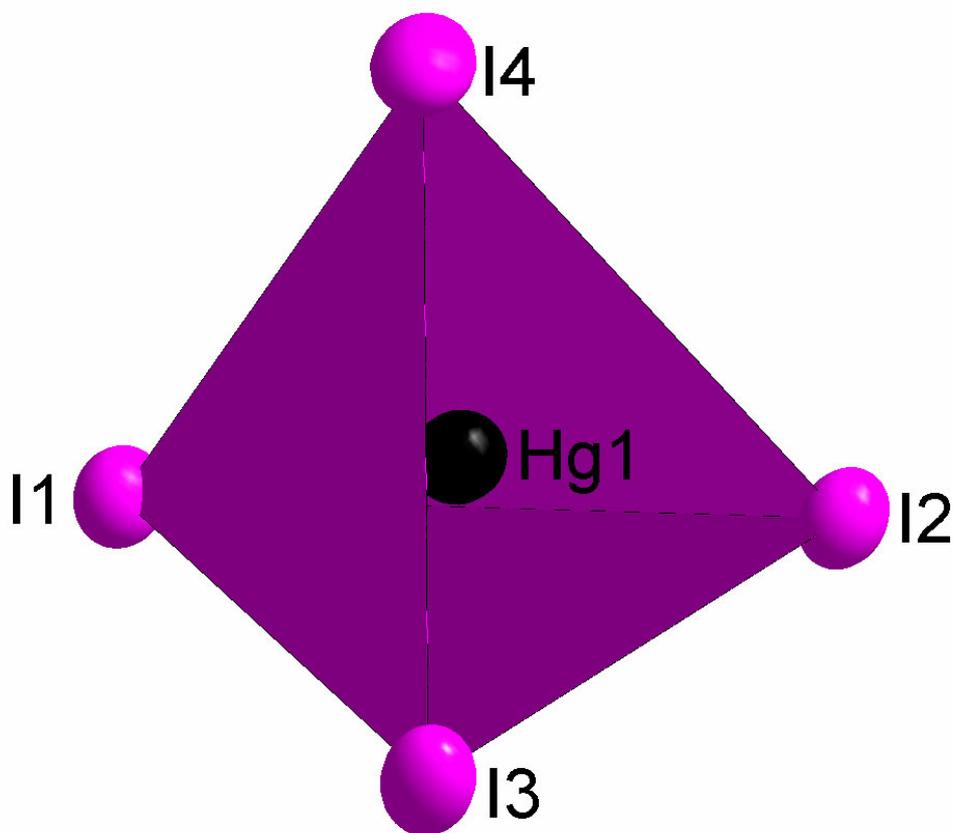


Abbildung 2-31: Molekülstruktur des Anions von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$

In der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$  wird Quecksilber im Mercuratanion tetraedrisch von vier Iodidionen koordiniert (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A6-4 im Anhang). Die interatomaren Abstände Hg-I betragen dabei 277 pm bis 283 pm und weichen damit nur geringfügig von der Summe der Kovalenzradien von 277 pm<sup>[52]</sup> ab. Die Winkel I-Hg-I liegen mit Werten von  $106^\circ$  bis  $113^\circ$  im Bereich des Tetraederwinkels,

so daß der strukturelle Aufbau des Tetraiodomercuratanions in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$  mit dem in  $[\text{MeNH}_3]_2[\text{HgI}_4]$ <sup>[69]</sup>,  $[\text{SMe}_3]_2[\text{HgI}_4]$ <sup>[70]</sup> sowie  $[\text{SEt}_3]_2[\text{HgI}_4]$ <sup>[71]</sup> vergleichbar ist.

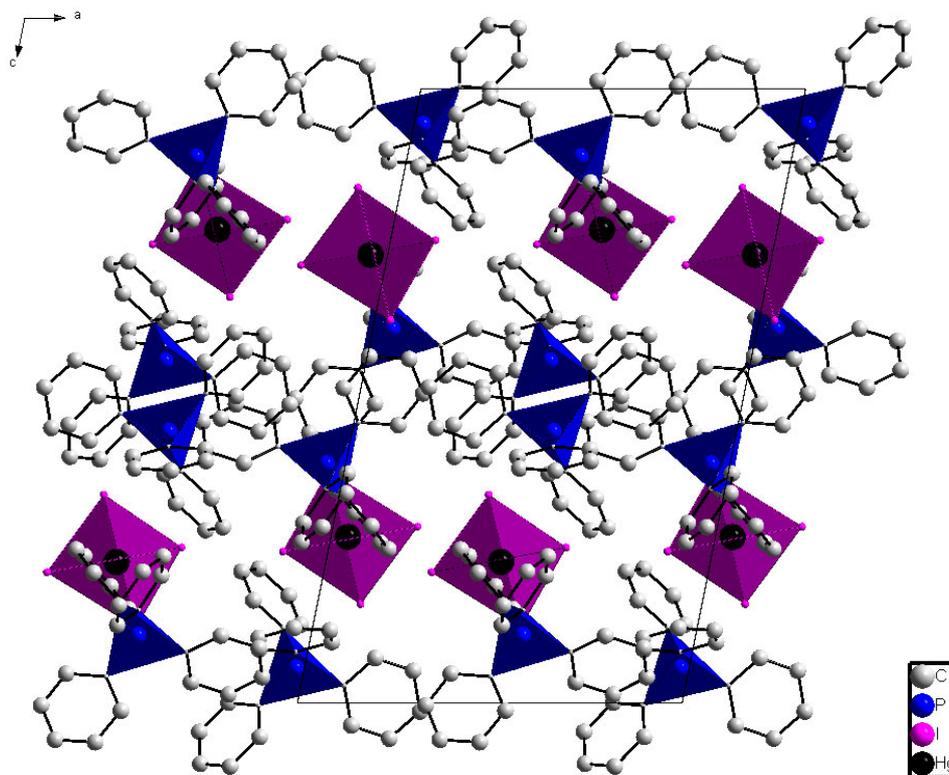


Abbildung 2-32: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$  entlang  $[010]$

Der Aufbau der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$  erfolgt durch alternierende Stapelung von Kationen- sowie Anionenschichten entlang  $[001]$ . Hierbei nehmen die  $\text{HgI}_4$ -Tetraeder eine alternierende Ausrichtung von Schicht zu Schicht ein. Im Gegensatz dazu wird die Kationenschicht von Schicht zu Schicht entlang  $[100]$  verschoben, so daß auch hier jede zweite Schicht identisch ist.

#### 2.2.4.7 Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$

Da die Kristallstrukturlösung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$  aufgrund relativ großer Fehlerwerte nur unbefriedigend gelöst werden konnte, sollte durch Umsetzung von  $\text{HgCl}_2$  mit der doppelten Stoffmenge an  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  ohne Berücksichtigung der bekannten Gleichgewichte<sup>[50]</sup> das entsprechende Tetrachloromercurat gezielt kristallisiert werden. Hierbei konnte aber röntgenographisch nur  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$  nachgewiesen werden.

Genauso wie das Tetrachloromercuratanion ist das Trichloromercuratanion in etlichen Salzen röntgenstrukturanalytisch untersucht, wobei die meisten Trichloromercuratanionen in ihren Salzen in Ketten der Form  $[3+2]_n$  oder  $[2+4]_n$ <sup>[74]</sup> koordinieren.

In den Verbindungen  $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ <sup>[75]</sup> sowie  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ <sup>[76]</sup> wird im dimeren  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion eine verzerrt tetraedrische Koordination am Quecksilberzentrum durch die Chlorid-Liganden beobachtet, wobei die beiden Tetraeder kantenverknüpft sind. Den gleichen strukturellen Aufbau bei einer stärkeren Verzerrung der Tetraedergeometrie wird für die  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten in  $[\text{TePh}_3]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ <sup>[77]</sup> und  $[\text{DOET}]_4[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ <sup>[78]</sup> beobachtet.

Im Gegensatz dazu liegen die Trichloromercuratanionen in der Verbindung  $[\text{Me}_3\text{PhN}]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ <sup>[79]</sup> als eckenverknüpfte Tetraeder vor, die eine Kette mit unendlicher Länge ausbilden. Allgemein ist das Vorliegen von isolierten  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anionen im Festkörper eher ungewöhnlich.

Die Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$  ( $a = 992,6(2)$  pm,  $b = 971,5(2)$  pm,  $c = 1297,3(3)$  pm,  $\alpha = 94,22(2)^\circ$ ,  $\beta = 108,45(2)^\circ$ ,  $\gamma = 100,36(2)^\circ$ ,  $Z = 1$ ) ist in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst worden.

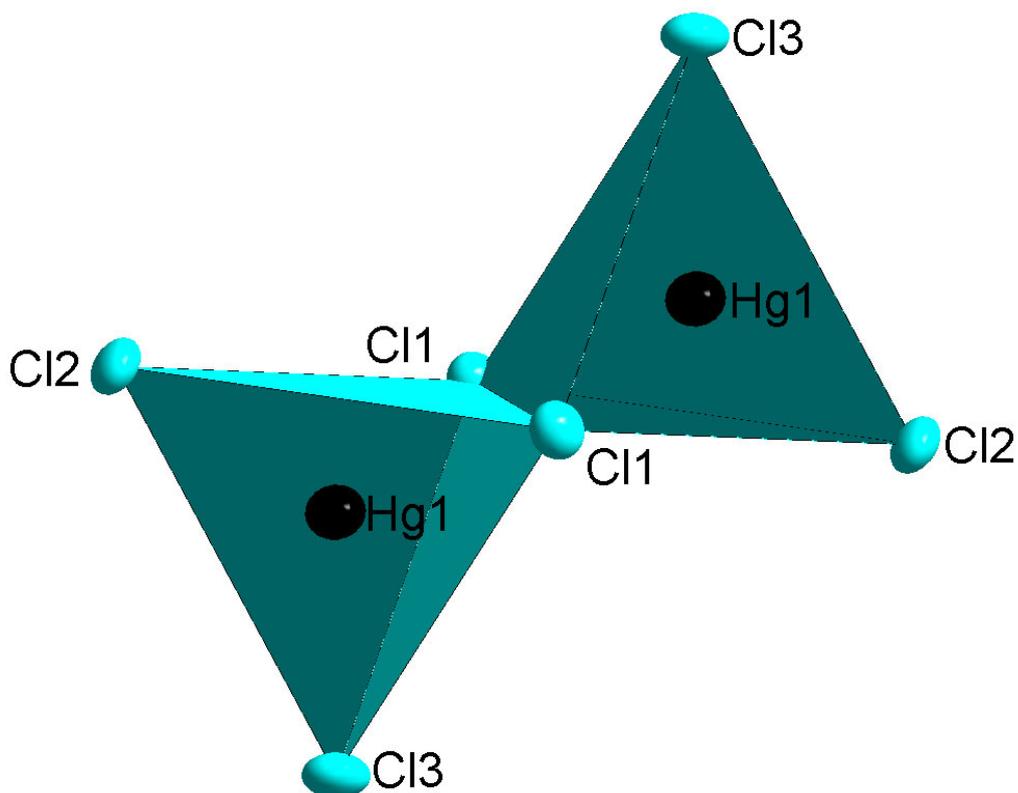


Abbildung 2-33: Molekülstruktur des Anions in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$

Das Anion in  $[\text{PPh}_4][\text{HgCl}_3]$  liegt in dimerer Form vor. Hierbei ist Quecksilber jeweils vierfach durch Chloridionen koordiniert (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A9-4 im Anhang). Die Hg-Cl-Abstände sind dabei ungleich. So betragen die terminalen Hg1-Cl2- bzw. Hg1-Cl3-Bindungslängen 242 pm und 241 pm. Dagegen sind die Bindungen Hg1-Cl1 mit 261 pm sowie 266 pm um nahezu 10 % verlängert. Die Summe der Kovalenzradien beträgt 243 pm und die Summe der Ionenradien 293 pm<sup>[52]</sup>. Die Winkel zwischen Cl1, Hg1 und den terminalen Cl-Atomen entsprechen mit Werten im Bereich von 107° bis 111° ungefähr dem Tetraederwinkel. Durch die nahezu quadratische Anordnung der Hg1-Cl1-Einheiten mit Winkeln von Cl1-Hg1-Cl1 von 88° sowie Hg1-Cl1-Hg1 von 92° vergrößert sich der Winkel Cl2-Hg1-Cl3 vom Tetraederwinkel auf 125°. Damit zeigen die  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten den gleichen strukturellen Aufbau wie in  $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{[75]}$  und  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{[76]}$ .

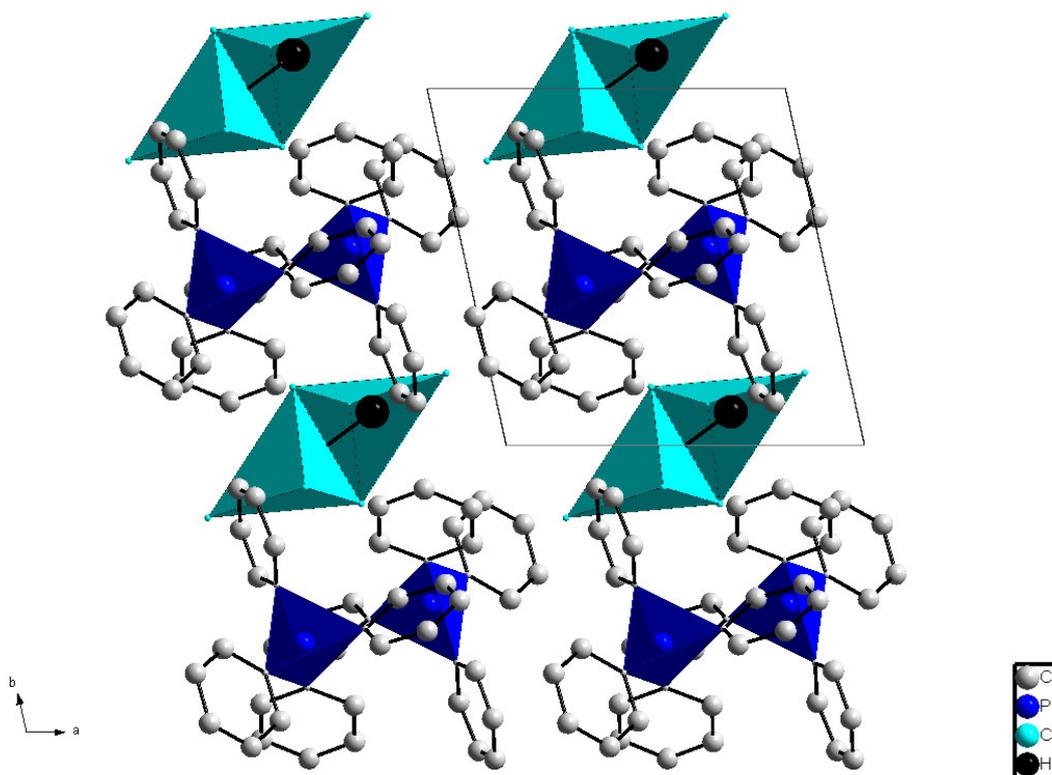


Abbildung 2-34: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$  entlang  $[001]$

Der Aufbau der Kristallstruktur von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$  erfolgt in Schichten, die entlang  $[010]$  gestapelt sind. Hierbei wechseln sich Anionen- sowie Kationenlagen, die untereinander identisch aufgebaut sind, ab. In der Kationenschicht weisen die Phosphoniumionen eine alternierende Ausrichtung auf. Dagegen zeigen die isoliert vorliegenden  $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten in den Anionenschichten stets die gleiche Orientierung.

### 2.2.5.0 Vergleichende Betrachtung von Bis(perfluororganyl)halogenomercuraten

#### 2.2.5.1 Vergleich der Daten der Bis(perfluororganyl)halogenomercurate in Lösung

In den nachfolgenden Tabellen sind die NMR-spektroskopischen Daten von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  denen der entsprechenden (Pseudo-)Halogenomercurate gegenüber gestellt.

Tabelle 2-1:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der  $\text{CF}_3$ -Gruppen von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  (X: F, Cl, Br, I, SCN)

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta$ in ppm	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$	$^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$	Literatur
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	$\text{D}_6$ -Aceton	161,0	355 Hz	22 Hz	[130]
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	$\text{CDCl}_3$	160,6	355 Hz	25 Hz	[130]
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{F}]^-$					
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$	$\text{CDCl}_3$	160,1	360 Hz	21 Hz	
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$	$\text{CDCl}_3$	160,4	359 Hz	21 Hz	
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]^-$	$\text{CDCl}_3$	160,4	360 Hz	21 Hz	
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]^-$	$\text{D}_6$ -Aceton	161,1	358 Hz	21 Hz	

Tabelle 2-2:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der  $\text{CF}_3$ -Gruppen von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  (X: F, Cl, Br, I, SCN)

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta$ in ppm	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})$	$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$	Literatur
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	$\text{D}_6$ -Aceton	-36,2	355 Hz	1309 Hz	4 Hz	[127]
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	$\text{CDCl}_3$	-35,9	356 Hz	1251 Hz	6 Hz	[127]
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{F}]^-$	$\text{CH}_3\text{CN}$	-35,3		1324 Hz		[31]
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$	$\text{CDCl}_3$	-35,9	359 Hz	1300 Hz	4 Hz	
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$	$\text{CDCl}_3$	-35,7		1295 Hz		
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]^-$	$\text{CDCl}_3$	-35,6	361 Hz	1285 Hz	5 Hz	
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]^-$	$\text{D}_6$ -Aceton	-34,6	354 Hz	1313 Hz		

Tabelle 2-3:  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Daten von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  (X: F, Cl, Br, I, SCN)

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta$ in ppm	$^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})$	Literatur
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	$\text{D}_6$ -Aceton	-1675	1309 Hz	[130]
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	$\text{CDCl}_3$	-1675	1251 Hz	[130]
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{F}]^-$				
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$	$\text{CDCl}_3$	-1350	1301 Hz	
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$	$\text{CDCl}_3$	-1281	1296 Hz	
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]^-$	$\text{CDCl}_3$	-1154	1282 Hz	
$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]^-$	$\text{D}_6$ -Aceton	-1494	1315 Hz	

Analog [31] kann aus den NMR-Daten nicht entnommen werden, ob die Mercurate  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  (X: F, Cl, Br, I, SCN) in Lösung monomer oder dimer aufgebaut sind. Aufgrund der Massenspektren (neg. ESI) in methanolischer Lösung ist aber davon auszugehen, daß in Lösung monomere Anionen vorliegen. Ein Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten zeigt einen leichten Einfluß des Halogens in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  auf die Kopplungskonstante  $^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})$  von 1300 Hz über 1295 Hz nach 1285 Hz an. Gleichzeitig wird in den entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine Zunahme der Kopplungskonstanten  $^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$  von 355 Hz im Edukt  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  zu ca. 360 Hz in den Mercuraten  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  (X: Cl, Br, I) beobachtet. Die Änderung der chemischen Verschiebung um maximal 0,3 ppm ist ebenfalls gering. Im Gegensatz dazu erfahren die entsprechenden Resonanzen im  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum einen deutlichen Tieffeldshift von bis zu 520 ppm. Daß der Einfluß der Addition eines (Pseudo-)Halogenliganden im  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum am deutlichsten zu beobachten ist, ist eigentlich auch zu erwarten, da die Koordination des (Pseudo-)Halogenatoms über das Quecksilberatom stattfindet und folglich hier die Elektronenhülle am stärksten beeinflusst wird.

Mit Hinblick auf die große Lösungsmittel- sowie Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Kopplung  $^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})$  in Trifluormethylquecksilber-Verbindungen<sup>[80, 81]</sup> ist die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie hier nicht geeignet, um in Lösung eindeutig zwischen  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und den entsprechenden Bis(trifluormethyl)-(pseudo-)halogenomercuraten zu unterscheiden, wohingegen die  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektroskopie eine Zuordnung aufgrund der chemischen Verschiebungen ermöglicht.

In Hinblick auf die chemischen Verschiebungen zeigt das System  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme / MX (M: Rb, Cs; X: Cl, Br, I) ein analoges Verhalten<sup>[32]</sup>. Beim Übergang von der Neutralverbindung zu den Halogenocadmaten wird ein geringer Tieffeldshift von maximal 1,04 ppm beobachtet.

Mit der stärkeren Änderung der chemischen Verschiebung geht eine größere Änderung der Kopplungskonstanten  ${}^2J({}^{19}\text{F}-{}^{111/113}\text{Cd})$  einher. So nimmt die Kopplungskonstante von 448 / 469 Hz für das Edukt in den Verbindungen  $[\text{Cd}(\text{CF}_3)_2\text{X}\cdot\text{Glyme}]^-$  (X: Cl, Br, I) in der Reihenfolge Cl > Br > I sukzessive bis auf 398 / 416 Hz ab.

Ein Vergleich mit den homologen Zinkderivaten ist nicht möglich, da sowohl  $\text{Zn}(\text{CF}_3)_2$ <sup>[20]</sup> als auch Trifluormethylhalogenozinkate<sup>[82]</sup> in der Literatur beschrieben aber nicht vollständig NMR-spektroskopisch untersucht sind. Es ist aber zu erwarten, daß auch hier praktisch kein Einfluß auf die chemische Verschiebung beim Übergang von  $\text{Zn}(\text{CF}_3)_2$  zu den Trifluormethylhalogenozinkaten im  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum detektiert werden kann.

Tabelle 2-4:  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]^-$  (X: Cl, Br, I)

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta(o)$ in ppm	$\delta(p)$ in ppm	$\delta(m)$ in ppm	${}^3J({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg})$
$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-120,3	-152,3	-160,3	421 Hz
$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	MeOH	-119,4	-155,1	-161,5	459 Hz
$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-118,8	-156,6	-162,0	455 Hz
$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$	MeOH	-119,0	-155,4	-161,6	460 Hz
$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-117,9	-155,6	-160,9	452 Hz
$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-118,0	-155,9	-161,1	446 Hz

Tabelle 2-5:  ${}^{199}\text{Hg}$ -NMR-Daten von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]^-$  (X: Cl, Br, I)

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta$ in ppm	${}^3J({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg})$	${}^4J({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg})$
$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-835		
$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-687	456 Hz	131 Hz
$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-670		
$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-612		

Wie ein Vergleich der  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von z. B.  $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  mit  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  sowohl in Dichlormethan als auch in Acetonitril<sup>[83, 84]</sup> zeigt, wird beim Übergang von der Neutralverbindung zu dem entsprechenden Elementat eine geringfügige Tieffeldverschiebung für die *ortho*-Fluorresonanz der Pentafluorphenylgruppen beobachtet. Hingegen weisen die *para*- und die *meta*-Fluorresonanzen eine Hochfeldverschiebung auf. Dabei weist die *para*-Fluorresonanz den größten Shift auf. Wie Tabelle 2-4 dokumentiert wird durch Bildung der Bis(pentafluorphenyl)halogenomercurate der gleiche Effekt auf die Resonanzen im  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-

Spektrum beobachtet. Unabhängig vom Halogenliganden (Cl, Br, I) wird die *ortho*-Fluorresonanz um ca. 2 ppm zu tieferem Feld verschoben. Hierbei wird zugleich eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten  ${}^3J({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg})$  um ungefähr 10 % beobachtet. Im Gegensatz dazu erfahren sowohl die *para*- als auch die *meta*-Fluorresonanzen den erwarteten Hochfeldshift. Mit einer Differenz von drei bis vier ppm gegenüber der Neutralverbindung tritt dieser Effekt bei der *para*-Fluorresonanz am stärksten auf. Allerdings sei darauf verwiesen, daß diese Vergleiche nur im gleichen Lösungsmittel ihre Gültigkeit haben. Wie Tabelle 2-4 ebenfalls dokumentiert, führt der Wechsel des Lösungsmittels von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu MeOH zu signifikanten Änderungen im  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sowohl bei den chemischen Verschiebungen der Fluorresonanzen als auch für die Kopplungskonstante  ${}^3J({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg})$ . Im Gegensatz zu den analogen Trifluormethyl-Verbindungen kann aber zumindest in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Hilfe der  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie aufgrund der Kopplungskonstanten  ${}^3J({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg})$  als auch der chemischen Verschiebung der *para*-Fluorresonanz ein Hinweis auf das Vorliegen der Bis(pentafluorphenyl)halogenomercurate in Lösung gefunden werden. Die Zuordnung der  ${}^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektren erfolgt dabei analog den Trifluormethylmercuraten aufgrund der beobachteten Tieffeldverschiebung von bis zu 220 ppm für die Resonanzen der Bis(pentafluorphenyl)halogenomercurate.

Die Zuordnung der Resonanzen in den NMR-Spektren wird durch den massenspektrometrischen Nachweis (neg. ESI) der Bis(pentafluorphenyl)halogenomercurate in methanolischer Lösung gestützt.

### 2.2.5.2 Vergleich der Kristallstrukturen von [Kat][Hg(R<sub>f</sub>)<sub>2</sub>X] (Kat: TAS, PPh<sub>4</sub>, PMePh<sub>3</sub>, (18-C-6)K; R<sub>f</sub>: CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; X: F, Cl, Br, I, SCN)

In den nachfolgenden Tabellen sind einige ausgewählte Abstände sowie Winkel von Hg(R<sub>f</sub>)<sub>2</sub> (R<sub>f</sub>: CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) und den entsprechenden (Pseudo-)Halogenomercuraten aufgelistet. Zudem sind in Tabelle 2-6 die Summe der Kovalenz-, Ionen- sowie v. d. Waals-Radien relevanter Elementkombinationen wiedergegeben.

Tabelle 2-6: Summe der Kovalenz-, Ionen- sowie v. d. Waals-Radien relevanter Elementkombinationen<sup>[52, 55]</sup>

E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	Σ <sub>kov.</sub> [pm]	Σ <sub>ion.</sub> [pm]	Σ <sub>v. d. Waals</sub> [pm]
Hg	C	221		335
Hg	F	202	245	285
Hg	Cl	243	293	331
Hg	Br	258	308	345
Hg	I	277	332	365
Hg	S	248		335
K	F	261	266	366
K	Br	317	329	426
K	I	336	353	446
K	N	273		385
C	F	135		320

Tabelle 2-7: Interatomare Abstände zwischen K und X in [(18-C-6)K][Hg(R<sub>f</sub>)<sub>2</sub>X] (R<sub>f</sub>: CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; X: Br, I, SCN)

R <sub>f</sub>	X	d(K-X) [pm]
CF <sub>3</sub>	Br	325
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	Br	333
CF <sub>3</sub>	I	346
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	I	355
CF <sub>3</sub>	SCN	284

Tabelle 2-8: Ausgewählte Abstände in  $\text{Hg}(\text{R}_f)_2$  und  $[\text{Kat}][\text{Hg}(\text{R}_f)_2\text{X}]$  (Kat: TAS,  $\text{PPh}_4$ ,  $\text{PMePh}_3$ , (18-C-6)K;  $\text{R}_f$ :  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ; X: F, Cl, Br, I, SCN)

$[\text{Kat}]^+$	$\text{R}_f$	X	$d_1(\text{Hg}-\text{C})$	$d_2(\text{Hg}-\text{C})$	$d_1(\text{Hg}-\text{X})$	$d_2(\text{Hg}-\text{X})$	Lit.
	$\text{CF}_3$		212 pm	212 pm			[85, 86]
$[\text{TAS}]^+$	$\text{CF}_3$	F	209 pm	211 pm	240 pm	242 pm	[31]
$[\text{PPh}_4]^+$	$\text{CF}_3$	Cl	204 pm	207 pm	282 pm	284 pm	[30]
$[\text{PMePh}_3]^+$	$\text{CF}_3$	Br	211 pm	212 pm	297 pm	300 pm	
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{CF}_3$	Br	209 pm	210 pm	285 pm		
$[\text{PMePh}_3]^+$	$\text{CF}_3$	I	210 pm	214 pm	317 pm	319 pm	
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{CF}_3$	I	216 pm	228 pm	301 pm		
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{CF}_3$	SCN	212 pm	213 pm	299 pm	301 pm	
	$\text{C}_6\text{F}_5$		210 pm	210 pm			[87, 88]
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{C}_6\text{F}_5$	Br	208 pm	208 pm	294 pm		
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{C}_6\text{F}_5$	I	189 pm	202 pm	312 pm		

Tabelle 2-9: Vergleich der interatomaren Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] der  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen in Bis(trifluormethyl)halogeno- und -thiocyanatomercuraten  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]$  (X: F, Cl, Br, I, SCN)  $\text{F}_3\text{C1-Hg-C2F}_3$ 

Verbindung	C-Hg-C	Hg-C1	Hg-C2	C1-F	C2-F	Lit.
$[\text{TAS}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{F}]_2$	162,1	208,5	210,5	130,7 131,7 132,3	135,1 135,5 139,2	[31]*
$[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]_2$	160,5	204,2	206,7	134,9 136,1 139,2	120,3 124,7 133,3	[30]*
$[\text{PMePh}_3]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]_2$	164,6(3)	210,6(7)	211,6(7)	130,7(9) 132,8(10) 133,2(8)	119,4(9) 126,2(9) 128,1(11)	
$[(18\text{-C-6K})][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$	165,0(4)	209,1(13)	210,3(12)	130,9(16) 133,3(15) 134,8(15)	128,8(13) 130,4(13) 139,1(14)	
$[\text{PMePh}_3]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]_2$	162,8(4)	210,3(11)	213,7(10)	133,1(11) 136,1(10) 136,6(11)	131,3(10) 134,5(11) 140,2(12)	
$[(18\text{-C-6K})][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]$	161,5(3)	215,5(8)	228,2(7)	129,9(12) 133,3(13) 134,7(11)	118,7(10) 121,3(9) 144,3(13)	
$[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{SCN}]_2$	166,1(3)	211,8(8)	212,5(8)	133,3(9) 134,9(9) 137,4(9)	131,5(10) 135,7(10) 136,3(10)	

\* Ohne Standardabweichung.

Tabelle 2-10: Ausgewählte Winkel  $\text{Hg}(\text{R}_f)_2$  und  $[\text{Kat}][\text{Hg}(\text{R}_f)_2\text{X}]$  (Kat: TAS,  $\text{PPh}_4$ ,  $\text{PMePh}_3$ , (18-C-6)K;  $\text{R}_f$ :  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ; X: F, Cl, Br, I, SCN)

$[\text{Kat}]^+$	$\text{R}_f$	X	C1-Hg-C2	C1-Hg-X	C2-Hg-X	X1-Hg-X2	Lit.
	$\text{CF}_3$		$180^\circ$				[86,89]
$[\text{TAS}]^+$	$\text{CF}_3$	F	$162^\circ$			$82^\circ$	[31]
$[\text{PPh}_4]^+$	$\text{CF}_3$	Cl	$161^\circ$			$88^\circ$	[30]
$[\text{PMePh}_3]^+$	$\text{CF}_3$	Br	$165^\circ$	$92^\circ$	$99^\circ$	$90^\circ$	
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{CF}_3$	Br	$165^\circ$	$97^\circ$	$98^\circ$		
$[\text{PMePh}_3]^+$	$\text{CF}_3$	I	$163^\circ$	$91^\circ$	$101^\circ$	$95^\circ$	
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{CF}_3$	I	$162^\circ$	$98^\circ$	$100^\circ$		
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{CF}_3$	SCN	$166^\circ$	$90^\circ$	$100^\circ$	$84^\circ$	
	$\text{C}_6\text{F}_5$		$176^\circ$				[90, 91]
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{C}_6\text{F}_5$	Br	$169^\circ$	$94^\circ$	$97^\circ$		
$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	$\text{C}_6\text{F}_5$	I	$168^\circ$	$94^\circ$	$98^\circ$		

Wie die vorherigen Kapitel gezeigt haben, ist der strukturelle Aufbau des Anions  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  (X: F, Cl, Br, I, SCN) stark vom Kation abhängig. So führt die Kristallisation mit großen und schwach koordinierenden Kationen –  $[\text{TAS}]^+$ ,  $[\text{PPh}_4]^+$ ,  $[\text{PMePh}_3]^+$  - zur Dimerisierung des Anions. Hierbei haben alle Anionen (X: F, Cl, Br, I) gemein, daß sich die Quecksilber- sowie Halogenatome zueinander quadratisch anordnen. Senkrecht zu dieser aufgespannten Ebene stehen dann die terminalen  $\text{CF}_3$ -Gruppen. Hierbei liegen die Winkel C-Hg-X im Bereich von  $91^\circ$  bis  $101^\circ$ . Die Trifluormethylgruppen koordinieren das Quecksilberzentrum der  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ -Einheiten nahezu linear, was durch die nahezu konstanten Winkel C-Hg-C von  $161^\circ$  bis  $165^\circ$  dokumentiert wird. Eine weitere Gemeinsamkeit in den dimeren Anionen ist der unterschiedliche Bindungscharakter. So liegen die Bindungslängen aller Hg- $\text{CF}_3$ -Bindungen unterhalb der Summe der Kovalenzradien, wohingegen die Wechselwirkungen zwischen Hg-Atom und Halogenidion einen höheren ionischen Bindungsanteil aufweisen. Die interatomaren Abstände Hg-C sind im Vergleich zu dem Edukt  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  nahezu konstant. Im Gegensatz dazu sind die Bindungen Hg-X (Cl, Br, I) gegenüber den Neutralverbindungen  $\text{HgX}_2$  ( $\text{HgCl}_2 = 225$  pm,  $\text{HgBr}_2 = 248$  pm,  $\text{HgI}_2 = 278$  pm)<sup>[92]</sup> verlängert, was auf den erwähnten verstärkten ionischen Bindungsanteil hindeutet. Dagegen sind die interatomaren Abstände zwischen Quecksilberzentrum und Fluoridion im Bis(trifluormethyl)fluoromercurat sowie in Quecksilber(II)fluorid von ca. 240 pm<sup>[31, 93]</sup> praktisch konstant. Dies liegt in der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Fluor und Quecksilber begründet, so daß bereits in  $\text{HgF}_2$  ionische Bindungsverhältnisse vorliegen<sup>[92]</sup>.

Unter dem Aspekt der ähnlichen Größen und (Gruppen-)Elektronegativität von „CF<sub>3</sub>“ sowie „Cl“ ist ein Vergleich der beiden Anionen von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-Cl)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] von Interesse. Analog den eben beschriebenen Bis(trifluormethyl)-halogenomercuraten liegen in [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> zwei Arten unterschiedlich gebundener Chloridionen vor. So weisen die terminalen Cl-Atome mit interatomaren Abständen zum Quecksilberzentrum von 241 pm bzw. 242 pm einen signifikanten kovalenten Bindungsanteil auf. Dagegen erhöht sich der ionische Bindungsanteil in den Bindungen zwischen Quecksilber und den verbrückenden Chloridionen, was durch die Bindungslängen von 261 pm bzw. 266 pm dokumentiert wird. Obwohl in beiden Verbindungen Quecksilber in der Form [2+2] koordiniert wird, ist der geometrische Aufbau grundverschieden. Im Gegensatz zu der fast schon lotrechten Anordnung der CF<sub>3</sub>-Gruppen zu der [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-Ebene in [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-Cl)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wird Quecksilber im Trichloromercurat verzerrt tetraedrisch koordiniert. Hierbei weisen die verbrückenden Chloridionen mit dem Zentralatom einen gegenüber dem Tetraederwinkel spitzeren Winkel auf. Entsprechend stumpfer ist dagegen der Winkel zwischen den terminalen Chloridionen und dem Quecksilberzentrum.

Ein Wechsel des Kations zu [(18-C-6)K]<sup>+</sup> führt dagegen zu einem monomeren Aufbau der Anionen in [(18-C-6)K][Hg(R<sub>f</sub>)<sub>2</sub>X] (R<sub>f</sub>: CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; X: Br, I). Unabhängig vom perfluorierten Organylliganden wird hierbei das Quecksilberzentrum T-förmig koordiniert. Analog den dimeren Anionen liegen fast alle interatomaren Abstände Hg-C unterhalb der Summe der Kovalenzradien. Die Ausnahme stellt eine Trifluormethylgruppe in [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] dar, welche durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen einem Fluoratom und dem Kaliumion eines benachbarten Kronenethers einen verlängerten Hg-C-Abstand von 228 pm aufweist. Durch die stark unterschiedlichen C-F-Bindungslängen, die sich um teilweise 25 pm unterscheiden, kann diese Trifluormethylgruppe als „CF<sub>2</sub>...F“-Einheit, wie sie als Intermediat bei der Difluorcarbeneliminierung durch Umsetzung von NaI mit PhHgCF<sub>3</sub> postuliert wird<sup>[54]</sup>, aufgefaßt werden. Das Vorliegen einer symmetrischen und einer unsymmetrischen Trifluormethylgruppe haben alle Bis(trifluormethyl)halogenomercurationen [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X]<sup>-</sup> (X: F, Cl, Br, I) unabhängig von ihrem monomeren oder dimeren Aufbau gemein.

Die Halogen-Quecksilber-Wechselwirkungen sind auch in den monomeren Anionen der Verbindungen [(18-C-6)K][Hg(R<sub>f</sub>)<sub>2</sub>X] (R<sub>f</sub>: CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>; X: Br, I) ionischer Natur, was sich in den interatomaren Abständen Hg-X, die alle die Summe der Kovalenzradien überschreiten, widerspiegelt. Die Anordnung der perfluorierten Organylliganden in den Hg(R<sub>f</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten ist mit Winkeln von C-Hg-C im Bereich 162° bis 169° auch in den monomeren Einheiten nahezu linear.

Das dimere Anion in  $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  ordnet sich mit einem C-Hg-C-Winkel von  $166^\circ$  in das bestehende Bild der Bis(perfluororganyl)halogenomercurate nahtlos ein. Analog den anderen heteroleptischen Mercuraten weisen die Hg-CF<sub>3</sub>-Bindungen mit Längen von ca. 212 pm einen hohen kovalenten Anteil auf. Dagegen zeigen die verbrückenden Hg-S-Bindungen mit Bindungslängen von ca. 300 pm einen erhöhten ionischen Charakter. Analog zu den anderen dimeren Anionen bilden die Quecksilber- und Schwefelatome ein Quadrat, so daß die Anordnung der CF<sub>3</sub>-Liganden nahezu senkrecht zu der [Hg<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]-Ebene erfolgt. Desweiteren stehen die Thiocyanatgruppen ausnahmslos *trans* zueinander.

Die Dimerisierung des Anions erfolgt wahrscheinlich aufgrund der Wechselwirkung zwischen Kaliumkationen auf der einen und dem Stickstoffatom einer Thiocyanatgruppe auf der anderen Seite, was durch den interatomaren Abstand K-N von 284 pm dokumentiert wird. Diese Wechselwirkung reicht anscheinend nicht aus, die Lewis-Basizität des Schwefelatoms im Thiocyanatliganden soweit herabzusetzen, daß eine zweite Koordination zu einem benachbarten [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SCN]<sup>-</sup>-Anion nicht mehr erfolgen kann. Die CN-Gruppe besitzt hier also eine Art „Spacerfunktion“.

Durch die Wechselwirkung des Thiocyanatliganden mit dem Kaliumkation wird auch die Wechselwirkung zwischen dem Kation und einer Trifluormethylgruppe verhindert, so daß beide Trifluormethylgruppen symmetrisch aufgebaut sind.

### 2.2.5.3 Vergleich der Kristallstrukturen von [Kat][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-X)] (Kat: PNP, PPh<sub>4</sub>; X: Cl, Br, I)

In der nachfolgenden Tabelle sind ausgewählte Abstände von [Kat][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-X)] (Kat: PNP, PPh<sub>4</sub>; X: Cl, Br, I) zusammengestellt. Zudem beinhaltet die Tabelle noch die kristallstrukturelevanten Daten weiterer quecksilberhaltiger „Anionenfänger“, wie: [PPh<sub>4</sub>][(o-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub>Br]<sup>[94]</sup>, [n-Bu<sub>4</sub>N][(o-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub>SCN]<sup>[95]</sup>, [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[{(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHg}<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>[96]</sup>.

Tabelle 2-11: Ausgewählte Abstände von [Kat][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-X)] (Kat: PNP, PPh<sub>4</sub>; X: Cl, Br, I) sowie [PPh<sub>4</sub>][(o-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub>Br], [n-Bu<sub>4</sub>N][(o-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub>SCN], [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[{(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHg}<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]

Anion	d <sub>min</sub> (C-Hg)	d <sub>max</sub> (C-Hg)	d <sub>min</sub> (Hg-X)	d <sub>max</sub> (Hg-X)
[{(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHg} <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	205 pm	213 pm	309 pm	339 pm
[{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (μ-Cl)] <sup>-</sup>	205 pm	209 pm	285 pm	300 pm
[(o-C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Hg) <sub>3</sub> Br] <sup>-</sup>			307 pm	339 pm
[{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (μ-Br)] <sup>-</sup>	201 pm	209 pm	300 pm	304 pm
[{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (μ-Br)] <sup>*</sup>	209 pm	214 pm	303 pm	316 pm
[{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (μ-Br)] <sup>*</sup>	206 pm	211 pm	291 pm	301 pm
[{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (μ-I)] <sup>-</sup>	205 pm	209 pm	316 pm	326 pm
[(o-C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Hg) <sub>3</sub> SCN] <sup>-</sup>			306 pm	336 pm

\* Die beiden Anionen stammen aus der Verbindung [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Br)][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Br)].

Tabelle 2-12: Die Summe der Winkel Hg-X-Hg sowie der Abstand der Halogenidionen zu der durch die Hg-Atome aufgespannte Ebene in den Anionen [{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-X)] (X: Cl, Br, I)

Verbindung	Summe(Hg-X-Hg)	Abstand(Ebene-X)
[PNP][{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (μ-Cl)]	353° bzw. 354°	38 pm bzw. 44 pm
[PPh <sub>4</sub> ][{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (μ-Br)]	345°	65 pm
[PPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (μ-Br)][{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (μ-Br)]	344°	66 pm
[PPh <sub>4</sub> ][{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (μ-I)]	349°	78 pm

In den Verbindungen [PPh<sub>4</sub>][(o-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub>Br]<sup>[94]</sup> sowie [n-Bu<sub>4</sub>N][(o-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub>SCN]<sup>[95]</sup> erfolgt der Aufbau der Kristallstruktur in Strängen, die aus unendlichen Ketten von (o-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub> und Brom- bzw. Thiocyanatliganden bestehen. Dabei koordinieren zwei (o-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub>-Einheiten sandwichartig ein (Pseudo-)Halogenidion in der Gestalt, daß das (Pseudo-)Halogenidion mit allen sechs Quecksilberatomen unterhalb der Summe der v. d. Waals-Radien wechselwirkt. Es sei hierbei angemerkt, daß bei dem Bromderivat 150 pm als v. d. Waals-Radius für das Quecksilberatom nach D. Grdenić<sup>[55]</sup> angegeben werden. Dagegen wird die interpretierte

Hexa-Koordination des Schwefels eines Thiocyanatliganden mit den sechs Quecksilberatomen nur durch den dort verwendeten v. d. Waals-Radius für die Quecksilberatome von 210 pm nach S. S. Batsanov<sup>[97]</sup> erreicht. In  $[\text{PPh}_4]_2[\{(\text{CF}_3)_2\text{CHg}\}_5\text{Cl}_2]$  werden die fünf Quecksilberatome des Rings von zwei Chloridionen sandwichartig koordiniert. Auch dieser Interpretation liegt ein v. d. Waals-Radius für die Quecksilberatome von 210 pm zugrunde<sup>[96]</sup>. Dagegen zeigen die Kristallstrukturen in dieser Arbeit, daß die Lewis-Azidität in  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  bereits ausreicht, um zumindest im Festkörper mehr als zwei Quecksilberliganden an ein Chlorid-, Bromid- und Iodidion zu binden. Ein ringförmiger Aufbau des verwendeten Quecksilberliganden ist dabei nicht zwingend notwendig. Ein Vergleich der Daten in Tabelle 2-11 zeigt, daß in den Anionen  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-X})]^-$  (X: Cl, Br, I) die interatomaren Abstände zwischen Quecksilber und dem Halogenidion vergleichsweise kurz sind. Hierbei liegen die Abstände sowohl für das Brom- als auch das Iodderivat ausschließlich unterhalb der Summe der Ionenradien. Allen Anionen gemeinsam ist die dreifache Koordination des Halogenidanions durch die  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Einheiten. Dabei wird das Halogenidanion mit zunehmender Ionengröße in der Reihenfolge  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  immer weiter aus der von den Quecksilberatomen aufgespannten Ebene herausgehoben (s. Tabelle 2-12). Die Summe der Winkel  $\text{Hg-X-Hg}$  entspricht in keiner Verbindung  $360^\circ$ . Um einen generellen Trend zu erkennen, müssen allerdings noch mehr Daten erbracht werden.

### 2.3.0.0 Umsetzungen von $\text{HgF}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiR}_f^*$ in DMSO

Analog zu  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  sind fluorierte Diarylquecksilberverbindungen schon lange bekannt und gut zugänglich. Die unterschiedlichen Synthesemöglichkeiten lassen sich dabei in Gruppen zusammenfassen.

Eine Möglichkeit zur Synthese von  $\text{Hg}(\text{R}_f^*)_2$  ist die Umsetzung von entsprechenden Grignard-<sup>[45, 98]</sup> bzw. Organyllithiumverbindungen<sup>[99, 137]</sup> mit Quecksilberhalogeniden.

Ferner gelingt die Darstellung durch thermische  $\text{SO}_2$ -Eliminierung bzw. Decarboxylierung der entsprechenden Quecksilberarylsulfinate<sup>[100, 134, 101]</sup> und -carboxylate<sup>[136, 140]</sup>.

Zudem sind Mercurierungen zur Darstellung von fluorierten Diarylquecksilberverbindungen zahlreich beschrieben<sup>[102, 103, 104, 135, 139]</sup>.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit besteht in der Dismutierung von fluorierten Arylquecksilberhalogeniden unter Zusatz von Halogeniden<sup>[43, 135]</sup>.

Eine alternative Synthesemethode ist die Umsetzung von Pentafluoriodbenzol mit elementarem Quecksilber bei erhöhten Temperaturen<sup>[105, 106]</sup>.

Ebenfalls gelingt die Darstellung von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  durch Umsetzung von  $\text{AgC}_6\text{F}_5$  mit  $\text{Hg}$ <sup>[27]</sup>. Da Quecksilberfluorid aufgrund seiner polaren Bindungsverhältnisse<sup>[92]</sup> als mildes Fluorierungsmittel eingesetzt wird und die Umsetzung von  $\text{HgF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  NMR-spektroskopische Hinweise für  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  liefert<sup>[49]</sup>, soll versucht werden, fluoriierte Diarylquecksilberverbindungen durch Umsetzung von  $\text{HgF}_2$  mit den entsprechenden Silanen zu synthetisieren. Als Lösungsmittel wird das im Vergleich zu  $\text{CH}_3\text{CN}$  polarere DMSO gewählt.

### 2.3.1.0 Darstellung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Die Umsetzung von  $\text{HgF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  in DMSO führt innerhalb von 48 Stunden bei Raumtemperatur in einer sehr guten Ausbeute von 93 % zu  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  in analytischer reiner Form.



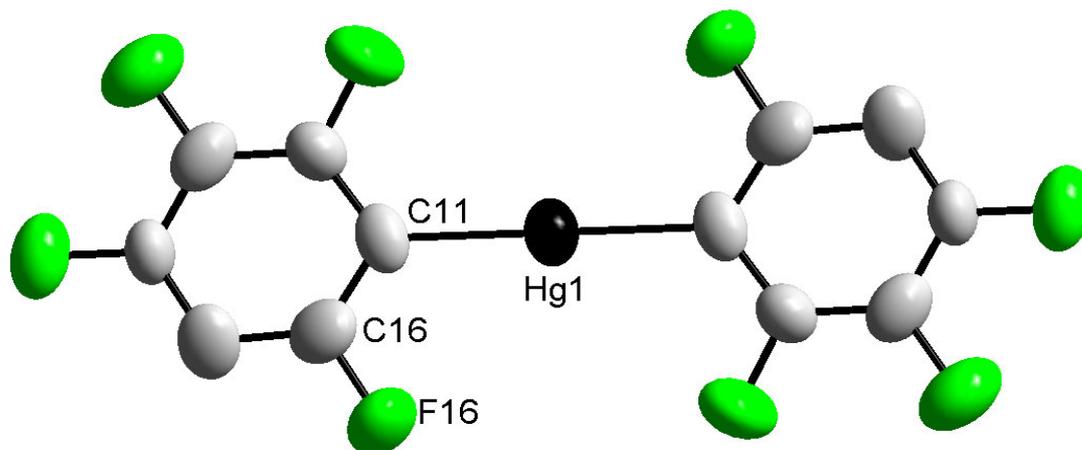
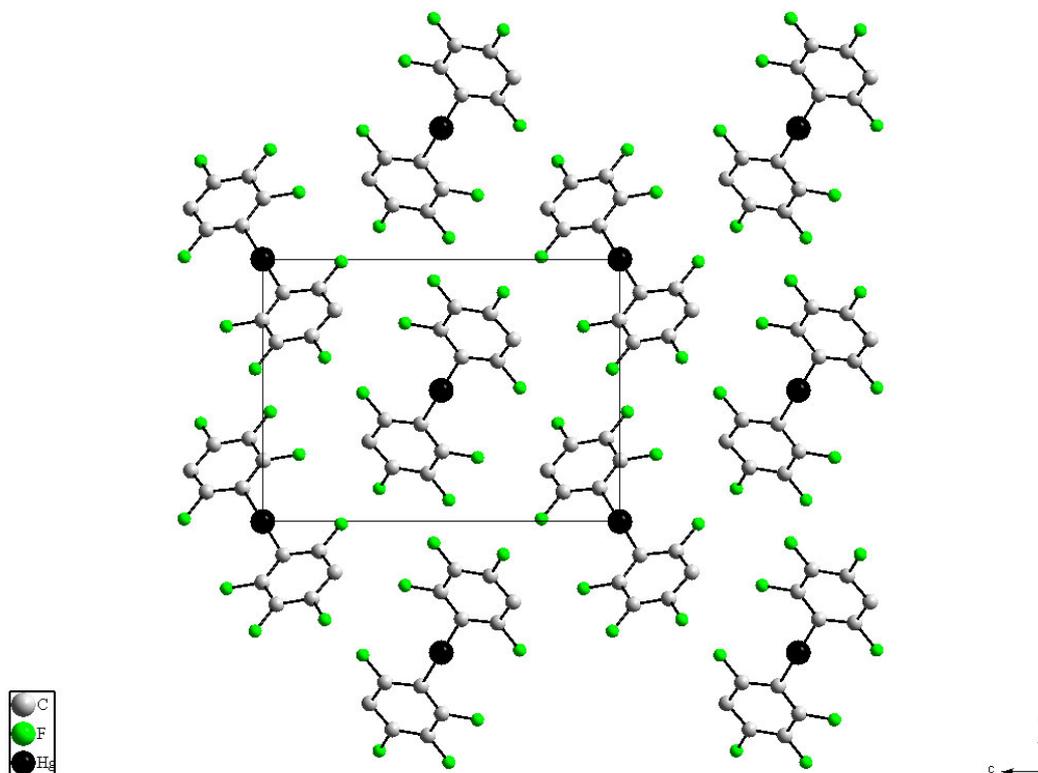
Die Aufarbeitung erfolgt durch einfache Filtration sowie anschließende Trocknung im Exsikkator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Der ermittelte Schmelzpunkt stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein.

### 2.3.2.0 Darstellung von $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

Bei der Reaktion von  $\text{HgF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{Si}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$  in DMSO bei Raumtemperatur zeigt ein Vergleich der Integrale der Produkt- mit den Eduktsignalen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nach drei Tagen eine nahezu vollständige Umsetzung an.



Nach der anschließenden Aufarbeitung wird  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  in einer Ausbeute von 85 % analytisch rein erhalten. Durch Sublimation werden nadelförmige Einkristalle erhalten. Die entsprechende Kristallstruktur ( $a = 499,8(1)$  pm,  $b = 944,2(2)$  pm,  $c = 1296,3(4)$  pm,  $\beta = 82,93(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ ) ist in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$  (Nr. 14) gelöst worden.

Abbildung 2-35: Molekülstruktur von  $\text{Hg}(\text{2,3,4,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ Abbildung 2-36: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Hg}(\text{2,3,4,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  entlang  $[100]$

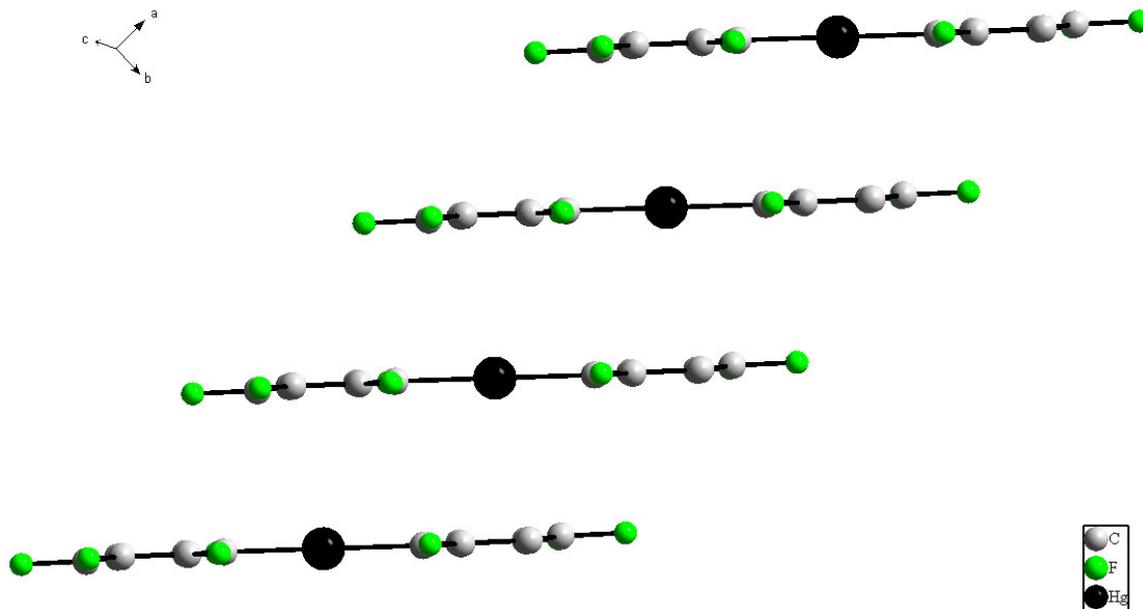


Abbildung 2-37: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  zeigt eine lineare Koordination des Quecksilberzentrums durch die beiden fluorinierten Phenylringe. Der entsprechende Winkel C-Hg-C beträgt  $180^\circ$  (interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A10-4 im Anhang). Der interatomare Abstand Hg-C liegt mit 205 pm deutlich unterhalb der Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup>. Die beiden Arylringe ordnen sich koplanar zueinander an, was durch einen Torsionswinkel von  $0^\circ$  dokumentiert wird.

Der Aufbau der Kristallstruktur erfolgt in Schichten, die entlang [001] gestapelt sind. Hierbei ist die Ausrichtung der Moleküle innerhalb einer Schicht gleich. Die Schichten unterscheiden sich durch die alternierende Ausrichtung der Moleküle. Wie in Abbildung 2-37 zu erkennen ist, ordnen sich die Phenylringe sandwichartig in einem Abstand von 345 pm ober- und unterhalb der Quecksilberatome an.

### 2.3.3.0 Darstellung von $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

Bei der Reaktion von  $\text{HgF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{Si}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$  in DMSO bei Raumtemperatur zeigt ein Vergleich der Integrale der Produkt- mit den Eduktsignalen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nach drei Tagen eine nahezu vollständige Umsetzung an.



Nach der anschließenden Aufarbeitung wird  $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  in einer Ausbeute von 85 % analytisch rein erhalten. Durch Sublimation werden nadelförmige Einkristalle erhalten. Die entsprechende Kristallstruktur ( $a = 977,2(2)$  pm,  $b = 783,2(1)$  pm,  $c = 902,3(2)$  pm,  $\beta = 120,62(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ) ist in der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) gelöst worden.

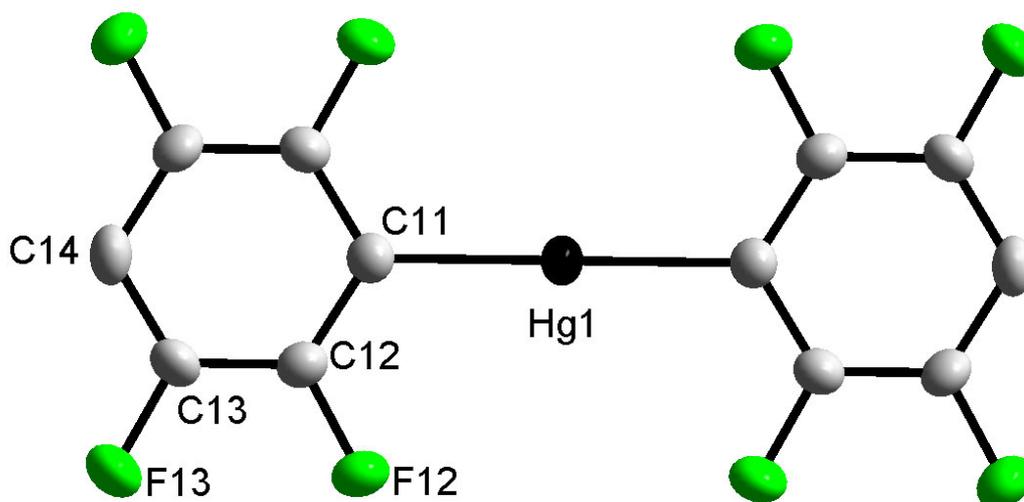


Abbildung 2-38: Molekülstruktur von  $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

Die Koordination des Quecksilberzentrums in  $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  erfolgt mit einem Winkel C-Hg-C von  $180^\circ$  linear (interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A10-7 im Anhang). Hierbei ist der interatomare Abstand Hg-C mit 208 pm wesentlich kürzer als die

Summe der Kovalenzradien von  $221 \text{ pm}^{[52]}$ . Die fluorierten Phenylringe ordnen sich koplanar zueinander an, was durch einen Torsionswinkel von  $0^\circ$  dokumentiert wird.

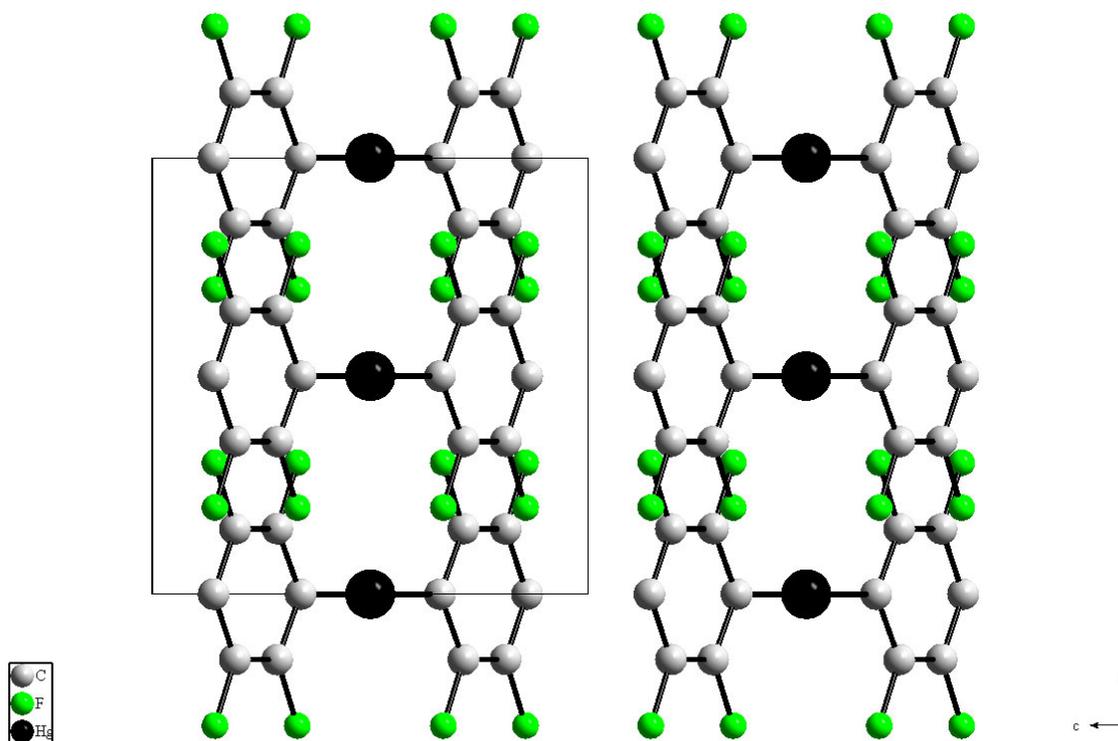


Abbildung 2-39: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Hg}(\text{2,3,5,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  entlang  $[100]$

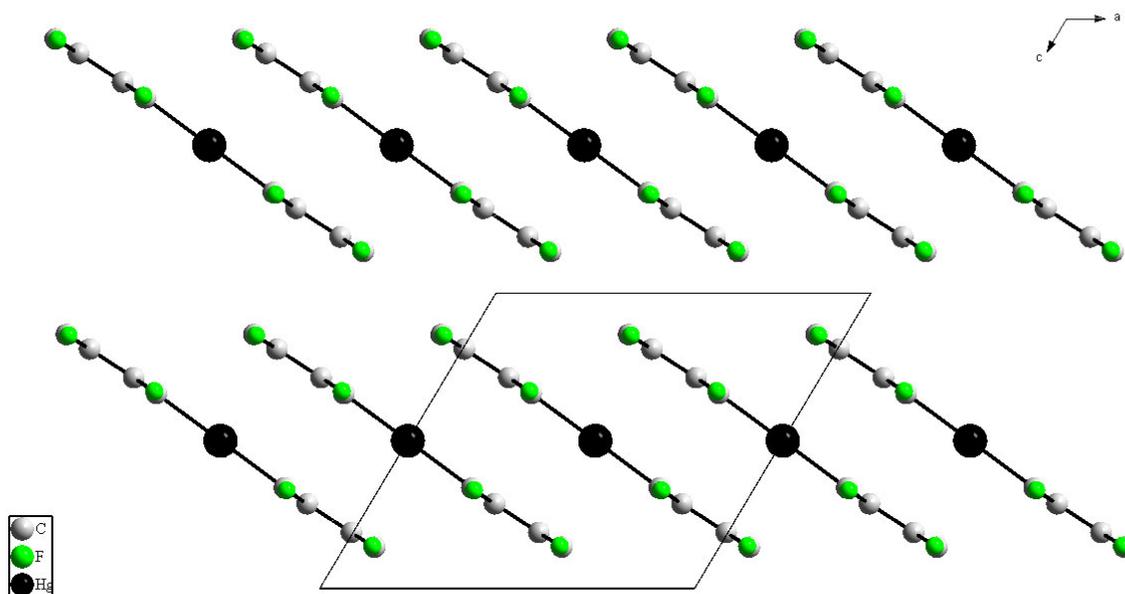


Abbildung 2-40: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Hg}(\text{2,3,5,6-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  entlang  $[010]$

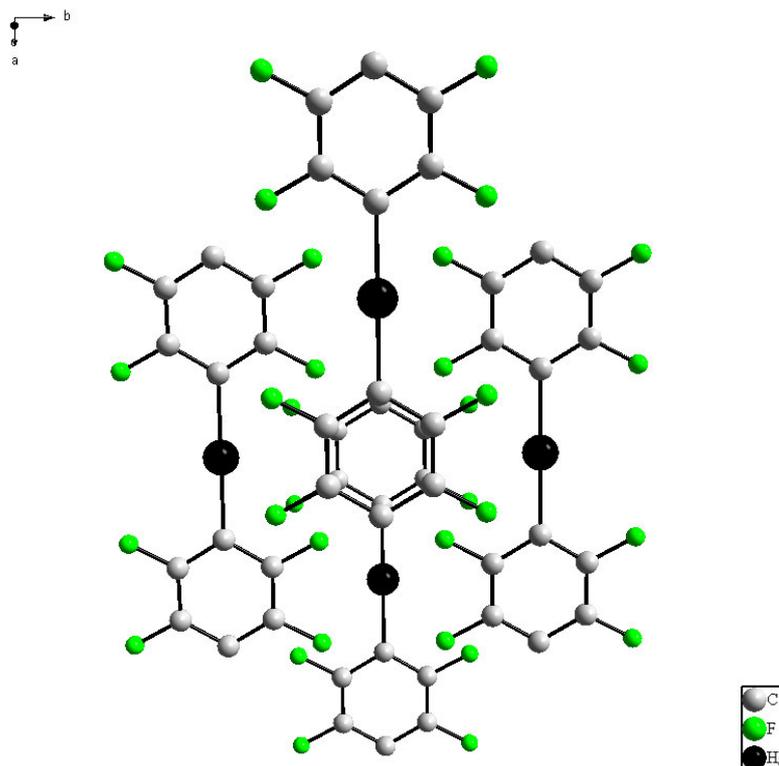


Abbildung 2-41: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

Der Aufbau der Kristallstruktur von  $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  erfolgt in Schichten, die entlang [001] gestapelt sind. Hierbei zeigen die Schichten sowohl in Richtung [100] als auch entlang [010] stets die gleiche Ausrichtung. Im Gegensatz zu  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  werden Quecksilberatome nicht sandwichartig durch intermolekulare Wechselwirkungen mit weiteren Arylringen koordiniert. Wie in Abbildung 2-41 zu erkennen ist, „stapeln“ sich die Phenylringe in jeder zweiten Schicht. Der Abstand ist mit 577 pm aber zu groß für eine Wechselwirkung.

### 2.3.4.0 Darstellung von $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$

Bei der Reaktion von  $\text{HgF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{Si}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)$  in DMSO bei Raumtemperatur zeigt ein Vergleich der Integrale der Produkt- mit den Eduktsignalen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nach drei Tagen eine nahezu vollständige Umsetzung an.



Nach der anschließenden Aufarbeitung sowie Trocknung über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem Exsikkator wird  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  in einer Ausbeute von 81 % analytisch rein erhalten. Die Kristallstruktur ( $a = 485,0(1)$  pm,  $b = 957,1(2)$  pm,  $c = 1292,1(3)$  pm,  $\beta = 100,49(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ) eines durch Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  erhaltenen Einkristalls ist in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) gelöst worden.

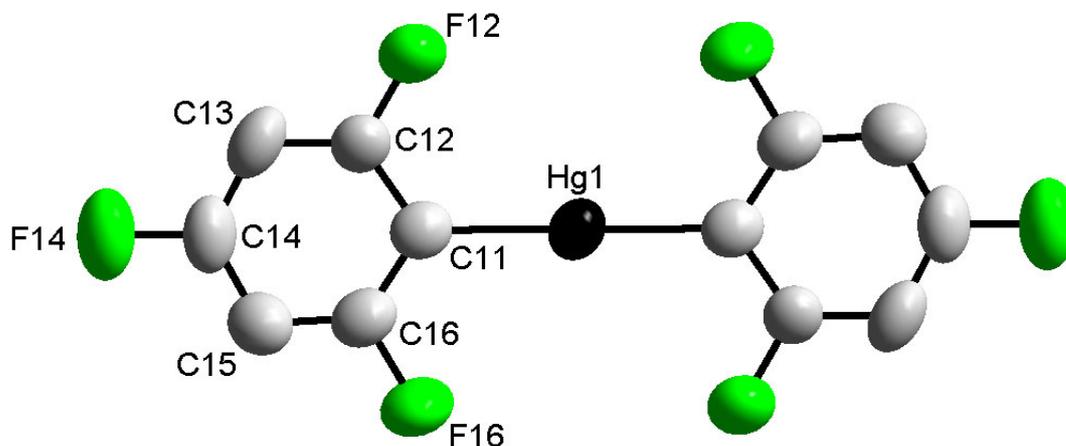


Abbildung 2-42: Molekülstruktur von  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$

In der Verbindung  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  werden die Quecksilberatome linear von den beiden fluorierten Phenylringen koordiniert, was sich in dem Winkel C-Hg-C von  $180^\circ$  widerspiegelt

(interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A11-7 im Anhang). Der interatomare Abstand Hg-C liegt dabei mit 205 pm deutlich unterhalb der Summe der Kovalenzradien von 221 pm<sup>[52]</sup>. Die fluorierten Phenylringe ordnen sich koplanar zueinander an, was durch einen Torsionswinkel von 0° dokumentiert wird.

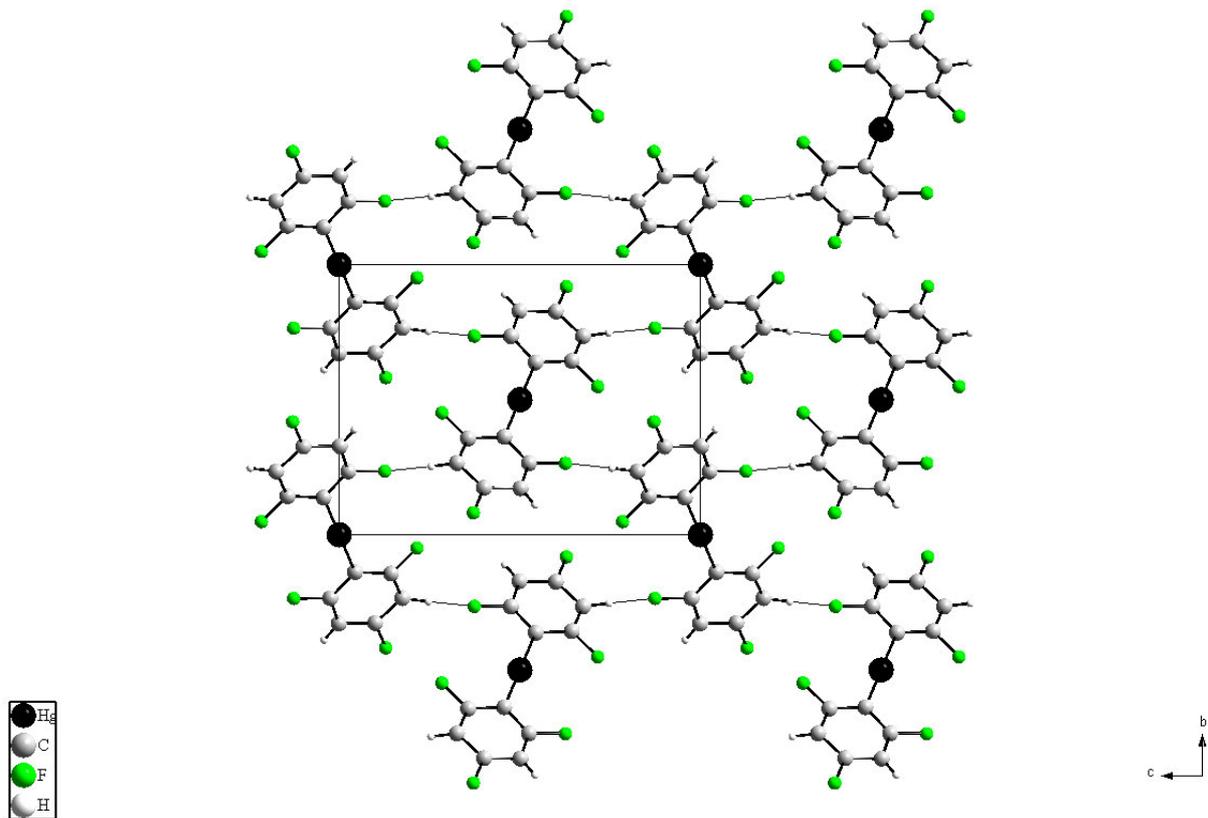


Abbildung 2-43: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Hg}(\text{2,4,6-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  entlang [100]

Der Aufbau der Kristallstruktur von  $\text{Hg}(\text{2,4,6-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  erfolgt in alternierenden Schichten, die entlang [001] gestapelt sind. Hierbei wechselt die Ausrichtung der Moleküle in Richtung [010] von Schicht zu Schicht. Wie in Abbildung 2-43 zu erkennen ist, werden die Schichten durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen H- und F-Atomen miteinander verknüpft. Der intermolekulare Abstand zwischen H13-F16 beträgt 251 pm bei einer Summe der v. d. Waals-Radien von 255 pm<sup>[52]</sup>.

### 2.3.5.0 Darstellung von $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$

Bei der Umsetzung von  $\text{HgF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  in DMSO bei Raumtemperatur wird nach drei Tagen Reaktionszeit und anschließender Aufarbeitung  $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  in einer guten Ausbeute von 75 % analytisch rein erhalten.



Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wird durch Sublimation erhalten. Die entsprechende Kristallstruktur ( $a = 846,8(2)$  pm,  $b = 1100,4(2)$  pm,  $c = 1206,4(2)$  pm,  $\alpha = 84,43(2)^\circ$ ,  $\beta = 82,89(2)^\circ$ ,  $\gamma = 75,60(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) ist in der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst worden.

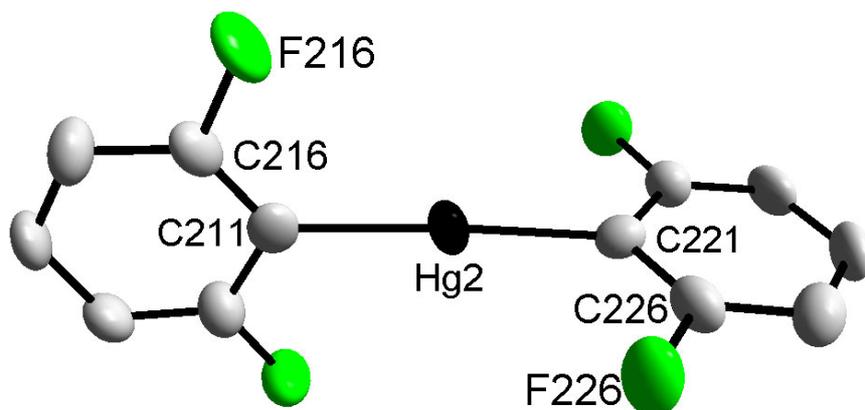


Abbildung 2-44: Molekülstruktur von  $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$

In der Verbindung  $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  wird Quecksilber mit einem Winkel C-Hg-C von  $177^\circ$  nahezu linear von zwei fluorierten Phenylringen koordiniert (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A11-4 im Anhang). Hierbei sind die beiden Aryl-Liganden in einem Torsionswinkel von  $88^\circ$  fast senkrecht zueinander angeordnet. Die



Wie in Abbildung 2-45 zu erkennen ist, wird der Aufbau der Kristallstruktur von  $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  durch vielschichtige intermolekulare Wechselwirkungen von H- und F-Atomen, die unterhalb der Summe der v. d. Waals-Radien von 255 pm<sup>[52]</sup> liegen, bestimmt. Der Aufbau der Kristallstruktur lässt sich durch Schichten beschreiben, die entlang [001] alternierend gestapelt sind. Die unterschiedliche Anordnungen der Moleküle in den Schichten sowie der Torsionswinkel von 88° können dabei vermutlich auf die H-F-Wechselwirkungen zurückgeführt werden.

### 2.3.6.0 Vergleich der Kristallstrukturen von Diarylquecksilberverbindungen

In den nachfolgenden Tabellen sind ausgewählte Abstände sowie Winkel von einigen Diarylquecksilberverbindungen zusammengestellt.

Tabelle 2-13: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel einiger Diarylquecksilberverbindungen

HgR <sub>2</sub>	d <sub>1</sub> (Hg-C)	d <sub>2</sub> (Hg-C)	C1-Hg-C2	Torsionswinkel	Lit.
HgPh <sub>2</sub>	209 pm	209 pm	180°	0°	[107]
Hg(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	206 pm	209 pm	177°	88°	
Hg(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	205 pm	205 pm	180°	0°	
Hg(2,3,4,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	210 pm	210 pm	180°	0°	[108]
Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	205 pm	205 pm	180°	0°	
Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	208 pm	208 pm	180°	0°	
Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	210 pm	210 pm	176°	60°	[90, 91]

Fast alle Diarylquecksilberverbindungen zeigen den gleichen molekularen Aufbau. So befinden sich alle interatomaren Abstände Hg-C im Bereich von 205 pm bis 210 pm, wobei die beiden Verbindungen mit der größten Elektronegativitätsdifferenz der Liganden – HgPh<sub>2</sub> sowie Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> – nahezu die gleichen Bindungslängen aufweisen. Der lineare Aufbau ist in allen Verbindungen durch die Winkel C-Hg-C von 176° bis 180° sehr gut und einheitlich dokumentiert.

Die Ausnahmen im strukturellen Aufbau stellen Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> dar, da hier die beiden Aryl-Liganden jeweils zueinander verdreht sind. Für den Torsionswinkel von 88° in Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind wahrscheinlich die zahlreich vorhandenen intermolekularen H-F-Wechselwirkungen verantwortlich. Im Gegensatz dazu werden in Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> die abstoßenden Wechselwirkungen der *ortho*-Fluoratome der beiden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen für den Torsionswinkel

von 60° verantwortlich gemacht<sup>[87]</sup>. Dies erscheint aber im Vergleich mit den drei Isomeren  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ ,  $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  und  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  nicht mehr überzeugend, da hier ebenfalls vier *ortho*-Fluoratome bei kürzeren Hg-C-Abständen wechselwirken und dies nicht zu einer Abweichung der koplanaren Anordnung der Aryl-Ringe untereinander führt. Daher ist der Torsionswinkel von 60° in  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen.

#### 2.4.0.0 Umsetzung von $\text{Hg}_2\text{F}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ in DMSO

Da die Umsetzung von  $\text{HgF}_2$  mit Silanen  $\text{Me}_3\text{SiR}_f^*$  in DMSO auf einfache Weise die entsprechenden  $\text{Hg}(\text{R}_f^*)_2$ -Verbindungen in guten Ausbeuten liefert, soll durch die Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  mit Quecksilber(I)fluorid<sup>[109]</sup>, welches ebenfalls ionisch aufgebaut ist, unter vergleichbaren Bedingungen versucht werden, die entsprechende Quecksilber(I)-Verbindung,  $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ , zu synthetisieren.



In der Literatur befinden sich nur vage Hinweise auf Quecksilber(I)-Kohlenstoff-Verbindungen. So sollen bei der Elektrolyse von Organylquecksilber(II)-Verbindungen an der Oberfläche von Quecksilberelektroden reaktive Organylquecksilber(I)-Verbindungen als Zwischenstufen auftreten<sup>[110, 111, 112]</sup>. Desweiteren wird ein Quecksilber(I)ketenid nur aufgrund der Zuordnung von drei Banden im IR-Spektrum beschrieben<sup>[113]</sup>.

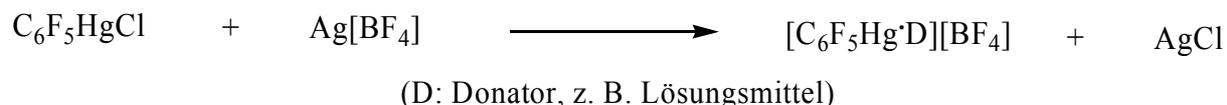
Die Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  mit  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  in DMSO bei Raumtemperatur verläuft wesentlich langsamer als die mit  $\text{HgF}_2$ , was durch ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nach 48 Stunden belegt wird. Hierin liegt überwiegend das Edukt  $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  unverändert vor. Nach einer Reaktionszeit von drei Wochen dagegen ist die Reaktion schon wesentlich weiter fortgeschritten. Ein grauer Niederschlag deutet dabei auf elementares Quecksilber und somit auf Disproportionierung hin, da im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum neben den Resonanzen für  $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  ( $\delta(o) = -127,4$  (m),  $\delta(p) = -152,1$  (m),  $\delta(m) = -161,4$  (m)),  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  ( $\delta(o) = -138,6$  (m),  $\delta(p) = -154,5$  (m),  $\delta(m) = -162,1$  (m)) und  $\text{Me}_3\text{SiF}$  ( $\delta = -159,3$  (m)) auch die Resonanzen für  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  ( $\delta(o) = -117,6$  (m) mit  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 468$  Hz,  $\delta(p) = -154,2$  (m),  $\delta(m) = -160,4$  (m)) detektiert werden. Desweiteren zeigen noch drei weitere Signale im Spektrum bei  $\delta = -115,8$  (m) mit  $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 600$  Hz,  $\delta = -153,5$  (m) sowie  $\delta = -159,9$  (m) Resonanz, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet

werden können. Aufgrund der chemischen Verschiebung sowie der Quecksilbersatelliten bei  $\delta = -115,8(\text{m})$  liegt allerdings die Vermutung nahe, daß sich die Resonanzen einer Pentafluorphenylgruppe zuordnen lassen, welche an ein Quecksilberatom koordiniert ist. Der große Wert der Kopplungskonstanten  ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg}) = 600 \text{ Hz}$  deutet auf eine unsymmetrische Koordination am Quecksilber hin, da die entsprechenden Kopplungskonstanten für  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$  ca. 540 Hz und für  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)^{[145]}$  ca. 600 Hz betragen. Es könnte sich also  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgF}$  gebildet haben. Eine weitere Möglichkeit ist allerdings die Bildung einer kationischen Spezies  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ , die durch das Lösungsmittel donorstabilisiert wird. Der Nachweis dieser kationischen Form sollte durch die Umsetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$  mit  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  gelingen. Als Lösungsmittelgemisch wird  $\text{Et}_2\text{O} / \text{EtOH}$  im Verhältnis 1 : 1 gewählt, da diese Mischung zwar einen polaren Anteil zur Lösung von  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  besitzt, aber im Vergleich zu DMSO wesentlich besser destillativ entfernt werden kann.

### 2.5.0.0 Umsetzungen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$

#### 2.5.1.0 Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ in $\text{Et}_2\text{O} / \text{EtOH}$

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$  mit  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  wird augenblicklich die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der nach Filtration über Celite diese innerhalb weniger Minuten violett verfärbt. Dies kann als Indiz für die erwartete Bildung von  $\text{AgCl}$  angesehen werden.



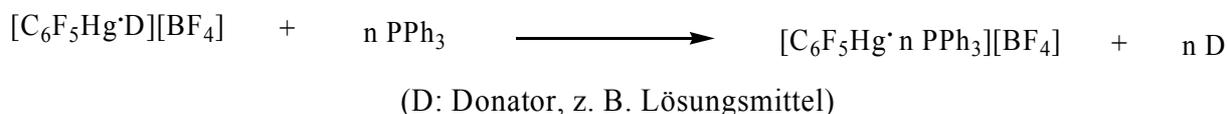
Das  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Filtrats zeigt neben den Resonanzen für das postulierte Kation  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$  (?) ( $\delta(\mathbf{o}) = -117,0 \text{ (m)}$  mit  ${}^3\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg}) = 599 \text{ Hz}$ ,  $\delta(\mathbf{m}) = -154,6 \text{ (m)}$ ,  $\delta(\mathbf{p}) = -161,4 \text{ (m)}$  mit  ${}^4\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg}) = 221 \text{ Hz}$ ) noch die Resonanz für  $[\text{BF}_4]^-$  bei  $\delta = -149,8 \text{ (s)}$ . Eine weitere Resonanz, die bei  $\delta = -148,6 \text{ (s)}$  detektiert wird, zeigt eine große Linienbreite und kann deshalb nur tendenziell  $\text{BF}_3\cdot\text{D}$  zugeordnet werden. Ein Vergleich der relativen Integrale der Resonanzen läßt keinen eindeutigen Schluß zu, inwieweit das Kation in Lösung vorliegt oder nicht. Werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig destillativ entfernt, zeigt das Massenspektrum des erhaltenen weißen Rückstands hauptsächlich die Fragemente

für das Edukt  $C_6F_5HgCl$  sowie  $Hg(C_6F_5)_2$  an. Da die Zuordnung der Resonanzen im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum keine genaue Aussage zulassen, soll das postulierte Kation  $[C_6F_5Hg \cdot D]^+$  mit  $PPh_3$  als Sonde donorstabilisiert werden. Hierdurch stünde mit  $^{31}P$  ein weiterer NMR-aktiver Kern für weitere NMR-Experimente im postulierten Kation zur Verfügung.

### 2.5.2.0 Umsetzung von $C_6F_5HgCl$ mit $Ag[BF_4]$ und $PPh_3$ in $Et_2O$ / $EtOH$

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen von  $C_6F_5HgCl$  und  $Ag[BF_4]$  in  $Et_2O$  /  $EtOH$  wird in Analogie zu dem oben beschriebenen Ansatz die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der nach Filtration über Celite diese innerhalb weniger Minuten violett verfärbt. Im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum des Filtrats zeigen erneut das postulierte Kation  $[C_6F_5Hg \cdot D]^+$  (?) ( $\delta(o) = -117,3$  (m) mit  $^3J(^{19}F-^{199}Hg) = 596$  Hz,  $\delta(p) = -154,4$  (m),  $\delta(m) = -161,4$  (m) mit  $^4J(^{19}F-^{199}Hg) = 221$  Hz),  $[BF_4]^-$  ( $\delta = -150,0$  (s)) sowie  $BF_3 \cdot Et_2O$  ( $\delta = -153,3$  (s)) Resonanz.

Anschließend wird das Filtrat mit einer äquimolaren Menge von  $PPh_3$  versetzt. Dabei wird augenblicklich die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der abfiltriert wird.



Das Filtrat wird NMR-spektroskopisch untersucht. Im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum werden neben den Resonanzen für  $Hg(C_6F_5)_2$  ( $\delta(o) = -119,5$  (m) mit  $^3J(^{19}F-^{199}Hg) = 458$  Hz,  $\delta(p) = -155,3$  (m),  $\delta(m) = -161,6$  (m)),  $[BF_4]^-$  ( $\delta = -150,3$  (s)) sowie  $BF_3 \cdot Et_2O$  ( $\delta = -151,6$  (s)) noch drei weitere Resonanzen bei  $\delta = -117,5$  (m) mit  $^3J(^{19}F-^{199}Hg) = 443$  Hz,  $\delta = -154,6$  (m) und  $\delta = -161,2$  (m) detektiert. Diese Resonanzen werden einem Addukt von  $Hg(C_6F_5)_2$  mit  $PPh_3$  mit einer unbestimmten Anzahl an  $PPh_3$ -Gruppen der Form  $Hg(C_6F_5)_2 \cdot nPPh_3$  zugeordnet. Das entsprechende  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzen bei  $\delta = 44,6$  (m) und  $\delta = 30,8$  (s) an. Aufgrund der großen Linienbreite der Resonanz bei  $\delta = 44,6$  kann vermutet werden, daß ein Austausch in Lösung stattfindet.

Zudem kann bei der Reaktionsführung nicht davon ausgegangen werden, daß alle  $Ag^+$ -Kationen quantitativ ausgefällt worden sind, so daß die beobachteten Resonanzen im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum nicht zwangsläufig auf Koordination an ein Quecksilberzentrum zurückzuführen sind. Wird das Lösungsmittelgemisch des Filtrats vollständig destillativ entfernt, werden massenspektrometrisch überwiegend  $Hg(C_6F_5)_2$  und  $PPh_3$  sowie deren

Fragmente nachgewiesen. Nach 14 Tagen kann anhand eines aus dem Filtrat erhaltenen Einkristalls  $[\text{ClHg}\cdot 3\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$  röntgenographisch nachgewiesen werden. Die entsprechende Kristallstruktur ( $a = 3685,1(7)$  pm,  $b = 1030,4(1)$  pm,  $c = 2611,4(5)$  pm,  $\beta = 99,94(2)^\circ$ ,  $Z = 8$ ) ist in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) gelöst worden.

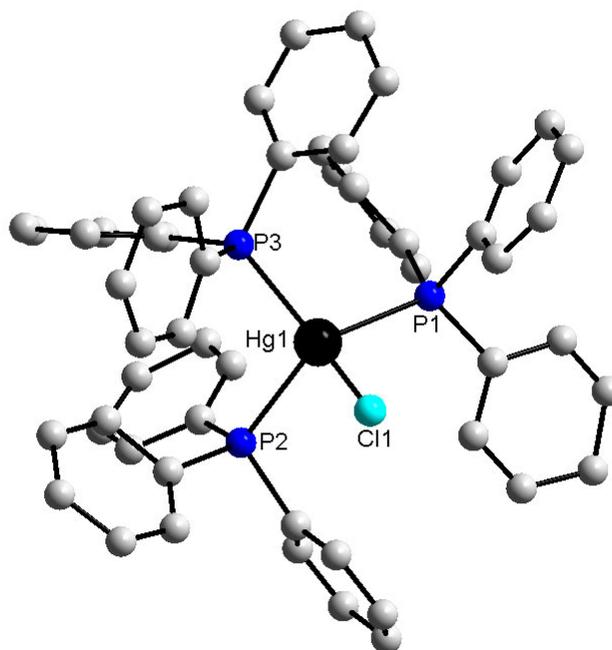


Abbildung 2-47: Molekülstruktur des Kations von  $[\text{ClHg}\cdot 3\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$

Wie in Abbildung 2-47 zu erkennen ist, wird das Quecksilberzentrum im Kation von  $[\text{ClHg}\cdot 3\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$  nahezu tetraedrisch von drei  $\text{PPh}_3$ - sowie einem  $\text{Cl}$ -Liganden koordiniert (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A12-4 im Anhang). Hierbei liegen die interatomaren Abstände  $\text{Hg-P}$  bzw.  $\text{Hg-Cl}$  im Bereich von 253 pm bis 255 pm. Die Summe der Kovalenzradien von  $\text{Hg-P}$  beträgt 254 pm, wohingegen sich die Ionenradien von  $\text{Hg}$  und  $\text{Cl}$  zu 293 pm<sup>[52]</sup> addieren. Die Winkel, die Quecksilber mit jeweils zwei der Liganden einnimmt, weichen mit Werten von  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  etwas vom Tetraederwinkel ab.

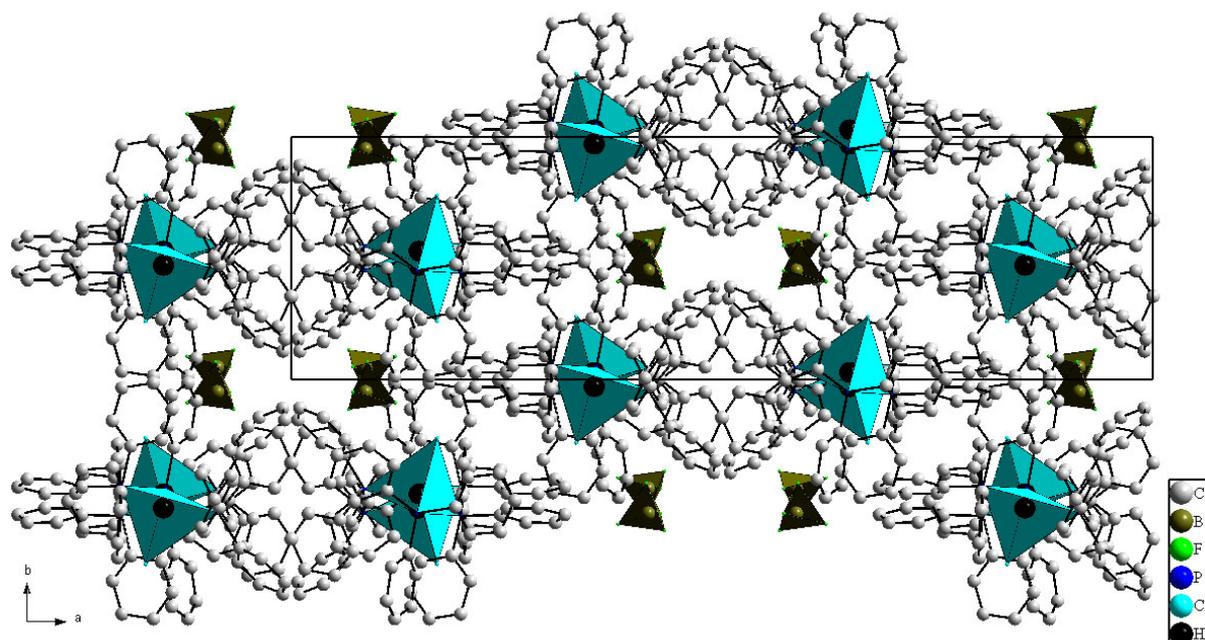


Abbildung 2-48: Projektion der Kristallstruktur von  $[\text{ClHg}\cdot 3\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$  entlang  $[001]$

Der Aufbau der Kristallstruktur in  $[\text{ClHg}\cdot 3\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$  erfolgt in Schichten, die entlang  $[100]$  gestapelt sind. Hierbei besteht jede Schicht aus vier symmetrisch angeordneten Kationen, die durch vier  $[\text{BF}_4]$ -Tetraeder von den nächsten Kationen getrennt sind. Jede Schicht ist um  $\frac{1}{2} a$  verschoben, so daß ein Netz aus einer alternierenden Abfolge von Kationen und Anionen entsteht.

Das Filtrat, aus dem  $[\text{ClHg}\cdot 3\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$  nach 14 Tagen auskristallisiert ist, zeigt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nahezu keine Veränderung zu dem vorher diskutierten.

Dagegen können im Massenspektrum des Niederschlags, der sich augenblicklich bei der Zugabe von  $\text{PPh}_3$  gebildet hat, lediglich  $\text{PPh}_3$  sowie das Fragment  $[\text{PPh}]^+$  gesichert zugeordnet werden. Die entsprechenden  $^{19}\text{F}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in DMSO deuten neben  $\text{PPh}_3$  auf  $[\text{BF}_4]$  hin. Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses in den NMR-Spektren sind die Zuordnungen allerdings nicht eindeutig.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der NMR-Daten zu erzielen, wird im nächsten Ansatz DMSO als Lösungsmittel gewählt.

### 2.5.3.0 Umsetzung von $C_6F_5HgCl$ mit $Ag[BF_4]$ in DMSO

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen von  $C_6F_5HgCl$  und  $Ag[BF_4]$  in DMSO wird augenblicklich die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der sich nach der Filtration über Celite innerhalb weniger Minuten blau-grau verfärbt. Im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum des Filtrats werden sowohl die Resonanzen für das postulierte Kation  $[C_6F_5Hg \cdot D]^+$  (?) ( $\delta(o) = -115,0$  (m) mit  $^3J(^{19}F-^{199}Hg) = 585$  Hz,  $\delta(p) = -152,4$  (m),  $\delta(m) = -158,8$  (m)) als auch für  $[BF_4]^-$  detektiert. Als geringe Verunreinigung treten hier noch die Resonanzen für  $Hg(C_6F_5)_2$  auf. Dagegen kann die Resonanz im  $^{199}Hg$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -1266$  aufgrund der hohen Linienbreite von ca. 1440 Hz keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

Nach sieben Tagen werden im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weiterhin die Resonanzen für  $[C_6F_5Hg \cdot D]^+$  (?),  $Hg(C_6F_5)_2$  sowie  $[BF_4]^-$  detektiert. Dabei wird die Zunahme an  $Hg(C_6F_5)_2$  gegenüber  $[C_6F_5Hg \cdot D]^+$  (?) beobachtet.

Die bisherigen Umsetzungen von  $C_6F_5HgCl$  mit  $Ag[BF_4]$  lassen keine eindeutige Aussage zu, inwieweit das postulierte Kation  $[C_6F_5Hg \cdot D]^+$  in Lösung gebildet wird. Da im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum von  $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$  in DMSO eine Kopplungskonstante  $^3J(^{19}F-^{199}Hg) = 600$  Hz<sup>[145]</sup> detektiert wird, die in etwa derjenigen im postulierten Kation  $[C_6F_5Hg \cdot D]^+$  entspricht, soll die Kristallstruktur von  $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$  Auskunft über die Bindungsverhältnisse im Festkörper geben. Sollte die Acetat-Gruppe mit einem erhöhten ionischen Anteil an das Quecksilber koordinieren, kann die große Kopplung von 600 Hz auf die Bildung von  $[C_6F_5Hg \cdot DMSO]^+$  in Lösung zurückgeführt werden.

### 2.6.0.0 Kristallstruktur von $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$

Durch Umkristallisation von  $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$  aus  $CH_2Cl_2$  wird ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten. Die entsprechende Kristallstruktur ( $a = 493,3(1)$  pm,  $b = 904,0(2)$  pm,  $c = 1206,9(2)$  pm,  $\alpha = 108,30(2)^\circ$ ,  $\beta = 97,14(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103,68^\circ$ ,  $Z = 2$ ) ist in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) gelöst worden.

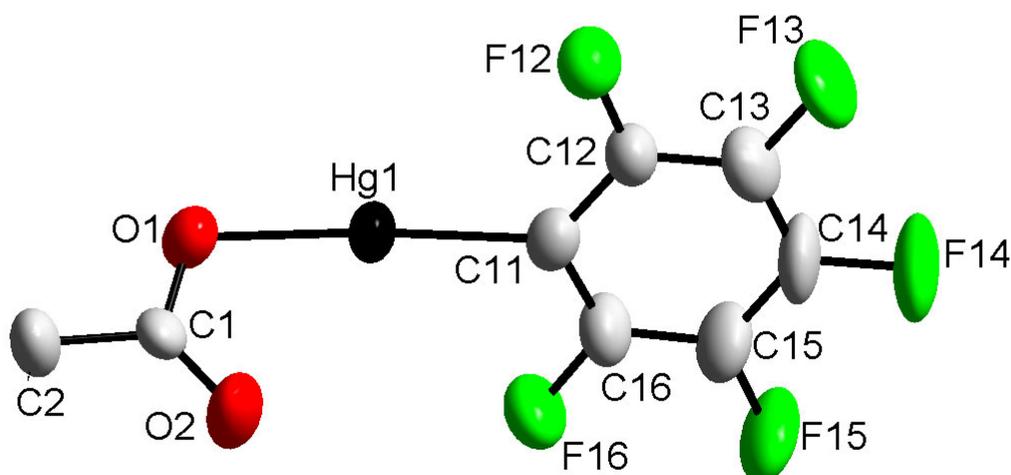


Abbildung 2-49: Molekülstruktur von  $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$

In der Verbindung  $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$  wird das zentrale Quecksilberatom nahezu linear von einer Acetat- sowie einer  $C_6F_5$ -Gruppe koordiniert (interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A13-4 im Anhang). Dies spiegelt sich in dem Winkel O1-Hg1-C11 von  $176^\circ$  wider. Die interatomaren Abstände Hg1-C11 von 206 pm sowie Hg1-O1 von 208 pm liegen unterhalb der jeweiligen Summe der Kovalenzradien von 221 pm bzw. 210 pm<sup>[52]</sup>. Desweiteren befindet sich der interatomare Abstand Hg1-O2 von 266 pm noch unterhalb der Summe der v. d. Waals-Radien von 290 pm<sup>[52, 55]</sup>, so daß hier noch eine weitere schwache intramolekulare Koordination stattfindet. Hierbei werden die Winkel O1-Hg1-O2 von  $85^\circ$  sowie C11-Hg1-O2 von  $99^\circ$  gebildet, so daß die Koordination um das Quecksilberzentrum unterhalb der Summe der v. d. Waals-Radien T-förmig ist.

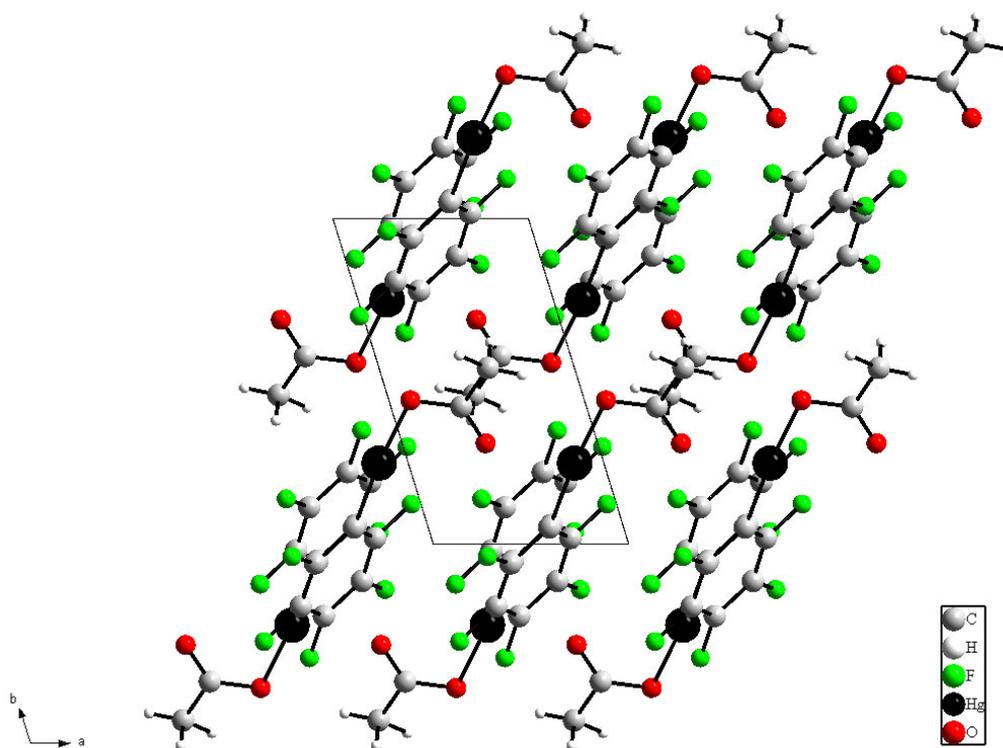


Abbildung 2-50: Projektion der Kristallstruktur von  $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$  entlang  $[001]$

Der Aufbau der Kristallstruktur erfolgt in Schichten, die entlang  $[100]$  gerichtet sind. Hierbei wechseln sich Anionen- mit Kationenschichten ab. Die Anionenschichten bestehen jeweils aus zwei Acetat-Gruppen, wobei die Carboxylat-Gruppen jeweils nach außen gerichtet sind. Die Kationenschichten werden dagegen sowohl von den Quecksilberatomen als auch den  $C_6F_5$ -Gruppen begrenzt. Die Ausrichtung der nahezu linearen O1-Hg1-C11-Einheit erfolgt praktisch entlang  $[110]$ .

Aufgrund des hohen kovalenten Bindungsanteils in der Hg-O-Bindung ist eine Dissoziation von  $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$  in Lösung eher unwahrscheinlich und nicht zu erwarten, obwohl nur aus der Festkörperstruktur keine gesicherte Aussage darüber getroffen werden kann.

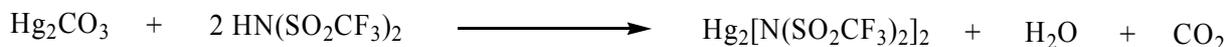
Abschließend ist anzumerken, daß das postulierte Kation  $[C_6F_5Hg\cdot D]^+$  weder NMR-spektroskopisch noch massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die strukturelle Charakterisierung als  $[C_6F_5Hg\cdot D][BF_4]$  gelang ebenfalls nicht. Weitere Untersuchungen zur Synthese von  $[C_6F_5Hg\cdot D]^+$  (?) stehen noch aus.

### 2.7.0.0 Umsetzungen von Hg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Brönsted-Säuren

Da die Umsetzung von Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> mit Me<sub>3</sub>SiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> nur zu Produkten führt, die mit einer Disproportionierung einhergehen, wird durch Umsetzung von Hg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit einer C-H-aziden Säure versucht, eine Quecksilber(I)-Kohlenstoff-Bindung zu knüpfen. Dieser Reaktionstyp ist schon erfolgreich bei der Darstellung von Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>F)R]<sub>2</sub> (R: SO<sub>2</sub>F, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) von K. Brodersen et al.<sup>[114]</sup> angewandt worden. Bei den ersten Umsetzungen soll die Vorgehensweise bei der Synthese von Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> nachvollzogen werden.

#### 2.7.1.0 Umsetzungen von Hg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit HN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Benzol

Wie die Umsetzungen in Kapitel 5.7.1.1 a) – c) zeigen, wird bei der Zugabe von Hg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu einer benzolischen Lösung von HN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> augenblicklich eine CO<sub>2</sub>-Gasentwicklung beobachtet. Zudem wird nach fünf Minuten die Bildung von weißem Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> beobachtet, wobei in einem Fall die Verbindung violettfarben war. Die Ergebnisse der Analytik sind aber praktisch identisch.



Die Ausbeute an Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> beträgt 99% bezogen auf Hg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> zeigt im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ein Singulett in D<sub>2</sub>O bei δ = -79,7 mit <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 320 Hz und in D<sub>6</sub>-Aceton bei δ = -80,7 mit <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 321 Hz. Allerdings deutet die Bildung eines grauen Niederschlags sowohl in einer wässrigen als auch einer acetonhaltigen Lösung von Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> auf eine Disproportionierung hin. Dies ist dagegen in einem Lösungsmittelgemisch von THF / D<sub>8</sub>-THF nicht zu beobachten. In THF zeigt Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum Resonanz bei δ = -79,0 mit <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 320 Hz. Das entsprechende Singulett wird im <sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum bei δ = -1528 detektiert.

Der visuelle Zersetzungspunkt von Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wird in einer Kapillaren zu 115 °C bestimmt.

Die Massenspektren der Feststoffe von verschiedenen Ansätzen sind trotz unterschiedlicher Farben identisch. So wird in jedem Fall der Molekülpeak für {Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sup>+</sup> bei m/z = 962 detektiert. Es sei hier angemerkt, daß die Intensitäten dabei jedesmal gering sind. Dagegen weist das Fragment {[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(SO<sub>2</sub>)N]Hg[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]}<sup>+</sup> bei m/z = 693 einheitlich

die Intensität 100 % auf. Weitere Fragmente mit nennenswerten Intensitäten werden bei  $m/z = 69$  für  $[\text{CF}_3]^+$ , bei  $m/z = 202$  für  $[\text{Hg}]^+$  sowie bei  $m/z = 264$  für  $[\text{N}(\text{SOCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]^+$  detektiert. Der Peak bei  $m/z = 46$  wird  $[\text{NO}_2]^+$  zugeordnet, welcher durch Zersetzung einer Nitrat-Gruppe entsteht, die aus einer leichten Verunreinigung des Edukts  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  stammt.

Das Problem bei der Darstellung von  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  nach [120] ist der Endpunkt der Zugabe einer wässrigen  $\text{KHCO}_3$ -Lösung zu einer salpetersauren Lösung von  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Die Zugabe wird dann als ausreichend betrachtet, wenn ein weiß-gelber Niederschlag ( $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ ) ausfällt, so daß eine quantitative Umsetzung nicht garantiert ist.

Daß es sich aber eindeutig um  $[\text{NO}_2]^+$  im Massenspektrum handelt, geht aus dem Massenspektrum eines Einkristalls von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , der über Nacht aus dem benzolischen Filtrat erhalten worden ist, hervor. Die entsprechende Kristallstruktur ( $a = 1263,7(2)$  pm,  $b = 827,9(1)$  pm,  $c = 1390,8(2)$  pm,  $\beta = 90,33(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) ist in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  (Nr. 14) gelöst worden.

Diese Verunreinigung an  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist vermutlich für den visuellen Zersetzungspunkt unter leichter Gasentwicklung von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$  bei  $115^\circ\text{C}$  aufgrund von Entwässerung verantwortlich. Massenspektrometrisch wird  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$  noch bei  $140^\circ\text{C}$  als Molekülpeak nachgewiesen.

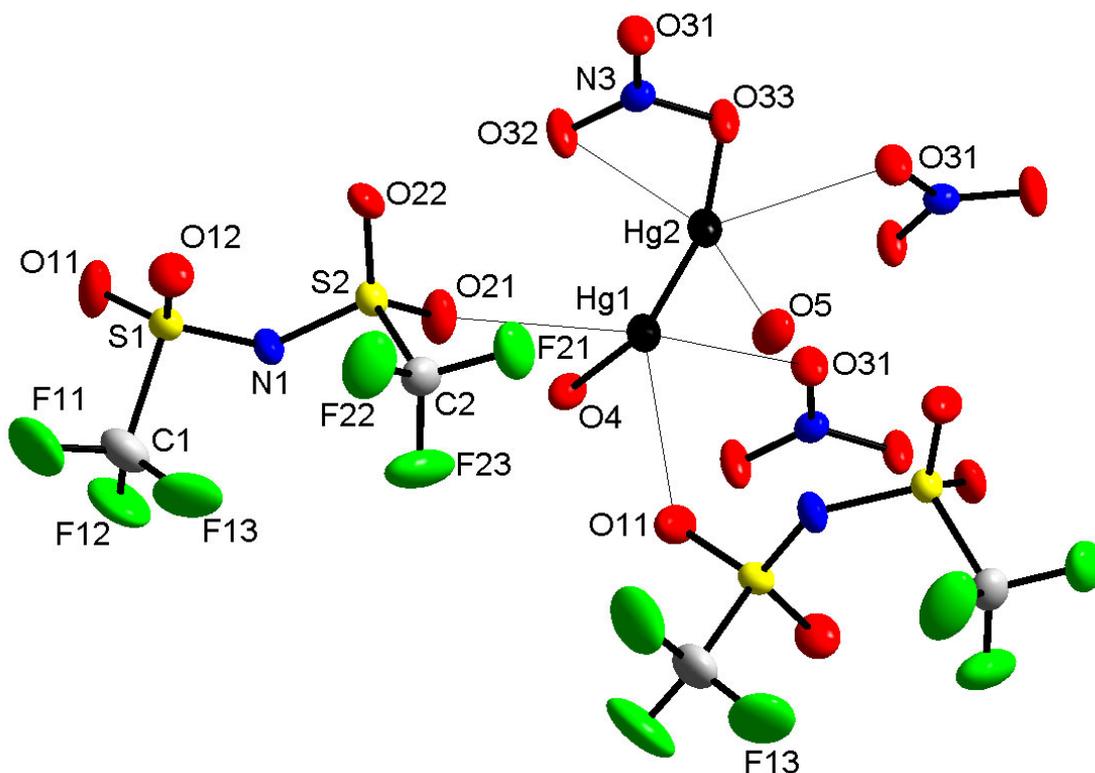


Abbildung 2-51: Koordination von  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  in  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Der interatomare Abstand Hg1-Hg2 in der  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -Hantel von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beträgt typische 250 pm<sup>[115]</sup> und liegt damit unterhalb der Summe der Kovalenzradien von 288 pm<sup>[52]</sup> (ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel: s. Tabelle A14-4 im Anhang).

Wie in Abbildung 2-51 zu erkennen ist, wird Hg1 von einem Wassermolekül mit einem Hg1-O4-Abstand von 217 pm bei einer Summe der Kovalenzradien von 210 pm<sup>[52]</sup> koordiniert. Der Winkel Hg2-Hg1-O4 ist mit 166° nahezu linear. Desweiteren koordiniert Hg1 an zwei  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ -Liganden, was durch die interatomaren Abstände Hg1-O11 von 263 pm und Hg1-O21 von 288 pm dokumentiert wird. Die v. d. Waals-Radien von Quecksilber und Sauerstoff addieren sich zu 290 pm<sup>[52, 55]</sup>. Eine weitere Wechselwirkung wird zwischen Hg1 und einer Nitratgruppe gefunden, was sich in dem interatomaren Abstand Hg1-O31 von 281 pm widerspiegelt.

Im Gegensatz dazu koordiniert Hg2 an zwei Nitratgruppen, wobei eine chelatisierend angreift. Dies wird durch die interatomaren Abstände von Hg2-O32 von 281 pm sowie Hg2-O33 von 220 pm, für die chelatisierende Nitratgruppe und von Hg2-O31 von 269 pm für die einzähnig koordinierende Nitratgruppe dokumentiert. Der Abstand von 220 pm ist praktisch identisch mit dem durchschnittlichem Hg-O-Abstand von 219 pm in  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ <sup>[115]</sup>. Der Winkel Hg1-Hg2-O33 ist mit 167° ebenfalls nahezu linear, aber etwas spitzer als der in  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ <sup>[115]</sup> mit 169° bis 179°. Eine weitere Wechselwirkung erfolgt durch ein Kristallwassermolekül, das in einem Abstand Hg2-O5 von 276 pm an die  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -Hantel koordiniert.

Auffallend in der Struktur von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist die ausschließliche Koordination der  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ -Gruppe über ein Sauerstoffatom einer  $\text{SO}_2$ -Funktion und entspricht dem HSAB-Konzept von R. G. Pearson<sup>[58]</sup>. Der durch mesomere Grenzstrukturen partiell negativ geladene Sauerstoff ist im Vergleich zu dem deprotonierten Stickstoffatom die weichere Base und koordiniert an das weiche Quecksilberzentrum. Diese Koordination über eine  $\text{SO}_2$ -Gruppe wird zum Beispiel auch in den Festkörperstrukturen von  $[\text{Ph}(\text{CF}_3\text{CH}_2)\text{I}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$  sowie  $[\text{Ph}_2\text{I}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ <sup>[116]</sup> gefunden. Dagegen erfolgt die Koordination der  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ -Gruppe in  $\text{Cu}(\text{CO})_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$  über das deprotonierte Stickstoffatom<sup>[117]</sup>.

Ein Wechsel der Koordination in der vergleichbaren  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2]^-$ -Gruppe wird beim Übergang vom entsprechenden Natrium- zum Kaliumsalz beobachtet. Während in  $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2]$  noch starke Na-N-Wechselwirkungen vorliegen, erfolgt die Koordination an das zum Natriumkation vergleichsweise weichere Kaliumkation in  $\text{K}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2]$  ausschließlich über die  $\text{SO}_2$ -Gruppen<sup>[118]</sup>.

Weiterhin ist in der Struktur die sowohl ein- als auch zweizählige Koordination der Nitratgruppen an die  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -Hantel, wie sie auch in  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  beobachtet wird<sup>[115]</sup>, auffällig.

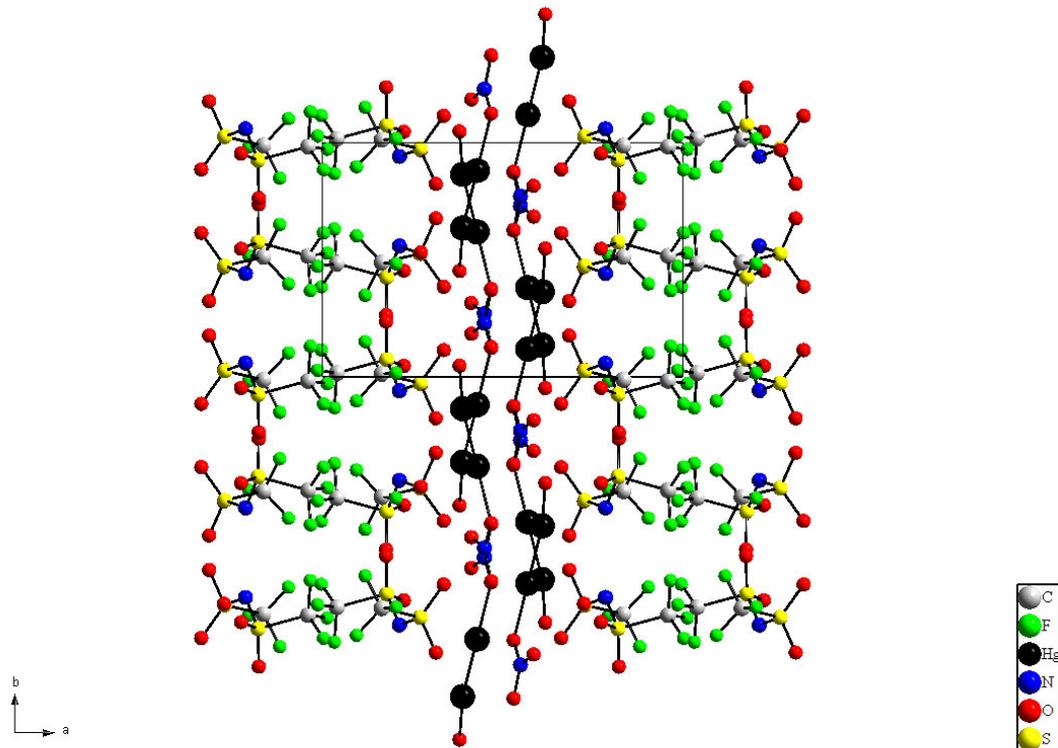


Abbildung 2-52: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entlang  $[001]$

Der Aufbau der Kristallstruktur von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erfolgt alternierend durch eine gemischte Kationenschicht, die aus  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Hg}_2(\text{NO}_3)]^+$ -Einheiten aufgebaut ist, sowie einer reinen Anionenschicht, die entlang  $[100]$  gestapelt sind. In den Anionenschichten sind die  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ -Gruppen leiterartig angeordnet. Hierbei zeigen die  $\text{SO}_2$ -Gruppen stets nach außen. Im Gegensatz dazu sind die  $\text{CF}_3$ -Gruppen zentral in den „Sprossen“ angeordnet.

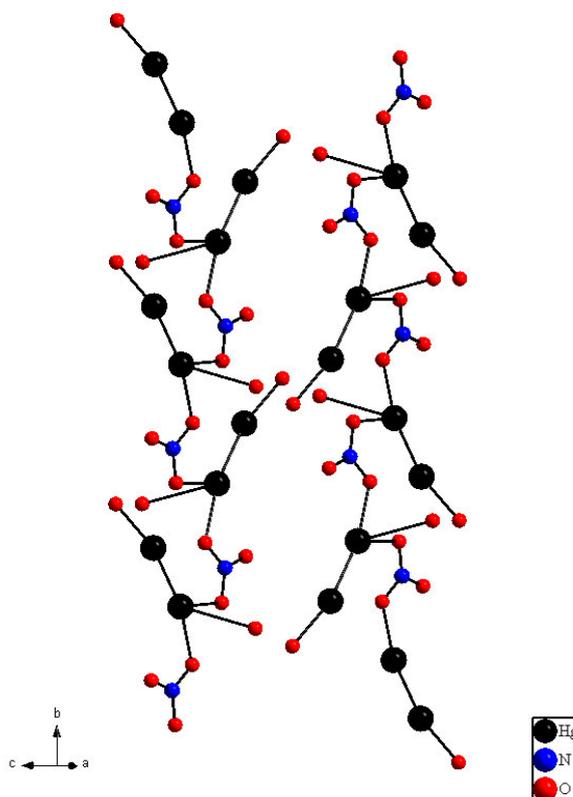
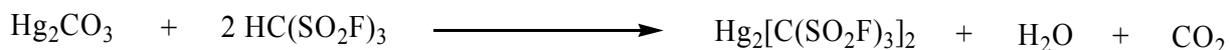


Abbildung 2-53: Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von  $[\text{NO}_3]$ -Gruppen und  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -Hanteln in der Kristallstruktur von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Dagegen verdeutlicht Abbildung 2-53, daß durch die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen der Nitratgruppen und der  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -Hanteln diese sich zu Zick-Zack-Ketten von unendlicher Länge anordnen. Zwei dieser unendlichen Ketten bilden dann die Kationenschicht.

### 2.7.2.0 Umsetzung von $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ mit $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$ in Benzol

Bei der Umsetzung einer benzolischen Lösung von  $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$  mit  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  wird innerhalb einer Minute unter Gasentwicklung die Bildung eines weißen Feststoffs beobachtet.



Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung wird auch nach Rühren über Nacht nur die Resonanz für  $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$  bei  $\delta = 67,8$  (s) beobachtet. Dagegen werden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-

Spektrum des durch Filtration erhaltenen weißen Feststoffs in THF zwei Resonanzen bei  $\delta = 70,9$  (s) sowie  $\delta = 61,2$  (t) detektiert, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können. Die Tripletterung weist eine Kopplung von 11 Hz auf. Da die THF-Lösung eine braune Verfärbung zeigt, kann auch keine Aussage darüber gemacht werden, inwieweit die Resonanzen dem weißen Feststoff oder einem Zersetzungsprodukt zuzuordnen sind.

Dagegen zeigen die Massenspektren bei unterschiedlichen Temperaturen sowohl Peaks der Fragmente des  $[\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3]$ -Liganden als auch Peaks für Quecksilber an. So kann bei  $35\text{ °C}$  der Peak mit  $m/z = 160$  und einer Intensität von 100 % eindeutig  $[\text{HC}(\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{F})]^+$  zugeordnet werden. Wird dagegen die Temperatur auf  $160\text{ °C}$  erhöht, wird der Peak mit der höchsten Intensität bei  $m/z = 202$  für  $[\text{Hg}]^+$  gefunden. Desweiteren werden noch die Fragmente  $[\text{SO}_3]^+$  bei  $m/z = 80$  sowie  $[\text{SO}_2]^+$  bei  $m/z = 64$  mit nennenswerter Intensität detektiert. Im Gegensatz zu  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$  wird kein Molekülpeak detektiert. Zusammenfassend können das Ausbleiben eines grauen Niederschlags, der auf Disproportionierung schließen läßt, sowie die Massenspektren bei unterschiedlichen Temperaturen als erste Hinweise für eine Quecksilber(I)-Kohlenstoff-Verbindung verstanden werden. Für eine genaue Deutung sind die Ergebnisse aber nicht aussagekräftig genug, so daß weitere Untersuchungen noch ausstehen.



### 3.0.0.0 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

In Tabelle 3-1 sind die kommerziell erworbenen Chemikalien aufgelistet. Die Tabelle 3-2 beinhaltet eine Auflistung der Literaturstellen zur Synthese der entsprechenden Edukte.

Tabelle 3-1: Käuflich erworbene Substanzen

Substanz	Herkunft
D <sub>2</sub> O	Deutero GmbH, Herresbach
CDCl <sub>3</sub>	Aldrich, USA-Milwaukee
D <sub>6</sub> -Aceton	Deutero GmbH, Kastellaun
Me <sub>3</sub> SiCF <sub>3</sub>	ABCR, Karlsruhe
CsF	ABCR, Karlsruhe
KHCO <sub>3</sub>	Merck, Darmstadt
KBr	Merck, Darmstadt
KCl	Merck, Darmstadt
KI	Merck, Darmstadt
KSCN	Merck, Darmstadt
18-C-6	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
24-C-8	Fluka, CH-Buchs
PPh <sub>3</sub>	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
[PPh <sub>4</sub> ]Br	Avocado
[PPh <sub>4</sub> ]Cl	Heraeus, Karlsruhe
[PPh <sub>4</sub> ]I	Avocado
[PMePh <sub>3</sub> ]Br	Acros Organics, B-Geel
[PMePh <sub>3</sub> ]I	Acros Organics, B-Geel
Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	ABCR, Karlsruhe
HgF <sub>2</sub> (97 %)	Acros Organics, B-Geel
Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck-Darmstadt
Hg(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck, Darmstadt
HgCl <sub>2</sub>	Merck, Darmstadt
Celite	Merck, Darmstadt
Ag[BF <sub>4</sub> ]	ABCR, Karlsruhe

Tabelle 3-2: Literaturverweise zu den Synthesen der entsprechenden Edukte

Edukt	Literaturverweis
$\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$	[98]
[(18-C-6)K]Cl	Methode 3 in [119]
[(18-C-6)K]Br	Methode 3 in [119]
[(18-C-6)K]I	Methode 3 in [119]
$\text{Hg}_2\text{CO}_3$	[120]
$[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$	[121]
$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	[26]

$\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$  sowie  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Yurii L. Yagupolskii zur Verfügung gestellt.

Die Silane  $\text{Me}_3\text{SiR}_f^*$  ( $\text{R}_f^*$ : (2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), (2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), (2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H), (2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)) stellte dankenswerter Weise Herr Dipl.-Chem. H. Schmidt zur Verfügung.

## 4.0.0.0 Analyse- und Meßmethoden

### 4.1.0.0 Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200 sowie AMX 300 der Firma Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe aufgenommen. Meßfrequenzen und Standardsubstanzen sind in Tabelle 4-1 aufgelistet. Hochfeldverschobene Signale sind mit negativem, tieffeldverschobene Signale mit positivem Vorzeichen relativ zu dem entsprechenden externen Standard angegeben. Die Resonanzen von Lösungsmittelmolekülen sind in den Tabellen generell nicht aufgeführt. Alle in Kapitel 5 aufgeführten Resonanzen basieren auf eigenen Messungen. Die Literaturstellen dienen als Hilfe für die Zuordnung der Signale.

Tabelle 4-1. Meßfrequenzen und Standardsubstanzen für die NMR-Spektren

Kern	Meßgerät	Meßfrequenz [MHz]	Standardsubstanz
$^1\text{H}$	AC 200	200,13	TMS
$^{13}\text{C}$	AC 200	50,32	TMS
$^{19}\text{F}$	AC 200	188,31	$\text{CCl}_3\text{F}$
$^{31}\text{P}$	AC 200	81,01	$\text{H}_3\text{PO}_4$
$^{13}\text{C}$	AMX 300	75,4	TMS
$^{19}\text{F}$	AMX 300	282,35	$\text{CCl}_3\text{F}$
$^{199}\text{Hg}$	AMX 300	53,51	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

### 4.2.0.0 Massenspektren

Die EI-Massenspektren wurden mit den Massenspektrometern CH 5 DE und Thermo Quest Finnigan MAT 95 der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen. Es wurde das Elektronenstoßionisationsverfahren mit 20 eV verwendet. Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT 900S der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen (3 kV an der Kapillare, Flußrate  $2\mu\text{l} / \text{min}$ ).

### 4.3.0.0 Elementaranalysen

#### Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel

Die C, H, N, S – Analysen wurden bei einer Einwaage von 2 – 3 mg mit einem Gerät HEKAtech EuroEA 3000 durchgeführt. Als Trägergas diente Helium.

#### Fluor

Verbrennung der Substanz im sauerstoffgefüllten PE- oder Glaskolben. Anschließend potentiometrische Messung mit einer fluorspezifischen Elektrode (Firma Metrohm, Schweiz), Bezugselektrode und NaF-Standardlösung. Meßmethode: Standard-Additionsmethode<sup>[122]</sup>.

#### Quecksilber

Aufschluß mit anschließender komplexometrischer Titration<sup>[123]</sup>.

### 4.4.0.0 DTA-Messung

Die DTA / TG – Messungen wurden in einem offenen Korundtiegel mit einer Einwaage von ca. 25 mg an einem Gerät STA 409 der Firma Netzsch mit einer Aufheizrate von 10 K / min durchgeführt.

### 4.5.0.0 Röntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS I und IPDS II, Stoe & Cie., Mo  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71,073$  pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator [002]) bzw. mit einem Vierkreisdiffraktometer  $\kappa$ -CCD der Firma Enraf-Nonius. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde jeweils ein Einkristall unter dem Polarisationsmikroskop in ein Markröhrchen überführt und mit wenig Schliffett fixiert. Alle angegebenen Protonenlagen in den Kristallstrukturen sind in der jeweiligen Fourierkarte gefunden worden.

Die Pulverdaten wurden mit einem Gerät STOE Stadi P (Stoe & Cie., Cu  $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 154,060$  pm, 40 kV, 30 mA, Germaniummonochromator [111]) aufgenommen.

Schwingungsellipsoide in den Abbildungen der Molekülstrukturen sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet.

## 5.0.0.0 Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben wurden alle Umsetzungen in den Kapiteln 5.1 und 5.4 mit Schlenk-Techniken durchgeführt, wobei generell unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde. Die Lösungsmittel sind vorher über  $P_4O_{10}$  oder Na getrocknet, destilliert und unter einer Stickstoffatmosphäre über Molsieb aufbewahrt worden.

In den anderen Kapiteln wurden die Edukte und Lösungsmittel wie erhalten eingesetzt, und die Umsetzungen erfolgten unter Laboratmosphäre.

### 5.1.0.0 Darstellung und Charakterisierung von $[Me_4N]_2[Hg(CF_3)_4]$

#### 5.1.1.0 Darstellung von $[Me_4N]_2[Hg(CF_3)_4]$

In einer  $N_2$ -Handschuhbox werden in einem Schlenkrohr 609 mg (6,537 mmol)  $[Me_4N]F$  eingewogen und anschließend für eine Stunde bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Im Anschluß daran wird  $[Me_4N]F$  auf  $-196\text{ °C}$  gekühlt und ca. 10 ml THF aufkondensiert. Unter Rühren wird die Suspension auf  $-78\text{ °C}$  erwärmt und mit 1122 mg (9,137 mmol)  $Me_3SiCF_3$  tropfenweise versetzt. Der Reaktionsansatz wird dann über einen Zeitraum von 1,5 Stunden allmählich auf  $-60\text{ °C}$  erwärmt, wobei die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet wird. Im Anschluß daran erfolgt die Zugabe von 1084 mg (3,202 mmol)  $Hg(CF_3)_2$ . Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei  $-55\text{ °C}$  gerührt, wobei weiterhin ein weißer Niederschlag erhalten bleibt. Im Anschluß daran wird die klare Reaktionslösung bei  $-50\text{ °C}$   $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}F$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei  $-50\text{ °C}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-28,6	s	$^2J(^{19}F-^{199}Hg) = 769$	$[Hg(CF_3)_3]^-$	<0,1	[33]
-36,3	s	$^2J(^{19}F-^{199}Hg) = 1325$	$Hg(CF_3)_2$	0,6	[127]
-66,4	s	$^1J(^{13}C-^{19}F) = 322$	$Me_3SiCF_3$	1,0	[124]
-78,2	d	$^2J(^1H-^{19}F) = 79$	$CF_3H$	0,3	[125]
-156,9	dez	$^1J(^{19}F-^{29}Si) = 275$ $^3J(^1H-^{19}F) = 7$	$Me_3SiF$	0,8	[126]

Die überstehende Lösung wird bei  $-78\text{ °C}$  abpipettiert und verworfen. Der weiße Feststoff wird anschließend bei  $-78\text{ °C}$  dreimal mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Hierbei wird die Temperatur allmählich von  $-78\text{ °C}$  bis auf Raumtemperatur erhöht.  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1625 mg  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  (81,3 % bezogen auf  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ )

Elementaranalyse (berechnet): Hg 31,97 (32,10), F 35,76 (36,48),

Zersetzungspunkt (DTA): ca.  $180\text{ °C}$ <sup>[49]</sup>

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  in DMF bei  $-50\text{ °C}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-21,9	s	$^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 502$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$	1,00	[33]
-78,2	d	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 79$	$\text{CF}_3\text{H}$	0,01	[125]

<sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  in DMF bei  $-50\text{ °C}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-484	tri*	$^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 503$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$	[33]

\* Es werden 11 Linien des Tridezetts detektiert.

Es ist bisher nicht gelungen, die Struktur von  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  röntgenographisch aufzuklären. Alle Kristallisationsversuche (Umkristallisation von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  aus DMF, PN; Aufkondensieren von THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  auf eine Lösung von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  in DMF, PN) waren nicht erfolgreich.

#### 5.1.2.0 Kristallisationsversuche von $[(24\text{-C-8})\text{Cs}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$

In einem Schlenkrohr werden 474 mg (3,120 mmol) CsF eingewogen und für 90 Minuten im Vakuum mit einer Heizpistole auf höchster Stufe ausgeheizt. Im Anschluß daran wird CsF auf  $-196\text{ °C}$  gekühlt, und ca. 20 ml THF werden aufkondensiert. Unter Rühren wird der Ansatz auf  $-78\text{ °C}$  erwärmt und mit 1580 mg (11,119 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCF}_3$  versetzt. Die Suspension wird für 90 Minuten gerührt, wobei die Reaktionstemperatur allmählich auf  $-60\text{ °C}$  erhöht wird. Im Anschluß daran erfolgt die Zugabe von 528 mg (1,560 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ . Der Reaktionsansatz wird vier Tage bei  $-55\text{ °C}$  gerührt, wobei die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet wird. Anschließend wird die überstehende klare Reaktionslösung bei  $-55\text{ °C}$  <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 4 Tagen bei  $-55\text{ }^\circ\text{C}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-22,3	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 498$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$	0,2	[33]
-28,2	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 765$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$	0,4	[33]
-36,2	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1330$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	<0,1	[127]
-63,5	s		$[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^*$	0,1	[33, 128]
-66,2	s	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 323$	$\text{Me}_3\text{SiCF}_3$	1,0	[124]
-78,0	d	$^2\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 79$	$\text{CF}_3\text{H}$	<0,1	[125]
-156,7	dez	$^3\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 8$	$\text{Me}_3\text{SiF}$	<0,1	[126]

\* Die Resonanz für  $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^-$  wird nicht detektiert.

Der Reaktionsansatz wird weitere sieben Tage bei  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum\* der klaren Reaktionslösung nach 11 Tagen bei  $-55\text{ }^\circ\text{C}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-22,6	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 502$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$	0,1	[33]
-28,6	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 769$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$	0,1	[33]
-36,4	s		$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	<0,1	[127]
-63,4	s		$[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^{**}$	<0,1	[33, 128]
-66,5	s	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 323$	$\text{Me}_3\text{SiCF}_3$	1,0	[124]
-78,3	d	$^2\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 80$	$\text{CF}_3\text{H}$	0,1	[125]

\* Das Spektrum wurde im Bereich 5 ppm bis -85 ppm aufgenommen, so daß die Resonanz für  $\text{Me}_3\text{SiF}$  nicht detektiert wurde.

\*\* Die Resonanz für  $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^-$  wird nicht detektiert.

Der Reaktionsansatz wird weitere zehn Tage bei  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 21 Tagen bei  $-55\text{ }^\circ\text{C}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-22,8	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 502$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$	<0,1	[33]
-28,7	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 770$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$	0,1	[33]
-36,5	s		$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	<0,1	[127]
-63,6	s		$[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^*$	<0,1	[33, 128]
-66,6	s	$^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 323$	$\text{Me}_3\text{SiCF}_3$	1,0	[124]
-78,4	s	$^2\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 79$	$\text{CF}_3\text{H}$	0,1	[125]
-157,1	dez		$\text{Me}_3\text{SiF}$	0,1	[126]

\* Die Resonanz für  $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^-$  wird nicht detektiert.

Zu dem Reaktionsansatz werden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  30 ml Pentan gegeben, wobei die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet wird. Die klare überstehende Pentan-THF-Lösung wird anschließend bei  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$   $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren Pentan-THF-Lösung bei  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-22,7	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 504$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$	<0,1	[33]
-28,4	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 768$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$	<0,1	[33]
-62,9	s		$[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2]^-$	<0,1	[33, 128]
-66,6	s		$\text{Me}_3\text{SiCF}_3$	1,0	[124]
-78,3	d	$^2\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 81$	$\text{CF}_3\text{H}$	0,1	[125]
-157,2	dez		$\text{Me}_3\text{SiF}$	0,1	[126]

Die Pentan-THF-Lösung wird abpipettiert und verworfen. Der weiße Feststoff wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  dreimal mit wenig Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet, wobei die Temperatur allmählich bis auf Raumtemperatur erhöht wird. Der weiße Feststoff wird in eine  $\text{N}_2$ -Handschuhbox überführt und dort aufbewahrt. Alle weiteren Proben sind in einer  $\text{N}_2$ -Handschuhbox eingewogen worden.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des weißen Feststoffs gelöst in DMF bei  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-16,5	*	Linienbreite $\approx 600\text{ Hz}$		0,1	
-22,2	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 503$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$	1,0	[33]
-27,7	s		$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$	<0,1	[33]
-32,1	*	Linienbreite $\approx 230\text{ Hz}$		0,3	
-78,1	d	$^2\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 79$	$\text{CF}_3\text{H}$	0,1	[125]

\* Aufgrund der Linienbreite der Resonanzen ist eine Aufspaltung nicht zu erkennen.

Aufgrund der nicht geklärten Zusammensetzung des weißen Feststoffs konnte nicht stöchiometrisch eingewogen werden.

In einem Schlenkrohr werden 48,4 mg des weißen Feststoffs und 35,6 mg 24-C-8 eingewogen und bei einer Temperatur von  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 5 ml DMF suspendiert. Nach 15 Minuten wird die überstehende DMF-Lösung  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der DMF-Lösung bei -50 °C

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-22,0	s	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 503	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	15,0	[33]
-27,5	s	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 385 <sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 767	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	7,5	[33]
-78,0	d	<sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>19</sup> F) = 79	CF <sub>3</sub> H	1,0	[125]

Die DMF-Lösung wird bei -55 °C zur Hälfte in ein H-Röhrchen sowie zur anderen Hälfte in ein Schlenkrohr umpipettiert. In dem zweiten Schenkel des H-Röhchens wird Et<sub>2</sub>O vorgelegt, welcher innerhalb von 24 Stunden vollständig zur DMF-Lösung durch den angelegten Temperaturgradienten aufkondensiert wird. Hierbei werden keine Kristalle erhalten. Das Schlenkrohr wird für vier Wochen bei -55 °C zur Kristallisation in Isopropanol aufbewahrt. Hier wird ebenfalls keine Kristallisation beobachtet.

In einem Schlenkrohr werden 36,4 mg des weißen Feststoffs und 33,2 mg 24-C-8 eingewogen und bei einer Temperatur von -40 °C innerhalb von 15 Minuten weitestgehend in 2 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die überstehende klare Lösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei -40 °C

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-21,1	*	Linienbreite ≈ 480 Hz	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	7,6	[33]
-27,9	*	Linienbreite ≈ 560 Hz	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	8,6	[33]
-37,6	s	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 1327	Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16,4	[127]
-78,6	d	<sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>19</sup> F) = 80	CF <sub>3</sub> H	3,8	[125]
-79,4	t <sup>**</sup>	<sup>2</sup> J( <sup>2</sup> D- <sup>19</sup> F) = 12	CF <sub>3</sub> D	1,0	

\* Aufgrund der Linienbreite der Resonanzen ist eine Aufspaltung nicht zu erkennen.

\*\* Bei der „Tripletterung“ der Resonanz von CF<sub>3</sub>D stehen die drei Signale im Verhältnis 1 : 1 : 1.

Die vermessene NMR-Probe wird über Nacht bei einer Temperatur von -40 °C bis zur Trockne eingengt. Einkristalle konnten jedoch nicht erhalten werden. Versuche zur Kristallisation bei tiefen Temperaturen oder durch Aufkondensieren von Et<sub>2</sub>O sind ebenfalls gescheitert.

### 5.1.3.0 Umsetzungen mit $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$

#### 5.1.3.1 Umsetzung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ mit $\text{D}_2\text{O}$

In einem 10 mm-NMR-Röhrchen werden 159,0 mg (0,254 mmol)  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  eingewogen und vollständig in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst. Es wird augenblicklich eine Gasentwicklung beobachtet. Die klare Lösung wird  $^{19}\text{F}$ - sowie  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  in  $\text{D}_2\text{O}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-34,2	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1841$	$\text{CF}_3\text{HgOD}$	9,8	
-38,0	s	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1322$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	25,8	[127]
-76,1	s			0,3	
-80,0	t*	$^2\text{J}(^2\text{D}-^{19}\text{F}) = 10$	$\text{CF}_3\text{D}$	1,0	
-122,6	s			0,7	
-150,7	s			0,4	

\* Bei der „Triplettierung“ der Resonanz von  $\text{CF}_3\text{D}$  stehen die drei Signale im Verhältnis 1 : 1 : 1.

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  in  $\text{D}_2\text{O}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-1701	sep	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1324$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	[130]
-1792	q	$^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1841$	$\text{CF}_3\text{HgOD}$	[130]

#### 5.1.3.2 Umsetzung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ mit $\text{CdCl}_2$ in DMF

In einem Schlenkrohr werden 41 mg (0,224 mmol)  $\text{CdCl}_2$  sowie 70 mg (0,112 mmol)  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  eingewogen und auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden unter Rühren langsam ca. 5 ml DMF zugegeben. Nach fünf Minuten sind die Feststoffe noch nicht vollständig gelöst; dennoch wird von der klaren überstehenden Reaktionslösung ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung bei -50 °C

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-22,1	s	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 504	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	6,7	[33]
-23,8	s			0,4	
-27,5	s			0,7	
-29,6	s			0,6	
-78,1	d	<sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>19</sup> F) = 79	CF <sub>3</sub> H	1,0	[125]

Der Reaktionsansatz wird für 24 Stunden unter allmählicher Erwärmung bis auf Raumtemperatur gerührt. Es bleibt ein weißer Festkörper erhalten. Die überstehende klare Reaktionslösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren DMF-Lösung nach 24 Stunden

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-36,1	s	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 1325	Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,3	[127]
-78,8	d	<sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>19</sup> F) = 80	CF <sub>3</sub> H	1,0	[125]

**5.1.3.3 Umsetzung von [Me<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in DMF**

In einem Schlenkrohr werden 54 mg (0,160 mmol) Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sowie 50 mg (0,080 mmol) [Me<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] eingewogen, auf -50 °C gekühlt und unter Rühren in 5 ml DMF weitestgehend gelöst. Nach fünf Minuten wird die überstehende klare Reaktionslösung bei -50 °C <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren überstehenden DMF-Lösung bei -50 °C

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-22,1	s	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 504	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1,0	[33]
-27,6	s	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 767	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	16,1	[33]
-34,4	s	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 1319	Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13,0	[127]
-78,1	d	<sup>2</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>19</sup> F) = 80	CF <sub>3</sub> H	1,6	[125]

### 5.1.3.4 Umsetzung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ und $\text{PhHgCl}$ in DMF

In einem Schlenkrohr werden 65 mg (0,208 mmol)  $\text{PhHgCl}$  und 65 mg (0,104 mmol)  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  eingewogen, auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren in ca. 5 ml DMF weitestgehend gelöst. Nach 5 Minuten wird die überstehende klare Reaktionslösung  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren DMF-Lösung bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-17,4	s			<0,1	
-22,1	s		$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$	<0,1	[33]
-27,3	s	$^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 765$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]^-$	0,5**	[33]
-33,1	s	$^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) \approx 1280^*$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	1,5**	[127]
-36,1	s	$^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1033$	$\text{PhHgCF}_3$	1,4**	[129]
-78,0	d	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 79$	$\text{CF}_3\text{H}$	1,0	[125]
-147,6	s			<0,1	

\* Aufgrund von Linienverbreiterung kann die Kopplung nur ungefähr angegeben werden; zudem ist nur  $J / 2$  bestimmbar, da das rechte Satellitensignal unterhalb des Hauptsignals der Resonanz von  $\text{PhHgCF}_3$  liegt.

\*\* Da die Resonanzen teilweise eine starke Linienverbreiterung aufweisen und zudem sich gegenseitig überlagern, wurden nur die Hauptsignale integriert.

Der Reaktionsansatz wird 24 Stunden gerührt, wobei die Temperatur allmählich bis auf Raumtemperatur erhöht wird. Es entsteht eine klare Reaktionslösung, die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht wird.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren DMF-Lösung nach 24 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-34,6	s	$^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1321$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	1,2	[127]
-36,3	s	$^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 1036$	$\text{PhHgCF}_3$	0,6	[129]
-78,8	d	$^2J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 79$	$\text{CF}_3\text{H}$	0,2	[125]

### 5.2.0.0 Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{R}_f)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{X}$ ( $\text{R}_f$ : $\text{CF}_3$ , $\text{C}_6\text{F}_5$ ; $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ , $\text{SCN}$ )

#### 5.2.1.0 Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{X}$ ( $\text{X}$ : $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ , $\text{SCN}$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{D}_6$ -Aceton

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
161,0	q, q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 355$ $^3\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 22$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	[130]

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{D}_6$ -Aceton

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-36,2	s	$^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 355$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 1309$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}) = 4$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	[127]

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{D}_6$ -Aceton

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-1675	sep	$^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 1309$	<b>Hg</b> ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub>	[130]

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
160,6	q, q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 355$ $^3\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 25$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	[130]

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-36,3	s	$^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 356$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 1251$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}) = 6$	$\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$	[127]

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-1675	sep	$^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 1251$	<b>Hg</b> ( $\text{CF}_3$ ) <sub>2</sub>	[130]

### 5.2.1.1 Umsetzung von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Cl}$

In einem Schlenkrohr werden 103 mg (0,303 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und 103 mg (0,303 mmol)  $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Cl}$  eingewogen und vollständig in 5 ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Der Reaktionsansatz wird  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

#### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
160,1	q, q	$^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 360$ $^3\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 21$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$
69,6	t	$^1\text{J}(^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}) = 142$	$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$

#### $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-35,9	s	$^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^{19}\text{F}) = 359$ $^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 1300$ $^4\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}) = 4$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$

#### $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-1350	sep	$^2\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 1301$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$

Das Lösungsmittel wird komplett im Vakuum abdestilliert. Der erhaltene weiße Feststoff wird anschließend vollständig in 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Die wässrige Lösung wird innerhalb von sieben Tagen in einem Exsikkator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Trockne eingengt. Hierbei wird ein weißer, nadelförmiger Feststoff erhalten. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall ist jedoch nicht erhalten worden.

#### Massenspektrum (neg. ESI) des nadelförmigen Feststoffs in $\text{CHCl}_3$

m/z	rel. Intensität	Zuordnung
375	100	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]^-$

### 5.2.1.2 Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$

In einem Schlenkrohr werden 385 mg (1,004 mmol)  $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{Br}$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und unter Rühren mit 340 mg (1,004 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  versetzt. Nach Zugabe von 30 ml Pentan wird die Bildung eines weißen Niederschlags von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  beobachtet, der abfiltriert und dreimal mit Pentan gewaschen wird.

Ausbeute: 611 mg  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  (84,3 %)

Elementaranalyse (berechnet): C 23,23 (23,29), H 3,44 (3,35)

Zersetzungspunkt: 164 – 168 °C

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
69,9	t	$^1\text{J}({}^1\text{H}-{}^{13}\text{C}) = 142$	$[(18\text{-C-6})\text{K}]^+$	
160,4	q, q	$^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F}) = 359$ $^3\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F}) = 21$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$	

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  in  $\text{CDCl}_3$

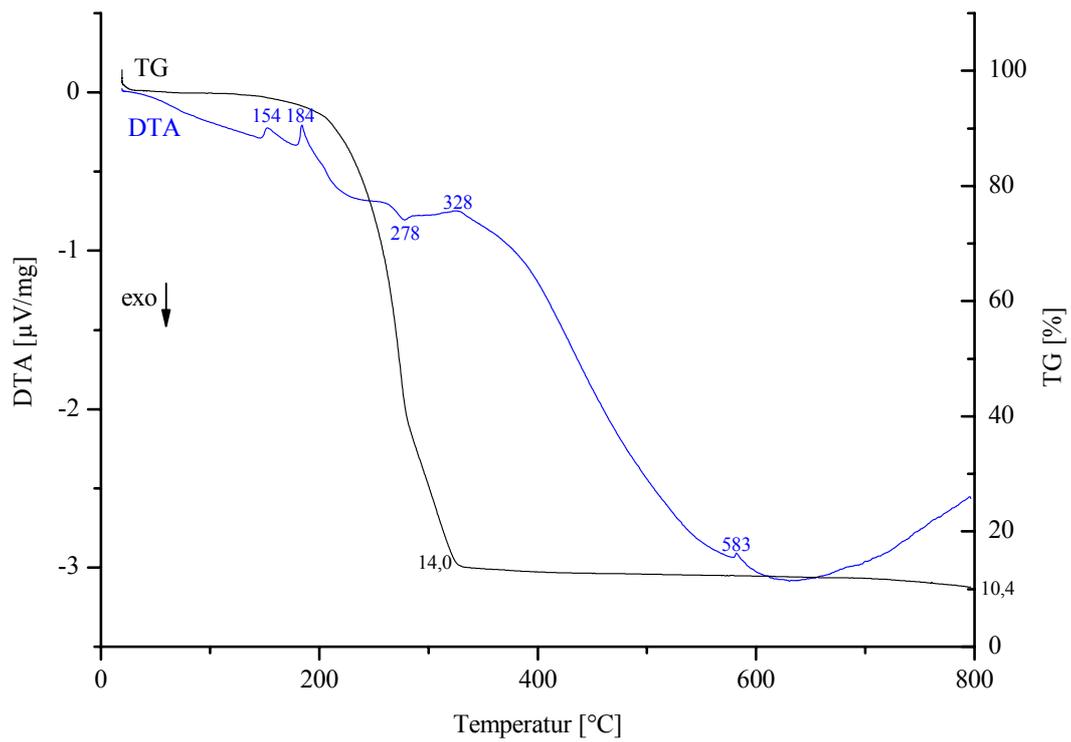
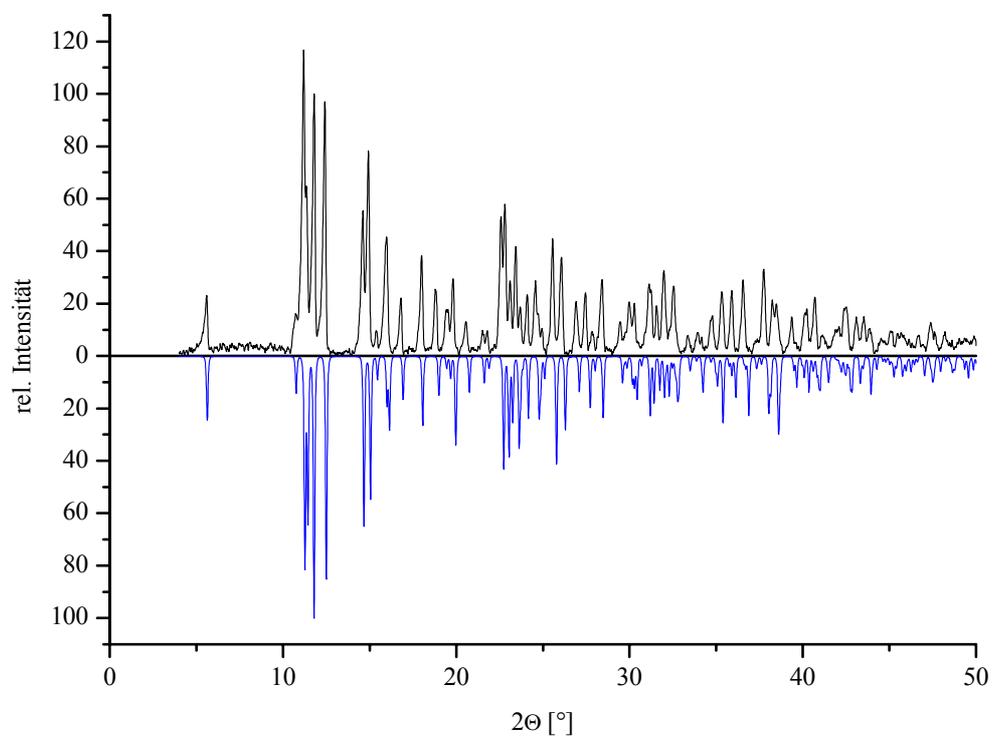
$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-35,7	s	$^2\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg}) = 1295$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-1281	sep	$^2\text{J}({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg}) = 1296$	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$

Massenspektrum (neg. ESI) von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]$  in MeOH

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
419	100 %	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$
427	3 %	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)\text{Br}_2]^-$
442	3 %	$[\text{HgBr}_3]^-$
614	3 %	$[\text{BrHg}(\text{CF}_2)\text{HgBr}]^-$

Abbildung 5-1: DTA / TG – Kurve von  $[(18-C-6)K][Hg(CF_3)_2Br]$ Abbildung 5-2: Pulverdiffraktogramm von  $[(18-C-6)K][Hg(CF_3)_2Br]$  (gemessen – [simuliert](#))

Zur Kristallisation werden 100 mg [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br] in wenig H<sub>2</sub>O vollständig gelöst und in einem Exsikkator über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A1-1 im Anhang.

Beim Einbringen einer Probe von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br] in den Strahlengang eines Nd : YAG Lasers kann eindeutig grüne Strahlung der Wellenlänge 532 nm beobachtet werden.

### 5.2.1.3 Darstellung von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I]

In einem Schlenkrohr werden 500 mg (1,162 mmol) [(18-C-6)K]I in 10 ml H<sub>2</sub>O vollständig gelöst und mit 393 mg (1,162 mmol) Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> versetzt. Augenblicklich wird die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der sich bei Erwärmen auf 80 °C wieder löst. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] aus. Nach Filtration wird [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] über Nacht über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Ausbeute: 672 mg [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] (75,2 %)

Elementaranalyse (berechnet): C 22,02 (21,85), H 3,60 (3,12)

Zersetzungspunkt: 176 °C (unter Gasentwicklung)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] in CDCl<sub>3</sub>

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
69,9	t	<sup>1</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C) = 142	[(18-C-6)K] <sup>+</sup>
160,4	q, q	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 360 <sup>3</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 21	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I] <sup>-</sup>

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] in CDCl<sub>3</sub>

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-35,6	s	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 361 <sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 1285 <sup>4</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>19</sup> F) = 5	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I] <sup>-</sup>

<sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] in CDCl<sub>3</sub>

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-1154	sep	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 1282	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I] <sup>-</sup>

Massenspektrum (neg. ESI) von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]$  in MeOH

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
127	26 %	$[\text{I}]^-$
385	4 %	$[\text{HgF}_3\text{I}]^-$
467	100 %	$[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]^-$
524	8 %	

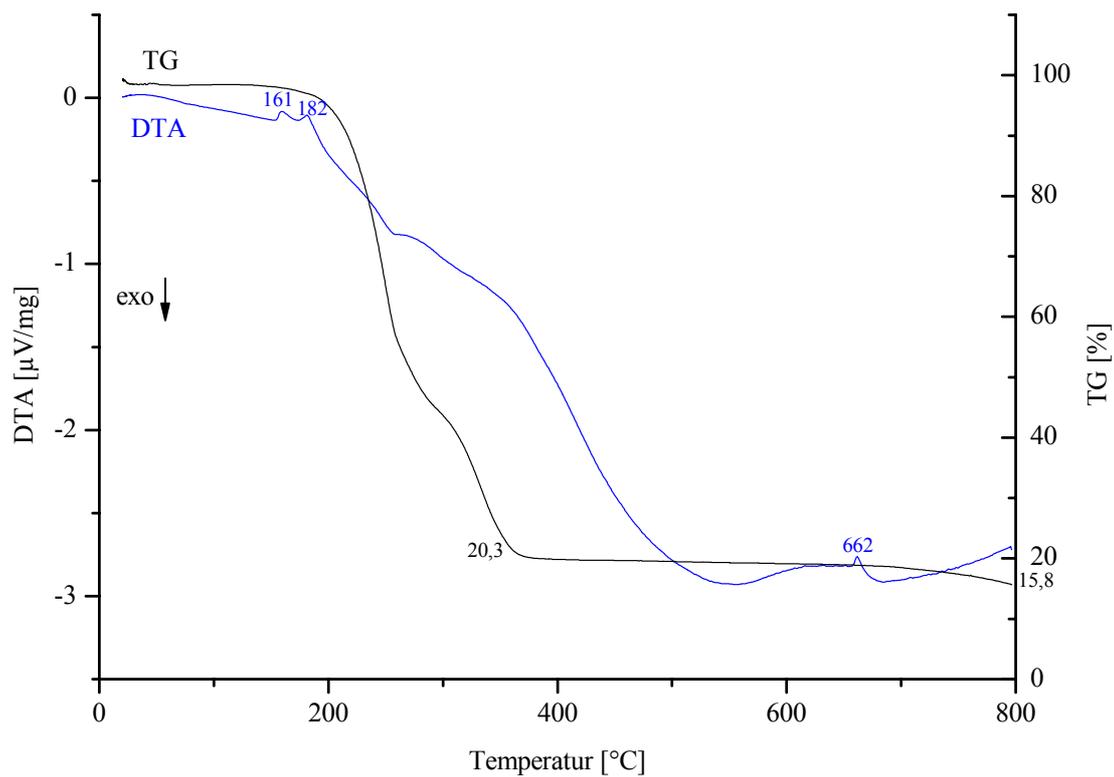


Abbildung 5-3: DTA / TG – Kurve von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]$

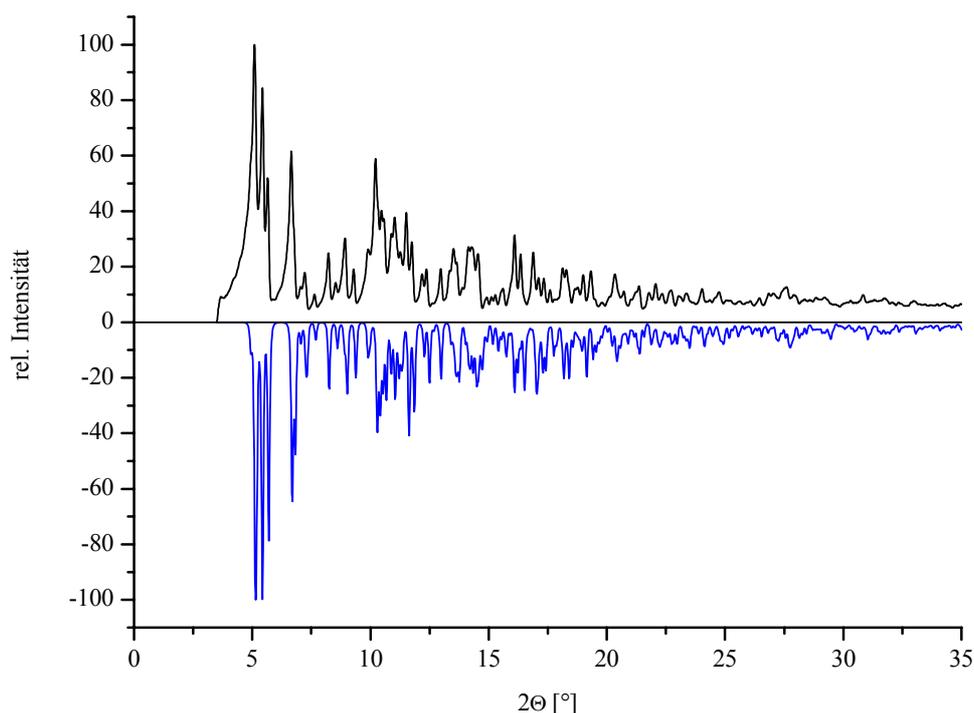


Abbildung 5-4: Pulverdiffraktogramm von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] (gemessen – [simuliert](#))

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A1-1 im Anhang.

Beim Einbringen einer Probe von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] in den Strahlengang eines Nd : YAG Lasers kann eindeutig grüne Strahlung der Wellenlänge 532 nm beobachtet werden.

#### 5.2.1.4 Darstellung von [(18-C-6)K]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-SCN)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

In einem Becherglas werden 784 mg (2,966 mmol) 18-C-6 eingewogen, in 20 ml H<sub>2</sub>O gelöst und unter Rühren mit 288 mg (2,966 mmol) KSCN versetzt. Im Anschluß daran werden zu der klaren wässrigen Lösung 502 mg (1,483 mmol) Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gegeben. Augenblicklich wird die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der sich bei Erwärmen auf 80 °C wieder löst. Beim langsamen Abkühlen kristallisieren zwei verschiedene Kristallsorten aus. Die eine Sorte ist von brüchigem Habitus und schimmert bläulich. Die andere Kristallsorte ist weiß und durch die Größe (bis zu 8 mm Kantenlänge) leicht zu separieren. Die folgende Analytik gilt für die weißen Kristalle.

Ausbeute: 749 mg [(18-C-6)K]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-SCN)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (72,1 % bezogen auf Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Elementaranalyse (berechnet): C 25,66 (25,71), H 3,54 (3,43), N 2,01 (2,00), S 4,06 (4,59), F 16,35 (16,28)

Zersetzungspunkt: 148 – 152 °C (unter leichter Gasentwicklung)

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von [(18-C-6)K]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-SCN)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in D<sub>6</sub>-Aceton

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
161,1	q, q	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 358 <sup>3</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 21	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN] <sup>-</sup>
130,2	s		[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN] <sup>-</sup>
70,8	t	<sup>1</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C) = 142	[(18-C-6)K] <sup>+</sup>

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von [(18-C-6)K]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-SCN)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in D<sub>6</sub>-Aceton

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-34,6	s	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 354 <sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 1313	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN] <sup>-</sup>

<sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum von [(18-C-6)K]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-SCN)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in D<sub>6</sub>-Aceton

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-1494	sep	<sup>2</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 1315	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN] <sup>-</sup>

Massenspektrum (neg. ESI) von [(18-C-6)K]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-SCN)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Aceton

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
288	12 %	
398	100 %	[Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SCN] <sup>-</sup>
592	5 %	

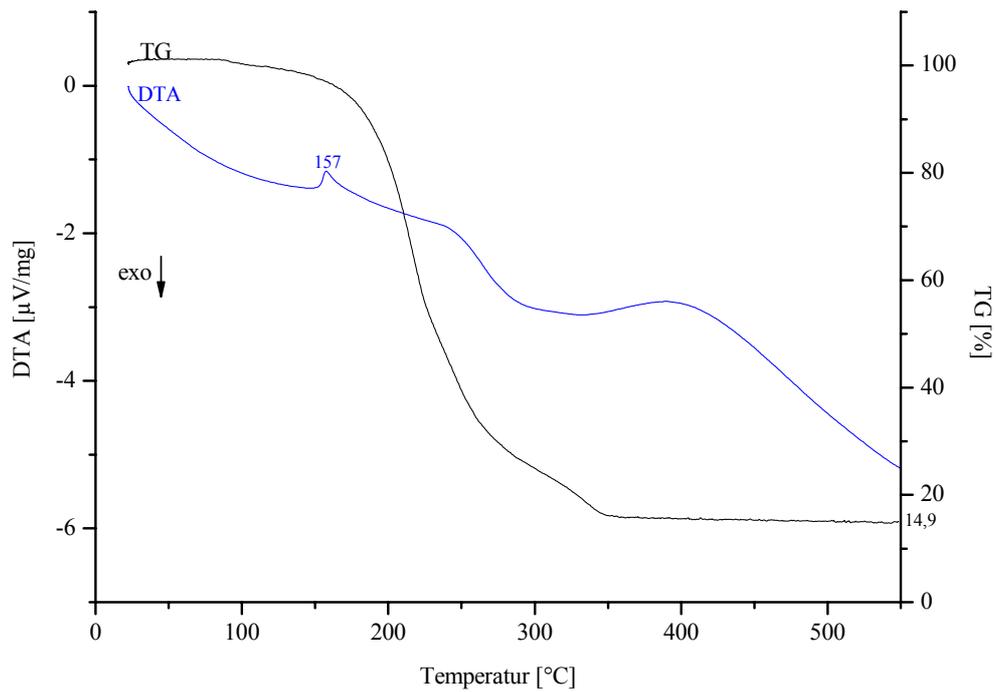


Abbildung 5-5: DTA / TG – Kurve von  $[(18-C-6)K]_2[(CF_3)_2(\mu-SCN)_2Hg(CF_3)_2]$

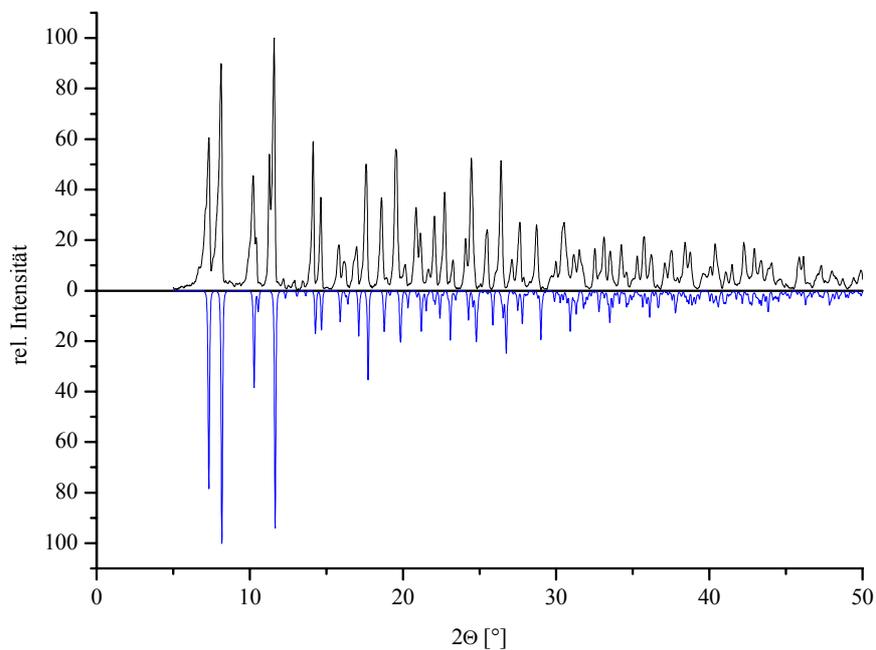


Abbildung 5-6: Pulverdiffraktogramm von  $[(18-C-6)K]_2[(CF_3)_2Hg(\mu-SCN)_2Hg(CF_3)_2]$   
(gemessen – **simuliert**)

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A2-1 im Anhang.

### 5.2.2.0 Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[(18\text{-C-}6)\text{K}]\text{X}$ (X: Cl, Br, I)

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-120,3	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 421$	<i>o</i> - $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	[127]
-152,3	m		<i>p</i> - $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	[127]
-160,3	m		<i>m</i> - $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	[127]

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-835	m		<b>Hg</b> ( $\text{C}_6\text{F}_5)_2$	[145]

#### 5.2.2.1 Umsetzung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[(18\text{-C-}6)\text{K}]\text{Cl}$

In einem Schlenkrohr werden 210 mg (0,390 mmol)  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  sowie 130 mg (0,390 mmol)  $[(18\text{-C-}6)\text{K}]\text{Cl}$  eingewogen und vollständig in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Anschließend wird die Reaktionslösung  $^{19}\text{F}$ - und  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-118,8	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 455$	$[\textit{o}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$	5,6**	
-119,4	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 437$	<i>o</i> - $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	1,0**	[127]
-122,4	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 442$	$[\{\textit{o}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Cl})]^{-*}(\text{?})$	1,0**	
-150,4	m		$[\{\textit{p}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Cl})]^{-*}(\text{?})$	1,4	
-155,6	m		<i>p</i> - $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	0,6	[127]
-156,6	m		$[\textit{p}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$	3,6	
-161,6	m		<i>m</i> - $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	8,4***	[127]
-162,0	m		$[\textit{m}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^{-*}$	8,4***	

\* Die Zuordnung erfolgt aufgrund des Massenspektrums (neg. ESI) in MeOH.

\*\* Es wurden nur die Hauptsignale ohne die zugehörigen Satelliten integriert.

\*\*\* Da sich die Resonanzen von *m*- $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  sowie  $[\textit{m}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$  überlagern, wurden beide Signale gemeinsam integriert; zudem wird die Resonanz von  $[\{\textit{m}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Cl})]^{-*}(\text{?})$  ebenfalls überlagert.

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-687	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 456$	$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$
		$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 131$	

Nach Zugabe von 30 ml Pentan wird die Bildung eines weißen Feststoffs beobachtet. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Lösungsversuche in Et<sub>2</sub>O, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton sind erfolglos geblieben. Ebenso ist es bisher nicht gelungen, geeignete Einkristalle (durch Umkristallisation aus MeOH, Tieftemperaturkristallisation bzw. Aufkondensieren von Et<sub>2</sub>O auf MeOH-Lösung bei tiefen Temperaturen) für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

### <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des weißen Feststoffs in MeOH

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral
-119,0	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 460	[ <i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl] <sup>-</sup>	17,6
-122,0	m		[{ <i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (μ-Cl)] <sup>-</sup> (?)	1,0
-149,6	m		[{ <i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (μ-Cl)] <sup>-</sup> (?)	1,3
-155,4	m		[ <i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl] <sup>-</sup>	9,3
-161,6	m		[ <i>m</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl] <sup>-</sup>	18,4**

\* Die Zuordnung erfolgt aufgrund des Massenspektrums (neg. ESI) in MeOH.

\*\* Die Resonanzen von [*m*-Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl]<sup>-</sup> und [{*m*-Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Cl)]<sup>-</sup>(?) überlagern sich und werden gemeinsam integriert.

### Massenspektrum (neg. ESI) des weißen Feststoffs in MeOH

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
167	11 %	[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>
571	100 %	[Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl] <sup>-</sup>
702	8 %	[Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
1109	4 %	[(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg(μ-Cl)Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>

#### 5.2.2.2 Darstellung von [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br]

In einem Schlenkrohr werden 158 mg (0,296 mmol) Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vollständig gelöst und unter Rühren mit 113 mg (0,296 mmol) [(18-C-6)K]Br versetzt. Nach Zugabe von 20 ml Pentan wird die Bildung von weißem [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br] beobachtet, welches abfiltriert und dreimal mit Pentan gewaschen sowie im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 231 mg [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br] (85,3 %)

Elementaranalyse (berechnet): Hg 31,97 (32,10), F 35,76 (36,48), C 30,73 (31,38), H 2,99 (2,61)

Zersetzungspunkt: 212 – 215 °C (unter Verfärbung)

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-117,9	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 452$	$[\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$
-155,6	m		$[\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$
-160,9	m		$[\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-670	m		$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$

Massenspektrum (neg. ESI) von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  in MeOH

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
571	5 %	
615	100 %	$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$

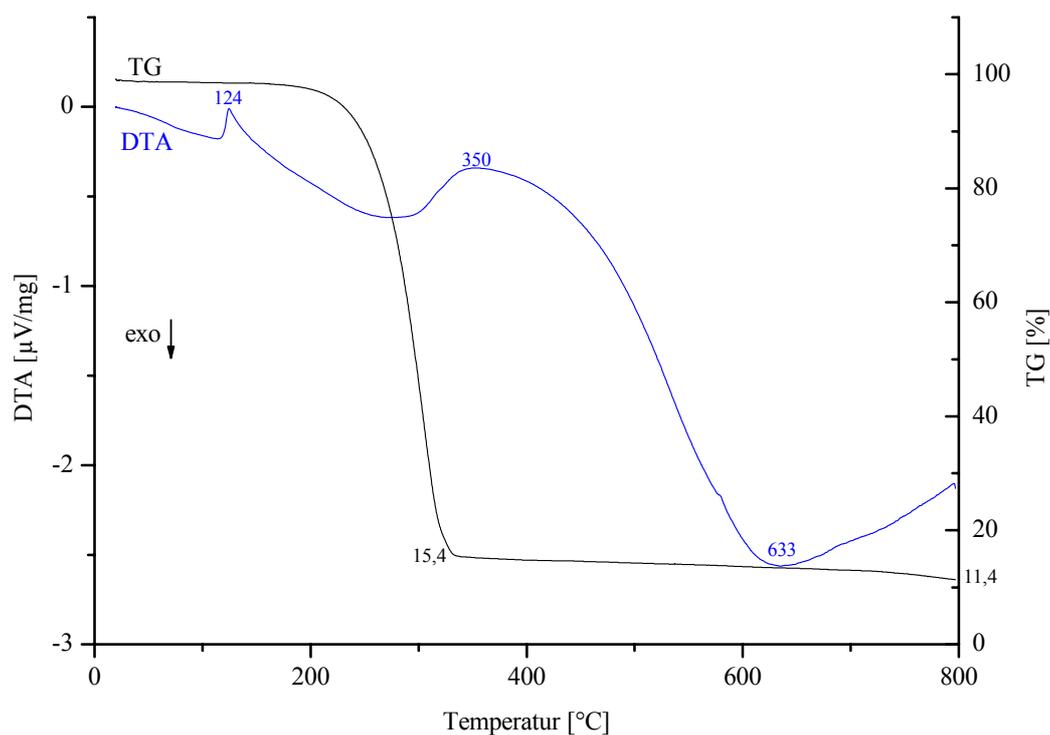


Abbildung 5-7: DTA / TG – Kurve von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$

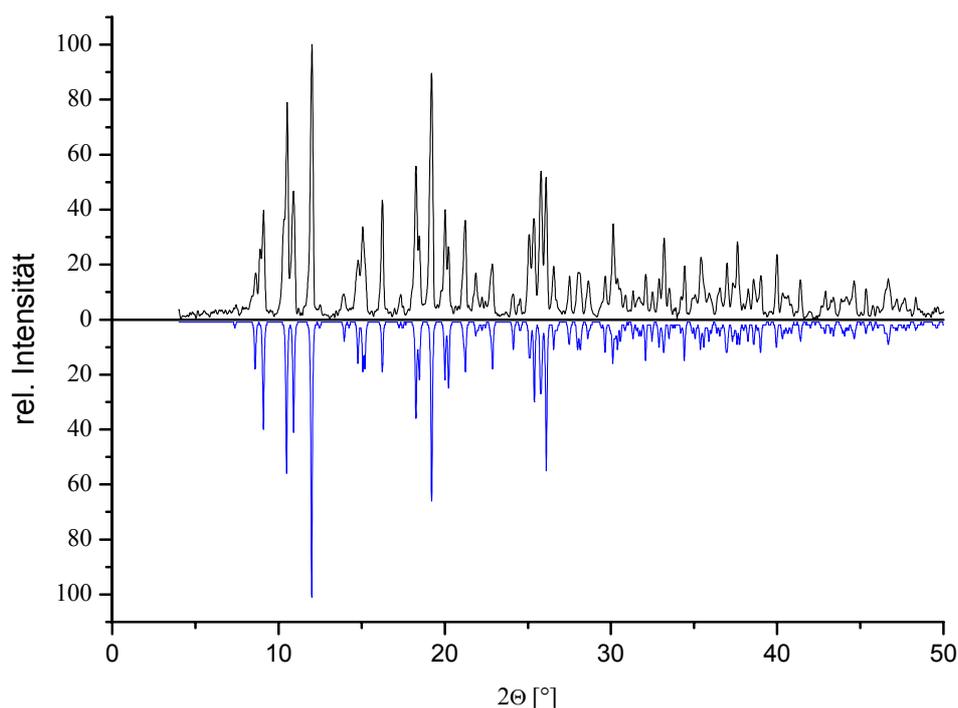


Abbildung 5-8: Pulverdiffraktogramm von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  (gemessen – [simuliert](#))

In einem Becherglas werden ca. 100 mg  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A3-1 im Anhang.

### 5.2.2.3 Darstellung von $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$

In einem Schlenkrohr werden 176 mg (0,329 mmol)  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  vollständig in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und unter Rühren mit 142 mg (0,329 mmol)  $[(18\text{-C-6})\text{K}]\text{I}$  versetzt. Nach Zugabe von 20 ml Pentan wird die Bildung von weißem  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  beobachtet, welches nach Filtration und dreimaligem Waschen mit Pentan im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 260 mg  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  (82,1 %)

Elementaranalyse (berechnet): C 29,84 (29,84), H 2,68 (2,49)

Zersetzungspunkt: 145 - 150 °C (unter Verfärbung)

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-118,0	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 446$	$[\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$
-155,9	m		$[\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$
-161,1	m		$[\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-612	m		$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$

Massenspektrum (neg. ESI) von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  in MeOH

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
622	3 %	
662	100 %	$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$
700	3 %	

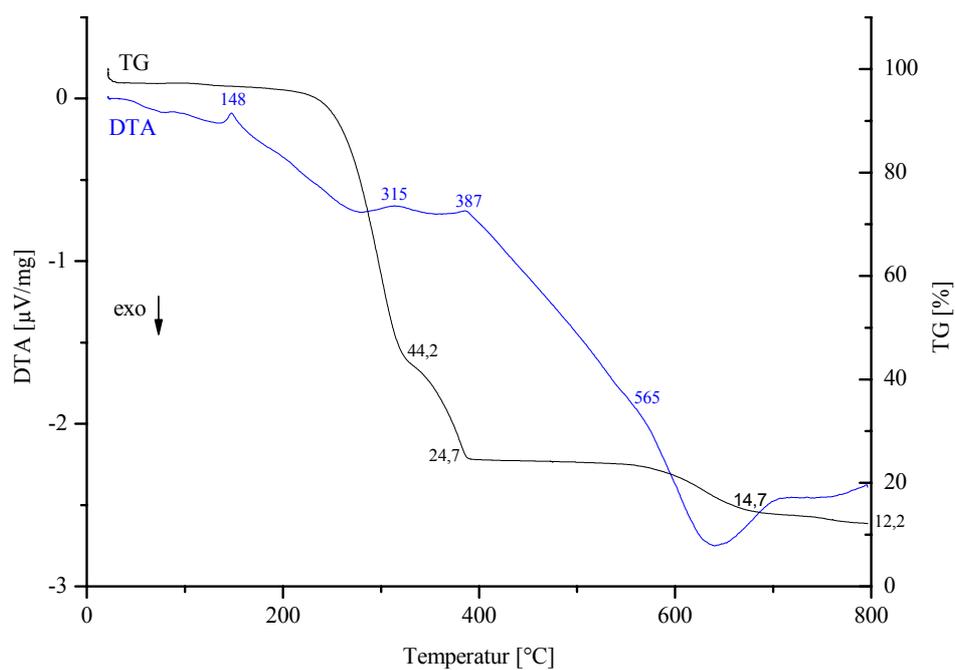


Abbildung 5-9: DTA / TG – Kurve von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$

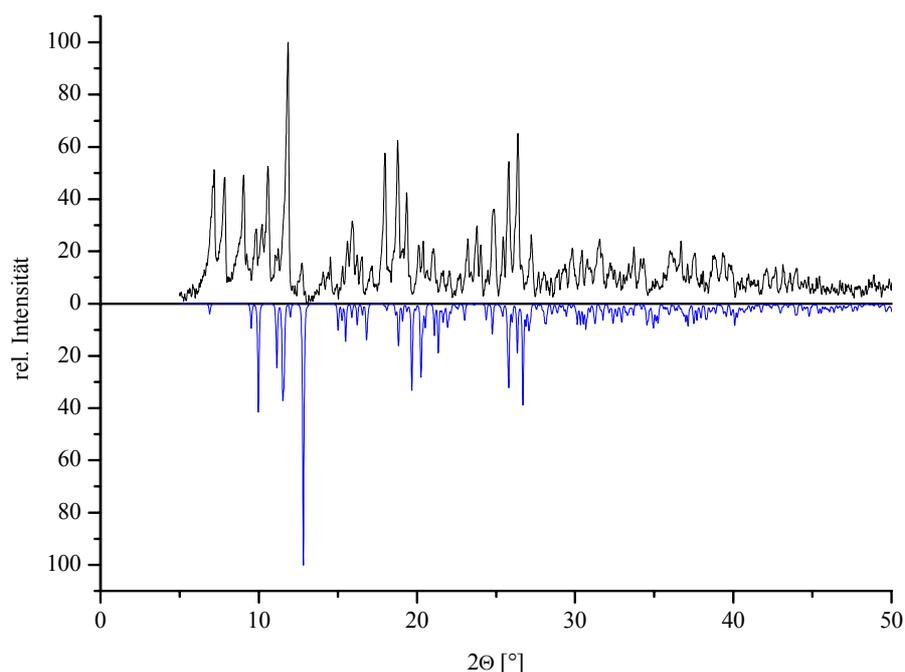


Abbildung 5-10: Pulverdiffraktogramm von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$

In einem Becherglas werden ca. 100 mg  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A3-1 im Anhang.

### 5.2.3.0 Kristallisationen von $[\text{Kat}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-X})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ (Kat: $\text{PPh}_4$ , $\text{PMePh}_3$ ; X: Br, I)

#### 5.2.3.1 Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

In einem Becherglas werden 229 mg (0,676 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  sowie 284 mg (0,676 mmol)  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  eingewogen und in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert. Die weiße Suspension wird auf 80 °C erwärmt und anschließend heiß filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats wird augenblicklich die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, so daß das Filtrat unter Zugabe von 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 °C erwärmt wird. Es entsteht eine klare Lösung, die zur Kristallisation in einen Styroporbehälter gestellt wird. Beim Abkühlen kristallisiert  $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  aus.

Die Strukturlösung eines röntgenographisch untersuchten Einkristalls beinhaltet  $[\text{PPh}_4]^+$ -Kationen sowie  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Br}]^-$ -Anionen, welche symmetriebedingt dimerisieren, wobei die Bromatome eine Fehlordnung aufweisen. Dabei nähern sich die Br-Lagen einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe bis auf 180 pm an, so daß die Struktur in der gefundenen Elementarzelle nicht zufriedenstellend gelöst werden kann. Im reziproken Gitter wird eine Überstruktur gefunden. Allerdings war bei den gegebenen Meßbedingungen eine Integration mit der größeren Elementarzelle nicht möglich, da eine zu hohe Anzahl überlappender Reflexe auftrat.

### 5.2.3.2 Kristallisation von $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

In einem Becherglas werden 36 mg (0,106 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  sowie 38 mg (0,106 mmol)  $[\text{PMePh}_3]\text{Br}$  eingewogen und vollständig in 10 ml MeOH gelöst. Das Becherglas wird zur Kristallisation mit einem Uhrglas bedeckt und über Nacht bis zur Trockene eingeeengt.  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  wird als weißer Feststoff erhalten, der aus Aceton umkristallisiert wird.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A4-1 im Anhang.

### 5.2.3.3 Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

In einem Becherglas werden 80 mg (0,237 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  sowie 96 mg (0,237 mmol)  $[\text{PPh}_4]\text{I}$  eingewogen und vollständig in 10 ml MeOH gelöst. Zur Kristallisation wird das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt und über Nacht allmählich bis zur Trockene eingeeengt. Die Kristallstruktur eines röntgenographisch untersuchten Einkristalls von  $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  kann aufgrund von Fehlordnung der Iodatome, die sich zu 130 % ergänzen, nicht zufriedenstellend gelöst werden. Bei der Datenreduktion wird im reziproken Gitter keine Überstruktur gefunden.

### 5.2.3.4 Kristallisation von $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

In einem Becherglas werden 227 mg (0,560 mmol)  $[\text{PMePh}_3]\text{I}$  eingewogen und vollständig in 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 190 mg (0,560 mmol)  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ . Augenblicklich wird die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der sich auch bei

Zugabe von weiteren 20 ml H<sub>2</sub>O nicht vollständig löst. Die Suspension wird 20 Minuten auf 80 °C erwärmt, so daß eine klare Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird in einem Styroporbehälter allmählich bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A4-1 im Anhang.

#### 5.2.4.0 Kristallisationsversuche von [Kat][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>X] (Kat: PNP, PPh<sub>4</sub>, X: Cl, Br, I)

##### 5.2.4.1 Kristallisation von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)]

In einem Schenkel eines H-Röhrchens werden 50 mg (0,093 mmol) Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> sowie 50 mg (0,093 mmol) [PNP]Cl eingewogen und vollständig in 8 ml MeOH gelöst. Durch Kühlen des zweiten Schenkels auf -55 °C wird MeOH innerhalb von fünf Tagen komplett abkondensiert, wobei ein kristalliner Feststoff erhalten wird. Der röntgenographisch untersuchte Einkristall hat die chemische Zusammensetzung [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)].

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A5-1 im Anhang.

##### 5.2.4.2 Kristallisation von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>]

In einem Schenkel eines H-Röhrchens werden 106 mg (0,199 mmol) Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> sowie 75 mg (0,199 mmol) [PPh<sub>4</sub>]Cl eingewogen und vollständig in 6 ml EtOH gelöst. Der zweite Schenkel wird mit 20 ml Et<sub>2</sub>O gefüllt, welcher in einem statischen Vakuum von ca. 100 mbar bei Raumtemperatur über Nacht auf die ethanolische Lösung kondensiert wird. Da nach sechs Tagen kein Kristallwachstum zu beobachten ist, wird das Lösungsmittel-Gemisch fast vollständig abpipettiert und es werden erneut 20 ml Et<sub>2</sub>O über Nacht bei Raumtemperatur aufkondensiert. Nach zwei Tagen werden farblose Kristalle erhalten. Der röntgenographisch untersuchte Einkristall hat die chemische Zusammensetzung [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>].

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A6-1 im Anhang.

### 5.2.4.3 Kristallisation von $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$

In einem Becherglas werden 50 mg (0,093 mmol)  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  sowie 39 mg (0,093 mmol)  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  eingewogen und vollständig in 10 ml MeOH gelöst. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt. MeOH verdampft über Nacht vollständig, wobei ein kristalliner Feststoff erhalten wird. Der röntgenographisch untersuchte Einkristall hat die chemische Zusammensetzung  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$ .

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A7-1 im Anhang.

### 5.2.4.4 Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})]$

In einem Schlenkrohr werden 136 mg (0,324 mmol)  $[\text{PPh}_4]\text{Br}$  eingewogen und vollständig in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Die wässrige Phase wird mit 15 ml einer Lösung von 173 mg (0,324 mmol)  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Über Nacht tritt Kristallwachstum an der Phasengrenze ein. Der röntgenographisch untersuchte Einkristall hat die chemische Zusammensetzung  $[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})]$ .

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A8-1 im Anhang.

### 5.2.4.5 Kristallisation von $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$

In einem Becherglas werden 87 mg (0,163 mmol)  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  sowie 76 mg (0,163 mmol)  $[\text{PPh}_4]\text{I}$  eingewogen und vollständig in 10 ml MeOH gelöst. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt. Über Nacht verdampft MeOH vollständig, wobei ein kristalliner Feststoff erhalten wird. Der röntgenographisch untersuchte Einkristall hat die chemische Zusammensetzung  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$ .

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A7-1 im Anhang.

#### 5.2.4.6 Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$

In einem Schenkel eines H-Röhrchens werden 63 mg (0,118 mmol)  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  sowie 55 mg (0,118 mmol)  $[\text{PPh}_4]\text{I}$  eingewogen und vollständig in 8 ml EtOH gelöst. Der zweite Schenkel wird mit 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gefüllt, welcher in einem statischen Vakuum von ca. 100 mbar bei Raumtemperatur auf die ethanolische Lösung kondensiert wird. Nach fünf Stunden ist bereits die Bildung von schwachgelben Kristallen zu beobachten. Die Kristallisation wird über Nacht fortgesetzt. Der anschließend röntgenographisch untersuchte Einkristall hat die chemische Zusammensetzung  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$ .

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A6-1 im Anhang.

#### 5.2.4.7 Kristallisation von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$

In einem Erlenmeyerkolben werden 345 mg (1,271 mmol)  $\text{HgCl}_2$  vollständig in 20 ml EtOH gelöst und unter Rühren mit 953 mg (2,541 mmol)  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  versetzt. Es wird augenblicklich die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der sich auch nach Zugabe von weiteren 10 ml EtOH nicht vollständig löst. Die ethanolische Lösung wird kurz bis zum Sieden erhitzt und anschließend heiß filtriert. Der weiße Rückstand wird komplett in 15 ml siedendem EtOH gelöst. Beim allmählichen Abkühlen bis auf Raumtemperatur kristallisieren über Nacht bis zu 3 cm lange, farblose Nadeln aus, die die chemische Zusammensetzung  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$  haben.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A9-1 im Anhang.

### 5.2.4.7 Umsetzung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ in MeOH im molaren Verhältnis 3 : 1

In einem Schlenkrohr werden 19 mg (0,032 mmol)  $[\text{PNP}]\text{Cl}$  sowie 52 mg (0,097 mmol)  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  eingewogen und unter Rühren vollständig in 5 ml MeOH gelöst. Nach 30 Minuten wird die klare Reaktionslösung  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung*
-119,3	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 459$	$[\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^- /$ $\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
-155,1	m		$[\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^- /$ $\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
-161,5	m	$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 122$	$[\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^- /$ $\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

\* Die Zuordnung der Signale erfolgt aufgrund des Massenspektrums (neg. ESI) und der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten in Kapitel 5.3.1.0.

Anschließend verdampft MeOH über einen Zeitraum von zwei Tagen vollständig und der erhaltene weiße Festkörper wird massenspektrometrisch sowie pulverdiffraktometrisch untersucht.

Massenspektrum (neg. ESI) des weißen Rückstands in MeOH

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
571	100 %	$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$
594	36 %	

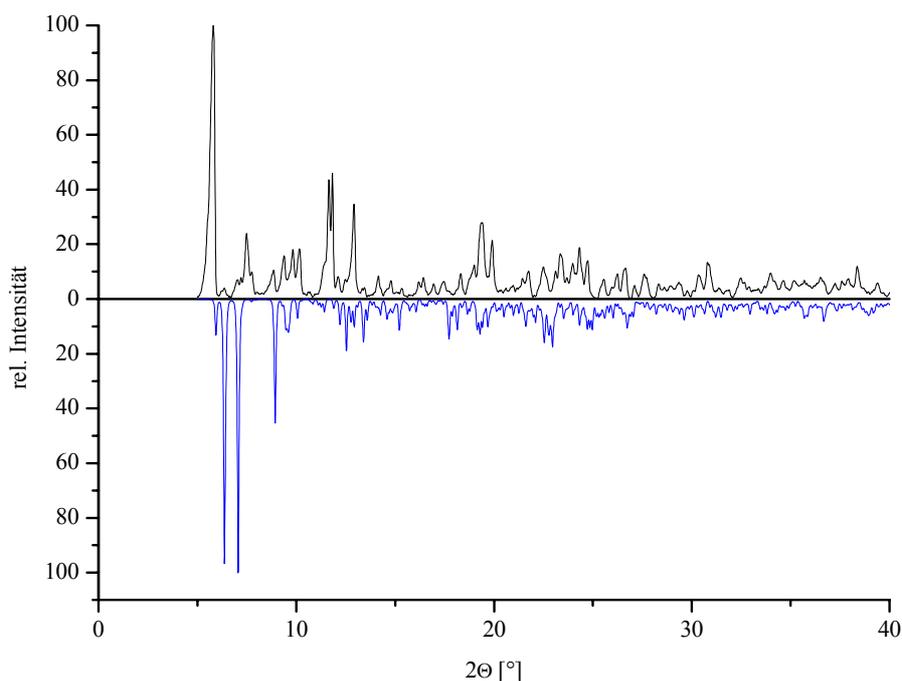


Abbildung 5-11: Pulverdiffraktogramm des weißen Feststoffs (gemessen – [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)] simuliert)

#### 5.2.4.8 Umsetzung von Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit [PPh<sub>4</sub>]Br in MeOH im molaren Verhältnis 3 : 1

In einem Schlenkrohr werden 11 mg (0,026 mmol) [PPh<sub>4</sub>]Br sowie 41 mg (0,077 mmol) Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> vollständig unter Rühren in 5 ml MeOH gelöst und nach 30 Minuten <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung*
-119,3	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 460	[ <i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br] <sup>-</sup> / <i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
-155,1	m		[ <i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br] <sup>-</sup> / <i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
-161,5	m	<sup>4</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 123	[ <i>m</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br] <sup>-</sup> / <i>m</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

\* Die Zuordnung der Signale erfolgt aufgrund des Massenspektrums (neg. ESI) und der <sup>19</sup>F-NMR-Daten in Kapitel 5.3.1.0.

Anschließend verdampft MeOH innerhalb von zwei Tagen vollständig und der erhaltene weiße Rückstand wird pulverdiffraktometrisch sowie massenspektrometrisch untersucht.

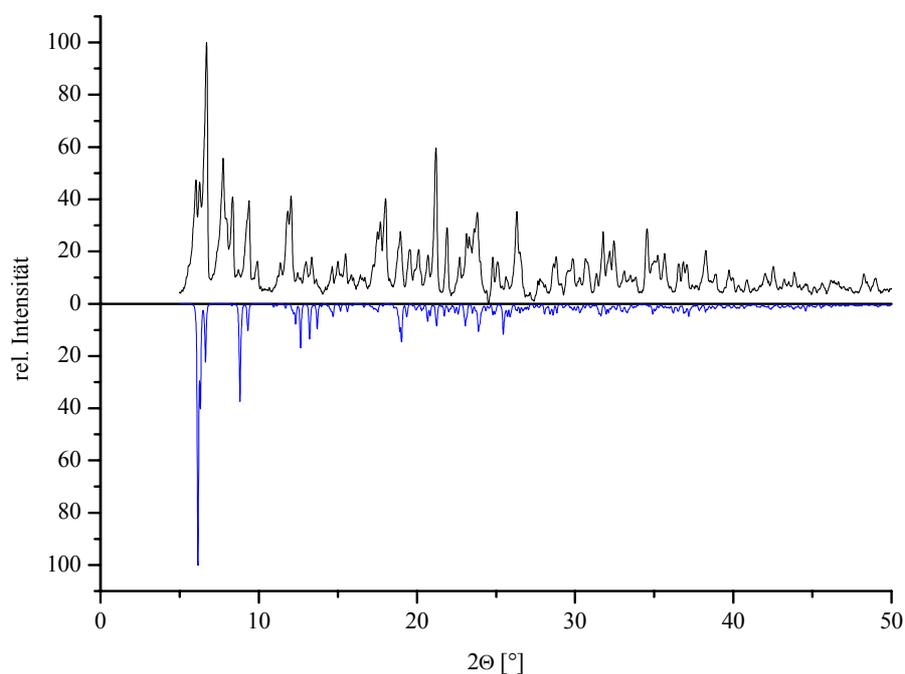


Abbildung 5-12: Pulverdiffraktogramm des weißen Feststoffs (gemessen –  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$  simuliert)

Massenspektrum (neg. ESI) des weißen Rückstands in MeOH

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
581	30 %	
615	100 %	$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^-$
703	3 %	$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$
1150	3 %	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$

### 5.2.4.9 Umsetzung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit $[\text{PPh}_4]\text{I}$ in MeOH im molaren Verhältnis 3 : 1

In einem Schlenkrohr werden 18 mg (0,039 mmol)  $[\text{PPh}_4]\text{I}$  sowie 63 mg (0,118 mmol)  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  vollständig unter Rühren in 5 ml MeOH gelöst und nach 30 Minuten  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung*
-119,2	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 459$	$[\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- /$ $\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
-155,3	m		$[\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- /$ $\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
-161,6	m	$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 123$	$[\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^- /$ $\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

\* Die Zuordnung der Signale erfolgt aufgrund des Massenspektrums (neg. ESI) und der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten in Kapitel 5.3.1.0.

Anschließend verdampft MeOH innerhalb von zwei Tagen vollständig und der erhaltene weiße Rückstand wird pulverdiffraktometrisch sowie massenspektrometrisch untersucht.

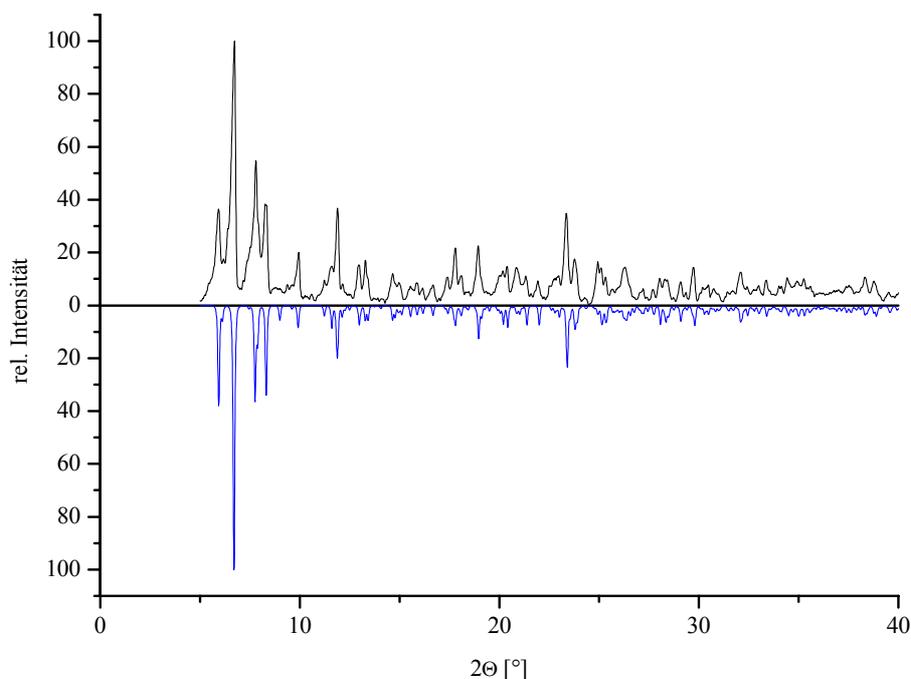


Abbildung 5-13: Pulverdiffraktogramm des weißen Feststoffs (gemessen –  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  simuliert)

Massenspektrum (neg. ESI) des weißen Rückstands in MeOH

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
662	100 %	[Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I] <sup>-</sup>
702	12 %	[Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>

### 5.3.0.0 Umsetzungen von HgF<sub>2</sub> mit Me<sub>3</sub>SiR<sub>f</sub>\* in DMSO

#### 5.3.1.0 Darstellung von Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

In einem Schlenkrohr werden 740 mg (3,102 mmol) HgF<sub>2</sub> eingewogen und in 5 ml DMSO suspendiert. Zu der orangefarbenen Suspension werden 1,623 g (6,760 mmol) Me<sub>3</sub>SiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> tropfenweise zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung eines orangefarbenen Festkörpers beobachtet wird. Die überstehende klare Reaktionslösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 24 Stunden

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-118,1	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 464	<i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5,0	[127]
-127,8	m		Me <sub>3</sub> Si( <i>o</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	1,0	
-139,1	m		<i>1,5</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H	0,1	[141]
-153,0	m		Me <sub>3</sub> Si( <i>p</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	0,5	
-155,0	m		<i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	3,9*	[127]
-155,3	dez	<sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>19</sup> F) = 8	Me <sub>3</sub> SiF	3,9*	[126]
-161,1	m	<sup>4</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 129	<i>m</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5,0	[127]
-162,2	m		Me <sub>3</sub> Si( <i>m</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	1,0	
-162,9	m		<i>2,4</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H	0,1	[141]

\* Da sich die Resonanzen überlagern, wurden sie gemeinsam integriert; zudem überlagern sie noch die Resonanz für *3*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H<sup>[141]</sup>.

Der Reaktionsansatz wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Veränderung des Reaktionsansatzes zu beobachten ist. Die klare Reaktionslösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 48 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-118,1	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 464$	<i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	8,7	[127]
-127,8	m		Me <sub>3</sub> Si( <i>o</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	1,0	
-139,1	m		<i>1,5</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H	0,1	[141]
-153,0	m		Me <sub>3</sub> Si( <i>o</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	0,5	
-155,0	m		<i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5,4*	[127]
-155,2	dez	$^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 8$	Me <sub>3</sub> SiF	5,4*	[126]
-161,1	m	$^4J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 130$	<i>m</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	8,7	[127]
-162,1	m		Me <sub>3</sub> Si( <i>m</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	1,1	
-162,8	m		<i>2,4</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H	0,1	[141]

\* Da sich die beiden Resonanzen überlagern, wurden sie gemeinsam integriert; zudem überlagern sie noch die Resonanz für *3*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H<sup>[141]</sup>.

Der orangefarbene Rückstand wird von der Reaktionslösung abfiltriert und dreimal mit wenig DMSO gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung werden direkt in H<sub>2</sub>O getropft, so daß an der Eintropfstelle augenblicklich Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> als weißer Feststoff ausfällt. Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wird anschließend abfiltriert und über Nacht in einem Exsikkator über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Ausbeute: 1542 mg Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (93,0 % bezogen auf HgF<sub>2</sub>)

Schmelzpunkt: 142 °C (140,5 – 141,5 °C<sup>[98]</sup>)

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in MeOH

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-119,4	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 459$	<i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	[127]
-155,1	m		<i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	[127]
-161,5	m	$^4J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 121$	<i>m</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	[127]

5.3.2.0 Darstellung von Hg(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub>

In einem Schlenkrohr werden 357 mg (1,496 mmol) HgF<sub>2</sub> eingewogen und in 5 ml DMSO suspendiert. Zu der orangefarbenen Suspension werden 694 mg (3,123 mmol) Me<sub>3</sub>Si(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H) gegeben. Der Reaktionsansatz wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei wird die Bildung eines orangefarbenen Feststoffs beobachtet. Die überstehende klare Reaktionslösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 24 Stunden

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-93,5	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 417	Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	3,5	[131]
-100,5	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	1,7	[132]
-113,0	m		1,2,3,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	4,2*	[133]
-113,5	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 455	Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	4,2*	[131]
-121,6	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	2,0	[132]
-131,1	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	1,8	[132]
-133,1	m		1,2,3,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	0,4	[133]
-133,6	m		Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	3,7	[131]
-154,6	dez	<sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H- <sup>19</sup> F) = 8	Me <sub>3</sub> SiF	1,0	[126]
-166,1	m		Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	6,4**	[131]
-166,8	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	6,4**	[132]

\* Da sich die Resonanzen überlagern, wurden beide Flächen gemeinsam integriert.

\*\* Da sich die Resonanzen überlagern, wurden beide Flächen gemeinsam integriert; zudem liegt unterhalb des Signals von Hg(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> noch die Resonanz für 1,2,3,5-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>[133]</sup>.

Der Reaktionsansatz wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Veränderung des Reaktionsansatzes zu beobachten ist. Die klare Reaktionslösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 48 Stunden

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-93,5	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 417	Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	5,1	[131]
-100,5	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	0,1	[132]
-113,0	m		1,2,3,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	6,3*	[133]
-113,5	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 458	Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	6,3*	[131]
-121,6	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	0,2	[132]
-131,2	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	0,2	[132]
-132,5	m		1,2,3,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	0,3	[133]
-133,5	m		Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	5,8	[131]
-154,6	dez		Me <sub>3</sub> SiF	1,0	[126]
-166,1	m		Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	7,6**	[131]

\* Da sich die Resonanzen überlagern, wurden beide Flächen gemeinsam integriert.

\*\* Die Resonanz für Me<sub>3</sub>Si(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H) liegt als Schulter auf der Resonanz für Hg(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub>; zudem liegt unterhalb des Signals von Hg(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> noch die Resonanz von 1,2,3,5-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>[133]</sup>.

Der Reaktionsansatz wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Veränderung des Reaktionsansatzes zu beobachten ist. Die klare Reaktionslösung wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 72 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-91,8	m			0,3	
-93,4	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 417$	$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	10,7	[131]
-113,0	m		1,2,3,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2$	12,7*	[133]
-113,5	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 456$	$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	12,7*	[131]
-132,5	m		1,2,3,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2$	0,9	[133]
-133,5	m		$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	5,8	[131]
-154,4	dez	$^3\text{J}(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 7$	$\text{Me}_3\text{SiF}$	1,0	[126]
-166,0	m		$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	13,8**	[131]

\* Da sich die Resonanzen überlagern, wurden beide Flächen gemeinsam integriert.

\*\* Unterhalb des Signals von  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  liegt noch die Resonanz von 1,2,3,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2$ <sup>[133]</sup>.

Der orangefarbene Rückstand wird von der Reaktionslösung abfiltriert und dreimal mit wenig DMSO gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung werden direkt zu 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  getropft, wobei an der Eintropfstelle augenblicklich  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  als weißer Feststoff ausfällt, welches im Anschluß daran abfiltriert wird.  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  wird über Nacht in einem Exsikkator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Ausbeute: 634 mg  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  (85,0 % bezogen auf  $\text{HgF}_2$ )

Schmelzpunkt: 83 – 84 °C (Literatur: 84 – 84,5 °C<sup>[134]</sup>, 84 – 85 °C<sup>[135]</sup>, 86 – 87,5<sup>[136]</sup>)

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-95,6	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 406$	$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	0,9	[131]
-114,6	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 434$	$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	1,0	[131]
-132,4	m		$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	0,9	[131]
-166,0	m		$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	1,0	[131]

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-819	m		$\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	[136]

EI-Massenspektrum von  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  bei 35 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung	Literatur <sup>[136]</sup>
500	100 %	$[\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2]^+$	$[\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2]^+$
351	28 %	$[\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})]^+$	$[\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})]^+$
149	28 %	$[1,2,3,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}]^+$	$[1,2,3,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}]^+$

Durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln ( $\text{Et}_2\text{O}$ , Glyme,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , n-Hexan, n-Pentan, MeOH) sind keine für eine röntgenographische Untersuchung geeigneten Einkristalle erhalten worden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle sind durch Sublimation erhalten worden. Hierbei kristallisiert  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$  in farblosen Nadeln aus.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A10-1 im Anhang.

### 5.3.3.0 Darstellung von $\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$

In einem Schlenkrohr werden 405 mg (1,697 mmol)  $\text{HgF}_2$  eingewogen und in 5 ml DMSO suspendiert. Zu dieser orangefarbenen Suspension werden 858 mg (3,475 mmol)  $\text{Me}_3\text{Si}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$  pipettiert und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei wird die Bildung eines orangefarbenen Feststoffs beobachtet. Die klare Reaktionslösung wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 24 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-120,2	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 448$	$\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	7,0	[139]
-128,8	m		$\text{Me}_3\text{Si}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$	6,0	[137]
-138,2	m		$\text{Hg}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$	6,9	[139]
-139,0	m		$\text{Me}_3\text{Si}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})$	5,6	[137]
-139,5	m		$1,2,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}_2$	0,7	[138]
-154,8	dez	$^3\text{J}(^1\text{H}\text{-}^{19}\text{F}) = 7$	$\text{Me}_3\text{SiF}$	1,0	[126]

Der Reaktionsansatz wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Veränderung des Reaktionsansatzes zu beobachten ist. Die klare Reaktionslösung wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 48 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-119,5	m			11,7*	
-120,2	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 448$	Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	11,7*	[139]
-127,6	m			0,1	
-128,7	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	0,8	[137]
-138,2	m	$^4J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 127$	Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	11,8	[139]
-139,0	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	1,0	[137]
-139,5	m		1,2,4,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	0,7	[138]
-154,8	dez		Me <sub>3</sub> SiF	1,0	[126]
-156,2	m			0,1	

\* Da sich die Resonanzen überlagern, werden die beiden Flächen gemeinsam integriert.

Der Reaktionsansatz wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Veränderung des Reaktionsansatzes zu beobachten ist. Die klare Reaktionslösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 72 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-119,5	m			23,6*	
-120,2	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 449$	Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	23,6*	[139]
-127,6	m			0,2	
-128,7	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	0,4	[137]
-138,2	m	$^4J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 123$	Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	23,0	[139]
-139,0	m		Me <sub>3</sub> Si(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)	0,6	[137]
-139,4	m		1,2,4,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	1,3	[138]
-154,5	dez	$^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 8$	Me <sub>3</sub> SiF	1,0	[126]

\* Da sich die Resonanzen überlagern, werden die beiden Flächen gemeinsam integriert.

Der orangefarbene Rückstand wird von der Reaktionslösung abfiltriert und dreimal mit wenig DMSO gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung werden direkt zu 40 ml H<sub>2</sub>O getropft, wobei an der Eintropfstelle augenblicklich Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> als weißer Feststoff ausfällt, welches im Anschluß daran abfiltriert wird. Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> wird über Nacht in einem Exsikkator über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Ausbeute: 722 mg Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> (85,3 % bezogen auf HgF<sub>2</sub>)

Schmelzpunkt: 146 °C (Literatur: 146 – 147 °C<sup>[139]</sup>; 146,5 – 148 °C<sup>[136]</sup>)

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-121,1	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 431	Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	1,0	[139]
-137,4	m		Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	0,9	[139]

<sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum von Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-869	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 426 <sup>4</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 116	<b>Hg</b> (2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	[136]

EI-Massenspektrum von Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> bei 45 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung	Literatur <sup>[136]</sup>
500	100 %	[Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
351	24 %	[Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)] <sup>+</sup>	[Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H)] <sup>+</sup>
149	32 %	[1,2,4,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H] <sup>+</sup>	[1,2,4,5-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H] <sup>+</sup>

Versuche, geeignete Einkristalle für eine Kristallstrukturbestimmung durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, n-Pentan, n-Hexan, Et<sub>2</sub>O, Glyme) zu gewinnen, sind ohne Erfolg geblieben.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall konnte durch Sublimation erhalten werden. Hierbei kristallisiert Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> in farblosen Nadeln aus.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A10-1 im Anhang.

**5.3.4.0 Darstellung von Hg(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

In einem Schlenkrohr werden 361 mg (1,513 mmol) HgF<sub>2</sub> eingewogen und in 5 ml DMSO suspendiert. Zu der orangefarbenen Suspension werden anschließend 679 mg (3,324 mmol) Me<sub>3</sub>Si(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) pipettiert. Der Reaktionsansatz wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung eines orangefarbenen Feststoffs beobachtet wird. Die klare Reaktionslösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 24 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-88,5	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 423$	Hg(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6,4	[136]
-94,6	m		Me <sub>3</sub> Si(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )	2,7	
-106,2	m		Me <sub>3</sub> Si(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )	1,2	
-107,2	m		1,3,5-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	0,9	[138]
-108,7	m		Hg(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,9	[136]
-154,3	dez	$^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 6$	Me <sub>3</sub> SiF	1,0	[126]

Der Reaktionsansatz wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Veränderung des Reaktionsansatzes zu beobachten ist. Die klare Reaktionslösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 48 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-88,5	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 422$	Hg(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	12,1	[136]
-94,6	m		Me <sub>3</sub> Si(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )	1,3	
-106,2	m		Me <sub>3</sub> Si(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )	0,5	
-107,2	m		1,3,5-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	1,1	[138]
-108,7	m		Hg(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5,3	[136]
-154,4	dez		Me <sub>3</sub> SiF	1,0	[126]

Der Reaktionsansatz wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Veränderung des Reaktionsansatzes zu beobachten ist. Die klare Reaktionslösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 72 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-88,5	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 424$	Hg(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	28,6	[136]
-94,6	m		Me <sub>3</sub> Si(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )	1,3	
-106,2	m		Me <sub>3</sub> Si(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> )	0,5	
-107,1	m		1,3,5-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,6	[138]
-108,6	m		Hg(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	12,5	[136]
-154,1	dez	$^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 7$	Me <sub>3</sub> SiF	1,0	[126]

Der orangefarbene Rückstand wird von der Reaktionslösung abfiltriert und dreimal mit wenig DMSO gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung werden direkt zu 40 ml H<sub>2</sub>O getropft, wobei an der Eintropfstelle augenblicklich Hg(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> als weißer Feststoff ausfällt,

welches im Anschluß daran abfiltriert wird.  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  wird über Nacht in einem Exsikkator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Ausbeute: 568 mg  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  (81,2 % bezogen auf  $\text{HgF}_2$ )

Schmelzpunkt: 138 – 139 °C (Literatur: 137,5 – 140 °C<sup>[136]</sup>)

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-89,5	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 411$	$\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$	2,2	[136]
-108,5	m		$\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$	1,0	[136]

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  in  $\text{D}_6\text{-Aceton}$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-746	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 407$ $^4\text{J}(^1\text{H}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 38$	$\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$	[136]

EI-Massenspektrum von  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  bei 45 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
464	100 %	$[\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]^+$
333	24 %	$[\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)]^+$
131	19 %	$[1,3,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2]^+$

Durch Umkristallisation von ca. 30 mg  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$  aus 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird ein für die Kristallstrukturbestimmung geeigneter Einkristall erhalten.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A11-1 im Anhang.

### 5.3.5.0 Darstellung von $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$

In einem Schlenkrohr werden 460 mg (1,928 mmol)  $\text{HgF}_2$  eingewogen und in 5 ml DMSO suspendiert. Im Anschluß daran werden zu der orangefarbenen Suspension 908 mg (4,876 mmol)  $\text{Me}_3\text{Si}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  gegeben. Der Reaktionsansatz wird 48 Stunden gerührt, wobei die Bildung eines orangefarbenen Niederschlags beobachtet wird. Die klare Reaktionslösung wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung nach 48 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-91,2	m	$^2J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 427$	Hg( <b>2,6</b> -F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,6	[136, 140]
-97,4	m			2,3	
-109,6	m		<b>1,3</b> -F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,4	[133]
-154,4	dez	$^1J(^{19}\text{F}-^{29}\text{Si}) = 274$ $^3J(^1\text{H}-^{19}\text{F}) = 7$	Me <sub>3</sub> SiF	1,0	[126]

Der Reaktionsansatz wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert, wobei das Filtrat direkt in 20 ml H<sub>2</sub>O eingebracht wird. Augenblicklich fällt an der Eintropfstelle Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als weißer Feststoff aus, welches im Anschluß abfiltriert und über Nacht in einem Exsikkator über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet wird.

Ausbeute: 619 mg Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (75,3 % bezogen auf HgF<sub>2</sub>)

Schmelzpunkt: 145 °C (Literatur: 143-144 °C<sup>[136]</sup>, 145 °C<sup>[140]</sup>)

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in D<sub>6</sub>-Aceton

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-94,1	m	$^1J(^{13}\text{C}-^{19}\text{F}) = 236$ $^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 419$	Hg( <b>2,6</b> -F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[136, 140]

<sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum von Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in D<sub>6</sub>-Aceton

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-764	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 418$ $^4J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg}) = 41$	<b>Hg</b> (2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[136]

EI-Massenspektrum von Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 45 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung	Literatur <sup>[136]</sup>
428	100 %	[Hg(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[Hg(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
315	27 %	[Hg(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	[Hg(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>
226	3 %	[C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	[Hg] <sup>+</sup>
113	15 %	[1,3-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[1,3-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

Durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (Et<sub>2</sub>O, MeOH, Glyme, n-Pentan, n-Hexan, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) konnten keine für eine Kristallstrukturbestimmung geeigneten Einkristalle gewonnen werden.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wird durch Sublimation erhalten. Hierbei kristallisiert Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in farblosen Rhomboedern aus.

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A11-1 im Anhang.

#### 5.4.0.0 Umsetzung von $\text{Hg}_2\text{F}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ in DMSO

In einem Schlenkrohr werden 384 mg (0,876 mmol)  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  in 5 ml DMSO suspendiert. Zu der gelblichen Suspension werden 568 mg (2,361 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  gegeben. Der Reaktionsansatz wird 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wird die Bildung eines gelben Feststoffs beobachtet. Die klare, gelblich-grüne Reaktionslösung wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren DMSO-Lösung nach 40 Stunden

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-116,4	m		$[\text{o-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ oder $\text{o-C}_6\text{F}_5\text{HgF}$ (???)	0,2	
-117,6	m		$\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	<0,1	[127]
-127,4	m		$\text{Me}_3\text{Si}(\text{o-C}_6\text{F}_5)$	1,0	
-128,2	m			0,1	
-138,7	m		$\text{o-C}_6\text{F}_5\text{H}$	<0,1	[141]
-152,2	m		$\text{Me}_3\text{Si}(\text{p-C}_6\text{F}_5)$	0,5	
-153,4	m		$[\text{p-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ oder $\text{p-C}_6\text{F}_5\text{HgF}$ (???)	0,1	
-154,0	m		$\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	<0,1	[127]
-154,5	m		$\text{p-C}_6\text{F}_5\text{H}$	<0,1	[141]
-159,8	m		$[\text{m-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ oder $\text{m-C}_6\text{F}_5\text{HgF}$ (???)	0,2	
-160,4	m		$\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	<0,1	[127]
-161,5	m		$\text{Me}_3\text{Si}(\text{m-C}_6\text{F}_5)$	0,9	
-162,2	m		$\text{m-C}_6\text{F}_5\text{H}$	0,1	[141]
-163,1	m			0,1	

Die Suspension wird drei Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei wird die Bildung eines grauen Niederschlags beobachtet. Die klare Reaktionslösung wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren DMSO-Lösung nach drei Wochen

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-115,8	m	${}^2J({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg}) = 600$	$[\textit{o}\text{-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ oder $\textit{o}\text{-C}_6\text{F}_5\text{HgF}$ (???)	0,5	
-117,6	m	${}^2J({}^{19}\text{F}-{}^{199}\text{Hg}) = 468$	$\textit{o}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	1,0	[127]
-127,4	m		$\text{Me}_3\text{Si}(\textit{o}\text{-C}_6\text{F}_5)$	1,0	
-138,6	m		$\textit{o}\text{-C}_6\text{F}_5\text{H}$	0,2	[141]
-152,1	m		$\text{Me}_3\text{Si}(\textit{p}\text{-C}_6\text{F}_5)$	0,5	
-153,5	m		$[\textit{p}\text{-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ oder $\textit{p}\text{-C}_6\text{F}_5\text{HgF}$ (???)	0,9*	
-154,2	m		$\textit{p}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	0,9*	[127]
-154,5	m		$\textit{p}\text{-C}_6\text{F}_5\text{H}$	0,9*	[141]
-159,3	m		$\text{Me}_3\text{SiF}$	2,9**	
-159,9	m		$[\textit{m}\text{-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ oder $\textit{m}\text{-C}_6\text{F}_5\text{HgF}$ (???)	2,9**	
-160,4	m		$\textit{m}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	2,9**	[127]
-161,4	m		$\text{Me}_3\text{Si}(\textit{m}\text{-C}_6\text{F}_5)$	2,9**	
-162,1	m		$\textit{m}\text{-C}_6\text{F}_5\text{H}$	2,9**	[141]
-163,3	m			2,9**	

\* Da sich die drei Resonanzen von  $[\textit{p}\text{-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+/\textit{p}\text{-C}_6\text{F}_5\text{HgF}$ ,  $\textit{p}\text{-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  sowie  $\textit{p}\text{-C}_6\text{F}_5\text{H}$  überlagern, werden die Signale gemeinsam integriert.

\*\* Da sich die sechs Resonanzen von  $\delta = -159,9$  bis  $-163,3$  überlagern, werden die Signale gemeinsam integriert.

### 5.5.0.0 Umsetzungen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$

#### 5.5.0.1 Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$

$\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$  wird wie in [142] beschrieben synthetisiert. Hierzu werden 550 mg (2,305 mmol)  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  sowie 1,055 g (4,747 mmol)  $\text{HgCl}_2$  eingewogen und in 20 ml EtOH suspendiert. Anschließend wird die Suspension fünf Stunden bis zur Bildung einer klaren Lösung zum Rückfluß erhitzt. Im Anschluß daran wird EtOH vollständig abdestilliert und das erhaltene  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$  aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>HgCl in Et<sub>2</sub>O / EtOH

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-118,2	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 542	<i>o</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> HgCl*
-155,0	m		<i>p</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> HgCl**
-161,5	m	<sup>4</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 186	<i>m</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> HgCl**

\* Im rechten Satellitensignal wird ein weiteres Signal als Schulter detektiert, das *o*-Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zugeordnet wird; die Intensität ist so gering, daß das entsprechende Satellitensignal nicht detektiert wird.

\*\* Die Resonanzen von *p*-Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und *m*-Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> fallen mit denen von *p*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>HgCl und *m*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>HgCl zusammen.

EI-Massenspektrum von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>HgCl bei 40 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
167	64 %	[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
202	8 %	[Hg] <sup>+</sup>
369	36 %	[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Hg] <sup>+</sup>
404	100 %	[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> HgCl] <sup>+</sup>
496	6 %	
536	60 %	[Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>

**5.5.1.0 Umsetzung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>HgCl mit Ag[BF<sub>4</sub>] in Et<sub>2</sub>O / EtOH**

In einem Becherglas werden 202 mg (0,501 mmol) C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>HgCl vollständig in 10 ml Et<sub>2</sub>O / EtOH (Verhältnis 1 : 1) gelöst und unter Rühren mit 98 mg (0,501 mmol) Ag[BF<sub>4</sub>] versetzt. Augenblicklich wird die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet. Es wird für 5 Minuten nachgerührt. Anschließend wird der Niederschlag über Celite abfiltriert, welches sich innerhalb von 15 Minuten violett verfärbt. Das klare Filtrat wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des Filtrats

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-117,0	m	$^3J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 599$	$[\text{o-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ (?)	1,0	
-119,4	m		$\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	<0,1	[127]
-148,6	s	Linienbreite $\approx 105$ Hz	$\text{BF}_3\cdot\text{D}$	2,7*	[143]
-149,8	s		$[\text{BF}_4]^-$	2,7*	[143]
-152,3	s			0,1	
-154,6	m		$[\text{p-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ (?)	0,5	
-155,1	m		$\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	<0,1	
-161,4	m	$^4J(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 221$	$[\text{m-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ (?)	1,1	
-180,0	s			0,2	

\* Da sich die beiden Resonanzen überlagern, werden sie gemeinsam integriert.

Die Lösungsmittel werden im Vakuum vollständig abdestilliert. Der weiße Feststoff ist hygroskopisch und wird massenspektrometrisch untersucht.

## EI-Massenspektrum des weißen Rückstands bei 40 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
45	37 %	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$
79	12 %	
93	6 %	
111	4 %	
149	3 %	
167	22 %	$[\text{C}_6\text{F}_5]^+$
369	29 %	$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}]^+$
404	32 %	$[\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}]^+$
496	3 %	
536	100 %	$[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$

5.5.2.0 Umsetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$  mit  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  und  $\text{PPh}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  /  $\text{EtOH}$ 

In einem Becherglas werden 202 mg (0,501 mmol)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$  eingewogen und vollständig in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  /  $\text{EtOH}$  (Verhältnis 1 : 1) gelöst. Zu der klaren Lösung werden unter Rühren 98 mg (0,501 mmol)  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  gegeben. Augenblicklich wird die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der nach 5 Minuten über Celite abfiltriert wird. Der celite-haltige

Rückstand verfärbt sich innerhalb von 15 Minuten violett. Das klare Filtrat wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

 $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Filtrats

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-117,3	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 596$	$[\text{o-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+(\text{?})$	0,3	
-119,5	m		$\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$		[127]
-150,0	s		$[\text{BF}_4]^-$	1,0	[143]
-153,3	s		$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	0,1	[144]
-154,4	m		$[\text{p-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+(\text{?})$	0,2	
-155,2	m		$\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$		[127]
-161,4	m	$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 221$	$[\text{m-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+(\text{?})$	0,3*	
-181,7	s				
-182,5	s				

\* Die Resonanz von  $[\text{m-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$  überlagert die Resonanz von  $\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ .

Das Filtrat wird mit 131 mg (0,501 mmol)  $\text{PPh}_3$  versetzt. Es wird augenblicklich die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der abfiltriert und viermal mit Pentan gewaschen wird (die pentanhaltige Waschlösung wird verworfen). Das Filtrat wird  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

 $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Filtrats

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-117,5	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 443$	$\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\cdot\text{nPPh}_3$ (?)	1,0*	
-119,5	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 458$	$\text{o-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	1,0*	[127]
-150,3	s		$[\text{BF}_4]^-$	0,2	[143]
-151,6	s		$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	1,0	[144]
-154,6	m		$\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\cdot\text{nPPh}_3$ (?)	0,4	
-155,3	m		$\text{p-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	0,2	[127]
-161,2	m		$\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\cdot\text{nPPh}_3$ (?)	1,1*	
-161,6	m		$\text{m-Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	1,1*	[127]
-180,3	s			0,2	

\* Die beiden Signalgruppen werden gemeinsam integriert.

<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Filtrats

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
44,6	m			
30,8	s			

Ein Teil des Filtrats wird in ein Schlenkrohr pipettiert. Das Lösungsmittelgemisch wird im Vakuum abdestilliert. Der so erhaltene weiße Niederschlag wird massenspektrometrisch untersucht.

## Massenspektrum des weißen Rückstands aus dem Filtrat bei 50 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
167	20 %	[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
262	6 %	[PPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
369	27 %	[HgC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
536	100 %	[Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>

## Massenspektrum des weißen Rückstands aus dem Filtrat bei 80 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
108	7 %	[PPh] <sup>+</sup>
167	6 %	[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
183	9 %	
204	1 %	
262	100 %	[PPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
277	14 %	
369	4 %	[HgC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
404	3 %	[C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> HgCl] <sup>+</sup>
536	13 %	[Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>

## Massenspektrum des weißen Rückstands aus dem Filtrat bei 160 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
108	10 %	[PPh] <sup>+</sup>
183	16 %	
204	9 %	
262	100 %	[PPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
277	11 %	

Massenspektrum des weißen Rückstands aus dem Filtrat bei 260 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
108	7 %	[PPh] <sup>+</sup>
183	6 %	
204	9 %	
262	1 %	[PPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
277	100 %	

Aus dem Filtrat kristallisiert nach 14 Tagen [ClHg·3PPh<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] aus (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: siehe Tabelle A12-1 im Anhang). Die überstehende Lösung wird <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des Filtrats nach 14 Tagen

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral
-117,6	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 452	<i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·nPPh <sub>3</sub> (?)	7,6
-119,4	m	<sup>3</sup> J( <sup>19</sup> F- <sup>199</sup> Hg) = 454	<i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	14,3
-148,9	s		BF <sub>3</sub> ·D (?)	1,0
-150,9	s		[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	22,1
-154,9	m		<i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·nPPh <sub>3</sub> (?)	11,0*
-155,2	m		<i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	11,0*
-161,3	m		<i>m</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·nPPh <sub>3</sub> (?)	21,8**
-161,5	m		<i>m</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	21,8**

\* Da sich beide Resonanzen überlagern, werden sie gemeinsam integriert.

\*\* Da sich beide Resonanzen überlagern, werden sie gemeinsam integriert.

Der weiße Niederschlag, der sich nach Zugabe von PPh<sub>3</sub> bildet, wird im Vakuum getrocknet und massenspektrometrisch untersucht.

EI-Massenspektrum des weißen Rückstands bei 150 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
108	7 %	[PPh] <sup>+</sup>
183	9 %	
262	100 %	[PPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
277	5 %	

Der weiße Rückstand wird vollständig in DMSO gelöst und  $^{19}\text{F}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des weißen Rückstands in DMSO

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-147,6	s		$[\text{BF}_4]^-$	[143]

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des weißen Rückstands in DMSO

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
3,7	m		$\text{PPh}_3$

Weitere Untersuchungen stehen noch aus.

### 5.5.3.0 Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$ mit $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ in DMSO

In einem Erlenmeyerkolben werden 90 mg (0,223 mmol)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$  eingewogen und vollständig in 8 ml DMSO gelöst. Unter Rühren werden anschließend 43 mg (0,223 mmol)  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  zugegeben. Augenblicklich wird die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet, der nach 5-minütigem Rühren über Celite abfiltriert wird. Nach 15 Minuten verfärbt sich der Rückstand blau-grau. Das Filtrat wird  $^{19}\text{F}$ - sowie  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Filtrats

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	rel. Integral	Literatur
-115,0	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 585$	$[\text{o}-\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+(?)$	0,5	
-116,6	m		$\text{o}-\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	<0,1	[127]
-146,9	s		$[\text{BF}_4]^-$	1,0	[143]
-152,4	m		$[\text{p}-\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+(?)$	0,3	
-152,9	m		$\text{p}-\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	<0,1	[127]
-158,8	m		$[\text{m}-\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+(?)$	0,5*	

\* Unterhalb der Resonanz von  $[\text{m}-\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$  liegt noch die Resonanz von  $\text{m}-\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ .

$^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektrum des Filtrats

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-1266		Linienbreite $\approx 1440$ Hz	$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+(?)$

Nach 7 Tagen wird das Filtrat erneut  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Filtrats nach 7 Tagen

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Rel. Integral	Literatur
-115,9	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 582$	$[\text{o-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ (?)	0,4	
-117,5	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 465$	<i>o</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0,1	[127]
-147,3	s		[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,0	[143]
-153,3	m		$[\text{p-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ (?)	0,2	
-153,8	m		<i>p</i> -Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<0,1	[127]
-159,7	m	$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 228$	$[\text{m-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$ (?)	0,4*	

\* Unterhalb der Resonanz von  $[\text{m-C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$  liegt noch die Resonanz von *m*-Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

### 5.6.0.0 Darstellung und Charakterisierung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Hg(OCOCH<sub>3</sub>)

C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Hg(OCOCH<sub>3</sub>) wird wie in [145] beschrieben synthetisiert. Hierbei werden 580 mg (1,085 mmol) Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> sowie 346 mg (1,085 mmol) Hg(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in einem Rundkolben in 20 ml Aceton suspendiert. Der Reaktionsansatz wird für 20 Minuten unter Bildung einer klaren Lösung im Rückfluß erhitzt. Im Anschluß daran wird Aceton vollständig abdestilliert und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Hg(OCOCH<sub>3</sub>) aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Hg(OCOCH<sub>3</sub>) in DMSO

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-116,0	m	$^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 600$	<i>o</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Hg(OCOCH <sub>3</sub> )	[145]
-153,1	m		<i>p</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Hg(OCOCH <sub>3</sub> )	[145]
-159,7	m	$^4\text{J}(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg}) = 219$	<i>m</i> -C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Hg(OCOCH <sub>3</sub> )	[145]

EI-Massenspektrum von  $C_6F_5Hg(OCOCH_3)$  bei 40 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
43	3 %	$[CH_3CO]^+$
60	2 %	$[CH_3COOH]^+$
117	3 %	
167	92 %	$[C_6F_5]^+$
202	6 %	$[Hg]^+$
233	4 %	
369	100 %	$[HgC_6F_5]^+$
384	4 %	$[C_6F_5HgCH_3]^+$
404	7 %	
413	22 %	$[C_6F_5HgOCO]^+$
428	10 %	$[C_6F_5HgOCOCH_3]^+$
448	1 %	
496	4 %	
536	64 %	$[Hg(C_6F_5)_2]^+$
568	6 %	$[Hg(OC_6F_5)_2]^+$

Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: s. Tabelle A13-1 im Anhang.

### 5.7.0.0 Umsetzungen von $Hg_2CO_3$ mit Brönsted-Säuren

#### 5.7.1.1 a) Umsetzung von $Hg_2CO_3$ und $HN(SO_2CF_3)_2$ in Benzol

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0,711 mmol)  $HN(SO_2CF_3)_2$  eingewogen und vollständig in 5 ml Benzol gelöst. Im Anschluß daran werden unter Rühren 164 mg (0,356 mmol) hellgelbes  $Hg_2CO_3$  zugegeben, wobei augenblicklich eine  $CO_2$ -Gasentwicklung eintritt. Nach 5 Minuten wird die Bildung eines weißen Niederschlags beobachtet. Die überstehende klare Benzollösung wird  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}F$ -NMR-Spektrum der klaren Benzollösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-74,1	s		$HN(SO_2CF_3)_2$	

Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Niederschlag aufgeteilt, in D<sub>2</sub>O sowie D<sub>6</sub>-Aceton gelöst und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des weißen Niederschlags in D<sub>2</sub>O

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-79,7	s	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 320	Hg <sub>2</sub> [N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des weißen Niederschlags in D<sub>6</sub>-Aceton

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
-80,7	s	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 321	Hg <sub>2</sub> [N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>

Sowohl in D<sub>2</sub>O als auch D<sub>6</sub>-Aceton wird nach wenigen Minuten die Bildung eines grauen Niederschlags beobachtet.

### 5.7.1.1 b) Umsetzung von Hg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und HN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Benzol

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0,711 mmol) HN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eingewogen und vollständig in Benzol gelöst. Im Anschluß daran werden unter Rühren 164 mg (0,356 mmol) Hg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Feststoff zugegeben. Unter CO<sub>2</sub>-Gasentwicklung fällt nach fünf Minuten weißes Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> aus, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 340 mg Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (99,2 % bezogen auf Hg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Elementaranalyse (berechnet): Hg 41,38 (41,73), F 23,29 (23,71)

Zersetzungspunkt: 115 °C (unter leichter Gasentwicklung)

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in THF / D<sub>8</sub>-THF

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-79,0	s	<sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) = 320	Hg <sub>2</sub> [N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	

<sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum von Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in THF / D<sub>8</sub>-THF

δ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung	Literatur
-1528	s		<b>Hg<sub>2</sub></b> [N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	

EI-Massenspektrum von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$  bei 140 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
46	10 %	$[\text{NO}_2]^+$
69	32 %	$[\text{CF}_3]^+$
128	8 %	$[\text{S}_2\text{O}_4]^+$
133	20 %	$[\text{SO}_2\text{CF}_3]^+$
148	10 %	$[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)]^+$
202	28 %	$[\text{Hg}]^+$
212	4 %	$[\text{N}(\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]^+$
264	24 %	$[\text{N}(\text{SOCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]^+$
413	6 %	$\{\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{CF}_3)]\}^+$
482	3 %	$\{\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]\}^+$
540	3 %	
609	1 %	
629	10 %	$\{[(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}]\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]\}^+$
693	100 %	$\{[(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2)\text{N}]\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]\}^+$
962	20-fach vergrößert	$\{\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2\}^+$

Ein Raman-Spektrum konnte aufgrund der Fluoreszenz der Probe nicht aufgenommen werden.

### 5.7.1.1 c) Umsetzung von $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ und $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ in Benzol

In einem Schlenkrohr werden 613 mg (2,179 mmol)  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  eingewogen und vollständig in Benzol gelöst. Unter Rühren werden 503 mg (1,090 mmol)  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  zugegeben. Es wird augenblicklich eine  $\text{CO}_2$ -Gasentwicklung beobachtet. Nach fünf Minuten fällt  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$  als weiß-violetter Feststoff aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, über Nacht im Vakuum getrocknet und anschließend massenspektrometrisch untersucht.

Hierbei werden im EI-Massenspektrum bei 150 °C die gleichen Peaks wie im EI-Massenspektrum in Kapitel 5.7.1.1 b) detektiert.

Über Nacht kristallisieren aus dem benzolhaltigen Filtrat farblose Kristalle aus. Die überstehende Lösung wird in ein Becherglas dekantiert. Innerhalb weniger Minuten zerfließen die meisten der farblosen Kristalle. Von einem optisch einwandfreien Kristall wird ein EI-Massenspektrum bei 150 °C aufgenommen, wobei die gleichen Peaks wie im EI-Massenspektrum in Kapitel 5.7.1.1 b) detektiert werden.

Nach 24 Stunden sind aus dem benzolhaltigen Filtrat erneut farblose Kristalle kristallisiert. Hierbei zeigen diesmal nach Abdekantieren der benzolischen Mutterlauge nur wenige Kristalle Zersetzung. Anhand der Kristallstrukturlösung wird die chemische Zusammensetzung des untersuchten Einkristalls zu  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bestimmt (Kristalldaten und Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung: siehe Tabelle A14-1 im Anhang).

Von diesem Einkristall wird ein EI-Massenspektrum bei 140 °C, das ebenfalls die gleichen Peaks wie das EI-Massenspektrum in Kapitel 5.7.1.1 b) zeigt, aufgenommen.

### 5.7.2.0 Umsetzung von $\text{Hg}_2\text{CO}_3$ mit $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$ in Benzol

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$  in  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
68,8	s		$\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$

In einem Schlenkrohr werden 420 mg (1,601 mmol)  $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$  vollständig in 4 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 344 mg (0,746 mmol)  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  versetzt. Es wird eine  $\text{CO}_2$ -Gasentwicklung und die Bildung einer milchig-weißen Suspension beobachtet. Nach einer Minute wird die überstehende klare Benzollösung  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der klaren Benzollösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
67,8	s		$\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$

Der Reaktionsansatz wird über Nacht gerührt, wobei die Reaktionstemperatur allmählich bis auf Raumtemperatur ansteigt. Anschließend werden die weiße Suspension filtriert sowie der Rückstand dreimal mit wenig Benzol gewaschen. Das benzolische Filtrat wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des benzolischen Filtrats

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
67,8	s		$\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$

Der weiße Rückstand wird anschließend in THF gelöst und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei eine braune Verfärbung beobachtet wird.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der klaren braunen Reaktionslösung

$\delta$ in ppm	Aufspaltung	Kopplung [Hz]	Zuordnung
70,9	s		
61,2	t	11	

## Massenspektrum des weißen Rückstands bei 35 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
42	37 %	
72	30 %	
83	54 %	[SO <sub>2</sub> F] <sup>+</sup>
96	5 %	[HCSO <sub>2</sub> F] <sup>+</sup>
128	2 %	[S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
160	100 %	[HC(SO <sub>2</sub> )(SO <sub>2</sub> F)] <sup>+</sup>
179	3 %	[HC(SO <sub>2</sub> F) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
207	4 %	
281	5 %	

## Massenspektrum des weißen Rückstands bei 160 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
48	5 %	[SO] <sup>+</sup>
64	10 %	[SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
80	22 %	[SO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
202	100 %	[Hg] <sup>+</sup>
277	1 %	

## Massenspektrum des weißen Rückstands bei 290 °C

m / z	rel. Intensität	Zuordnung
48	12 %	[SO] <sup>+</sup>
64	16 %	[SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
80	48 %	[SO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
202	100 %	[Hg] <sup>+</sup>
254	4 %	
277	8 %	
456	10-fach vergrößert	

Weitere Umsetzungen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

### 6.0.0.0 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war unter anderem die Synthese und Charakterisierung von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$ . Es ist dabei gelungen,  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  in einer guten Ausbeute von 81 % darzustellen. Bei der Synthese spielen sowohl THF als Lösungsmittel als auch  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$  als Kation eine entscheidende Rolle, da das Produkt  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  in THF im Gegensatz zu der Zwischenstufe  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_3]$  bei tiefen Temperaturen unlöslich ist. Weiterhin konnte der Zersetzungspunkt von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  mittels DTA / TG – Kurven zu ca. 180 °C bestimmt werden. Bei den Meßbedingungen werden dabei als Zersetzungsprodukte nur flüchtige Verbindungen gebildet.

Ferner konnte durch Umsetzungen von  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]$  mit  $\text{PhHgCl}$  in DMF bei -50 °C durch die Bildung von  $\text{PhHgCF}_3$  nachgewiesen werden, daß das homoleptische Trifluormethylmercurat als Trifluormethylgruppenüberträger in polaren Lösungsmitteln geeignet ist. Die Umsetzung mit  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  bestätigt dies ebenfalls. Hierbei wird das chemische Gleichgewicht



nachgewiesen.

Obwohl seit 45 Jahren Bis(trifluormethyl)halogenomercurate in wässriger Lösung nachgewiesen und als Kaliumsalze isoliert sind<sup>[28,29]</sup>, konnten bisher nur die Kristallstrukturen von  $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Cl})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ <sup>[30]</sup> sowie  $[\text{TAS}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-F})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ <sup>[31]</sup> aufgeklärt werden. Durch Verwendung von  $[(18\text{-C-}6)\text{K}]^+$  als Kation gelang es in dieser Arbeit, die fehlenden Brom- und Iod-Derivate in guten Ausbeuten von 84 % bzw. 75 % zu isolieren und zu charakterisieren. Die entsprechenden Kristallstrukturen der beiden isotypen Verbindungen  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]$  (X: Br, I) sind in der azentrischen Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4) gelöst worden. Dies konnte anhand von Messungen des optischen SHG-Effektes abgesichert werden. In den Strukturen liegen die Mercuratanionen im Gegensatz zu den beiden in der Literatur beschriebenen Fluor- und Chlor-Derivaten monomer vor. Hierbei ist das zentrale Quecksilberatom T-förmig von den beiden  $\text{CF}_3$ -Liganden und dem Halogenid-anion umgeben. Dies kann mit ionischen Wechselwirkungen zwischen den Halogenid-anionen und dem Kaliumkation erklärt werden. Diese Wechselwirkungen sind in der Verbindung  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{I}]$  so stark ausgeprägt, daß eine Trifluormethylgruppe als

vorgebildetes Difluorcarben der Form „CF<sub>2</sub>··F“ aufgefaßt werden kann. Dies ist der experimentelle Beweis für den postulierten Übergangszustand bei der Verwendung von Trifluormethylquecksilber-Verbindungen in Gegenwart von Alkalimetalliodiden als Difluorcarbenquellen.

Desweiteren konnte durch Verwendung von [PMePh<sub>3</sub>]<sup>+</sup> anstelle von [(18-C-6)K]<sup>+</sup> der Nachweis erbracht werden, daß das Kation den monomeren oder dimeren Aufbau von [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X]<sup>-</sup> (X: Br, I) im Festkörper stark beeinflusst. So ergeben die Kristallstrukturanalysen von [PMePh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-X)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X: Br, I) eindeutig den dimeren Aufbau der heteroleptischen Mercurate. Im Gegensatz dazu konnte gezeigt werden, daß weder die <sup>13</sup>C- noch die <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie in der Lage ist, zwischen Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und den entsprechenden Bis(trifluormethyl)halogenomercuraten zu unterscheiden, da die jeweiligen NMR-Spektren sowohl in den chemischen Verschiebungen als auch den Kopplungskonstanten sehr ähnlich sind. Die sicherste Zuordnung gelingt aufgrund der relativ großen Tieffeldshifts in den <sup>199</sup>Hg-NMR-Spektren der Bis(trifluormethyl)halogenomercurate im Vergleich zum Edukt Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Dagegen zeigen die jeweiligen Massenspektren (neg. ESI) eindeutig die Bildung der monomeren Mercurate [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X]<sup>-</sup> (X: Cl, Br, I, SCN) in Lösung an. Die DTA / TG – Kurven der entsprechenden Feststoffe [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X] (X: Br, I, SCN) zeigen als thermisches Zersetzungsprodukt jeweils KX.

Durch die Umsetzung von [(18-C-6)K]SCN, welches in situ generiert worden ist, mit Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> konnte erstmals ein Mercurat der Zusammensetzung [Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SCN]<sup>-</sup> synthetisiert und isoliert werden. Die entsprechende Kristallstrukturanalyse zeigt, daß das Anion im Gegensatz zu den Brom- und Iod-Derivaten dimer aufgebaut ist, obwohl ebenfalls ionische Wechselwirkungen zwischen den Kaliumkationen der Kronenether und dem Stickstoffatom des Thiocyanat-Liganden gefunden werden. Dies wird jedoch auf die CN-Gruppierung zurückgeführt, die als eine Art „Spacer“ wirkt. Unabhängig vom verwendeten Kation zeigen alle dimeren heteroleptischen CF<sub>3</sub>-Mercurate einen vergleichbaren Aufbau. So liegen die beiden Quecksilberatome und die beiden (Pseudo-)Halogen-Liganden in nahezu quadratisch-planarer Anordnung vor. Annähernd senkrecht zu dieser [Hg<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]-Ebene (X: F, Cl, Br, I, SCN) ordnen sich die CF<sub>3</sub>-Liganden an. Dabei wird das Quecksilberatom nahezu linear von diesen koordiniert.

In dieser Arbeit konnten erstmals heteroleptische Pentafluorphenylmercurate der Form [Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>X]<sup>-</sup> (X: Cl, Br, I) in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den CF<sub>3</sub>-Derivaten konnte hier auch der <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Nachweis für die Existenz der Mercuratanionen in Lösung erbracht werden. Die Zuordnung erfolgt

dabei vor allem durch den charakteristischen Hochfeldshift der *para*-Fluorresonanzen der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen beim Übergang von neutralen zu anionischen Verbindungen. Wichtig für diese Zuordnung war allerdings die Verwendung eines relativ unpolaren Lösungsmittels wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub>, da die entsprechenden <sup>19</sup>F-NMR-Spektren in MeOH wiederum keine Unterscheidung zwischen Edukt Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und den entsprechenden Halogenomercuratanionen zulassen. Daß diese Anionen aber auch in methanolischer Lösung existieren, konnte eindeutig anhand von Massenspektren (neg. ESI) nachgewiesen werden. Desweiteren zeigen diese Spektren, daß die Anionen in Lösung fast ausschließlich monomer vorliegen. Mit [(18-C-6)K]<sup>+</sup> als Kation gelang auch die Isolierung von [Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>X]<sup>-</sup> (X: Br, I) als entsprechende Salze in guten Ausbeuten von 85 % sowie 82 %. Die DTA / TG – Kurven zeigen ebenfalls KX als Endprodukte bei der thermischen Zersetzung an. Desweiteren konnte durch Röntgenstrukturanalyse der monomere Aufbau des Bromo- und Iodomercurats analog den CF<sub>3</sub>-Derivaten nachgewiesen werden. Auch in diesen beiden Anionen wird das zentrale Quecksilberatom von den zwei C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Liganden sowie dem Halogenidanion T-förmig koordiniert. Die Koordination durch die beiden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen erfolgt dabei ebenfalls nahezu linear.

Im Gegensatz zu den heteroleptischen Trifluormethylmercuraten folgt bei einem Wechsel des Kations von [(18-C-6)K]<sup>+</sup> zu den schwächer koordinierenden Ionen [PNP]<sup>+</sup> und [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> die Dimerisierung der Pentafluorphenylmercuratanionen nicht. Vielmehr wurden die Zersetzungsprodukte [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[HgX<sub>4</sub>] (X: Cl, I) erhalten und kristallstrukturanalytisch nachgewiesen.

Bei weiteren Kristallisationsversuchen der dimeren Pentafluorphenylmercuratanionen konnten die Kristallstrukturen von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)], [PPh<sub>4</sub>][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Br)], [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Br)][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Br)] sowie [PPh<sub>4</sub>][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-I)] gelöst werden. Dabei koordinieren alle Halogenidanionen in [{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-X)]<sup>-</sup> (X: Cl, Br, I) drei Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten, wobei die interatomaren Abstände Hg-X oftmals unterhalb der Summe der Ionenradien liegen. Desweiteren weisen einige C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe einer Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Einheit im Gegensatz zu dem Edukt Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> eine koplanare Anordnung zueinander auf. Eine phasenreine Darstellung dieser Verbindungen gelingt nur für [PPh<sub>4</sub>][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-I)] durch stöchiometrische Umsetzung von Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und [PPh<sub>4</sub>]I in MeOH.

Die Umsetzungen von HgF<sub>2</sub> mit Me<sub>3</sub>SiR<sub>f</sub><sup>\*</sup> (R<sub>f</sub><sup>\*</sup>: 2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H, 2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) in DMSO führen in Eintopfreaktionen in guten bis sehr guten Ausbeuten zu Hg(R<sub>f</sub><sup>\*</sup>)<sub>2</sub> in analytisch reiner Form. Die Kristallstrukturen von Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Hg(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Hg(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> sowie Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> konnten bestimmt werden. Die

jeweiligen Moleküle zeigen eine lineare Koordination des Quecksilberzentrums durch jeweils zwei fluorierte Aryl-Ringe, die sich koplanaar zueinander anordnen. Eine Ausnahme stellt  $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  dar, welches einen Torsionswinkel von  $88^\circ$  aufweist. Als eine Möglichkeit der Verdrillung werden die zahlreichen intermolekularen H-F-Wechselwirkungen diskutiert.

Dagegen führt die Umsetzung von  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  nicht zu der erhofften Quecksilber(I)-Verbindung  $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ . Stattdessen wird im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung eine *ortho*-Resonanz einer  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppe mit einer Kopplungskonstanten  $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 600$  Hz beobachtet. Aufgrund der Reaktionsführung sind sowohl die Bildung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgF}$  als auch  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$  denkbar. Die vermutete kationische Spezies sollte durch Reaktion von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgCl}$  mit  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$  gezielt dargestellt und nachgewiesen werden. Allerdings führten die Umsetzungen auch unter Verwendung von  $\text{PPh}_3$  als Donatormolekül und NMR-Sonde zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Stattdessen konnte  $[\text{ClHg}\cdot 3\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$  durch Kristallstrukturanalyse als ein Nebenprodukt nachgewiesen werden. In dieser Verbindung wird das Quecksilberzentrum nahezu tetraedrisch von einem Chloridanion und drei  $\text{PPh}_3$ -Liganden koordiniert, wobei alle vier Liganden nahezu den gleichen interatomaren Abstand zu dem Quecksilberatom besitzen.

Aufgrund der Kopplungskonstanten  $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg}) = 600$  Hz für  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)$  in DMSO konnte vermutet werden, daß vielleicht eine Dissoziation in Lösung in  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}\cdot\text{D}]^+$  und  $[\text{OCOCH}_3]^-$  erfolgt. Die Kristallstrukturanalyse von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)$  zeigte allerdings, daß die Acetat-Gruppe primär kovalent an das Quecksilberzentrum gebunden und somit eine Dissoziation eher unwahrscheinlich ist.

Durch Umsetzung von  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$  konnte ein weißer Feststoff isoliert werden, der massenspektrometrische Hinweise auf eine Quecksilber(I)-Kohlenstoff-Verbindung liefert, da bei unterschiedlichen Temperaturen sowohl Fragmente für  $[\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3]^-$  als auch Quecksilber detektiert werden. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung in der braunen THF-Lösung führte ebenfalls zu keiner eindeutigen Aussage.

Dagegen gelingt durch Reaktion von  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  in Benzol die fast quantitative Umsetzung zu  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ . Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch, wobei vor allem die Massenspektren durch den Molekülpeak sowie dessen zahlreiche Fragmente einen eindeutigen Nachweis erbringen. Als ein Nebenprodukt wird  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Hierin koordinieren die Nitrat-Gruppen sowohl einfach als auch chelatisierend. Die Koordination der  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ -Gruppen erfolgt ausschließlich über ein Sauerstoffatom einer  $\text{SO}_2$ -Gruppe.

Gegenstand weiterer Untersuchungen sollten erneute Kristallisationsversuche des homoleptischen Mercurats  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  sein. Hierzu bietet es sich vor allem an, andere Kationen als  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$  einzusetzen, da das gebildete Salz nur schlecht in polaren Lösungsmitteln löslich ist. Eine erhöhte Löslichkeit auch in unpolareneren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kann vielleicht durch Verwendung von  $[\text{TAS}]^+$  erzielt werden. Der Nachweis der Löslichkeit für  $[(24\text{-C-8})\text{Cs}]^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist NMR-spektroskopisch schon erbracht worden. Der Nachteil bei diesen Kationen ist allerdings, daß bisher eine gezielte Darstellung des homoleptischen Mercurats nicht möglich war.

Desweiteren stehen weitere Kristallisationsversuche für eine Röntgenstrukturanalyse von  $[(18\text{-C-6})\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}]$  sowie den dimeren  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]^-$ -Mercuraten (X: Cl, Br, I) mit schwächer koordinierenden Kationen wie  $[\text{PPh}_4]^+$  oder  $[\text{PNP}]^+$  aus.

Schließlich müssen die Umsetzungen von  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  bzw.  $\text{HC}(\text{SO}_2\text{F})_3$  zur Kristallisation sowie für weitere Analytik weiter untersucht werden.

**7.0.0.0 Literaturverzeichnis**

- [1] J. J. Lagowski, *Quart. Rev.* **13** (1959) 233.
- [2] R. E. Banks, J. C. Tatlow in *Fluorine – The First Hundred Years, 1886 – 1986*; R. E. Banks, D. W. A. Sharp, J. C. Tatlow (Eds.), Elsevier Sequoia: New York (1986) p 233 Chapter 11.
- [3] M. Gautshi, D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31** (1992) 1083.
- [4] G. Alverbhe, B. Langlois, A. Laurent, I. Le Drean, A. Selmi, *Tetrahedron Lett.* **32** (1991) 643.
- [5] C. Mispelaere, N. Roques, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 6411.
- [6] B. Folléas, I. Marek, J.-F. Normant, L. Saint-Jalmes, *Tetrahedron* **56** (2000) 275.
- [7] G. Maier, R. Hecht, O. Nuyken, K. Burger, B. Helmreich, *J. Fluorine Chem.* **54** (1991) 90.
- [8] D. W. Reynolds, P. E. Cassidy, C. Greg Johnson, M. L. Cameron, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 4448.
- [9] G. Wolfrum in *Organofluorine Chemicals and their Industrial Applications*, R. E. Banks (Ed.), Ellis Horwood: Chichester, UK (1979) Chapter 10.
- [10] M. Schmeisser, W. Heuser, E. Danzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418** (1975) 109.
- [11] J. A. Morrison, *Adv. Organomet. Chem.* **35** (1993) 211.
- [12] J. A. Schlueter, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, B. Hoge, R. Eujen, *Coord. Chem. Rev.* **190–192** (1999) 781.
- [13] A. A. Banks, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, V. Kerrigan, *J. Chem. Soc.* (1948) 2188.
- [14] H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1949) 2953.
- [15] R. J. Lagow, L. L. Gerchman, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1722.
- [16] R. Eujen, U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.* **433** (1992) 63.
- [17] E. A. Ganja, C. D. Ontiveros, J. A. Morrison, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 4535.
- [18] S. Herberg, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402** (1982) 95.
- [19] L. J. Krause, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2995.
- [20] E. K. S. Liu, L. B. Asprey, *J. Organomet. Chem.* **169** (1979) 249.
- [21] R. Eujen, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 3128.
- [22] T. J. Juhlke, R. W. Braun, T. R. Bierschenk, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3230.
- [23] M. Schmeisser, R. Walter, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464** (1980) 233.

- [24] R. J. Lagow, L. L. Gerchman, R. A. Jacob, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 518.
- [25] J. E. Griffiths, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1888.
- [26] I. L. Knunyants, Ya. F. Komissarov, B. L. Dyatkin, L. T. Lantseva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **4** (1973) 943.
- [27] W. E. Tyrra, *J. Fluorine Chem.* **112** (2001) 149.
- [28] H. J. Emeléus, J. J. Lagowski, *Proc. Chem. Soc. (London)* (1958) 231.
- [29] H. J. Emeléus, J. J. Lagowski, *J. Chem. Soc.* (1959) 1497.
- [30] B. Korpar-Čolig, Z. Popović, M. Bruvo, I. Vicković, *Inorg. Chim. Acta* **150** (1988) 113.
- [31] D. Viets, E. Lork, P. G. Watson, R. Mews, *Angew. Chem.* **109** (1997) 655.
- [32] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 131.
- [33] N. Maggiarosa, Universität zu Köln, Dissertation 1999.
- [34] G. K. S. Prakash, A. K. Yudin, *Chem Rev.* **97** (1997) 757.
- [35] R. P. Singh, J. M. Shreeve, *Tetrahedron* **56** (2000) 7613.
- [36] D. Naumann, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1555.
- [37] W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* **23** (1986) 589.
- [38] T. Roy, Universität zu Köln, Dissertation 1993.
- [39] D. Naumann, W. Strauß, W. Tyrra, *J. Organomet. Chem.* **407** (1991) 1.
- [40] A. Kolomeitsev, G. Bissky, E. Lork, V. Movchun, E. Rusanov, P. Kirsch, G.-V. Röschenthaier, *Chem. Commun.* (1999) 1107.
- [41] W. Tyrra, D. Naumann, N. V. Kirij, A. A. Kolomeitsev, Y. L. Yagupolskii, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 657.
- [42] N. V. Kirij, Y. L. Yagupolskii, N. Maggiarosa, W. Tyrra, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **46** (2001) 1.
- [43] G. B. Deacon, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) 389.
- [44] A. J. Canty, G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.* **24** (1971) 489.
- [45] R. D. Chambers, G. E. Coates, J. G. Livingstone, W. K. R. Musgrave, *J. Chem. Soc.* (1962) 4367.
- [46] A. J. Canty, G. B. Deacon, P. W. Felder, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3** (1967) 263.
- [47] A. J. Canty, G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.* **21** (1968) 1757.
- [48] Y. Farhangi, D. P. Graddon, *J. Organomet. Chem.* **71** (1974) 17.
- [49] F. Schulz, Universität zu Köln, Diplomarbeit 2000.

- [50] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Neu bearbeitete Auflage, VCH Weinheim, 1985, S. 617.
- [51] G. B. Deacon, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) P1.
- [52] J. Emsley, *The Elements*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [53] D. Seyferth, S. P. Hopper, *J. Organomet. Chem.* 37 (1972) 4070.
- [54] H. Koroniak, *J. Fluorine Chem.* 24 (1984) 503.
- [55] D. Grdenić, *Quart. Rev.* 19 (1965) 303.
- [56] K. F. Mok, *Acta Cryst.* C45 (1989) 201.
- [57] P. Seiler, M. Dobler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* B30 (1974) 2744.
- [58] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [59] B. Kamenar, A. Nagl, *Acta Cryst.* B32 (1976) 1414.
- [60] A. Mahoui, J. Lapasset, J. Moret, P. S. Grégoire, *Acta Cryst.* C52 (1996) 2671.
- [61] A. L. Gillon, G. R. Lewis, A. G. Orpen, S. Rotter, J. Starbuck, X.-M. Wang, Y. Rodriguez-Martin, C. Ruiz-Pérez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3897.
- [62] A. Ben Salah, J. W. Bats, R. Kalus, H. Fuess, A. Daoud, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 493 (1982) 178.
- [63] A. Ben Salah, J. W. Bats, H. Fuess, A. Daoud, *Inorg. Chim. Acta* 63 (1982) 169.
- [64] R.C. Larock, L. D. Burns, S. Varaprath, C. E. Russell, J. W. Richardson Jr., M. N. Janakiraman, R. A. Jacobson, *Organometallics* 6 (1987) 1780.
- [65] A. Ben Salah, A. Daoud, G. Constant, J. Jaud, J. Galy, *Acta Cryst.* C39 (1983) 63.
- [66] A. Ben Salah, A. Daoud, J. W. Bats, H. Fuess, *J. Solid State Chem.* 65 (1986) 151.
- [67] O. S. Andersen, A. Finkelstein, I. Katz, A. Cass, *J. Gen. Physiol.* 67 (1976) 749.
- [68] R. O. Blaustein, A. Finkelstein, *Biochim. Biophys. Acta* 946 (1988) 221.
- [69] M. Körfer, H. Fuess, J. W. Bats, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 543 (1986) 104.
- [70] R. H. Fenn, *Acta Cryst.* 20 (1966) 24.
- [71] L. Bengtsson-Kloo, J. Berglund, H. Stegemann, C. Svensson, P. H. Svensson, *Acta Cryst.* C54 (1998) 1851.
- [72] K. F. Mok, V. McKee, *Acta Cryst.* C46 (1990) 2078.
- [73] J. Pickardt, P. Wischlinsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 1125.
- [74] D. A. House, W. T. Robinson, V. McKee, *Coord. Chem. Rev.* 135-136 (1994) 533.
- [75] S. Chaari, A. Ben Salah, T. Jouini, A. Daoud, *Acta Cryst.* C45 (1989) 1495.
- [76] P. L. Goggin, P. King, D. M. McEwan, G. E. Taylor, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1982) 875.
- [77] M. N. Ponnuswamy, J. Trotter, *Acta Cryst.* C40 (1984) 1671.

- [78] O. A. D'yachenko, A. A. Bardin, A. I. Kotov, G. V. Shilov, V. V. Gritsenko, L. I. Buravov, M. Mizuno, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 52 (2003) 375.
- [79] P. Nockemann, G. Meyer, *Acta Cryst.* E58 (2002) m527.
- [80] V. S. Petrosyan, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* 52 (1973) 307.
- [81] V. S. Petrosyan, V. J. Bakmutov, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* 72 (1974) 87.
- [82] J. J. Habeeb, A. Osman, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* 185 (1980) 117.
- [83] F. Conrad, Universität zu Köln, Dissertation 1996.
- [84] K. Ludovici, W. Tyrra, D. Naumann, *J. Organomet. Chem.* 441 (1992) 363.
- [85] D. J. Brauer, H. Bürger, R. Eujen, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 281.
- [86] H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* 48 (1978) 389.
- [87] N. R. Kunchur, M. Mathew, *Chem. Commun.* (1966) 71.
- [88] D. L. Wilkinson, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch.* 46b (1991) 285.
- [89] D. J. Brauer, H. Bürger, R. Eujen, *J. Organomet. Chem.* 135 (1977) 281.
- [90] N. R. Kunchur, M. Mathew, *Chem. Commun.* (1966) 71.
- [91] D. L. Wilkinson, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch.* 46b (1991) 285.
- [92] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York (1985) S. 1049ff.
- [93] O. Ruff, G. Bahlan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 51 (1918) 1752.
- [94] V. B. Shur, I. A. Tikhonova, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, P. V. Petrovskii, S. Y. Panov, G. G. Furin, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* 418 (1991) C29.
- [95] I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, A. N. Gavrilova, L. N. Saitkulova, E. S. Shubina, L. M. Epstein, G. G. Furin, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* 508 (1996) 271.
- [96] V. B. Shur, I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, A. Y. Volkonsky, E. V. Solodova, S. Y. Panov, P. V. Petrovskii, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* 443 (1993) C19.
- [97] S. S. Batsanov, *Zh. Neorg. Khim.*, 36 (1991) 3015.
- [98] A. E. Jukes, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* 17 (1969) 145.
- [99] P. L. Coe, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* (1962) 3227.
- [100] P. G. Cookson, G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 1599.
- [101] R. J. Bertino, P. G. Cookson, G. B. Deacon, I. K. Johnson, *J. Fluorine Chem.* 3 (1973/74) 122.
- [102] G. B. Deacon, F. B. Taylor, *Aust. J. Chem.* 21 (1968) 2675.
- [103] G. B. Deacon, H. B. Albrecht, M. J. Osborne, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 5 (1969) 985.

- [104] H. B. Albrecht, G. B. Deacon, M. J. Tailby, *J. Organomet. Chem.* **70** (1974) 313.
- [105] J. M. Birchall, R. Hazard, R. N. Haszeldine, A. W. Wakalski, *J. Chem. Soc. (C)* (1967) 47.
- [106] S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, *Chem. Commun.* (1967) 451.
- [107] D. Grdenić, B. Kamenar, A. Nagl, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 587.
- [108] D. S. Brown, A. G. Massey, D. A. Wickens, *J. Organomet. Chem.* **194** (1980) 131.
- [109] D. Grdenić, C. Djordjević, *J. Chem. Soc.* (1956) 1316.
- [110] A. N. Kashin, A. B. Ershler, V. V. Strelets, K. P. Butin, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **39** (1972) 237.
- [111] K. P. Butin, A. B. Ershler, V. V. Strelets, A. N. Kashin, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **64** (1974) 171.
- [112] K. P. Butin, V. V. Strelets, A. N. Kashin, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* **64** (1974) 181.
- [113] E. T. Blues, D. Bryce-Smith, H. Karimpour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 1043.
- [114] D. Breitinger, K. Brodersen, J. Limmer, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2388.
- [115] M. Weil, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 1547.
- [116] V. Motanari, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *J. Mol. Struct.* **550 – 551** (2000) 337.
- [117] O. G. Polyakov, S. M. Ivanova, C. M. Gaudinski, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Organometallics* **18** (1999) 3769.
- [118] L. Xue, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1389.
- [119] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 386.
- [120] A. L. Henne, M. W. Renoll, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 1060.
- [121] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7619.
- [122] A. D. Campbell, P. A. Dawson, *Microchimica Acta* **1** (1983) 489.
- [123] *Komplexometrische Titrationsen mit Titriplex*, E. Merck, Darmstadt, S. 50f.
- [124] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2195.
- [125] W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.* **57** (1953) 481.
- [126] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.* (1964) 4551.
- [127] M. D. Rausch, J. R. van Wazer, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 761.
- [128] N. Maggiorosa, W. Tyrre, D. Naumann, N. V. Kirij, Y. L. Yagupolskii, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2392.

- [129] D. Seyferth, S. P. Hopper, G. J. Murphy, *J. Organomet. Chem.* **46** (1972) 201.
- [130] P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, D. M. McEwan, A. J. Griffiths, K. Kessler, *J. Chem. Res. (M)* (1979) 2315.
- [131] S. C. Cohen, A. G. Massey, *Adv. Fluorine Chem.* **6** (1970) 83.
- [132] K. Kuroda, N. Ishikawa, *Nippon Kagaku Zasshi* **91** (1970) 489.
- [133] E. Lustig, P. Diehl, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 2974.
- [134] P. G. Cookson, G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.* **26** (1973) 541.
- [135] H. B. Albrecht, G. B. Deacon, *J. Organomet. Chem.* **57** (1973) 77.
- [136] N. J. Barassi, G. B. Deacon, J. A. Weigold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 993.
- [137] C. Tamborski, E. J. Soloski, *J. Organomet. Chem.* **17** (1969) 185.
- [138] H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McCarvey, L. H. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4809.
- [139] H. B. Albrecht, G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.* **25** (1972) 57.
- [140] G. B. Deacon, G. N. Stretton, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 123.
- [141] I. J. Lawrenson, *J. Chem. Soc.* (1965) 1117.
- [142] G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc.* (1964) 166.
- [143] C. H. Duncan, J. R. van Wazer, *Compilation of Reported <sup>19</sup>F-NMR Chemical Shifts, 1951 to Mid- 1967*, John Wiley & Sons Inc., U.S.A., 1970.
- [144] A. C. Rutenberg, *Science* **140** (1963) 993.
- [145] W. McFarlane, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2280.
- [146] Stoe & Cie, X-Shape 1.01, Darmstadt (1996).
- [147] Stoe & Cie, X-RED 1.07, Darmstadt (1996).
- [148] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1997).
- [149] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Göttingen (1997).
- [150] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 343.

## Anhang

Auflistung der im Anhang befindlichen Tabellen mit Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung, Atomkoordinaten mit äquivalenten Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  sowie ausgewählten interatomaren Abständen und Winkeln.

Tabelle	Verbindung	Seite
Tabelle A1-x	$[(18-C-6)K][Hg(CF_3)_2X]$ (X: I, Br)	157 ff
Tabelle A2-x	$[(18-C-6)K]_2[(CF_3)_2(\mu-SCN)_2Hg(CF_3)_2]$	162 ff
Tabelle A3-x	$[(18-C-6)K][Hg(C_6F_5)_2X]$ (X: I, Br)	165 ff
Tabelle A4-x	$[PMePh_3]_2[(CF_3)_2Hg(\mu-X)Hg(CF_3)_2]$ (X: I, Br)	170 ff
Tabelle A5-x	$[PNP][\{Hg(C_6F_5)_2\}_3(\mu-Cl)]$	175 ff
Tabelle A6-x	$[PPh_4]_2[HgX_4]$ (X: I, Cl)	185 ff
Tabelle A7-x	$[PPh_4][\{Hg(C_6F_5)_2\}_3(\mu-X)]$ (X: I, Br)	191 ff
Tabelle A8-x	$[PPh_4]_2[\{Hg(C_6F_5)_2\}_2(\mu-Br)][\{Hg(C_6F_5)_2\}_3(\mu-Br)]$	202 ff
Tabelle A9-x	$[PPh_4]_2[Hg_2Cl_6]$	210 ff
Tabelle A10-x	$Hg(2,3,4,6-F_4C_6H)_2$ und $Hg(2,3,5,6-F_4C_6H)_2$	214 ff
Tabelle A11-x	$Hg(2,6-F_2C_6H_3)_2$ und $Hg(2,4,6-F_3C_6H_2)_2$	218 ff
Tabelle A12-x	$[ClHg \cdot 3PPh_3][BF_4]$	224 ff
Tabelle A13-x	$(C_6F_5)Hg(OCOCH_3)$	229 ff
Tabelle A14-x	$Hg_2[N(SO_2CF_3)_2](NO_3) \cdot 2H_2O$	232 ff

**Tabelle A1-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I] sowie [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]

	[(18-C-6)K][Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I]	[(18-C-6)K][Hg(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br]
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> F <sub>6</sub> HgIKO <sub>6</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> BrF <sub>6</sub> HgKO <sub>6</sub>
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	768,92	721,93
Gitterparameter a (pm)	823,6(1)	823,5(1)
b (pm)	901,9(1)	888,3(1)
c (pm)	1589,6(2)	1573,5(1)
β (°)	93,37(1)	94,02(1)
Zellvolumen (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	1178,7(2)	1148,3(3)
Formeleinheiten	2	2
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)
Kristallform	Polyeder	Polyeder
Farbe	farblos	farblos
Messtemperatur (K)	170(2)	170(2)
Messgerät	STOE IPDS II	STOE IPDS II
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0° 0 ≤ ω ≤ 28°; ψ = 90° Δω = 2° 104 Bilder	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0° 0 ≤ ω ≤ 72°; ψ = 90° Δω = 2° 126 Bilder
Belichtungszeit (min)	4	5
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>	
T <sub>min</sub> / max	0,1339 / 0,5155	0,2106 / 0,4035
Messbereich 2θ <sub>min</sub> / max (°)	2,4 / 59,6	2,8 / 64,8
Indexbereich h <sub>min</sub> / max	-11 / 9	-10 / 9
k <sub>min</sub> / max	-12 / 12	-10 / 10
l <sub>min</sub> / max	-22 / 21	-19 / 19
F(000)	724	688
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	8,087	8,696
Dichte Dx (g/cm <sup>3</sup> )	2,167	2,088
R <sub>int</sub>	0,0509	0,0596
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 <sup>[148]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>	
gemessene Reflexe	13055	9675
unabhängige Reflexe	6455	4182
beobachtete Reflexe	5127	3136
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]
S <sub>2</sub> (beob. / sämtl. Daten)	1,078 / 1,078	0,860 / 0,860
R <sub>1</sub> "	0,0387 / 0,0536	0,0368 / 0,0613
wR <sub>2</sub> "	0,0900 / 0,0952	0,0567 / 0,0610
Δρ <sub>min/max</sub> (10 <sup>6</sup> e pm <sup>-3</sup> )	-1,49 / 1,45	-0,86 / 0,86
Extinktionskoeffizient	0,0039(4)	0
Wichtung a / b	0,047 / 0	0,0169 / 0
Anzahl Parameter	264	264
Hinterlegungsnummer	CCDC-199603	CCDC-199604

**Tabelle A1-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Hg1	2a	0,19356(3)	0,25325(2)	0,17535(2)	0,0367(1)
I1	2a	0,29855(7)	0,07599(5)	0,32962(4)	0,0401(2)
K1	2a	0,1521(2)	0,7221(2)	0,2879(1)	0,0326(4)
O102	2a	0,3521(7)	0,5698(7)	0,1716(4)	0,044(2)
O104	2a	0,0930(7)	0,7624(9)	0,1151(3)	0,045(1)
O106	2a	0,8450(7)	0,8257(6)	0,2250(4)	0,040(1)
O108	2a	0,9280(7)	0,8150(7)	0,3998(4)	0,042(1)
O110	2a	0,1985(8)	0,6490(7)	0,4591(4)	0,043(1)
O112	2a	0,4433(7)	0,5897(6)	0,3442(4)	0,040(1)
F21	2a	0,4038(8)	0,2807(7)	0,0342(4)	0,068(2)
F22	2a	0,341(1)	0,0561(8)	0,0552(6)	0,109(4)
F23	2a	0,524(1)	0,169(1)	0,1347(6)	0,111(3)
F31	2a	0,028(1)	0,429(1)	0,2986(7)	0,110(3)
F32	2a	0,8694(7)	0,2697(7)	0,2444(5)	0,082(2)
F33	2a	0,927(1)	0,468(1)	0,1808(8)	0,124(4)
C21	2a	0,378(1)	0,179(1)	0,0943(6)	0,045(2)
C31	2a	0,965(1)	0,3617(6)	0,2211(5)	0,032(2)
C101	2a	0,521(1)	0,487(1)	0,2893(8)	0,057(3)
C102	2a	0,517(1)	0,555(1)	0,2034(8)	0,059(3)
C103	2a	0,345(2)	0,647(1)	0,0912(7)	0,059(3)
C104	2a	0,171(2)	0,664(1)	0,0594(7)	0,054(3)
C105	2a	0,926(1)	0,791(1)	0,0857(7)	0,055(3)
C106	2a	0,856(1)	0,898(1)	0,1486(7)	0,053(2)
C107	2a	0,771(1)	0,919(1)	0,2852(7)	0,055(2)
C108	2a	0,765(1)	0,833(1)	0,3664(7)	0,050(2)
C109	2a	0,936(1)	0,747(2)	0,4802(6)	0,055(2)
C110	2a	0,110(1)	0,742(2)	0,5131(5)	0,059(2)
C111	2a	0,370(1)	0,651(1)	0,4806(7)	0,049(2)
C112	2a	0,453(1)	0,540(1)	0,4303(7)	0,050(2)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

**Tabelle A1-3:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>I]

<b>Atom 1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Abstand</b>	<b>Atom 1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Atom 3</b>	<b>Winkel</b>
Hg1	C21	2,155(8)	C21	Hg1	C31	161,5(3)
Hg1	C31	2,282(7)	C21	Hg1	I1	98,3(3)
Hg1	I1	3,011(1)	C31	Hg1	I1	99,9(2)
I1	K1	3,462(2)	Hg1	I1	K1	104,7(1)
K1	F31	2,843(9)	C31	F31	K1	117,0(6)
K1	F33	3,348(13)	C31	F33	K1	99,2(8)
K1	O102	2,894(6)	F21	C21	F22	106,5(9)
K1	O104	2,785(6)	F21	C21	F23	102,4(9)
K1	O106	2,824(6)	F22	C21	F23	110,3(10)
K1	O108	2,767(6)	F21	C21	Hg1	111,1(6)
K1	O110	2,805(7)	F22	C21	Hg1	113,5(7)
K1	O112	2,780(6)	F23	C21	Hg1	112,4(7)
C21	F21	1,347(11)	F31	C31	F32	103,6(7)
C21	F22	1,299(12)	F31	C31	F33	100,9(8)
C21	F23	1,333(13)	F32	C31	F33	124,4(9)
C31	F31	1,443(13)	F31	C31	Hg1	100,9(6)
C31	F32	1,213(9)	F32	C31	Hg1	111,4(5)
C31	F33	1,187(10)	F33	C31	Hg1	111,8(5)

**Tabelle A1-4:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Hg1	2a	0,69610(5)	0,57598(4)	0,67850(2)	0,0341(1)
Br1	2a	0,7968(2)	0,7460(1)	0,82687(8)	0,0450(3)
K1	2a	0,6627(2)	0,0859(5)	0,7910(1)	0,0312(5)
F21	2a	0,9094(9)	0,556(2)	0,5388(4)	0,076(2)
F22	2a	0,841(1)	0,7786(9)	0,5583(7)	0,114(4)
F23	2a	0,022(1)	0,672(1)	0,6389(6)	0,132(5)
F31	2a	0,3789(8)	0,554(1)	0,7523(4)	0,066(2)
F32	2a	0,538(1)	0,386(1)	0,8000(7)	0,102(3)
F33	2a	0,428(1)	0,363(1)	0,6802(7)	0,126(5)
O102	2a	0,5894(8)	0,054(1)	0,6149(4)	0,038(2)
O104	2a	0,8501(9)	0,2554(9)	0,6727(5)	0,043(2)
O106	2a	0,9487(8)	0,2362(8)	0,8457(5)	0,040(2)
O108	2a	0,708(1)	0,1778(8)	0,9631(5)	0,042(2)
O110	2a	0,4329(8)	0,0100(8)	0,9052(4)	0,041(2)
O112	2a	0,3443(9)	0,9993(8)	0,7277(4)	0,038(2)
C101	2a	0,351(2)	0,927(1)	0,6481(8)	0,054(3)
C102	2a	0,423(2)	0,034(1)	0,5870(6)	0,048(4)
C103	2a	0,668(2)	0,160(1)	0,5590(7)	0,052(3)
C104	2a	0,842(2)	0,178(1)	0,5904(8)	0,057(4)
C105	2a	0,021(2)	0,273(2)	0,7035(9)	0,059(4)
C106	2a	0,021(2)	0,341(1)	0,789(1)	0,060(4)
C107	2a	0,962(2)	0,288(1)	0,9348(8)	0,055(3)
C108	2a	0,880(2)	0,171(2)	0,9855(7)	0,053(3)
C109	2a	0,622(1)	0,078(3)	0,0183(5)	0,063(3)
C110	2a	0,445(1)	0,082(3)	0,9858(6)	0,058(3)
C111	2a	0,264(1)	0,999(1)	0,8709(7)	0,042(3)
C112	2a	0,266(1)	0,910(2)	0,7894(8)	0,056(3)
C21	2a	0,876(2)	0,652(2)	0,6016(8)	0,056(4)
C31	2a	0,495(2)	0,468(1)	0,7267(8)	0,044(3)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

**Tabelle A1-5:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [(18-C-6)K][Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br]

<b>Atom 1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Abstand</b>	<b>Atom 1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Atom 3</b>	<b>Winkel</b>
Hg1	C21	2,091(13)	C21	Hg1	C31	165,0(4)
Hg1	C31	2,103(12)	C21	Hg1	Br1	97,1(3)
Hg1	Br1	2,854(1)	C31	Hg1	Br1	97,9(3)
Br1	K1	3,251(5)	Hg1	Br1	K1	105,9(1)
K1	F32	2,865(10)	C31	F32	K1	121,3(8)
K1	O102	2,808(7)	F21	C21	F22	101,9(11)
K1	O104	2,918(8)	F21	C21	F23	100,8(12)
K1	O106	2,791(8)	F22	C21	F23	106,0(12)
K1	O108	2,829(8)	F21	C21	Hg1	114,0(9)
K1	O110	2,782(7)	F22	C21	Hg1	115,6(10)
K1	O112	2,844(7)	F23	C21	Hg1	116,6(9)
C21	F21	1,348(15)	F31	C31	F32	101,7(9)
C21	F22	1,333(15)	F31	C31	F33	107,8(10)
C21	F23	1,309(16)	F32	C31	F33	99,6(10)
C31	F31	1,304(13)	F31	C31	Hg1	117,3(8)
C31	F32	1,391(14)	F32	C31	Hg1	111,8(8)
C31	F33	1,288(13)	F33	C31	Hg1	116,3(8)

**Tabelle A2-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

	$[(18\text{-C-6})\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{F}_{12}\text{Hg}_2\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_2$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1400,20
Gitterparameter a (pm)	1088,4(1)
b (pm)	893,1(1)
c (pm)	2429,7(1)
$\beta$ ( $^\circ$ )	97,20(1)
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	2343,3(5)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170(2)
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ ; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 126^\circ$ ; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 153 Bilder
Belichtungszeit (min)	6
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>
$T_{\min / \max}$	0,2932 / 0,5079
Messbereich $2\theta_{\min / \max}$ ( $^\circ$ )	3,4 / 54,6
Indexbereich $h_{\min / \max}$	-13 / 13
$k_{\min / \max}$	-10 / 11
$l_{\min / \max}$	-29 / 29
F(000)	1428
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	7,091
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	2,095
$R_{\text{int}}$	0,1145
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 <sup>[150]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>
gemessene Reflexe	20770
unabhängige Reflexe	4593
beobachtete Reflexe	3386
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	1,025 / 1,025
$R_1$ "	0,0418 / 0,0596
$wR_2$ "	0,1015 / 0,1069
$\Delta\rho_{\min/\max}$ ( $10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	-1,50 / 1,43
Extinktionskoeffizient	0,0021(2)
Wichtung a / b	0,0520 / 0
Anzahl Parameter	282
Hinterlegungsnummer	CCDC-218266

**Tabelle A2-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [(18-C-6)K]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-SCN)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Hg1	4e	0,52907(3)	0,23739(3)	0,97592(1)	0,0316(1)
K1	4e	0,7831(2)	0,9553(2)	0,81074(8)	0,0398(4)
S31	4e	0,6109(2)	0,0341(2)	0,07112(8)	0,0330(4)
F11	4e	0,7886(5)	0,2902(6)	0,9631(2)	0,054(1)
F12	4e	0,6887(5)	0,2151(6)	0,8864(2)	0,049(1)
F13	4e	0,7428(5)	0,0578(5)	0,9517(2)	0,050(1)
F21	4e	0,2819(5)	0,2397(6)	0,0128(3)	0,070(2)
F22	4e	0,3992(6)	0,4084(6)	0,0533(2)	0,059(2)
F23	4e	0,3181(6)	0,4417(7)	0,9700(2)	0,068(2)
O402	4e	0,6438(7)	0,879(1)	0,7067(3)	0,090(3)
O404	4e	0,797(1)	0,127(1)	0,7038(4)	0,109(4)
O406	4e	0,943(1)	0,230(1)	0,8032(6)	0,116(5)
O408	4e	0,0184(7)	0,975(1)	0,8791(4)	0,105(4)
O410	4e	0,8808(8)	0,716(1)	0,8749(3)	0,077(2)
O412	4e	0,7254(8)	0,6437(8)	0,7783(3)	0,074(3)
N31	4e	0,4469(7)	0,0967(8)	0,1488(3)	0,041(2)
C11	4e	0,6974(7)	0,1956(9)	0,9428(3)	0,033(2)
C21	4e	0,3708(8)	0,3337(9)	0,0044(3)	0,038(2)
C31	4e	0,5131(7)	0,0742(8)	0,1166(3)	0,030(2)
C401	4e	0,605(1)	0,651(2)	0,7500(7)	0,111(7)
C402	4e	0,606(1)	0,717(2)	0,6982(7)	0,087(4)
C403	4e	0,647(1)	0,937(2)	0,6551(6)	0,089(4)
C404	4e	0,673(1)	0,094(2)	0,6650(4)	0,065(3)
C405	4e	0,803(2)	0,264(2)	0,7095(9)	0,133(9)
C406	4e	0,928(1)	0,290(1)	0,7437(5)	0,070(3)
C407	4e	0,043(2)	0,231(2)	0,820(1)	0,17(1)
C408	4e	0,056(1)	0,148(2)	0,8817(7)	0,088(5)
C409	4e	0,020(1)	0,911(4)	0,9256(6)	0,22(2)
C410	4e	0,996(1)	0,733(2)	0,9102(5)	0,111(7)
C411	4e	0,845(2)	0,568(2)	0,8590(8)	0,127(9)
C412	4e	0,723(2)	0,568(1)	0,8293(7)	0,100(6)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

**Tabelle A2-3:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von der Verbindung [(18-C-6)K]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-SCN)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	C11	2,125(8)	C11	Hg1	C21	166,1(3)
Hg1	C21	2,118(8)	C11	Hg1	S31	89,9(2)
Hg1	S31	2,987(2)	C11	Hg1	S31	97,7(2)
Hg1	S31	3,012(2)	C21	Hg1	S31	93,3(2)
C11	F11	134,9(9)	C21	Hg1	S31	99,7(2)
C11	F12	137,4(9)	S31	Hg1	S31	83,8(1)
C11	F13	133,3(9)	C31	S31	Hg1	103,3(3)
C21	F21	131,5(10)	C31	S31	Hg1	95,2(3)
C21	F22	136,3(10)	Hg1	S31	Hg1	96,2(1)
C21	F23	135,7(10)	C31	N31	K1	149,8(6)
S31	C31	1,667(7)	N31	C31	S31	177,4(7)
C31	N31	1,146(9)	F11	C11	F12	104,0(6)
K1	N31	2,839(7)	F11	C11	F13	106,1(7)
K1	O402	2,862(9)	F12	C11	F13	105,0(6)
K1	O404	3,038(8)	F11	C11	Hg1	112,4(5)
K1	O406	2,881(8)	F12	C11	Hg1	113,6(5)
K1	O408	2,878(8)	F13	C11	Hg1	114,8(5)
K1	O410	2,779(8)	F21	C21	F22	105,6(7)
K1	O412	2,938(7)	F21	C21	F23	106,6(8)
			F22	C21	F23	102,8(7)
			F21	C21	Hg1	115,8(5)
			F22	C21	Hg1	112,3(6)
			F23	C21	Hg1	112,6(5)

**Tabelle A3-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>I] sowie [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br]

	[(18-C-6)K][Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I]	[(18-C-6)K][Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br]
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> F <sub>10</sub> HgIKO <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> BrF <sub>10</sub> HgKO <sub>6</sub>
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	965,02	918,03
Gitterparameter a (pm)	1025,4(2)	1001,1(1)
b (pm)	1079,4(3)	1474,3(1)
c (pm)	1498,9(3)	2113,2(1)
α (°)	91,97(3)	
β (°)	92,25(3)	103,47(1)
γ (°)	106,04(3)	
Zellvolumen (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	1591,4(6)	3033,2(2)
Formeleinheiten	2	4
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder	Säule
Farbe	farblos	farblos
Messtemperatur (K)	293(2)	293(2)
Messgerät	STOE IPDS I	Nonius κ-CCD
Messgeometrie	0° ≤ ψ ≤ 250° Δψ = 2° 125 Bilder	0° < φ < 360° Δφ = 2,4° 150 Bilder
Belichtungszeit (min)	5	1
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>	
T <sub>min / max</sub>	0,3781 / 0,4647	0,8491 / 0,8943
Messbereich 2θ <sub>min / max</sub> (°)	3,8 / 56,3	3,4 / 55,0
Indexbereich h <sub>min / max</sub>	-12 / 12	-12 / 12
k <sub>min / max</sub>	-12 / 12	-13 / 13
l <sub>min / max</sub>	-17 / 17	-27 / 27
F(000)	916	1760
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	6,030	6,627
Dichte Dx (g/cm <sup>3</sup> )	2,014	2,010
R <sub>int</sub>	0,1760	0,0779
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 <sup>[148]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>	
gemessene Reflexe	14355	21310
unabhängige Reflexe	5259	5796
beobachtete Reflexe	1390	3096
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]
S <sub>2</sub> (beob. / sämtl. Daten)	0,626 / 0,626	1,019 / 1,019
R <sub>1</sub> "	0,0481 / 0,1969	0,0504 / 0,1288
wR <sub>2</sub> "	0,0751 / 0,1188	0,0756 / 0,0916
Δρ <sub>min/max</sub> (10 <sup>6</sup> e pm <sup>-3</sup> )	-1,36 / 0,58	-0,55 / 0,69
Extinktionskoeffizient	0	0
Wichtung a / b	0 / 0	0,027 / 2,647
Anzahl Parameter	390	389
Hinterlegungsnummer	CCDC-199605	CCDC-199606

**Tabelle A3-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>I]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	2i	0,1270(1)	0,1105(1)	0,26013(9)	0,0746(4)
I1	2i	0,1247(1)	0,3976(1)	0,2476(1)	0,0688(5)
K1	2i	0,8709(4)	0,5640(4)	0,2516(3)	0,065(1)
F12	2i	0,951(2)	0,063(1)	0,079(1)	0,104(4)
F13	2i	0,680(2)	0,983(2)	0,043(2)	0,169(8)
F14	2i	0,508(2)	0,917(2)	0,166(2)	0,19(1)
F15	2i	0,600(2)	0,918(2)	0,341(2)	0,20(1)
F16	2i	0,866(2)	0,998(2)	0,382(1)	0,136(6)
F22	2i	0,308(1)	0,118(2)	0,442(1)	0,109(5)
F23	2i	0,577(2)	0,197(2)	0,480(1)	0,152(7)
F24	2i	0,752(1)	0,274(2)	0,352(1)	0,146(7)
F25	2i	0,659(2)	0,274(2)	0,182(2)	0,158(8)
F26	2i	0,385(2)	0,197(2)	0,142(1)	0,128(5)
O1	2i	0,990(1)	0,667(2)	0,095(1)	0,092(5)
O2	2i	0,108(2)	0,785(1)	0,263(1)	0,072(5)
O3	2i	0,993(1)	0,678(1)	0,4190(9)	0,072(4)
O4	2i	0,712(1)	0,534(1)	0,4081(9)	0,076(4)
O5	2i	0,607(1)	0,616(1)	0,248(1)	0,070(4)
O6	2i	0,707(2)	0,542(2)	0,088(1)	0,093(5)
C11	2i	0,938(2)	0,034(2)	0,238(2)	0,079(7)
C12	2i	0,873(2)	0,031(2)	0,151(3)	0,11(1)
C13	2i	0,730(4)	0,991(3)	0,126(2)	0,11(1)
C14	2i	0,640(3)	0,958(3)	0,195(4)	0,13(2)
C15	2i	0,683(4)	0,955(3)	0,278(4)	0,12(1)
C16	2i	0,823(3)	0,997(2)	0,293(2)	0,081(7)
C21	2i	0,329(2)	0,153(2)	0,287(2)	0,065(6)
C22	2i	0,394(3)	0,163(2)	0,371(2)	0,081(7)
C23	2i	0,531(3)	0,200(3)	0,393(3)	0,11(1)
C24	2i	0,617(3)	0,235(3)	0,330(4)	0,12(2)
C25	2i	0,567(4)	0,234(2)	0,249(3)	0,10(1)
C26	2i	0,425(4)	0,192(2)	0,231(3)	0,11(1)
C31	2i	0,100(2)	0,781(2)	0,100(2)	0,082(7)
C32	2i	0,190(2)	0,783(2)	0,183(2)	0,080(7)
C33	2i	0,187(2)	0,782(2)	0,345(2)	0,070(6)
C34	2i	0,103(2)	0,796(2)	0,420(2)	0,077(7)
C35	2i	0,909(2)	0,678(2)	0,497(1)	0,099(9)
C36	2i	0,799(2)	0,550(2)	0,492(1)	0,089(7)
C37	2i	0,626(2)	0,624(2)	0,410(2)	0,085(8)
C38	2i	0,528(2)	0,582(2)	0,326(2)	0,081(7)
C39	2i	0,525(2)	0,578(2)	0,167(2)	0,089(8)
C310	2i	0,622(3)	0,623(2)	0,090(2)	0,092(8)
C311	2i	0,787(2)	0,548(3)	0,012(2)	0,12(1)
C312	2i	0,906(2)	0,662(3)	0,013(2)	0,106(9)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2 U_{12}aba^*b^* \cos\gamma + 2 U_{13}aca^*c^* \cos\beta + 2 U_{23}bcb^*c^* \cos\alpha]$$

**Tabelle A3-3:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>I]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	C11	1,89(2)	C11	Hg1	C21	168,0(10)
Hg1	C21	2,02(2)	C11	Hg1	I1	97,5(7)
Hg1	I1	3,118(2)	C21	Hg1	I1	94,4(6)
I1	K1	3,548(4)	Hg1	I1	K1	135,1(1)
K1	F24	3,452(20)	C31	O1	C312	110,4(18)
K1	F25	3,380(19)	C32	O2	C33	111,1(17)
K1	O1	2,815(15)	C34	O3	C35	110,6(15)
K1	O3	2,841(13)	C36	O4	C37	110,9(16)
K1	O6	2,885(15)	C38	O5	C39	111,7(17)
K1	O4	2,885(14)	C310	O6	C311	117(2)
K1	O2	2,891(14)	C12	C11	Hg1	122,1(17)
K1	O5	2,909(14)	C16	C11	Hg1	135(2)
K1	F25	3,380(19)	C22	C21	Hg1	126(2)
K1	I1	3,548(4)	C26	C21	Hg1	127(2)
O1	C31	1,42(2)	C16	C11	C12	102(2)
O1	C312	1,45(2)	C26	C21	C22	106(2)
O2	C32	1,49(2)	O1	C31	C32	110,3(19)
O2	C33	1,44(2)	O1	C312	C311	109(2)
O3	C34	1,45(2)	O2	C32	C31	108,5(17)
O3	C35	1,47(2)	O2	C33	C34	107,7(17)
O4	C36	1,48(2)	O3	C34	C33	106,5(17)
O4	C37	1,49(2)	O3	C35	C36	107,2(16)
O5	C38	1,45(2)	O4	C36	C35	111,4(17)
O5	C39	1,43(2)	O4	C37	C38	104,5(18)
O6	C310	1,40(3)	O5	C38	C37	107,8(17)
O6	C311	1,42(2)	O5	C39	C310	105,8(16)
			O6	C310	C39	107(2)
			O6	C311	C312	114(2)

**Tabelle A3-4:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg	4e	0,42756(3)	0,74830(2)	0,05856(1)	0,0593(1)
Br	4e	0,57012(8)	0,77086(5)	0,19573(4)	0,0580(2)
K1	4e	0,8982(2)	0,77238(9)	0,27559(8)	0,0525(4)
F22	4e	0,5744(6)	0,9278(3)	0,0374(3)	0,098(2)
F23	4e	0,7971(7)	0,9668(5)	0,9930(3)	0,154(3)
F24	4e	0,9412(7)	0,8316(6)	0,9527(3)	0,180(3)
F25	4e	0,8579(7)	0,6589(5)	0,9563(3)	0,155(3)
F26	4e	0,6323(6)	0,6189(4)	0,9993(3)	0,115(2)
F32	4e	0,2101(6)	0,8740(4)	0,1067(3)	0,106(2)
F33	4e	0,9720(6)	0,8368(5)	0,1415(3)	0,127(2)
F34	4e	0,8773(6)	0,6656(4)	0,1341(3)	0,121(2)
F35	4e	0,0144(6)	0,5314(4)	0,0904(3)	0,120(2)
F36	4e	0,2478(5)	0,5680(3)	0,0535(3)	0,091(2)
O13	4e	0,1947(5)	0,7711(3)	0,3036(2)	0,059(1)
O16	4e	0,0553(6)	0,9356(3)	0,2709(3)	0,065(2)
O19	4e	0,8431(5)	0,9341(3)	0,3385(3)	0,060(2)
O112	4e	0,7774(5)	0,7646(3)	0,3859(2)	0,053(1)
O115	4e	0,8431(5)	0,6048(3)	0,3265(3)	0,061(2)
O118	4e	0,0563(5)	0,6080(3)	0,2591(2)	0,059(1)
C11	4e	0,1870(9)	0,6116(5)	0,3032(4)	0,072(3)
C12	4e	0,2628(8)	0,6919(5)	0,2892(4)	0,067(2)
C14	4e	0,2623(8)	0,8515(5)	0,2939(4)	0,061(2)
C15	4e	0,1869(8)	0,9308(5)	0,3128(4)	0,063(2)
C17	4e	0,9821(9)	0,0143(5)	0,2812(5)	0,077(3)
C18	4e	0,9285(9)	0,0106(5)	0,3419(5)	0,076(3)
C110	4e	0,7904(8)	0,9240(5)	0,3951(4)	0,056(2)
C111	4e	0,6973(7)	0,8445(5)	0,3864(4)	0,057(2)
C113	4e	0,6963(8)	0,6848(5)	0,3789(4)	0,063(2)
C114	4e	0,7854(9)	0,6041(5)	0,3811(4)	0,065(2)
C116	4e	0,9248(9)	0,5258(5)	0,3240(4)	0,074(3)
C117	4e	0,9778(9)	0,5297(5)	0,2646(4)	0,076(3)
C21	4e	0,5971(7)	0,7725(6)	0,0199(3)	0,054(2)
C22	4e	0,6420(9)	0,8593(6)	0,0171(4)	0,065(2)
C23	4e	0,757(1)	0,8788(9)	0,9950(5)	0,097(3)
C24	4e	0,828(1)	0,813(1)	0,9746(5)	0,102(4)
C25	4e	0,786(1)	0,7259(8)	0,9753(5)	0,092(3)
C26	4e	0,672(1)	0,7058(7)	0,9981(4)	0,069(2)
C31	4e	0,2381(8)	0,7217(6)	0,0788(4)	0,060(2)
C32	4e	0,165(1)	0,7874(7)	0,1010(4)	0,082(3)
C33	4e	0,044(1)	0,7718(8)	0,1206(4)	0,083(3)
C34	4e	0,996(1)	0,685(1)	0,1168(4)	0,091(4)
C35	4e	0,064(1)	0,6172(8)	0,0942(5)	0,082(3)
C36	4e	0,1827(9)	0,6374(7)	0,0755(4)	0,065(2)

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

**Tabelle A3-5:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [(18-C-6)K][Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg	Br	2,936(1)	C31	Hg	C21	169,1(3)
Hg	C31	2,076(8)	C31	Hg	Br	94,3(2)
Hg	C21	2,079(7)	C21	Hg	Br	96,6(2)
K1	Br	3,325(2)	Hg	Br	K1	134,2(1)
K1	F33	3,233(7)	C12	O13	C14	113,1(6)
K1	F34	3,341(6)	C15	O16	C17	112,8(6)
K1	O13	2,888(5)	C18	O19	C110	112,3(6)
K1	O16	2,889(5)	C111	O112	C113	112,1(5)
K1	O19	2,846(5)	C114	O115	C116	111,9(6)
K1	O112	2,867(5)	C117	O118	C11	115,0(6)
K1	O115	2,801(5)	C22	C21	Hg	119,1(6)
K1	O118	2,959(5)	C26	C21	Hg	124,4(7)
C11	O118	1,420(8)	C32	C31	Hg	121,7(7)
C11	C12	1,472(10)	C36	C31	Hg	123,0(7)
C12	O13	1,420(8)	C22	C21	C26	116,5(8)
O13	C14	1,404(7)	C32	C31	C36	115,1(9)
C14	C15	1,495(10)	O13	C12	C11	108,8(6)
C15	O16	1,408(8)	O13	C14	C15	109,4(6)
O16	C17	1,415(8)	O16	C15	C14	109,2(6)
C17	C18	1,502(11)	O16	C17	C18	113,7(7)
C18	O19	1,407(8)	O19	C18	C17	108,6(7)
O19	C110	1,423(8)	O19	C110	C111	108,9(6)
C110	C111	1,482(9)	O112	C111	C110	108,4(6)
C111	O112	1,426(7)	O112	C113	C114	109,7(6)
O112	C113	1,418(7)	O115	C114	C113	109,2(6)
C113	C114	1,481(9)	O115	C116	C117	108,7(7)
C114	O115	1,406(8)	O118	C117	C116	114,8(7)
O115	C116	1,431(8)	O118	C11	C12	109,8(7)
C116	C117	1,473(10)				
C117	O118	1,416(8)				

**Tabelle A4-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ (**I**) sowie  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$ (**II**)

	( <b>I</b> )	( <b>II</b> )
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{Hg}_2\text{I}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{F}_{12}\text{Hg}_2\text{P}_2$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1485,62	1391,64
Gitterparameter a (pm)	1029,6(2)	1226,5(1)
b (pm)	1105,7(2)	1099,0(1)
c (pm)	1158,9(2)	1725,2(1)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	72,16(1)	
$\beta$ ( $^\circ$ )	71,07(1)	95,05(1)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	69,84(1)	
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	1143,0(4)	2316,1(4)
Formeleinheiten	1	2
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	$\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder	Polyeder
Farbe	farblos	farblos
Messtemperatur (K)	170(2)	170(2)
Messgerät	IPDS II	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ ; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 148^\circ$ ; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 164 Bilder	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ ; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 56^\circ$ ; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 118 Bilder
Belichtungszeit (min)	12	3
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>	
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,2114 / 0,4315	0,1594 / 0,4697
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	3,8 / 54,6	3,3 / 54,7
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-12 / 12	-15 / 14
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-13 / 13	-13 / 13
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-14 / 14	-21 / 21
F(000)	692	1312
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	8,206	8,492
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	2,158	1,995
$R_{\text{int}}$	0,0952	0,0618
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 <sup>[150]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>	
gemessene Reflexe	14923	29041
unabhängige Reflexe	4505	4555
beobachtete Reflexe	2722	3157
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	0,832 / 0,823	0,868 / 0,868
$R_1$ "	0,0396 / 0,0861	0,0315 / 0,0548
$wR_2$ "	0,0612 / 0,0702	0,0639 / 0,0682
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	-1,13 / 0,93	-1,15 / 1,24
Extinktionskoeffizient	0,0013(2)	0,00103(9)
Wichtung a / b	0,0182 / 0	0,0389 / 0
Anzahl Parameter	272	344
Hinterlegungsnummer	CCDC-218268	CCDC-218267

**Tabelle A4-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PMePh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-I)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	2i	0,19634(4)	0,55089(4)	0,95111(4)	0,0333(1)
I1	2i	0,09763(6)	0,30052(6)	0,12886(5)	0,0348(2)
P1	2i	0,8147(2)	0,9640(2)	0,3541(2)	0,0266(5)
F51	2i	0,4040(7)	0,5062(6)	0,7165(6)	0,069(2)
F52	2i	0,2206(8)	0,4553(8)	0,7307(7)	0,086(2)
F53	2i	0,3702(8)	0,3239(6)	0,8344(6)	0,088(3)
F61	2i	0,2512(8)	0,6507(7)	0,1336(6)	0,070(2)
F62	2i	0,0293(7)	0,6578(5)	0,1777(5)	0,058(2)
F63	2i	0,1112(7)	0,8025(5)	0,0266(5)	0,054(2)
C10	2i	0,9985(9)	0,9548(9)	0,2732(9)	0,034(2)
C21	2i	0,7954(9)	0,8033(8)	0,4395(8)	0,029(2)
C22	2i	0,678(1)	0,7650(9)	0,4396(8)	0,032(2)
C23	2i	0,657(1)	0,6463(9)	0,5186(9)	0,041(2)
C24	2i	0,748(1)	0,5656(9)	0,5945(9)	0,041(2)
C25	2i	0,865(1)	0,606(1)	0,593(1)	0,050(3)
C26	2i	0,889(1)	0,7231(9)	0,5123(9)	0,040(2)
C31	2i	0,7602(8)	0,0652(8)	0,4636(8)	0,027(2)
C32	2i	0,6929(9)	0,0209(9)	0,5898(9)	0,036(2)
C33	2i	0,6498(9)	0,105(1)	0,6752(9)	0,036(2)
C34	2i	0,6709(9)	0,229(1)	0,6334(9)	0,036(2)
C35	2i	0,738(1)	0,2737(9)	0,5100(9)	0,036(2)
C36	2i	0,7841(9)	0,1917(8)	0,4234(8)	0,029(2)
C41	2i	0,7067(9)	0,0337(8)	0,2438(8)	0,029(2)
C42	2i	0,5962(9)	0,1490(9)	0,2493(8)	0,035(2)
C43	2i	0,517(1)	0,198(1)	0,158(1)	0,049(3)
C44	2i	0,550(1)	0,130(1)	0,0632(9)	0,041(2)
C45	2i	0,660(1)	0,0156(9)	0,0577(9)	0,038(2)
C46	2i	0,740(1)	0,9637(9)	0,1466(8)	0,034(2)
C50	2i	0,307(1)	0,4504(9)	0,805(1)	0,045(3)
C60	2i	0,141(1)	0,6716(9)	0,0820(8)	0,044(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2 U_{12}aba^*b^* \cos\gamma + 2 U_{13}aca^*c^* \cos\beta + 2 U_{23}bcb^*c^* \cos\alpha]$$

**Tabelle A4-3:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von der Verbindung  
 $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-I})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	I1	3,167(1)	C50	Hg1	C60	162,8(4)
Hg1	I1	3,190(1)	C50	Hg1	I1	91,8(3)
Hg1	C50	2,103(11)	C50	Hg1	I1	99,5(3)
Hg1	C60	2,137(10)	C60	Hg1	I1	91,2(3)
C50	F51	134,5(11)	C60	Hg1	I1	100,6(3)
C50	F52	140,2(12)	I1	Hg1	I1	95,47(2)
C50	F53	131,3(10)	Hg1	I1	Hg1	84,53(2)
C60	F61	136,6(11)	F51	C50	F52	99,3(8)
C60	F62	133,1(11)	F51	C50	F53	106,5(8)
C60	F63	136,1(10)	F52	C50	F53	103,0(9)
P1	C10	1,801(9)	F51	C50	Hg1	114,0(7)
P1	C21	1,794(9)	F52	C50	Hg1	113,8(6)
P1	C31	1,775(9)	F53	C50	Hg1	118,1(7)
P1	C41	1,786(9)	F61	C60	F62	105,9(7)
			F61	C60	F63	104,5(8)
			F62	C60	F63	105,5(8)
			F61	C60	Hg1	112,3(7)
			F62	C60	Hg1	115,9(7)
			F63	C60	Hg1	111,9(6)
			C10	P1	C21	110,4(4)
			C10	P1	C31	108,7(4)
			C10	P1	C41	109,4(4)
			C21	P1	C31	107,7(4)
			C21	P1	C41	110,7(4)
			C31	P1	C41	109,9(4)

**Tabelle A4-4:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PMePh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-Br)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	4e	0,96642(2)	0,07040(2)	0,60873(2)	0,03927(9)
Br1	4e	0,95729(4)	0,16984(6)	0,44822(4)	0,0397(2)
P1	4e	0,2070(1)	0,0289(1)	0,90967(9)	0,0294(3)
F51	4e	0,7342(4)	0,0885(5)	0,6314(5)	0,136(3)
F52	4e	0,7916(3)	0,9123(4)	0,6539(3)	0,080(2)
F53	4e	0,7562(4)	0,9702(8)	0,5402(4)	0,136(3)
F61	4e	0,1668(6)	0,204(1)	0,5918(4)	0,210(6)
F62	4e	0,1205(7)	0,229(1)	0,6934(9)	0,269(8)
F63	4e	0,1938(5)	0,0837(7)	0,6747(6)	0,184(5)
C10	4e	0,3273(5)	0,0453(7)	0,8589(5)	0,040(2)
C21	4e	0,2483(4)	0,0203(5)	0,0118(4)	0,033(1)
C22	4e	0,2116(5)	0,1041(7)	0,0636(4)	0,046(2)
C23	4e	0,2437(6)	0,0954(8)	0,1421(4)	0,060(2)
C24	4e	0,3134(7)	0,0024(9)	0,1687(5)	0,066(2)
C25	4e	0,3507(6)	0,9196(8)	0,1181(4)	0,060(2)
C26	4e	0,3188(5)	0,9272(7)	0,0398(4)	0,044(2)
C31	4e	0,1338(4)	0,8938(5)	0,8783(4)	0,031(1)
C32	4e	0,0935(5)	0,8149(6)	0,9316(4)	0,034(1)
C33	4e	0,0309(5)	0,7145(6)	0,9048(4)	0,040(2)
C34	4e	0,0081(5)	0,6967(6)	0,8262(4)	0,043(2)
C35	4e	0,0484(5)	0,7753(6)	0,7728(4)	0,044(2)
C36	4e	0,1115(5)	0,8733(6)	0,7995(4)	0,038(1)
C41	4e	0,1182(4)	0,1572(5)	0,8904(3)	0,031(1)
C42	4e	0,0066(5)	0,1404(6)	0,8711(4)	0,039(2)
C43	4e	0,9398(5)	0,2409(6)	0,8590(4)	0,045(2)
C44	4e	0,9824(5)	0,3578(6)	0,8673(5)	0,049(2)
C45	4e	0,0929(5)	0,3732(7)	0,8855(5)	0,050(2)
C46	4e	0,1608(5)	0,2749(6)	0,8970(4)	0,040(2)
C50	4e	0,8030(5)	0,0083(7)	0,6082(5)	0,054(2)
C60	4e	0,1209(6)	0,1490(7)	0,6392(5)	0,053(2)
H11	4e	0,302(5)	0,048(6)	0,807(4)	0,05(2)
H12	4e	0,373(5)	0,120(7)	0,871(4)	0,06(2)
H13	4e	0,369(6)	0,974(7)	0,872(4)	0,06(2)
H22	4e	0,173(6)	0,163(7)	0,044(5)	0,07(3)
H23	4e	0,223(7)	0,159(9)	0,179(6)	0,10(3)
H24	4e	0,328(6)	0,010(8)	0,215(5)	0,07(3)
H25	4e	0,396(6)	0,858(7)	0,130(5)	0,07(2)
H26	4e	0,336(5)	0,872(6)	0,013(4)	0,03(2)
H32	4e	0,100(4)	0,823(5)	0,984(4)	0,03(2)
H33	4e	0,002(5)	0,665(6)	0,942(4)	0,04(2)
H34	4e	0,968(5)	0,629(6)	0,805(4)	0,05(2)
H35	4e	0,036(5)	0,759(6)	0,717(4)	0,05(2)
H36	4e	0,141(4)	0,917(5)	0,762(4)	0,03(2)
H42	4e	0,979(5)	0,068(6)	0,865(4)	0,04(2)
H43	4e	0,867(5)	0,233(5)	0,850(4)	0,04(2)
H44	4e	0,934(5)	0,434(6)	0,866(4)	0,04(2)
H45	4e	0,123(5)	0,452(6)	0,890(4)	0,04(2)
H46	4e	0,238(5)	0,283(6)	0,908(4)	0,04(2)

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

**Tabelle A4-5:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von der Verbindung  
 $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	Br1	2,970(1)	C50	Hg1	C60	164,6(3)
Hg1	Br1	2,996(1)	C50	Hg1	Br1	92,1(2)
Hg1	C50	2,116(7)	C50	Hg1	Br1	99,0(2)
Hg1	C60	2,106(7)	C60	Hg1	Br1	92,4(2)
C50	F51	130,7(9)	C60	Hg1	Br1	98,2(2)
C50	F52	133,2(8)	Br1	Hg1	Br1	90,3(1)
C50	F53	132,8(10)	Hg1	Br1	Hg1	89,7(1)
C60	F61	119,4(9)	F51	C50	F52	104,4(6)
C60	F62	128,1(11)	F51	C50	F53	104,0(7)
C60	F63	126,2(9)	F52	C50	F53	102,4(7)
P1	C10	1,790(6)	F51	C50	Hg1	114,7(6)
P1	C21	1,792(6)	F52	C50	Hg1	113,7(5)
P1	C31	1,794(6)	F53	C50	Hg1	116,2(5)
P1	C41	1,795(6)	F61	C60	F62	100,9(9)
			F61	C60	F63	105,2(9)
			F62	C60	F63	94,6(10)
			F61	C60	Hg1	120,2(6)
			F62	C60	Hg1	113,6(7)
			F63	C60	Hg1	118,1(5)
			C10	P1	C21	108,2(3)
			C10	P1	C31	110,4(3)
			C10	P1	C41	110,0(3)
			C21	P1	C31	110,1(3)
			C21	P1	C41	109,7(3)
			C31	P1	C41	108,3(2)

**Tabelle A5-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)]

	[PNP][{Hg(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (μ-Cl)]
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>30</sub> ClF <sub>30</sub> Hg <sub>3</sub> NP <sub>2</sub>
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	2178,13
Gitterparameter a (pm)	1267,2(1)
b (pm)	1490,8(1)
c (pm)	3695,4(3)
α (°)	88,30(1)
β (°)	81,53(1)
γ (°)	85,90(1)
Zellvolumen (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	6886,0(10)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	293(2)
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0° 0 ≤ ω ≤ 142°; ψ = 90° Δω = 2° 161 Bilder
Belichtungszeit (min)	3
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>
T <sub>min</sub> / max	0,1329 / 0,3295
Messbereich 2θ <sub>min</sub> / max (°)	2,2 / 50,4
Indexbereich h <sub>min</sub> / max	-15 / 15
k <sub>min</sub> / max	-17 / 17
l <sub>min</sub> / max	-44 / 43
F(000)	4104
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	6,884
Dichte Dx (g/cm <sup>3</sup> )	2,101
R <sub>int</sub>	0,0993
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 <sup>[148]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>
gemessene Reflexe	74120
unabhängige Reflexe	24248
beobachtete Reflexe	11743
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
S <sub>2</sub> (beob. / sämtl. Daten)	0,756 / 0,756
R <sub>1</sub> "	0,0433 / 0,1052
wR <sub>2</sub> "	0,0870 / 0,1007
Δρ <sub>min</sub> /max (10 <sup>6</sup> e pm <sup>-3</sup> )	-1,70/ 0,92
Extinktionskoeffizient	0,00066(2)
Wichtung a / b	0,0429 / 0
Anzahl Parameter	1244

**Tabelle A5-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg11	2i	0,37516(4)	0,86883(3)	0,06710(1)	0,0552(1)
Hg12	2i	0,65293(4)	0,62837(3)	0,06790(1)	0,0500(1)
Hg13	2i	0,42516(4)	0,82765(3)	0,18427(1)	0,0506(1)
Hg21	2i	0,43227(4)	0,67864(3)	0,29529(1)	0,0518(1)
Hg22	2i	0,61255(4)	0,55542(3)	0,38891(1)	0,0559(1)
Hg23	2i	0,31671(4)	0,73805(3)	0,44029(1)	0,0480(1)
Cl1	2i	0,4776(2)	0,7397(2)	0,11125(7)	0,0544(7)
Cl2	2i	0,4472(2)	0,6931(2)	0,37209(7)	0,0513(7)
P11	2i	0,0768(2)	0,3241(2)	0,15498(7)	0,0387(6)
P12	2i	0,8500(2)	0,4016(2)	0,16100(7)	0,0388(6)
P21	2i	0,8828(2)	0,2382(2)	0,36980(7)	0,0414(7)
P22	2i	0,8437(2)	0,0614(2)	0,34024(7)	0,0414(7)
N1	2i	0,9602(6)	0,3604(5)	0,1706(2)	0,038(2)
N2	2i	0,8354(7)	0,1652(5)	0,3477(2)	0,042(2)
F512	2i	0,2148(6)	0,8820(4)	0,1417(2)	0,074(2)
F513	2i	0,0347(7)	0,8013(5)	0,1668(2)	0,094(3)
F514	2i	0,9532(6)	0,6871(5)	0,1237(2)	0,081(2)
F515	2i	0,0557(6)	0,6540(4)	0,0550(2)	0,071(2)
F516	2i	0,2342(6)	0,7366(4)	0,0289(2)	0,073(2)
F522	2i	0,5826(7)	0,8235(6)	0,0087(2)	0,111(3)
F523	2i	0,7570(8)	0,9140(9)	0,9845(2)	0,168(5)
F524	2i	0,7776(7)	0,0774(8)	0,0109(3)	0,167(6)
F525	2i	0,6179(8)	0,1543(6)	0,0598(3)	0,142(4)
F526	2i	0,4407(6)	0,0670(4)	0,0812(2)	0,084(2)
F612	2i	0,7200(7)	0,8027(5)	0,1118(2)	0,091(2)
F613	2i	0,8681(8)	0,9198(5)	0,0926(2)	0,116(3)
F614	2i	0,9953(7)	0,9081(5)	0,0268(3)	0,115(3)
F615	2i	0,9690(7)	0,7767(5)	0,9801(2)	0,111(3)
F616	2i	0,8193(7)	0,6590(4)	0,9993(2)	0,085(2)
F622	2i	0,6253(5)	0,4969(4)	0,0062(2)	0,067(2)
F623	2i	0,5278(7)	0,3431(5)	0,0044(2)	0,088(2)
F624	2i	0,4195(6)	0,2741(4)	0,0673(2)	0,075(2)
F625	2i	0,4172(5)	0,3580(4)	0,1321(2)	0,063(2)
F626	2i	0,5136(5)	0,5122(4)	0,1336(2)	0,056(2)
F712	2i	0,4803(5)	0,6149(4)	0,1930(2)	0,060(2)
F713	2i	0,3615(6)	0,4796(4)	0,2201(2)	0,077(2)
F714	2i	0,1564(7)	0,5157(5)	0,2519(2)	0,094(3)
F715	2i	0,0721(6)	0,6866(6)	0,2554(2)	0,096(3)
F716	2i	0,1889(6)	0,8232(5)	0,2245(2)	0,077(2)
F722	2i	0,3584(6)	0,0308(4)	0,1588(2)	0,082(2)
F723	2i	0,4748(6)	0,1734(4)	0,1397(2)	0,085(2)
F724	2i	0,6904(6)	0,1573(4)	0,1394(2)	0,075(2)
F725	2i	0,7845(6)	0,0035(5)	0,1648(2)	0,079(2)
F726	2i	0,6675(6)	0,8626(4)	0,1851(2)	0,073(2)
F812	2i	0,2446(5)	0,8295(4)	0,3008(2)	0,070(2)
F813	2i	0,2382(6)	0,0109(4)	0,2903(2)	0,081(2)

Fortsetzung Tabelle A5-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
F814	2i	0,4229(6)	0,0932(4)	0,2703(2)	0,079(2)
F815	2i	0,6121(5)	0,9929(4)	0,2576(2)	0,073(2)
F816	2i	0,6194(6)	0,8139(4)	0,2681(2)	0,070(2)
F822	2i	0,6039(6)	0,5136(4)	0,2740(2)	0,080(2)
F823	2i	0,5986(6)	0,3357(4)	0,2887(2)	0,082(2)
F824	2i	0,4142(6)	0,2657(4)	0,3187(2)	0,085(2)
F825	2i	0,2362(6)	0,3768(4)	0,3376(2)	0,081(2)
F826	2i	0,2436(5)	0,5561(4)	0,3256(2)	0,066(2)
F912	2i	0,6788(5)	0,6530(4)	0,3103(2)	0,065(2)
F913	2i	0,8459(5)	0,7481(4)	0,2837(2)	0,063(2)
F914	2i	0,9987(6)	0,7759(4)	0,3257(2)	0,077(2)
F915	2i	0,9780(6)	0,7123(5)	0,3958(2)	0,097(3)
F916	2i	0,8083(7)	0,6180(5)	0,4233(2)	0,101(3)
F922	2i	0,5819(5)	0,3537(4)	0,3671(2)	0,059(2)
F923	2i	0,4537(6)	0,2281(4)	0,3984(2)	0,075(2)
F924	2i	0,3201(6)	0,2630(4)	0,4613(2)	0,078(2)
F925	2i	0,3118(6)	0,4274(4)	0,4926(2)	0,078(2)
F926	2i	0,4353(6)	0,5540(4)	0,4608(2)	0,077(2)
F012	2i	0,2687(6)	0,5490(4)	0,4035(2)	0,075(2)
F013	2i	0,1019(7)	0,4471(4)	0,4161(2)	0,092(3)
F014	2i	0,9274(6)	0,5005(5)	0,4642(2)	0,100(3)
F015	2i	0,9237(6)	0,6591(6)	0,4998(2)	0,100(3)
F016	2i	0,0916(6)	0,7604(4)	0,4876(2)	0,073(2)
F022	2i	0,3034(6)	0,9515(4)	0,4446(2)	0,072(2)
F023	2i	0,4464(6)	0,0710(4)	0,4540(2)	0,076(2)
F024	2i	0,6490(6)	0,0125(4)	0,4620(2)	0,074(2)
F025	2i	0,7091(5)	0,8334(4)	0,4601(2)	0,076(2)
F026	2i	0,5661(5)	0,7133(4)	0,4520(2)	0,060(2)
C111	2i	0,1539(8)	0,4043(6)	0,1269(3)	0,042(2)
C112	2i	0,1946(9)	0,4720(7)	0,1444(3)	0,049(3)
C113	2i	0,252(1)	0,5399(7)	0,1236(3)	0,059(3)
C114	2i	0,263(1)	0,5369(7)	0,0855(3)	0,057(3)
C115	2i	0,220(1)	0,4720(7)	0,0683(3)	0,058(3)
C116	2i	0,1638(9)	0,4030(7)	0,0888(3)	0,053(3)
C121	2i	0,0803(8)	0,2228(6)	0,1297(3)	0,043(2)
C122	2i	0,178(1)	0,1861(8)	0,1106(3)	0,064(3)
C123	2i	0,180(1)	0,1006(9)	0,0937(4)	0,079(4)
C124	2i	0,084(1)	0,0602(8)	0,0945(3)	0,067(3)
C125	2i	0,988(1)	0,0972(8)	0,1124(3)	0,062(3)
C126	2i	0,9882(9)	0,1795(7)	0,1307(3)	0,050(3)
C131	2i	0,1422(8)	0,2975(6)	0,1940(2)	0,039(2)
C132	2i	0,2394(9)	0,2493(7)	0,1907(3)	0,049(3)
C133	2i	0,2878(9)	0,2228(7)	0,2224(3)	0,057(3)
C134	2i	0,2380(9)	0,2506(7)	0,2569(3)	0,051(3)
C135	2i	0,1391(9)	0,3007(7)	0,2602(3)	0,055(3)
C136	2i	0,0892(9)	0,3241(7)	0,2291(3)	0,050(3)
C211	2i	0,7482(8)	0,3367(6)	0,1851(2)	0,036(2)
C212	2i	0,7807(9)	0,2611(6)	0,2065(3)	0,046(3)

Fortsetzung Tabelle A5-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
C213	2i	0,7000(9)	0,2073(7)	0,2247(3)	0,054(3)
C214	2i	0,5937(9)	0,2275(7)	0,2222(3)	0,052(3)
C215	2i	0,5590(9)	0,3028(7)	0,2019(3)	0,053(3)
C216	2i	0,6403(9)	0,3555(6)	0,1827(3)	0,044(2)
C221	2i	0,8282(8)	0,5150(6)	0,1766(2)	0,037(2)
C222	2i	0,8958(9)	0,5457(7)	0,1983(3)	0,048(3)
C223	2i	0,879(1)	0,6345(8)	0,2118(3)	0,061(3)
C224	2i	0,7885(9)	0,6885(7)	0,2036(3)	0,055(3)
C225	2i	0,721(1)	0,6558(7)	0,1806(3)	0,058(3)
C226	2i	0,7387(9)	0,5696(7)	0,1679(3)	0,049(3)
C231	2i	0,8393(8)	0,4050(6)	0,1132(3)	0,044(2)
C232	2i	0,8900(9)	0,4737(6)	0,0917(3)	0,047(3)
C233	2i	0,8958(9)	0,4709(7)	0,0531(3)	0,057(3)
C234	2i	0,851(1)	0,4032(7)	0,0366(3)	0,059(3)
C235	2i	0,7967(9)	0,3367(7)	0,0588(3)	0,053(3)
C236	2i	0,7911(9)	0,3377(7)	0,0966(3)	0,048(3)
C311	2i	0,0089(8)	0,2046(6)	0,3837(2)	0,039(2)
C312	2i	0,0963(9)	0,1865(7)	0,3574(3)	0,051(3)
C313	2i	0,196(1)	0,1579(7)	0,3675(3)	0,060(3)
C314	2i	0,208(1)	0,1487(8)	0,4045(3)	0,069(3)
C315	2i	0,121(1)	0,1671(9)	0,4308(4)	0,080(4)
C316	2i	0,019(1)	0,1968(8)	0,4215(3)	0,067(3)
C321	2i	0,7914(8)	0,2699(6)	0,4098(2)	0,039(2)
C322	2i	0,7126(9)	0,2120(6)	0,4246(3)	0,047(3)
C323	2i	0,6411(9)	0,2369(7)	0,4561(3)	0,051(3)
C324	2i	0,6476(9)	0,3198(6)	0,4724(3)	0,046(3)
C325	2i	0,7238(9)	0,3778(7)	0,4579(3)	0,051(3)
C326	2i	0,7979(9)	0,3521(7)	0,4263(3)	0,047(3)
C331	2i	0,9001(8)	0,3364(6)	0,3409(3)	0,041(2)
C332	2i	0,9736(9)	0,3988(6)	0,3472(3)	0,046(3)
C333	2i	0,9844(9)	0,4767(7)	0,3244(3)	0,051(3)
C334	2i	0,9206(9)	0,4915(7)	0,2977(3)	0,052(3)
C335	2i	0,8447(9)	0,4310(7)	0,2910(3)	0,049(3)
C336	2i	0,8366(9)	0,3516(7)	0,3131(3)	0,048(3)
C411	2i	0,8954(8)	0,0430(6)	0,2932(3)	0,044(2)
C412	2i	0,9591(9)	0,1058(7)	0,2742(3)	0,049(3)
C413	2i	0,004(1)	0,0878(8)	0,2374(3)	0,065(3)
C414	2i	0,991(1)	0,0088(8)	0,2207(3)	0,062(3)
C415	2i	0,925(1)	0,9466(8)	0,2403(3)	0,074(4)
C416	2i	0,877(1)	0,9634(8)	0,2764(3)	0,064(3)
C421	2i	0,7117(8)	0,0208(6)	0,3492(2)	0,040(2)
C422	2i	0,6992(8)	0,9271(6)	0,3558(3)	0,043(2)
C423	2i	0,5949(9)	0,8968(7)	0,3611(3)	0,048(3)
C424	2i	0,5071(9)	0,9551(7)	0,3598(3)	0,053(3)
C425	2i	0,5196(9)	0,0485(7)	0,3535(3)	0,053(3)
C426	2i	0,6236(9)	0,0807(6)	0,3480(3)	0,044(2)
C431	2i	0,9259(8)	0,9949(6)	0,3682(2)	0,039(2)
C432	2i	0,883(1)	0,9836(7)	0,4059(3)	0,058(3)

Fortsetzung Tabelle A5-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
C433	2i	0,952(1)	0,9399(8)	0,4292(3)	0,068(3)
C434	2i	0,054(1)	0,9108(8)	0,4146(3)	0,066(3)
C435	2i	0,098(1)	0,9212(8)	0,3778(3)	0,070(3)
C436	2i	0,030(1)	0,9648(7)	0,3540(3)	0,056(3)
C511	2i	0,2299(9)	0,8131(7)	0,0847(3)	0,050(3)
C512	2i	0,177(1)	0,8262(7)	0,1186(3)	0,057(3)
C513	2i	0,085(1)	0,7858(8)	0,1331(3)	0,060(3)
C514	2i	0,045(1)	0,7274(8)	0,1105(3)	0,061(3)
C515	2i	0,0944(9)	0,7126(7)	0,0762(3)	0,053(3)
C516	2i	0,1858(9)	0,7556(7)	0,0639(3)	0,055(3)
C521	2i	0,5053(9)	0,9387(7)	0,0467(3)	0,055(3)
C522	2i	0,587(1)	0,905(1)	0,0227(4)	0,081(4)
C523	2i	0,682(1)	0,9494(9)	0,0091(4)	0,080(4)
C524	2i	0,682(1)	0,029(1)	0,0227(4)	0,084(4)
C525	2i	0,611(1)	0,073(1)	0,0469(4)	0,085(4)
C526	2i	0,515(1)	0,0244(8)	0,0576(3)	0,064(3)
C611	2i	0,764(1)	0,7261(7)	0,0560(3)	0,057(3)
C612	2i	0,777(1)	0,7945(7)	0,0795(3)	0,058(3)
C613	2i	0,856(1)	0,8556(9)	0,0692(4)	0,076(4)
C614	2i	0,919(1)	0,8498(8)	0,0365(3)	0,071(3)
C615	2i	0,907(1)	0,7841(8)	0,0132(4)	0,070(3)
C616	2i	0,827(1)	0,7224(7)	0,0234(3)	0,056(3)
C621	2i	0,5726(8)	0,5104(6)	0,0696(3)	0,045(2)
C622	2i	0,5731(9)	0,4658(7)	0,0384(3)	0,055(3)
C623	2i	0,524(1)	0,3840(8)	0,0363(3)	0,060(3)
C624	2i	0,470(1)	0,3495(8)	0,0683(3)	0,059(3)
C625	2i	0,4715(9)	0,3924(7)	0,1008(3)	0,048(3)
C626	2i	0,5196(8)	0,4719(6)	0,1011(3)	0,044(2)
C711	2i	0,3382(9)	0,7224(7)	0,2060(3)	0,051(3)
C712	2i	0,3773(9)	0,6327(6)	0,2059(3)	0,045(2)
C713	2i	0,3183(9)	0,5636(7)	0,2212(3)	0,052(3)
C714	2i	0,215(1)	0,5814(7)	0,2367(3)	0,057(3)
C715	2i	0,173(1)	0,6676(8)	0,2387(3)	0,064(3)
C716	2i	0,234(1)	0,7372(7)	0,2225(3)	0,056(3)
C721	2i	0,5121(9)	0,9405(7)	0,1715(3)	0,049(3)
C722	2i	0,466(1)	0,0210(7)	0,1600(3)	0,051(3)
C723	2i	0,524(1)	0,0943(7)	0,1501(3)	0,057(3)
C724	2i	0,629(1)	0,0876(7)	0,1500(3)	0,054(3)
C725	2i	0,680(1)	0,0092(7)	0,1624(3)	0,054(3)
C726	2i	0,6149(9)	0,9384(7)	0,1726(3)	0,048(3)
C811	2i	0,4321(9)	0,8165(7)	0,2849(3)	0,053(3)
C812	2i	0,338(1)	0,8688(7)	0,2897(3)	0,055(3)
C813	2i	0,332(1)	0,9622(7)	0,2849(3)	0,051(3)
C814	2i	0,426(1)	0,0018(7)	0,2736(3)	0,055(3)
C815	2i	0,5210(9)	0,9526(7)	0,2683(3)	0,051(3)
C816	2i	0,524(1)	0,8595(7)	0,2734(3)	0,051(3)
C821	2i	0,426(1)	0,5396(7)	0,3000(3)	0,054(3)
C822	2i	0,511(1)	0,4800(7)	0,2907(3)	0,054(3)

Fortsetzung Tabelle A5-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
C823	2i	0,509(1)	0,3898(8)	0,2969(3)	0,058(3)
C824	2i	0,420(1)	0,3553(7)	0,3123(3)	0,057(3)
C825	2i	0,330(1)	0,4103(8)	0,3219(3)	0,061(3)
C826	2i	0,334(1)	0,5027(8)	0,3160(3)	0,057(3)
C911	2i	0,7369(9)	0,6322(7)	0,3678(3)	0,054(3)
C912	2i	0,752(1)	0,6677(7)	0,3330(3)	0,054(3)
C913	2i	0,8351(9)	0,7160(7)	0,3187(3)	0,049(3)
C914	2i	0,912(1)	0,7309(8)	0,3394(3)	0,060(3)
C915	2i	0,902(1)	0,6976(8)	0,3753(3)	0,072(4)
C916	2i	0,813(1)	0,6510(8)	0,3880(3)	0,062(3)
C921	2i	0,5116(9)	0,4603(7)	0,4125(3)	0,049(3)
C922	2i	0,5141(9)	0,3750(7)	0,3972(3)	0,050(3)
C923	2i	0,4487(9)	0,3104(7)	0,4132(3)	0,053(3)
C924	2i	0,3813(9)	0,3265(7)	0,4451(3)	0,054(3)
C925	2i	0,379(1)	0,4097(8)	0,4610(3)	0,060(3)
C926	2i	0,4437(9)	0,4732(7)	0,4438(3)	0,053(3)
C011	2i	0,1853(9)	0,6601(7)	0,4451(3)	0,049(3)
C012	2i	0,184(1)	0,5789(7)	0,4275(3)	0,054(3)
C013	2i	0,097(1)	0,5263(8)	0,4342(3)	0,060(3)
C014	2i	0,013(1)	0,5531(8)	0,4578(3)	0,062(3)
C015	2i	0,009(1)	0,6312(8)	0,4760(3)	0,064(3)
C016	2i	0,097(1)	0,6830(8)	0,4691(3)	0,056(3)
C021	2i	0,4314(9)	0,8272(6)	0,4474(3)	0,044(2)
C022	2i	0,404(1)	0,9192(7)	0,4488(3)	0,052(3)
C023	2i	0,4750(9)	0,9813(7)	0,4533(3)	0,049(3)
C024	2i	0,576(1)	0,9523(7)	0,4571(3)	0,054(3)
C025	2i	0,609(1)	0,8617(7)	0,4565(3)	0,055(3)
C026	2i	0,5312(9)	0,8026(7)	0,4516(3)	0,045(2)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2 U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2 U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2 U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

**Tabelle A5-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Hg11	0,0622(3)	0,0512(2)	0,0541(3)	0,0083(2)	-0,0140(2)	-0,0098(2)
Hg12	0,0553(3)	0,0454(2)	0,0502(2)	0,0061(2)	-0,0088(2)	-0,0098(2)
Hg13	0,0629(3)	0,0420(2)	0,0475(2)	0,0053(2)	-0,0075(2)	-0,0118(2)
Hg21	0,0651(3)	0,0457(2)	0,0465(2)	-0,0018(2)	-0,0120(2)	-0,0084(2)
Hg22	0,0631(3)	0,0487(2)	0,0557(3)	0,0066(2)	-0,0090(2)	-0,0057(2)
Hg23	0,0566(3)	0,0444(2)	0,0447(2)	0,0041(2)	-0,0111(2)	-0,0091(2)
Cl1	0,063(2)	0,049(2)	0,047(2)	0,004(1)	-0,001(1)	0,002(1)
Cl2	0,066(2)	0,046(1)	0,042(1)	0,001(1)	-0,007(1)	-0,009(1)
P11	0,041(2)	0,037(1)	0,038(1)	0,002(1)	-0,003(1)	-0,005(1)
P12	0,041(2)	0,034(1)	0,041(1)	0,003(1)	-0,006(1)	-0,003(1)
P21	0,047(2)	0,037(1)	0,040(1)	0,003(1)	-0,006(1)	-0,007(1)
P22	0,047(2)	0,034(1)	0,043(2)	0,002(1)	-0,003(1)	-0,007(1)
N1	0,032(5)	0,041(4)	0,039(4)	0,001(4)	-0,002(4)	0,003(4)
N2	0,054(6)	0,028(4)	0,045(5)	-0,007(3)	-0,016(4)	-0,001(4)
F512	0,089(6)	0,074(4)	0,065(4)	-0,004(3)	-0,018(4)	-0,030(4)
F513	0,108(7)	0,116(6)	0,059(4)	-0,020(4)	0,011(4)	-0,042(5)
F514	0,077(5)	0,092(5)	0,077(5)	0,004(4)	-0,009(4)	-0,037(4)
F515	0,084(5)	0,061(4)	0,077(4)	-0,001(3)	-0,029(4)	-0,024(4)
F516	0,086(5)	0,080(4)	0,054(4)	-0,006(3)	-0,005(4)	-0,019(4)
F522	0,121(8)	0,134(7)	0,075(5)	-0,015(5)	-0,022(5)	0,046(6)
F523	0,101(8)	0,28(1)	0,088(6)	0,062(8)	0,036(6)	0,072(9)
F524	0,062(6)	0,23(1)	0,20(1)	0,14(1)	-0,024(6)	-0,041(7)
F525	0,125(8)	0,083(6)	0,24(1)	0,041(7)	-0,074(8)	-0,052(6)
F526	0,081(6)	0,060(4)	0,114(6)	-0,012(4)	-0,020(5)	-0,013(4)
F612	0,114(7)	0,091(5)	0,069(5)	-0,020(4)	-0,007(5)	-0,026(5)
F613	0,140(9)	0,086(6)	0,135(7)	-0,028(5)	-0,036(6)	-0,057(6)
F614	0,087(6)	0,092(6)	0,170(8)	0,040(6)	-0,026(6)	-0,054(5)
F615	0,090(6)	0,104(6)	0,123(7)	0,026(5)	0,040(5)	-0,016(5)
F616	0,110(7)	0,070(4)	0,068(4)	-0,010(4)	0,012(4)	-0,020(4)
F622	0,072(5)	0,074(4)	0,052(4)	0,005(3)	0,007(3)	-0,014(4)
F623	0,123(7)	0,076(5)	0,068(5)	-0,021(4)	-0,007(4)	-0,022(5)
F624	0,079(5)	0,048(4)	0,104(5)	0,002(4)	-0,019(4)	-0,026(4)
F625	0,062(5)	0,054(4)	0,066(4)	0,018(3)	0,005(3)	-0,007(3)
F626	0,067(5)	0,055(3)	0,045(3)	0,004(3)	-0,006(3)	-0,001(3)
F712	0,051(4)	0,058(4)	0,065(4)	0,006(3)	-0,001(3)	0,003(3)
F713	0,110(6)	0,051(4)	0,071(4)	0,002(3)	-0,011(4)	-0,017(4)
F714	0,115(7)	0,099(5)	0,071(5)	0,005(4)	0,009(4)	-0,074(5)
F715	0,051(5)	0,148(7)	0,086(5)	-0,016(5)	0,010(4)	-0,024(5)
F716	0,081(6)	0,085(5)	0,061(4)	-0,004(4)	-0,009(4)	0,016(4)
F722	0,065(5)	0,060(4)	0,120(6)	0,013(4)	-0,017(4)	-0,006(4)
F723	0,100(6)	0,034(3)	0,122(6)	0,012(4)	-0,023(5)	-0,004(4)
F724	0,099(6)	0,054(4)	0,076(4)	0,002(3)	-0,006(4)	-0,037(4)
F725	0,058(5)	0,078(5)	0,103(5)	0,003(4)	-0,021(4)	-0,010(4)
F726	0,084(5)	0,047(4)	0,091(5)	0,016(3)	-0,025(4)	0,004(4)
F812	0,057(5)	0,075(4)	0,076(4)	0,012(4)	-0,005(4)	-0,012(4)
F813	0,065(5)	0,068(4)	0,104(5)	0,025(4)	0,000(4)	0,005(4)

Fortsetzung Tabelle A5-3

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
F814	0,092(6)	0,046(4)	0,094(5)	0,025(3)	-0,003(4)	-0,004(4)
F815	0,066(5)	0,076(4)	0,074(4)	0,013(4)	0,002(4)	-0,018(4)
F816	0,064(5)	0,066(4)	0,077(4)	-0,001(3)	-0,001(4)	0,003(4)
F822	0,080(6)	0,072(4)	0,086(5)	-0,022(4)	-0,001(4)	-0,012(4)
F823	0,087(6)	0,066(4)	0,098(5)	-0,027(4)	-0,035(4)	0,016(4)
F824	0,112(7)	0,044(4)	0,107(6)	0,004(4)	-0,049(5)	-0,005(4)
F825	0,076(5)	0,066(4)	0,103(5)	0,015(4)	-0,016(4)	-0,021(4)
F826	0,064(5)	0,059(4)	0,073(4)	-0,002(3)	-0,010(4)	0,004(4)
F912	0,065(5)	0,078(4)	0,054(4)	-0,001(3)	-0,006(3)	-0,021(4)
F913	0,069(5)	0,070(4)	0,049(4)	-0,002(3)	0,000(3)	-0,010(4)
F914	0,078(5)	0,073(4)	0,083(5)	0,000(4)	-0,013(4)	-0,025(4)
F915	0,094(6)	0,111(6)	0,102(6)	0,034(5)	-0,060(5)	-0,044(5)
F916	0,105(7)	0,121(6)	0,086(5)	0,042(5)	-0,038(5)	-0,038(5)
F922	0,062(4)	0,064(4)	0,047(3)	0,000(3)	0,000(3)	0,004(3)
F923	0,091(6)	0,053(4)	0,083(5)	-0,019(3)	-0,008(4)	-0,012(4)
F924	0,091(6)	0,055(4)	0,088(5)	-0,005(4)	-0,002(4)	-0,032(4)
F925	0,086(6)	0,062(4)	0,078(5)	-0,012(3)	0,018(4)	-0,009(4)
F926	0,112(6)	0,037(3)	0,078(5)	-0,011(3)	0,004(4)	-0,011(4)
F012	0,086(6)	0,064(4)	0,081(5)	-0,011(4)	-0,028(4)	-0,010(4)
F013	0,130(7)	0,064(4)	0,097(5)	0,004(4)	-0,051(5)	-0,037(5)
F014	0,091(6)	0,110(6)	0,111(6)	0,049(5)	-0,042(5)	-0,060(5)
F015	0,070(6)	0,133(7)	0,094(6)	0,016(5)	0,004(5)	-0,022(5)
F016	0,078(5)	0,075(4)	0,063(4)	-0,001(3)	0,003(4)	-0,012(4)
F022	0,074(5)	0,055(4)	0,088(5)	0,002(3)	-0,021(4)	0,004(4)
F023	0,111(6)	0,036(3)	0,081(5)	-0,004(3)	-0,012(4)	-0,011(4)
F024	0,086(5)	0,071(4)	0,067(4)	-0,007(3)	0,004(4)	-0,043(4)
F025	0,052(5)	0,077(4)	0,096(5)	0,004(4)	-0,004(4)	-0,012(4)
F026	0,065(5)	0,043(3)	0,075(4)	0,002(3)	-0,013(3)	-0,006(3)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]}$$

**Tabelle A5-4:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] des Anions von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg11	C521	2,050(11)	C511	Hg11	Cl1	89,5(3)
Hg11	C511	2,082(11)	C521	Hg11	Cl1	98,6(3)
Hg11	Cl1	2,852(3)	C511	Hg11	C521	171,7(4)
Hg12	C611	2,089(11)	C611	Hg12	Cl1	98,8(3)
Hg12	C621	2,089(10)	C621	Hg12	Cl1	96,8(3)
Hg12	Cl1	2,972(3)	C611	Hg12	C621	164,2(4)
Hg13	C711	2,057(10)	C711	Hg13	Cl1	91,9(3)
Hg13	C721	2,082(10)	C712	Hg13	Cl1	97,6(3)
Hg13	Cl1	3,000(3)	C711	Hg13	C721	170,3(4)
Hg21	C811	2,079(10)	C811	Hg21	Cl2	94,4(3)
Hg21	C821	2,081(10)	C821	Hg21	Cl2	91,8(3)
Hg21	Cl2	2,888(3)	C811	Hg21	C821	173,5(4)
Hg22	C911	2,061(11)	C911	Hg22	Cl2	93,6(3)
Hg22	C921	2,065(10)	C921	Hg22	Cl2	97,7(3)
Hg22	Cl2	2,947(3)	C911	Hg22	C921	168,7(4)
Hg23	C011	2,081(11)	C011	Hg23	Cl2	106,8(3)
Hg23	C021	2,089(10)	C021	Hg23	Cl2	86,6(3)
Hg23	Cl2	2,872(3)	C011	Hg23	C021	166,5(4)
			Hg11	Cl1	Hg12	112,5(1)
			Hg11	Cl1	Hg13	100,0(1)
			Hg12	Cl1	Hg13	140,1(1)
			Hg21	Cl2	Hg22	106,7(1)
			Hg21	Cl2	Hg23	140,7(1)
			Hg22	Cl2	Hg23	106,8(1)

**Tabelle A5-5:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] des Kations von [PNP][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Cl)]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
N1	P11	1,569(8)	P11	N1	P12	145,7(5)
N1	P12	1,571(8)	P21	N2	P22	142,0(6)
N2	P21	1,583(8)	N1	P11	C111	114,5(4)
N2	P22	1,572(7)	N1	P11	C121	112,9(5)
P11	C111	1,803(9)	N1	P11	C131	105,7(4)
P11	C121	1,794(10)	N1	P12	C211	107,5(4)
P11	C131	1,787(10)	N1	P12	C221	109,1(4)
P12	C211	1,783(9)	N1	P12	C231	114,7(5)
P12	C221	1,793(10)	N2	P21	C311	114,7(4)
P12	C231	1,790(10)	N2	P21	C321	110,8(5)
P21	C311	1,784(10)	N2	P21	C331	107,8(4)
P21	C321	1,792(10)	N2	P22	C411	109,2(4)
P21	C331	1,793(9)	N2	P22	C421	108,8(5)
P22	C411	1,786(10)	N2	P22	C431	114,5(4)
P22	C421	1,800(10)	C111	P11	C121	108,4(5)
P22	C431	1,801(10)	C111	P11	C131	107,6(5)
			C121	P11	C131	107,4(4)
			C211	P12	C221	108,6(4)
			C211	P12	C231	109,7(5)
			C221	P12	C231	107,1(4)
			C311	P21	C321	108,0(5)
			C311	P21	C331	107,6(4)
			C321	P21	C331	107,7(4)
			C411	P22	C421	108,3(5)
			C411	P22	C431	108,7(5)
			C421	P22	C431	107,2(4)

**Tabelle A6-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$  sowie  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$ 

	$[\text{PPh}_4]_2[\text{HgI}_4]$	$[\text{PPh}_4]_2[\text{HgCl}_4]$
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{HgI}_4\text{P}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{HgP}_2$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1386,93	1021,13
Gitterparameter a (pm)	1295,1(1)	1119,3(1)
b (pm)	1763,5(1)	1966,0(3)
c (pm)	2125,1(2)	2065,4(3)
$\beta$ ( $^\circ$ )	101,29(1)	92,22(2)
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	4759,4(6)	4541,7(11)
Formeleinheiten	4	4
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14)	$\text{C2}/\text{n}$ (Nr. 15)
Kristallform	Säule	Polyeder
Farbe	schwachgelb	farblos
Messtemperatur (K)	293(2)	170(2)
Messgerät	STOE IPDS II	STOE IPDS I
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ ; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 154^\circ$ ; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$	$0^\circ \leq \psi \leq 250^\circ$ $\Delta\psi = 2^\circ$
	167 Bilder	125 Bilder
Belichtungszeit (min)	4	5
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>	
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,3446 / 0,4750	0,4724 / 0,6788
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	3,0 / 54,8	5,7 / 56,4
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-16 / 14	-12 / 12
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-22 / 22	-24 / 24
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-27 / 27	-25 / 25
F(000)	2600	2024
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	5,927	3,726
Dichte $D_x$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,936	1,493
$R_{\text{int}}$	0,0922	0,1649
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 <sup>[148]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>	
gemessene Reflexe	68682	22424
unabhängige Reflexe	10633	4187
beobachtete Reflexe	5939	1533
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	0,856 / 0,856	0,855 / 0,855
$R_1$ "	0,0423 / 0,0935	0,0924 / 0,1962
$wR_2$ "	0,0849 / 0,0980	0,2229 / 0,2881
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	-1,31 / 1,04	-1,70 / 3,63
Extinktionskoeffizient	0,00079(4)	0,0003(2)
Wichtung a / b	0,0479 / 0	0,1616 / 0
Anzahl Parameter	497	250

**Tabelle A6-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	4e	0,54445(3)	0,33232(2)	0,22959(2)	0,0381 (1)
I1	4e	0,38300(4)	0,23469(3)	0,25333(3)	0,0400(1)
I2	4e	0,71988(4)	0,24732(3)	0,21287(3)	0,0389(1)
I3	4e	0,61233(4)	0,42139(3)	0,33910(3)	0,0450(2)
I4	4e	0,45917(5)	0,41877(3)	0,12313(3)	0,0482(2)
P1	4e	0,5498(2)	0,1435(1)	0,8898(1)	0,0314(4)
P2	4e	0,5232(2)	0,1596(1)	0,5574(1)	0,0350(4)
C111	4e	0,4858(6)	0,0712(4)	0,8370(4)	0,034(2)
C112	4e	0,4012(7)	0,0928(5)	0,7883(4)	0,040(2)
C113	4e	0,3438(7)	0,0372(5)	0,7502(4)	0,043(2)
C114	4e	0,3685(8)	0,9608(5)	0,7606(4)	0,047(2)
C115	4e	0,4526(9)	0,9401(5)	0,8099(5)	0,053(2)
C116	4e	0,5110(8)	0,9954(5)	0,8474(4)	0,047(2)
C121	4e	0,5377(6)	0,2331(4)	0,8485(4)	0,034(2)
C122	4e	0,4904(6)	0,2945(4)	0,8735(4)	0,037(2)
C123	4e	0,4837(7)	0,3638(5)	0,8413(4)	0,044(2)
C124	4e	0,5281(7)	0,3725(5)	0,7862(4)	0,048(2)
C125	4e	0,5739(8)	0,3098(5)	0,7615(4)	0,046(2)
C126	4e	0,5789(7)	0,2402(5)	0,7929(4)	0,040(2)
C131	4e	0,4884(6)	0,1524(4)	0,9571(4)	0,032(2)
C132	4e	0,3833(7)	0,1320(5)	0,9523(4)	0,040(2)
C133	4e	0,3346(7)	0,1481(5)	0,0040(4)	0,044(2)
C134	4e	0,3893(7)	0,1817(5)	0,0600(4)	0,046(2)
C135	4e	0,4943(7)	0,2030(5)	0,0641(4)	0,044(2)
C136	4e	0,5448(7)	0,1887(5)	0,0127(4)	0,043(2)
C141	4e	0,6855(6)	0,1199(4)	0,9176(4)	0,032(2)
C142	4e	0,7653(6)	0,1523(5)	0,8907(4)	0,035(2)
C143	4e	0,8705(7)	0,1300(5)	0,9105(4)	0,040(2)
C144	4e	0,8946(7)	0,0752(5)	0,9581(4)	0,042(2)
C145	4e	0,8159(7)	0,0425(5)	0,9862(4)	0,042(2)
C146	4e	0,7122(7)	0,0642(4)	0,9664(4)	0,037(2)
C211	4e	0,5771(6)	0,0975(4)	0,6228(4)	0,032(2)
C212	4e	0,5338(7)	0,0248(5)	0,6272(4)	0,041(2)
C213	4e	0,5792(7)	0,9762(5)	0,6748(4)	0,046(2)
C214	4e	0,6705(8)	0,9975(5)	0,7187(4)	0,048(2)
C215	4e	0,7141(8)	0,0684(5)	0,7140(5)	0,049(2)
C216	4e	0,6685(7)	0,1193(5)	0,6669(4)	0,038(2)
C221	4e	0,5311(6)	0,2565(4)	0,5828(3)	0,033(2)
C222	4e	0,4431(7)	0,2939(5)	0,5990(4)	0,041(2)
C223	4e	0,4539(7)	0,3700(5)	0,6181(4)	0,040(2)
C224	4e	0,5489(8)	0,4088(5)	0,6217(4)	0,045(2)
C225	4e	0,6352(8)	0,3711(5)	0,6060(4)	0,045(2)
C226	4e	0,6276(7)	0,2955(5)	0,5871(4)	0,041(2)
C231	4e	0,6000(7)	0,1515(4)	0,4954(4)	0,034(2)
C232	4e	0,5806(8)	0,2029(5)	0,4445(4)	0,048(2)

Fortsetzung Tabelle A6-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C233	4e	0,6419(8)	0,1979(6)	0,3965(4)	0,052(2)
C234	4e	0,7209(7)	0,1445(6)	0,4009(4)	0,047(2)
C235	4e	0,7400(7)	0,0944(5)	0,4529(4)	0,048(2)
C236	4e	0,6796(7)	0,0967(5)	0,5003(4)	0,040(2)
C241	4e	0,3881(7)	0,1343(5)	0,5285(4)	0,040(2)
C242	4e	0,3216(7)	0,1286(5)	0,5731(5)	0,047(2)
C243	4e	0,2160(8)	0,1126(6)	0,5523(6)	0,056(3)
C244	4e	0,1766(8)	0,1014(6)	0,4859(6)	0,059(3)
C245	4e	0,2429(8)	0,1052(6)	0,4420(5)	0,061(3)
C246	4e	0,3485(7)	0,1237(5)	0,4632(4)	0,049(2)

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

**Tabelle A6-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,0387(2)	0,0353(2)	0,0396(2)	-0,0027(2)	0,0056(1)	0,0005(2)
I1	0,0371(3)	0,0358(3)	0,0473(3)	0,0002(2)	0,0087(2)	-0,0009(2)
I2	0,0330(3)	0,0361(3)	0,0466(3)	-0,0059(2)	0,0048(2)	-0,0003(2)
I3	0,0395(3)	0,0455(3)	0,0502(3)	-0,0165(3)	0,0091(3)	-0,0009(3)
I4	0,0478(3)	0,0443(3)	0,0522(4)	0,0121(3)	0,0089(3)	0,0094(3)
P1	0,032(1)	0,031(1)	0,031(1)	0,0006(8)	0,0052(8)	0,0016(8)
P2	0,037(1)	0,036(1)	0,034(1)	0,0008(9)	0,0087(9)	0,0018(9)
C111	0,034(4)	0,037(4)	0,032(4)	-0,003(3)	0,009(3)	0,000(3)
C112	0,040(5)	0,041(5)	0,038(5)	0,001(4)	0,004(4)	0,007(4)
C113	0,045(5)	0,044(5)	0,041(5)	-0,009(4)	0,009(4)	-0,003(4)
C114	0,070(7)	0,034(4)	0,035(5)	0,002(4)	0,002(4)	-0,003(4)
C115	0,073(7)	0,032(5)	0,051(6)	-0,004(4)	0,008(5)	-0,005(4)
C116	0,055(6)	0,042(5)	0,042(5)	0,004(4)	0,004(4)	0,004(4)
C121	0,031(4)	0,033(4)	0,036(4)	0,001(3)	0,002(3)	-0,002(3)
C122	0,034(4)	0,033(4)	0,043(5)	-0,002(3)	0,004(4)	0,001(3)
C123	0,045(5)	0,039(4)	0,046(5)	0,004(4)	0,006(4)	-0,001(4)
C124	0,047(5)	0,045(5)	0,047(5)	0,007(4)	-0,002(4)	-0,004(4)
C125	0,055(6)	0,034(4)	0,043(5)	0,010(4)	-0,003(4)	0,009(4)
C126	0,044(5)	0,044(5)	0,034(4)	0,006(4)	0,009(4)	0,008(4)
C131	0,032(4)	0,027(4)	0,035(4)	0,001(3)	0,004(3)	0,003(3)
C132	0,042(5)	0,041(5)	0,036(4)	-0,002(4)	0,010(4)	-0,003(4)
C133	0,043(5)	0,056(6)	0,033(4)	-0,004(4)	0,010(4)	-0,003(4)
C134	0,044(5)	0,055(6)	0,039(5)	0,003(4)	0,005(4)	0,004(4)
C135	0,049(5)	0,052(5)	0,031(4)	-0,004(4)	0,007(4)	0,007(4)
C136	0,036(4)	0,043(5)	0,044(5)	-0,009(4)	-0,005(4)	0,005(4)
C141	0,038(4)	0,027(4)	0,029(4)	0,000(3)	0,005(3)	0,000(3)
C142	0,032(4)	0,040(4)	0,031(4)	0,003(3)	0,005(3)	-0,005(3)
C143	0,041(5)	0,042(5)	0,035(4)	-0,008(4)	0,007(4)	0,003(4)
C144	0,035(4)	0,041(5)	0,046(5)	-0,010(4)	-0,001(4)	0,004(4)
C145	0,041(5)	0,044(5)	0,039(5)	-0,003(4)	0,000(4)	0,008(4)

Fortsetzung Tabelle A6-3

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C146	0,042(5)	0,035(4)	0,032(4)	0,005(3)	0,003(4)	0,002(4)
C211	0,039(4)	0,032(4)	0,029(4)	-0,007(3)	0,011(3)	0,000(3)
C212	0,046(5)	0,033(4)	0,043(5)	0,000(4)	0,006(4)	-0,002(4)
C213	0,053(5)	0,040(5)	0,046(5)	0,006(4)	0,012(4)	0,000(4)
C214	0,057(6)	0,047(5)	0,041(5)	0,006(4)	0,009(4)	0,006(5)
C215	0,057(6)	0,037(5)	0,050(5)	-0,001(4)	0,005(5)	0,001(4)
C216	0,040(5)	0,038(4)	0,035(4)	0,003(4)	0,008(4)	0,001(4)
C221	0,037(4)	0,036(4)	0,024(4)	0,006(3)	0,005(3)	0,004(3)
C222	0,044(5)	0,046(5)	0,032(4)	0,002(4)	0,004(4)	0,010(4)
C223	0,056(5)	0,031(4)	0,034(4)	0,004(3)	0,010(4)	0,017(4)
C224	0,064(6)	0,038(5)	0,035(5)	0,006(4)	0,014(4)	0,003(4)
C225	0,054(6)	0,039(5)	0,048(5)	0,002(4)	0,021(4)	-0,001(4)
C226	0,052(5)	0,034(4)	0,041(5)	0,001(4)	0,019(4)	0,001(4)
C231	0,042(4)	0,034(4)	0,026(4)	-0,001(3)	0,009(3)	0,002(4)
C232	0,055(6)	0,050(5)	0,040(5)	0,012(4)	0,013(4)	0,011(4)
C233	0,059(6)	0,066(6)	0,034(5)	0,001(4)	0,018(4)	0,007(5)
C234	0,042(5)	0,059(6)	0,043(5)	-0,007(4)	0,012(4)	-0,007(4)
C235	0,049(5)	0,057(6)	0,042(5)	0,000(4)	0,019(4)	0,002(5)
C236	0,036(4)	0,044(5)	0,042(5)	0,003(4)	0,012(4)	0,003(4)
C241	0,040(5)	0,035(4)	0,042(5)	0,003(4)	0,001(4)	0,002(4)
C242	0,044(5)	0,044(5)	0,055(6)	0,000(4)	0,013(4)	0,000(4)
C243	0,042(5)	0,053(6)	0,075(7)	-0,001(5)	0,015(5)	0,000(4)
C244	0,040(5)	0,050(6)	0,083(8)	0,001(5)	0,004(5)	0,008(4)
C245	0,051(6)	0,067(7)	0,059(6)	-0,014(5)	-0,002(5)	0,002(5)
C246	0,044(5)	0,055(6)	0,042(5)	-0,010(4)	-0,004(4)	0,006(4)

$$U_{ij} = e^{-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})}$$

Tabelle A6-4: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	I1	2,829(1)	I1	Hg1	I2	110,1(1)
Hg1	I2	2,802(1)	I1	Hg1	I3	108,4(1)
Hg1	I3	2,803(1)	I1	Hg1	I4	106,9(1)
Hg1	I4	2,772(1)	I2	Hg1	I3	106,0(1)
P1	C111	1,791(8)	I2	Hg1	I4	113,2(1)
P1	C121	1,801(8)	I3	Hg1	I4	112,3(1)
P1	C131	1,774(8)	C111	P1	C121	109,5(4)
P1	C141	1,790(8)	C111	P1	C131	110,1(4)
P2	C211	1,801(8)	C111	P1	C141	110,2(4)
P2	C221	1,789(8)	C121	P1	C131	107,8(4)
P2	C231	1,804(8)	C121	P1	C141	110,5(4)
P2	C241	1,794(9)	C131	P1	C141	108,7(4)
			C211	P2	C221	110,9(3)
			C211	P2	C231	109,3(4)
			C211	P2	C241	108,5(4)
			C221	P2	C231	106,8(4)
			C221	P2	C241	109,6(4)
			C231	P2	C241	111,7(4)

**Tabelle A6-5:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Hg1	4e	0,5000	0,95889(7)	0,2500	0,0683(6)
C11	8f	0,6388(3)	0,0321(2)	0,1817(1)	0,0262(7)
C12	8f	0,3863(4)	0,8814(2)	0,1695(2)	0,058(1)
P1	8f	0,9130(5)	0,8692(3)	0,0767(3)	0,060(1)
C11	8f	0,886(2)	0,8042(9)	0,131(1)	0,071(6)
C12	8f	0,928(3)	0,735(1)	0,122(1)	0,090(8)
C13	8f	0,902(3)	0,685(1)	0,169(1)	0,105(9)
C14	8f	0,831(3)	0,704(1)	0,226(1)	0,104(9)
C15	8f	0,792(3)	0,770(1)	0,235(1)	0,096(8)
C16	8f	0,820(3)	0,819(1)	0,189(1)	0,082(7)
C21	8f	0,973(2)	0,9385(9)	0,1194(9)	0,057(5)
C22	8f	0,071(2)	0,929(1)	0,161(1)	0,078(7)
C23	8f	0,124(2)	0,987(1)	0,195(1)	0,084(7)
C24	8f	0,080(2)	0,051(1)	0,188(1)	0,073(6)
C25	8f	0,976(3)	0,060(1)	0,146(1)	0,082(7)
C26	8f	0,921(2)	0,006(1)	0,1117(9)	0,059(5)
C31	8f	0,781(2)	0,8929(9)	0,0333(8)	0,056(5)
C32	8f	0,665(2)	0,881(1)	0,060(1)	0,067(6)
C33	8f	0,559(2)	0,900(1)	0,021(1)	0,077(6)
C34	8f	0,569(3)	0,937(1)	0,963(1)	0,077(6)
C35	8f	0,687(2)	0,951(1)	0,939(1)	0,081(6)
C36	8f	0,793(2)	0,930(1)	0,974(1)	0,071(6)
C41	8f	0,015(2)	0,841(1)	0,018(1)	0,071(6)
C42	8f	0,974(3)	0,792(1)	0,970(1)	0,087(7)
C43	8f	0,053(3)	0,767(1)	0,924(1)	0,094(9)
C44	8f	0,170(4)	0,791(2)	0,927(1)	0,10(1)
C45	8f	0,217(3)	0,841(2)	0,972(2)	0,11(1)
C46	8f	0,134(2)	0,865(1)	0,018(1)	0,076(6)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

**Tabelle A6-6:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>]

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,065(1)	0,0672(8)	0,0727(9)	0,000	0,0058(6)	0,000
C11	0,016(2)	0,038(2)	0,025(2)	0,009(1)	0,001(1)	-0,006(1)
C12	0,054(3)	0,060(3)	0,061(3)	-0,026(2)	0,010(2)	-0,013(2)
P1	0,064(4)	0,057(3)	0,059(3)	-0,001(2)	-0,002(3)	0,000(2)
C11	0,11(2)	0,04(1)	0,07(1)	-0,008(9)	0,00(1)	0,00(1)
C12	0,12(2)	0,05(1)	0,10(2)	0,01(1)	-0,01(2)	0,02(1)
C13	0,13(3)	0,09(2)	0,09(2)	0,02(2)	-0,01(2)	0,00(2)
C14	0,14(3)	0,09(2)	0,08(2)	0,01(1)	0,01(2)	0,01(2)
C15	0,14(3)	0,08(2)	0,06(1)	0,01(1)	0,01(2)	0,000(2)
C16	0,11(2)	0,07(1)	0,07(1)	0,00(1)	0,00(1)	0,00(1)
C21	0,06(2)	0,07(1)	0,05(1)	-0,006(8)	0,003(9)	-0,002(9)
C22	0,05(2)	0,10(2)	0,08(2)	-0,01(1)	-0,01(1)	0,00(1)
C23	0,08(2)	0,09(2)	0,08(2)	-0,02(1)	-0,01(1)	-0,01(1)
C24	0,06(2)	0,08(2)	0,08(1)	-0,01(1)	0,02(1)	-0,02(1)
C25	0,12(2)	0,05(1)	0,08(2)	-0,01(1)	0,02(1)	-0,01(1)
C26	0,06(1)	0,06(1)	0,06(1)	0,000(9)	0,003(9)	-0,001(9)
C31	0,07(2)	0,06(1)	0,04(1)	0,002(8)	-0,003(9)	-0,012(9)
C32	0,08(2)	0,06(1)	0,06(1)	-0,01(1)	0,01(1)	-0,01(1)
C33	0,08(2)	0,08(2)	0,06(1)	0,00(1)	0,00(1)	0,01(1)
C34	0,10(2)	0,06(1)	0,06(1)	-0,01(1)	-0,01(1)	0,00(1)
C35	0,09(2)	0,08(2)	0,08(1)	0,01(1)	0,00(1)	0,01(1)
C36	0,06(2)	0,10(2)	0,06(1)	0,02(1)	0,00(1)	0,00(1)
C41	0,08(2)	0,06(1)	0,07(1)	-0,01(1)	0,00(1)	0,00(1)
C42	0,12(2)	0,07(1)	0,07(2)	0,00(1)	0,00(1)	0,01(1)
C43	0,13(3)	0,06(1)	0,10(2)	0,01(1)	0,03(2)	0,03(2)
C44	0,13(3)	0,11(2)	0,08(2)	0,02(2)	0,03(2)	0,05(2)
C45	0,10(3)	0,14(3)	0,09(2)	0,00(2)	0,02(2)	0,03(2)
C46	0,06(2)	0,10(2)	0,07(1)	0,01(1)	0,00(1)	0,01(1)

$$U_{ij} = e^{-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})}$$

**Tabelle A6-7:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	C11	2,578(3)	C11	Hg1	C11	112,2(2)
Hg1	C12	2,558(4)	C12	Hg1	C12	106,9(2)
P1	C11	1,73(2)	C11	Hg1	C12	113,2(1)
P1	C21	1,741(19)	C11	Hg1	C12	105,8(1)
P1	C31	1,76(2)	C11	Hg1	C12	105,8(1)
P1	C41	1,78(2)	C11	Hg1	C12	113,2(1)
			C11	P1	C21	108,8(9)
			C11	P1	C31	111,1(11)
			C11	P1	C41	109,7(10)
			C21	P1	C31	110,4(9)
			C21	P1	C41	110,2(10)
			C31	P1	C41	106,6(10)

**Tabelle A7-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$  sowie  $[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$

	$[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-I})]$	$[\text{PPh}_4][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{20}\text{F}_{30}\text{Hg}_3\text{IP}$	$\text{C}_{60}\text{H}_{20}\text{BrF}_{30}\text{Hg}_3\text{P}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	2070,40	2003,26
Gitterparameter a (pm)	2426,8(3)	3796,2(6)
b (pm)	1963,4(1)	1512,4(2)
c (pm)	2808,4(3)	2815,4(4)
$\beta$ ( $^\circ$ )	110,24(1)	130,93(1)
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	12555(2)	12212(2)
Formeleinheiten	8	8
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
Kristallform	Polyeder	Polyeder
Farbe	farblos	farblos
Messtemperatur (K)	170(2)	170(2)
Messgerät	IPDS II	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ; \psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 80^\circ; \psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 130 Bilder	$0 \leq \omega \leq 180^\circ; \psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 68^\circ; \psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 124 Bilder
Belichtungszeit (min)	2	5
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>	
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,0802 / 0,7612	0,0610 / 0,5260
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	2,7 / 54,7	2,8 / 54,7
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-29 / 29	-46 / 43
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-24 / 22	-18 / 18
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-34 / 34	-33 / 34
F(000)	7664	7358
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	7,964	8,335
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	2,191	2,179
$R_{\text{int}}$	0,1649	0,1346
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 <sup>[150]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>	
gemessene Reflexe	88219	55618
unabhängige Reflexe	12355	12012
beobachtete Reflexe	3964	5330
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	0,588 / 0,588	0,788 / 0,788
$R_1$ "	0,0294 / 0,1390	0,0389 / 0,1112
$wR_2$ "	0,0434 / 0,0542	0,0742 / 0,0900
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	-0,71 / 0,55	-1,02 / 0,94
Extinktionskoeffizient	0,000045(2)	0,000106(4)
Wichtung a / b	0 / 0	0,0270 / 0
Anzahl Parameter	857	858

**Tabelle A7-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-I)]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	8f	0,73904(2)	0,07682(2)	0,23516(2)	0,0846(1)
Hg2	8f	0,93170(2)	0,96006(2)	0,28603(2)	0,0903(1)
Hg3	8f	0,77874(2)	0,77357(2)	0,23505(1)	0,0903(1)
I1	8f	0,79319(2)	0,92998(3)	0,26496(2)	0,0733(2)
P4	8f	0,61245(9)	0,9135(1)	0,36588(8)	0,0700(7)
F112	8f	0,7025(3)	0,0659(3)	0,3317(2)	0,149(2)
F113	8f	0,7577(3)	0,1007(5)	0,4290(3)	0,208(4)
F114	8f	0,8609(3)	0,1654(4)	0,4584(3)	0,178(3)
F115	8f	0,9116(3)	0,1940(3)	0,3892(3)	0,179(3)
F116	8f	0,8589(3)	0,1569(3)	0,2922(3)	0,164(3)
F122	8f	0,7786(2)	0,0338(3)	0,1420(2)	0,146(2)
F123	8f	0,7172(3)	0,9994(4)	0,0447(3)	0,162(3)
F124	8f	0,5997(3)	0,0042(3)	0,0104(3)	0,167(3)
F125	8f	0,5424(3)	0,0416(4)	0,0729(3)	0,168(3)
F126	8f	0,6034(2)	0,0722(3)	0,1707(2)	0,135(2)
F212	8f	0,9125(2)	0,0236(3)	0,3819(2)	0,129(2)
F213	8f	0,9378(3)	0,9798(3)	0,4778(2)	0,135(2)
F214	8f	0,9975(3)	0,8615(4)	0,5085(3)	0,159(3)
F215	8f	0,0296(3)	0,7873(3)	0,4427(3)	0,156(3)
F216	8f	0,0023(2)	0,8295(3)	0,3463(3)	0,126(2)
F222	8f	0,8953(3)	0,8899(4)	0,1765(3)	0,144(2)
F223	8f	0,8818(3)	0,9416(5)	0,0843(3)	0,195(4)
F224	8f	0,9005(3)	0,0744(5)	0,0732(3)	0,216(4)
F225	8f	0,9300(3)	0,1573(4)	0,1544(3)	0,189(3)
F226	8f	0,9410(3)	0,1084(3)	0,2461(3)	0,138(2)
F312	8f	0,6949(3)	0,7429(4)	0,2993(2)	0,157(3)
F313	8f	0,7172(4)	0,7117(4)	0,3962(3)	0,180(3)
F314	8f	0,8284(3)	0,6950(3)	0,4598(3)	0,179(3)
F315	8f	0,9182(3)	0,7123(4)	0,4252(3)	0,204(4)
F316	8f	0,8954(3)	0,7437(3)	0,3277(2)	0,160(3)
F322	8f	0,8561(3)	0,7465(3)	0,1674(2)	0,143(2)
F323	8f	0,8418(3)	0,7742(3)	0,0704(3)	0,171(3)
F324	8f	0,7402(3)	0,8296(3)	0,0095(3)	0,162(3)
F325	8f	0,6535(3)	0,8585(3)	0,0458(2)	0,145(2)
F326	8f	0,6697(3)	0,8349(3)	0,1432(2)	0,138(2)
C111	8f	0,7779(5)	0,1114(4)	0,3080(4)	0,088(3)
C112	8f	0,7566(4)	0,0982(5)	0,3461(5)	0,100(3)
C113	8f	0,7827(6)	0,1159(6)	0,3953(5)	0,114(4)
C114	8f	0,8354(7)	0,1479(6)	0,4090(7)	0,124(5)
C115	8f	0,8595(6)	0,1626(6)	0,3744(7)	0,109(4)
C116	8f	0,8316(6)	0,1441(5)	0,3254(6)	0,104(3)
C121	8f	0,6925(4)	0,0522(4)	0,1602(4)	0,087(3)
C122	8f	0,7190(5)	0,0370(6)	0,1259(5)	0,097(3)
C123	8f	0,6887(7)	0,0173(5)	0,0765(6)	0,110(4)
C124	8f	0,6286(8)	0,0224(6)	0,0601(6)	0,124(4)
C125	8f	0,6013(6)	0,0380(6)	0,0904(6)	0,108(4)

Fortsetzung Tabelle A7-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C126	8f	0,6322(5)	0,0535(5)	0,1388(5)	0,096(3)
C211	8f	0,9548(4)	0,9273(6)	0,3603(4)	0,091(3)
C212	8f	0,9405(4)	0,9642(6)	0,3978(5)	0,092(3)
C213	8f	0,9546(5)	0,9416(7)	0,4463(5)	0,099(3)
C214	8f	0,9843(6)	0,8850(8)	0,4619(6)	0,112(4)
C215	8f	0,0004(5)	0,8460(6)	0,4291(6)	0,106(4)
C216	8f	0,9848(4)	0,8677(6)	0,3788(5)	0,092(3)
C221	8f	0,9177(4)	0,9961(7)	0,2129(6)	0,110(5)
C222	8f	0,9017(5)	0,9573(9)	0,1694(7)	0,125(5)
C223	8f	0,8973(6)	0,9838(13)	0,1226(7)	0,144(7)
C224	8f	0,9058(7)	0,0531(13)	0,1210(8)	0,142(7)
C225	8f	0,9210(6)	0,0896(7)	0,1614(8)	0,129(5)
C226	8f	0,9262(4)	0,0630(8)	0,2066(5)	0,101(4)
C311	8f	0,7934(7)	0,7447(4)	0,3100(4)	0,093(3)
C312	8f	0,7500(6)	0,7351(5)	0,3299(5)	0,108(3)
C313	8f	0,7624(8)	0,7192(6)	0,3805(6)	0,116(4)
C314	8f	0,8184(8)	0,7121(6)	0,4108(5)	0,119(4)
C315	8f	0,8630(7)	0,7224(7)	0,3941(7)	0,131(5)
C316	8f	0,8499(6)	0,7365(5)	0,3435(6)	0,112(4)
C321	8f	0,7630(6)	0,7905(4)	0,1589(4)	0,087(3)
C322	8f	0,8053(5)	0,7758(5)	0,1375(5)	0,102(3)
C323	8f	0,7985(6)	0,7885(6)	0,0899(6)	0,111(4)
C324	8f	0,7466(7)	0,8164(6)	0,0583(5)	0,111(4)
C325	8f	0,7028(6)	0,8312(5)	0,0771(6)	0,104(3)
C326	8f	0,7123(5)	0,8186(5)	0,1264(5)	0,090(3)
C411	8f	0,6892(3)	0,9027(4)	0,4018(4)	0,076(3)
C412	8f	0,7062(4)	0,8915(5)	0,4534(4)	0,109(3)
C413	8f	0,7671(5)	0,8841(6)	0,4826(4)	0,125(4)
C414	8f	0,8082(4)	0,8903(5)	0,4562(5)	0,112(3)
C415	8f	0,7905(4)	0,9000(5)	0,4046(4)	0,105(3)
C416	8f	0,7293(3)	0,9071(4)	0,3752(3)	0,080(3)
C421	8f	0,5973(3)	0,8833(5)	0,3021(3)	0,066(2)
C422	8f	0,6113(4)	0,9257(5)	0,2670(4)	0,090(3)
C423	8f	0,6039(4)	0,8984(5)	0,2186(4)	0,086(3)
C424	8f	0,5829(3)	0,8322(5)	0,2055(4)	0,082(3)
C425	8f	0,5694(3)	0,7904(5)	0,2412(4)	0,089(3)
C426	8f	0,5768(3)	0,8160(5)	0,2898(4)	0,078(2)
C431	8f	0,5922(4)	0,0026(4)	0,3636(3)	0,068(2)
C432	8f	0,5414(4)	0,0233(5)	0,3242(4)	0,089(3)
C433	8f	0,5247(4)	0,0932(6)	0,3258(5)	0,107(3)
C434	8f	0,5565(6)	0,1372(6)	0,3642(6)	0,120(4)
C435	8f	0,6064(5)	0,1127(6)	0,4039(4)	0,106(3)
C436	8f	0,6253(4)	0,0453(5)	0,4035(4)	0,084(3)
C441	8f	0,5721(3)	0,8668(4)	0,3990(3)	0,063(2)
C442	8f	0,5271(4)	0,9029(4)	0,4104(3)	0,081(3)
C443	8f	0,4967(4)	0,8658(5)	0,4371(4)	0,091(3)
C444	8f	0,5083(4)	0,7981(6)	0,4489(3)	0,092(3)
C445	8f	0,5519(5)	0,7634(5)	0,4372(3)	0,092(3)
C446	8f	0,5847(4)	0,7969(4)	0,4116(3)	0,078(2)

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

**Tabelle A7-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-I)]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Hg1	0,0799(2)	0,0778(2)	0,0974(3)	0,0111(2)	0,0323(2)	0,0039(2)
Hg2	0,0783(2)	0,1030(3)	0,0875(3)	0,0152(2)	0,0263(2)	-0,0001(2)
Hg3	0,1223(3)	0,0733(2)	0,0676(3)	0,0010(2)	0,0233(2)	-0,0061(2)
I1	0,0790(4)	0,0635(3)	0,0793(4)	0,0028(3)	0,0298(3)	0,0003(3)
P4	0,060(1)	0,096(2)	0,054(2)	-0,004(1)	0,021(1)	-0,011(1)
F112	0,125(4)	0,211(6)	0,131(5)	-0,065(5)	0,070(4)	-0,070(5)
F113	0,175(6)	0,35(1)	0,130(7)	-0,109(7)	0,085(6)	-0,076(7)
F114	0,152(6)	0,194(7)	0,163(8)	-0,079(6)	0,021(5)	-0,018(5)
F115	0,109(5)	0,178(6)	0,203(8)	0,010(5)	-0,007(5)	-0,062(5)
F116	0,117(5)	0,214(7)	0,161(7)	0,053(5)	0,048(5)	-0,037(4)
F122	0,088(4)	0,229(6)	0,134(6)	0,037(5)	0,054(4)	0,032(4)
F123	0,182(6)	0,217(7)	0,106(6)	0,035(5)	0,073(5)	0,041(5)
F124	0,185(6)	0,185(6)	0,102(6)	0,009(5)	0,013(5)	-0,012(5)
F125	0,088(4)	0,214(7)	0,170(7)	0,030(5)	0,003(4)	-0,009(5)
F126	0,093(4)	0,185(5)	0,139(6)	0,006(5)	0,054(4)	0,020(4)
F212	0,141(5)	0,102(4)	0,133(5)	-0,002(4)	0,034(4)	0,030(4)
F213	0,128(5)	0,178(6)	0,101(5)	-0,028(4)	0,042(4)	-0,020(4)
F214	0,147(5)	0,195(6)	0,115(6)	0,066(5)	0,019(5)	-0,031(4)
F215	0,159(5)	0,122(5)	0,173(7)	0,064(5)	0,038(5)	0,031(4)
F216	0,123(4)	0,128(4)	0,138(6)	0,000(4)	0,056(4)	0,004(4)
F222	0,146(5)	0,142(5)	0,151(7)	-0,034(6)	0,059(4)	-0,009(5)
F223	0,138(6)	0,33(1)	0,110(6)	-0,046(7)	0,036(5)	0,014(6)
F224	0,199(7)	0,35(1)	0,111(6)	0,105(7)	0,066(5)	0,067(7)
F225	0,240(8)	0,166(7)	0,200(9)	0,084(6)	0,125(7)	0,050(6)
F226	0,146(5)	0,122(5)	0,165(7)	0,023(5)	0,080(5)	0,009(4)
F312	0,117(5)	0,238(7)	0,102(5)	0,028(5)	0,021(4)	0,062(5)
F313	0,206(7)	0,226(8)	0,134(7)	0,039(5)	0,093(6)	0,045(6)
F314	0,250(8)	0,180(6)	0,075(6)	0,034(5)	0,016(5)	-0,029(5)
F315	0,156(6)	0,270(9)	0,119(7)	0,052(6)	-0,038(5)	-0,058(6)
F316	0,125(5)	0,204(7)	0,132(6)	0,049(5)	0,020(4)	-0,047(5)
F322	0,145(5)	0,144(5)	0,135(6)	0,016(4)	0,043(4)	0,052(4)
F323	0,196(6)	0,193(6)	0,168(7)	0,017(5)	0,118(6)	0,044(5)
F324	0,248(7)	0,174(6)	0,090(6)	0,028(4)	0,091(5)	0,027(5)
F325	0,147(5)	0,174(6)	0,099(6)	0,029(4)	0,024(4)	0,035(5)
F326	0,114(4)	0,201(6)	0,116(6)	-0,009(4)	0,061(4)	0,014(4)
C111	0,105(8)	0,045(5)	0,13(1)	-0,034(6)	0,059(8)	-0,005(5)
C112	0,078(7)	0,105(8)	0,12(1)	-0,056(7)	0,032(8)	-0,005(6)
C113	0,13(1)	0,134(9)	0,10(1)	-0,047(8)	0,06(1)	-0,023(8)
C114	0,11(1)	0,091(9)	0,14(2)	-0,052(9)	0,01(1)	-0,002(8)
C115	0,10(1)	0,095(8)	0,13(2)	-0,001(9)	0,04(1)	-0,013(7)
C116	0,10(1)	0,090(8)	0,12(1)	-0,006(8)	0,042(9)	-0,009(7)
C121	0,068(7)	0,100(7)	0,089(8)	0,009(6)	0,022(6)	-0,010(5)
C122	0,080(8)	0,115(8)	0,10(1)	0,034(8)	0,033(8)	0,006(7)
C123	0,13(1)	0,107(8)	0,11(1)	0,003(8)	0,07(1)	0,006(8)
C124	0,14(1)	0,120(9)	0,10(1)	0,003(9)	0,02(1)	-0,008(9)
C125	0,10(1)	0,14(1)	0,09(1)	0,021(9)	0,028(9)	-0,006(8)

Fortsetzung Tabelle A7-3

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C126	0,092(9)	0,116(8)	0,085(9)	0,010(7)	0,038(8)	0,017(7)
C211	0,063(6)	0,092(7)	0,104(9)	0,062(7)	0,009(6)	0,001(5)
C212	0,069(7)	0,110(9)	0,09(1)	-0,002(9)	0,018(7)	-0,007(6)
C213	0,073(7)	0,14(1)	0,08(1)	0,005(9)	0,013(7)	-0,022(7)
C214	0,103(9)	0,12(1)	0,09(1)	0,03(1)	0,006(8)	-0,015(8)
C215	0,097(8)	0,09(1)	0,11(1)	0,039(9)	0,017(8)	-0,007(7)
C216	0,076(7)	0,107(9)	0,10(1)	-0,003(8)	0,032(7)	-0,018(6)
C221	0,071(7)	0,098(8)	0,18(2)	0,08(1)	0,063(8)	0,021(6)
C222	0,077(8)	0,17(1)	0,13(2)	-0,04(2)	0,032(9)	0,020(9)
C223	0,079(8)	0,29(3)	0,07(1)	0,02(2)	0,025(8)	0,06(1)
C224	0,10(1)	0,23(2)	0,11(2)	0,06(2)	0,05(1)	0,06(1)
C225	0,15(1)	0,10(1)	0,15(2)	0,04(1)	0,07(1)	0,025(8)
C226	0,092(7)	0,16(1)	0,054(8)	0,012(9)	0,036(6)	0,014(8)
C311	0,13(1)	0,063(6)	0,070(8)	0,029(5)	0,013(8)	0,004(6)
C312	0,13(1)	0,108(8)	0,08(1)	0,012(7)	0,030(9)	0,015(8)
C313	0,17(1)	0,115(9)	0,09(1)	0,007(8)	0,07(1)	0,009(9)
C314	0,16(1)	0,098(8)	0,056(9)	0,014(7)	-0,02(1)	-0,021(9)
C315	0,12(1)	0,14(1)	0,11(1)	0,00(1)	0,01(1)	-0,06(1)
C316	0,12(1)	0,113(8)	0,11(1)	0,019(8)	0,05(1)	-0,032(8)
C321	0,125(8)	0,072(6)	0,068(8)	-0,005(5)	0,040(7)	0,005(6)
C322	0,12(1)	0,088(7)	0,09(1)	0,009(7)	0,032(9)	0,014(7)
C323	0,13(1)	0,115(9)	0,12(1)	-0,002(9)	0,08(1)	0,011(8)
C324	0,17(1)	0,104(8)	0,07(1)	0,017(7)	0,05(1)	-0,004(8)
C325	0,12(1)	0,103(8)	0,10(1)	-0,002(8)	0,05(1)	0,003(7)
C326	0,12(1)	0,094(7)	0,067(9)	0,012(6)	0,041(8)	0,004(7)
C411	0,049(5)	0,110(7)	0,059(7)	-0,011(5)	0,005(5)	-0,006(5)
C412	0,069(7)	0,17(1)	0,069(8)	-0,008(7)	0,003(6)	-0,021(6)
C413	0,094(8)	0,22(1)	0,053(7)	0,007(7)	0,012(6)	-0,021(8)
C414	0,085(7)	0,157(9)	0,09(1)	-0,017(8)	0,030(7)	-0,024(7)
C415	0,085(7)	0,16(1)	0,064(8)	-0,001(7)	0,022(6)	-0,015(6)
C416	0,047(5)	0,098(7)	0,091(8)	-0,012(5)	0,018(5)	-0,014(5)
C421	0,054(5)	0,086(6)	0,056(6)	-0,008(5)	0,018(4)	0,007(5)
C422	0,084(6)	0,121(7)	0,071(7)	0,013(7)	0,034(6)	-0,001(6)
C423	0,086(6)	0,125(9)	0,051(7)	0,000(6)	0,029(5)	-0,001(6)
C424	0,058(6)	0,108(8)	0,078(8)	0,001(7)	0,020(5)	0,022(5)
C425	0,073(6)	0,120(8)	0,073(8)	-0,013(7)	0,025(5)	0,005(5)
C426	0,062(5)	0,099(7)	0,076(8)	-0,017(6)	0,026(5)	0,002(5)
C431	0,071(6)	0,086(6)	0,058(7)	0,001(5)	0,038(5)	-0,005(5)
C432	0,080(6)	0,101(8)	0,090(8)	0,022(6)	0,035(6)	0,009(6)
C433	0,107(8)	0,098(9)	0,13(1)	0,015(7)	0,060(8)	-0,003(7)
C434	0,14(1)	0,12(1)	0,12(1)	0,013(9)	0,08(1)	-0,013(9)
C435	0,14(1)	0,093(8)	0,09(1)	-0,006(7)	0,051(8)	-0,023(8)
C436	0,098(7)	0,088(7)	0,074(7)	-0,019(6)	0,039(6)	-0,024(6)
C441	0,065(5)	0,087(6)	0,034(5)	-0,012(5)	0,015(4)	-0,027(5)
C442	0,071(5)	0,121(8)	0,067(7)	-0,021(5)	0,044(5)	-0,012(5)
C443	0,089(7)	0,113(8)	0,073(8)	-0,008(6)	0,030(6)	-0,028(6)
C444	0,101(8)	0,108(9)	0,059(7)	-0,004(6)	0,019(6)	-0,021(7)
C445	0,120(9)	0,102(7)	0,058(7)	0,000(5)	0,038(6)	-0,032(7)
C446	0,103(7)	0,076(6)	0,047(6)	0,002(5)	0,015(5)	-0,010(5)

$$U_{ij} = e^{-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})}$$

**Tabelle A7-4:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [PPh<sub>4</sub>][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-I)]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	C111	2,050(10)	C111	Hg1	C121	172,7(4)
Hg1	C121	2,073(9)	C211	Hg2	C221	173,9(4)
Hg2	C211	2,067(9)	C311	Hg3	C321	173,5(3)
Hg2	C221	2,084(12)	C111	Hg1	I1	91,8(2)
Hg3	C321	2,066(9)	C121	Hg1	I1	95,0(2)
Hg3	C311	2,089(10)	C211	Hg2	I1	91,7(2)
Hg1	I1	3,159(1)	C221	Hg2	I1	94,3(3)
Hg2	I1	3,259(1)	C311	Hg3	I1	91,8(2)
Hg3	I1	3,171(1)	C321	Hg3	I1	94,7(2)
P4	C411	1,799(8)	Hg1	I1	Hg2	101,0(1)
P4	C421	1,799(8)	Hg1	I1	Hg3	144,7(1)
P4	C431	1,813(8)	Hg2	I1	Hg3	103,7(1)
P4	C441	1,817(7)	C411	P4	C421	109,5(4)
			C411	P4	C431	110,4(4)
			C411	P4	C441	106,9(4)
			C421	P4	C431	108,9(4)
			C421	P4	C441	112,5(4)
			C431	P4	C441	108,5(4)

**Tabelle A7-5:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Br)]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	8f	0,25621(1)	0,34616(2)	0,43610(2)	0,0664(1)
Hg2	8f	0,31159(2)	0,15224(2)	0,32836(2)	0,0849(2)
Hg3	8f	0,32652(2)	0,44052(2)	0,33732(2)	0,0832(2)
Br1	8f	0,31447(3)	0,30312(5)	0,40052(5)	0,0708(3)
P4	4e	0,0000	0,0338(2)	0,2500	0,059(1)
P5	4e	0,5000	0,9524(2)	0,7500	0,0587(9)
F112	8f	0,3328(2)	0,4992(4)	0,5188(3)	0,111(2)
F113	8f	0,3260(3)	0,6754(4)	0,5172(4)	0,139(3)
F114	8f	0,2430(3)	0,7547(3)	0,4311(4)	0,155(3)
F115	8f	0,1663(3)	0,6560(4)	0,3454(4)	0,157(4)
F116	8f	0,1734(2)	0,4799(4)	0,3467(3)	0,116(3)
F122	8f	0,1723(2)	0,2097(4)	0,3602(3)	0,103(2)
F123	8f	0,1674(3)	0,0334(4)	0,3673(4)	0,142(3)
F124	8f	0,2456(3)	0,9393(3)	0,4535(4)	0,132(3)
F125	8f	0,3282(2)	0,0237(4)	0,5353(3)	0,123(2)
F126	8f	0,3331(2)	0,1998(4)	0,5301(3)	0,098(2)
F212	8f	0,2184(3)	0,1352(5)	0,3061(4)	0,136(3)
F213	8f	0,1280(3)	0,1601(6)	0,2054(5)	0,161(3)
F214	8f	0,1038(3)	0,2030(5)	0,0928(4)	0,148(3)
F215	8f	0,1697(2)	0,2206(4)	0,0844(3)	0,124(3)
F216	8f	0,2594(3)	0,1999(4)	0,1863(3)	0,110(2)
F222	8f	0,4005(3)	0,1535(5)	0,3379(5)	0,146(3)
F223	8f	0,4914(4)	0,1285(6)	0,4353(6)	0,192(5)
F224	8f	0,5213(3)	0,0890(5)	0,5488(5)	0,183(5)
F225	8f	0,4595(3)	0,0663(5)	0,5657(4)	0,143(3)
F226	8f	0,3686(3)	0,0898(4)	0,4691(3)	0,113(2)
F312	8f	0,2237(2)	0,4451(5)	0,2912(3)	0,128(2)
F313	8f	0,1390(2)	0,4197(5)	0,1786(4)	0,139(3)
F314	8f	0,1294(2)	0,4043(4)	0,0751(3)	0,108(2)
F315	8f	0,2052(2)	0,4096(4)	0,0864(3)	0,118(2)
F316	8f	0,2901(2)	0,4252(4)	0,1988(3)	0,112(2)
F322	8f	0,4165(2)	0,3397(4)	0,3841(4)	0,124(3)
F323	8f	0,5034(3)	0,3289(5)	0,4963(4)	0,147(3)
F324	8f	0,5294(2)	0,4331(5)	0,5929(4)	0,136(3)
F325	8f	0,4668(3)	0,5478(5)	0,5750(4)	0,139(3)
F326	8f	0,3797(3)	0,5558(4)	0,4654(3)	0,121(2)
C111	8f	0,2531(3)	0,4840(5)	0,4317(5)	0,060(2)
C112	8f	0,2908(3)	0,5362(5)	0,4741(5)	0,066(3)
C113	8f	0,2885(4)	0,6270(6)	0,4745(5)	0,085(3)
C114	8f	0,2466(5)	0,6663(5)	0,4306(6)	0,090(4)
C115	8f	0,2085(4)	0,6176(6)	0,3884(6)	0,086(3)
C116	8f	0,2120(4)	0,5273(5)	0,3891(5)	0,071(3)
C121	8f	0,2530(3)	0,2114(5)	0,4444(4)	0,058(2)
C122	8f	0,2118(4)	0,1656(6)	0,4047(5)	0,073(3)
C123	8f	0,2092(4)	0,0741(6)	0,4071(6)	0,083(3)
C124	8f	0,2477(5)	0,0282(5)	0,4499(6)	0,078(3)
C125	8f	0,2893(4)	0,0700(6)	0,4907(5)	0,077(3)
C126	8f	0,2913(3)	0,1612(6)	0,4882(5)	0,068(3)

Fortsetzung Tabelle A7-5

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
C211	8f	0,2437(5)	0,1672(6)	0,2523(6)	0,082(3)
C126	8f	0,2913(3)	0,1612(6)	0,4882(5)	0,068(3)
C212	8f	0,2083(6)	0,1595(7)	0,2519(7)	0,106(4)
C213	8f	0,1602(6)	0,1703(8)	0,2001(9)	0,110(4)
C214	8f	0,1482(5)	0,1909(7)	0,1428(7)	0,092(4)
C215	8f	0,1812(6)	0,1995(7)	0,1398(6)	0,094(4)
C216	8f	0,2273(5)	0,1887(6)	0,1925(7)	0,085(3)
C221	8f	0,3806(4)	0,1250(5)	0,3986(5)	0,074(3)
C222	8f	0,4129(7)	0,1328(8)	0,3933(9)	0,113(5)
C223	8f	0,4600(9)	0,119(1)	0,441(1)	0,136(7)
C224	8f	0,4745(6)	0,103(1)	0,498(1)	0,134(8)
C225	8f	0,4444(6)	0,0900(7)	0,5081(7)	0,103(4)
C226	8f	0,3978(5)	0,1019(7)	0,4595(6)	0,088(4)
C311	8f	0,2610(4)	0,4345(6)	0,2511(5)	0,076(3)
C312	8f	0,2211(5)	0,4332(7)	0,2416(5)	0,087(3)
C313	8f	0,1763(4)	0,4223(7)	0,1834(7)	0,087(3)
C314	8f	0,1713(4)	0,4147(6)	0,1323(7)	0,086(4)
C315	8f	0,2093(5)	0,4161(6)	0,1373(6)	0,084(3)
C316	8f	0,2536(4)	0,4252(6)	0,1964(6)	0,081(3)
C321	8f	0,3939(4)	0,4492(6)	0,4187(6)	0,082(3)
C322	8f	0,4270(5)	0,3929(7)	0,4305(6)	0,093(4)
C323	8f	0,4726(5)	0,3853(8)	0,4877(7)	0,099(4)
C324	8f	0,4854(4)	0,4374(9)	0,5367(6)	0,097(4)
C325	8f	0,4539(5)	0,4952(7)	0,5273(7)	0,096(4)
C326	8f	0,4098(4)	0,4999(7)	0,4700(7)	0,089(4)
C411	8f	0,0433(3)	0,9638(5)	0,2609(5)	0,067(3)
C412	8f	0,0606(3)	0,8946(5)	0,3049(5)	0,080(4)
C413	8f	0,0959(4)	0,8388(6)	0,3144(6)	0,082(3)
C414	8f	0,1105(4)	0,8536(7)	0,2815(6)	0,097(4)
C415	8f	0,0927(4)	0,9228(8)	0,2384(6)	0,104(4)
C416	8f	0,0582(4)	0,9799(6)	0,2282(5)	0,083(3)
C421	8f	0,0263(3)	0,1048(5)	0,3173(4)	0,058(2)
C422	8f	0,0714(3)	0,0908(5)	0,3723(4)	0,070(3)
C423	8f	0,0904(3)	0,1464(6)	0,4229(5)	0,086(4)
C424	8f	0,0646(4)	0,2163(6)	0,4188(5)	0,093(4)
C425	8f	0,0189(4)	0,2299(6)	0,3628(5)	0,104(5)
C426	8f	0,9997(3)	0,1749(5)	0,3113(5)	0,084(4)
C511	8f	0,5392(3)	0,0246(5)	0,7539(4)	0,060(3)
C512	8f	0,5597(3)	0,0931(5)	0,7996(5)	0,077(3)
C513	8f	0,5883(3)	0,1546(6)	0,7998(6)	0,086(4)
C514	8f	0,5959(4)	0,1484(8)	0,7589(7)	0,098(4)
C515	8f	0,5748(4)	0,0787(8)	0,7127(6)	0,101(4)
C516	8f	0,5465(3)	0,0173(6)	0,7119(5)	0,078(3)
C521	8f	0,4704(3)	0,8826(5)	0,6817(4)	0,066(3)
C522	8f	0,4230(3)	0,8963(6)	0,6289(5)	0,081(3)
C523	8f	0,4013(4)	0,8433(7)	0,5777(5)	0,102(4)
C524	8f	0,4273(5)	0,7777(8)	0,5764(5)	0,111(5)
C525	8f	0,4735(5)	0,7619(6)	0,6287(6)	0,098(4)
C526	8f	0,4958(4)	0,8143(5)	0,6834(5)	0,081(3)

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

**Tabelle A7-6:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>( $\mu$ -Br)]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Hg1	0,0839(3)	0,0498(2)	0,0744(3)	0,0035(2)	0,0557(2)	0,0057(2)
Hg2	0,1074(3)	0,0738(2)	0,0763(3)	-0,0056(2)	0,0614(3)	-0,0014(2)
Hg3	0,0842(3)	0,0776(2)	0,0846(3)	0,0135(2)	0,0538(2)	0,0039(2)
Br1	0,0854(7)	0,0633(4)	0,0754(7)	-0,0033(4)	0,0578(6)	-0,0040(4)
P4	0,051(2)	0,049(1)	0,054(2)	0,000	0,024(2)	0,000
P5	0,053(2)	0,055(2)	0,052(2)	0,000	0,028(2)	0,000
F112	0,078(4)	0,126(4)	0,087(5)	0,002(3)	0,036(4)	0,003(4)
F113	0,157(6)	0,116(4)	0,122(6)	-0,044(4)	0,083(5)	-0,076(4)
F114	0,261(9)	0,044(3)	0,216(8)	0,008(4)	0,181(7)	0,005(4)
F115	0,140(6)	0,115(4)	0,174(8)	0,056(5)	0,084(6)	0,067(5)
F116	0,076(4)	0,110(4)	0,114(5)	-0,004(4)	0,042(4)	-0,014(3)
F122	0,084(4)	0,118(4)	0,098(5)	0,012(4)	0,056(4)	0,017(3)
F123	0,155(6)	0,131(5)	0,166(7)	-0,059(5)	0,117(6)	-0,072(5)
F124	0,246(8)	0,053(3)	0,215(8)	-0,008(4)	0,203(7)	-0,012(4)
F125	0,154(6)	0,116(4)	0,136(6)	0,067(4)	0,111(5)	0,069(4)
F126	0,080(4)	0,118(4)	0,085(4)	0,008(3)	0,049(4)	-0,004(3)
F212	0,158(7)	0,165(6)	0,107(6)	-0,021(5)	0,096(6)	-0,035(5)
F213	0,159(7)	0,200(8)	0,179(9)	-0,059(6)	0,134(7)	-0,055(6)
F214	0,098(5)	0,157(6)	0,128(7)	-0,016(5)	0,048(5)	0,006(5)
F215	0,127(6)	0,122(5)	0,085(5)	0,005(4)	0,052(4)	-0,009(4)
F216	0,124(5)	0,128(5)	0,091(5)	-0,001(4)	0,076(4)	-0,005(4)
F222	0,217(9)	0,144(6)	0,170(9)	0,007(6)	0,167(8)	0,005(6)
F223	0,177(9)	0,197(9)	0,29(2)	-0,012(8)	0,19(1)	0,001(7)
F224	0,116(7)	0,164(7)	0,21(1)	-0,032(6)	0,079(7)	0,020(5)
F225	0,155(7)	0,134(5)	0,100(6)	0,005(4)	0,067(5)	0,038(5)
F226	0,139(6)	0,115(5)	0,113(6)	0,011(4)	0,094(5)	0,019(4)
F312	0,123(5)	0,195(6)	0,102(6)	0,032(5)	0,089(5)	0,055(5)
F313	0,095(5)	0,199(7)	0,151(7)	0,036(5)	0,093(5)	0,030(5)
F314	0,085(4)	0,119(4)	0,097(5)	0,008(4)	0,050(4)	-0,002(3)
F315	0,132(6)	0,150(5)	0,099(5)	0,003(4)	0,087(5)	-0,008(4)
F316	0,097(4)	0,161(5)	0,115(6)	0,014(4)	0,086(4)	-0,001(4)
F322	0,113(5)	0,110(4)	0,115(6)	-0,014(4)	0,061(5)	-0,003(4)
F323	0,103(5)	0,140(6)	0,165(8)	0,002(5)	0,074(5)	0,023(4)
F324	0,096(5)	0,165(6)	0,110(6)	0,004(5)	0,051(5)	-0,023(4)
F325	0,159(7)	0,136(5)	0,106(6)	-0,015(5)	0,079(5)	-0,021(5)
F326	0,141(6)	0,115(4)	0,125(6)	0,013(4)	0,094(5)	0,024(4)
C111	0,078(6)	0,057(4)	0,077(6)	0,003(5)	0,065(5)	0,004(5)
C112	0,076(7)	0,069(5)	0,062(6)	0,003(5)	0,049(6)	0,002(5)
C113	0,117(9)	0,071(6)	0,084(8)	-0,009(5)	0,073(7)	-0,025(6)
C114	0,13(1)	0,052(5)	0,102(9)	-0,002(5)	0,084(8)	-0,007(6)
C115	0,102(8)	0,071(6)	0,099(9)	0,030(6)	0,071(7)	0,031(6)
C116	0,076(7)	0,059(5)	0,079(7)	0,007(5)	0,051(6)	0,004(5)
C121	0,068(6)	0,065(5)	0,063(6)	0,004(4)	0,052(5)	0,012(5)
C122	0,086(7)	0,071(6)	0,082(7)	0,003(5)	0,064(6)	0,014(6)
C123	0,115(9)	0,070(6)	0,102(9)	-0,024(6)	0,088(8)	-0,024(6)
C124	0,14(1)	0,042(5)	0,105(9)	0,001(5)	0,100(8)	0,003(6)
C125	0,106(8)	0,070(6)	0,089(8)	0,031(6)	0,079(7)	0,037(6)
C126	0,079(7)	0,069(5)	0,079(7)	0,004(5)	0,062(6)	0,003(5)

Fortsetzung Tabelle A7-6

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C212	0,13(1)	0,091(7)	0,079(9)	-0,018(7)	0,06(1)	-0,010(8)
C213	0,13(1)	0,105(9)	0,12(1)	-0,029(8)	0,10(1)	-0,025(8)
C214	0,08(1)	0,086(7)	0,10(1)	-0,017(7)	0,053(9)	-0,002(6)
C215	0,10(1)	0,089(7)	0,075(9)	-0,013(6)	0,051(9)	-0,007(7)
C216	0,11(1)	0,064(5)	0,11(1)	-0,022(6)	0,09(1)	-0,017(6)
C221	0,113(9)	0,064(5)	0,078(8)	-0,005(5)	0,076(7)	0,003(5)
C222	0,13(1)	0,089(8)	0,14(2)	-0,013(8)	0,09(1)	-0,001(8)
C223	0,16(2)	0,103(9)	0,20(2)	-0,04(1)	0,14(2)	-0,01(1)
C224	0,08(1)	0,11(1)	0,16(2)	-0,03(1)	0,06(1)	0,017(8)
C225	0,13(1)	0,075(7)	0,09(1)	-0,005(6)	0,06(1)	0,010(7)
C226	0,083(9)	0,082(6)	0,081(9)	-0,015(6)	0,046(8)	0,009(6)
C311	0,084(7)	0,067(5)	0,095(9)	0,018(5)	0,067(7)	0,014(5)
C312	0,12(1)	0,108(7)	0,064(8)	0,026(6)	0,071(8)	0,024(7)
C313	0,083(9)	0,092(7)	0,10(1)	0,031(7)	0,067(9)	0,019(6)
C314	0,065(8)	0,078(6)	0,10(1)	0,013(6)	0,049(8)	-0,001(5)
C315	0,12(1)	0,084(6)	0,081(9)	0,007(6)	0,079(8)	-0,002(6)
C316	0,085(8)	0,088(6)	0,10(1)	0,009(6)	0,074(8)	-0,002(6)
C321	0,087(7)	0,065(6)	0,109(9)	0,007(6)	0,071(7)	-0,002(6)
C322	0,10(1)	0,078(6)	0,081(9)	-0,003(6)	0,054(8)	-0,030(7)
C323	0,087(9)	0,093(7)	0,11(1)	0,021(8)	0,061(9)	0,002(7)
C324	0,078(9)	0,112(9)	0,082(9)	0,015(8)	0,045(8)	-0,019(8)
C325	0,12(1)	0,081(7)	0,10(1)	-0,004(7)	0,07(1)	-0,018(7)
C326	0,094(9)	0,071(6)	0,10(1)	0,024(6)	0,065(8)	0,012(6)
C411	0,046(5)	0,052(4)	0,066(7)	-0,006(4)	0,021(5)	0,004(4)
C412	0,066(6)	0,047(4)	0,085(7)	0,008(4)	0,031(5)	0,011(4)
C413	0,074(7)	0,059(5)	0,085(8)	-0,008(5)	0,040(6)	0,006(5)
C414	0,081(8)	0,096(7)	0,090(9)	-0,002(7)	0,046(7)	0,005(6)
C415	0,088(8)	0,117(8)	0,10(1)	0,007(7)	0,058(7)	0,026(7)
C416	0,070(7)	0,091(6)	0,070(8)	-0,006(5)	0,038(6)	0,004(5)
C421	0,054(5)	0,054(4)	0,051(5)	-0,008(4)	0,028(5)	-0,004(4)
C422	0,059(6)	0,069(5)	0,050(6)	-0,012(4)	0,022(5)	-0,012(4)
C423	0,070(6)	0,081(6)	0,070(7)	-0,018(5)	0,030(6)	-0,003(5)
C424	0,081(8)	0,082(6)	0,081(8)	-0,019(5)	0,038(7)	-0,013(6)
C425	0,091(8)	0,071(6)	0,098(9)	-0,025(6)	0,039(7)	0,012(5)
C426	0,076(6)	0,055(5)	0,076(7)	-0,008(4)	0,030(6)	0,012(4)
C511	0,038(5)	0,063(4)	0,068(7)	0,005(4)	0,030(5)	0,006(4)
C512	0,052(6)	0,058(5)	0,098(8)	0,000(5)	0,039(6)	-0,004(4)
C513	0,057(6)	0,082(6)	0,094(9)	0,013(6)	0,038(6)	-0,003(5)
C514	0,056(7)	0,117(8)	0,10(1)	0,039(8)	0,043(7)	0,011(6)
C515	0,057(7)	0,136(9)	0,11(1)	0,010(8)	0,053(7)	-0,008(7)
C516	0,056(6)	0,103(7)	0,078(8)	0,011(6)	0,045(6)	0,016(5)
C521	0,073(7)	0,060(4)	0,060(6)	0,001(4)	0,042(5)	-0,008(4)
C522	0,069(7)	0,081(6)	0,051(6)	-0,004(5)	0,021(5)	-0,008(5)
C523	0,101(9)	0,095(7)	0,065(7)	-0,008(6)	0,034(7)	-0,008(7)
C524	0,11(1)	0,108(8)	0,062(8)	-0,016(6)	0,032(8)	-0,032(7)
C525	0,13(1)	0,068(5)	0,091(9)	-0,011(6)	0,073(8)	-0,014(6)
C526	0,096(8)	0,061(5)	0,077(7)	-0,001(5)	0,052(6)	0,006(5)

$$U_{ij} = e^{-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})}$$

**Tabelle A7-7:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [PPh<sub>4</sub>][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Br)]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	C111	2,087(7)	C111	Hg1	C121	171,0(4)
Hg1	C121	2,065(8)	C211	Hg2	C221	172,5(4)
Hg2	C211	2,012(13)	C311	Hg3	C321	174,6(5)
Hg2	C221	2,039(12)	C111	Hg1	Br1	102,7(3)
Hg3	C321	2,032(11)	C121	Hg1	Br1	86,3(3)
Hg3	C311	2,043(10)	C211	Hg2	Br1	95,0(3)
Hg1	Br1	3,037(1)	C221	Hg2	Br1	92,5(3)
Hg2	Br1	3,009(1)	C311	Hg3	Br1	97,8(3)
Hg3	Br1	2,959(1)	C321	Hg3	Br1	86,7(3)
P4	C411	1,804(9)	Hg1	Br1	Hg2	132,3(1)
P4	C411	1,804(9)	Hg1	Br1	Hg3	118,7(1)
P4	C421	1,805(8)	Hg2	Br1	Hg3	94,48(4)
P4	C421	1,805(8)	C411	P4	C411	108,1(6)
P5	C511	1,789(9)	C411	P4	C421	110,7(4)
P5	C511	1,789(9)	C411	P4	C421	110,1(5)
P5	C521	1,801(9)	C411	P4	C421	110,1(5)
P5	C521	1,801(9)	C411	P4	C421	110,7(4)
			C421	P4	C421	107,0(5)
			C511	P5	C511	104,9(5)
			C511	P5	C521	109,6(5)
			C511	P5	C521	112,3(4)
			C511	P5	C521	112,3(4)
			C511	P5	C521	109,6(5)
			C521	P5	C521	108,2(5)

**Tabelle A8-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$

	$[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$
Summenformel	$\text{C}_{108}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{F}_{50}\text{Hg}_5\text{P}_2$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	3512,11
Gitterparameter a (pm)	1346,8(2)
b (pm)	1445,5(2)
c (pm)	1504,9(2)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	87,01(1)
$\beta$ ( $^\circ$ )	69,71(1)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	72,16(1)
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	2611,0(5)
Formeleinheiten	1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1 (Nr. 1)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170(2)
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ ; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 70^\circ$ ; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 125 Bilder
Belichtungszeit (min)	4
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,1434 / 0,4437
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	2,9 / 54,7
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-16 / 16
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-17 / 17
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-18 / 18
F(000)	1638
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	8,260
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	2,234
$R_{\text{int}}$	0,1184
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 <sup>[150]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>
gemessene Reflexe	29998
unabhängige Reflexe	18144
beobachtete Reflexe	11361
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	0,873 / 0,873
$R_1$ "	0,0571 / 0,0972
$wR_2$ "	0,1293 / 0,1459
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	-2,31 / 2,24
Extinktionskoeffizient	0,0020(1)
Wichtung a / b	0,0710 / 0
Anzahl Parameter	961

**Tabelle A8-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Br)][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(μ-Br)]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	1a	0,83826(7)	0,48110(6)	0,03888(6)	0,0421(2)
Hg2	1a	0,90368(6)	0,12738(5)	0,99939(5)	0,0363(2)
Hg3	1a	0,09688(7)	0,50939(6)	0,81625(6)	0,0439(3)
Hg4	1a	0,44126(7)	0,51749(5)	0,69303(6)	0,0434(2)
Hg5	1a	0,04761(6)	0,86897(5)	0,85606(5)	0,0357(2)
Br1	1a	0,7569(2)	0,3173(2)	0,1091(2)	0,0417(5)
Br2	1a	0,2027(2)	0,6683(2)	0,7436(2)	0,0377(5)
P6	1a	0,5906(5)	0,1472(4)	0,4326(4)	0,033(1)
P7	1a	0,3592(5)	0,8517(4)	0,4185(4)	0,034(1)
F112	1a	0,793(1)	0,645(1)	0,207(1)	0,063(4)
F113	1a	0,896(1)	0,640(1)	0,333(1)	0,064(4)
F114	1a	0,062(1)	0,478(1)	0,338(1)	0,066(4)
F115	1a	0,124(1)	0,3224(9)	0,217(1)	0,057(4)
F116	1a	0,030(1)	0,330(1)	0,086(1)	0,062(4)
F122	1a	0,902(1)	0,330(1)	0,865(1)	0,058(4)
F123	1a	0,836(1)	0,341(1)	0,715(1)	0,060(4)
F124	1a	0,700(1)	0,510(1)	0,680(1)	0,054(4)
F125	1a	0,625(2)	0,670(1)	0,805(1)	0,071(5)
F126	1a	0,682(2)	0,657(1)	0,960(1)	0,066(5)
F212	1a	0,945(1)	0,135(1)	0,778(1)	0,056(4)
F213	1a	0,812(2)	0,140(1)	0,676(1)	0,076(5)
F214	1a	0,610(2)	0,119(1)	0,764(2)	0,086(6)
F215	1a	0,533(2)	0,099(1)	0,952(2)	0,081(6)
F216	1a	0,666(1)	0,097(1)	0,056(1)	0,060(4)
F222	1a	0,879(1)	0,095(1)	0,213(1)	0,061(4)
F223	1a	0,015(2)	0,090(1)	0,312(1)	0,096(7)
F224	1a	0,219(2)	0,107(1)	0,224(2)	0,105(8)
F225	1a	0,292(2)	0,125(2)	0,029(2)	0,12(1)
F226	1a	0,158(1)	0,134(1)	0,930(1)	0,071(5)
F312	1a	0,264(2)	0,339(1)	0,888(1)	0,069(5)
F313	1a	0,339(1)	0,333(1)	0,036(1)	0,064(4)
F314	1a	0,259(2)	0,492(1)	0,155(1)	0,068(5)
F315	1a	0,111(2)	0,656(1)	0,132(1)	0,069(5)
F316	1a	0,035(1)	0,661(1)	0,986(1)	0,062(4)
F322	1a	0,922(1)	0,672(1)	0,760(1)	0,064(5)
F323	1a	0,836(1)	0,686(1)	0,618(1)	0,065(4)
F324	1a	0,889(1)	0,529(1)	0,503(1)	0,057(4)
F325	1a	0,042(1)	0,361(1)	0,516(1)	0,058(4)
F326	1a	0,134(1)	0,345(1)	0,652(1)	0,059(4)
F412	1a	0,554(1)	0,341(1)	0,795(1)	0,064(4)
F413	1a	0,590(1)	0,326(1)	0,958(1)	0,066(5)
F414	1a	0,510(1)	0,487(1)	0,086(1)	0,067(4)
F415	1a	0,399(2)	0,661(1)	0,036(1)	0,078(5)
F416	1a	0,368(1)	0,677(1)	0,868(1)	0,055(4)
F422	1a	0,611(1)	0,5554(9)	0,491(1)	0,069(4)
F423	1a	0,609(2)	0,551(1)	0,315(1)	0,105(7)

Fortsetzung Tabelle A8-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
F424	1a	0,452(2)	0,492(1)	0,279(1)	0,112(7)
F425	1a	0,293(2)	0,440(1)	0,425(1)	0,094(6)
F426	1a	0,294(1)	0,447(1)	0,601(1)	0,061(4)
F512	1a	0,007(1)	0,858(1)	0,076(1)	0,058(4)
F513	1a	0,132(2)	0,863(1)	0,180(1)	0,068(5)
F514	1a	0,337(2)	0,882(1)	0,096(1)	0,083(6)
F515	1a	0,415(2)	0,902(2)	0,904(2)	0,091(7)
F516	1a	0,291(1)	0,898(1)	0,799(1)	0,066(4)
F522	1a	0,075(1)	0,899(1)	0,642(1)	0,054(4)
F523	1a	0,943(2)	0,910(1)	0,542(1)	0,081(5)
F524	1a	0,733(2)	0,897(1)	0,632(2)	0,097(7)
F525	1a	0,659(2)	0,875(1)	0,820(2)	0,092(7)
F526	1a	0,795(1)	0,863(1)	0,921(1)	0,064(4)
C111	1a	0,903(2)	0,488(2)	0,143(2)	0,042(6)
C112	1a	0,874(2)	0,561(2)	0,209(2)	0,033(5)
C113	1a	0,922(2)	0,562(2)	0,272(2)	0,041(5)
C114	1a	0,007(2)	0,481(2)	0,277(2)	0,038(5)
C115	1a	0,042(2)	0,402(2)	0,214(2)	0,048(6)
C116	1a	0,989(2)	0,407(1)	0,146(2)	0,033(5)
C121	1a	0,790(2)	0,496(2)	0,918(2)	0,049(7)
C122	1a	0,828(2)	0,415(2)	0,853(2)	0,035(5)
C123	1a	0,797(2)	0,422(2)	0,775(2)	0,052(6)
C124	1a	0,727(2)	0,507(2)	0,761(2)	0,039(6)
C125	1a	0,692(2)	0,585(2)	0,825(2)	0,053(6)
C126	1a	0,721(2)	0,578(2)	0,900(2)	0,051(6)
C211	1a	0,808(2)	0,121(2)	0,917(2)	0,037(5)
C212	1a	0,843(2)	0,129(2)	0,823(2)	0,047(6)
C213	1a	0,781(2)	0,128(2)	0,772(2)	0,047(6)
C214	1a	0,683(2)	0,118(2)	0,806(2)	0,048(6)
C215	1a	0,634(3)	0,109(2)	0,905(2)	0,060(8)
C216	1a	0,701(2)	0,108(2)	0,964(2)	0,053(6)
C221	1a	0,014(2)	0,114(2)	0,073(2)	0,044(6)
C222	1a	0,981(2)	0,102(2)	0,168(2)	0,047(6)
C223	1a	0,050(3)	0,100(2)	0,219(2)	0,066(8)
C224	1a	0,155(2)	0,107(2)	0,169(2)	0,064(7)
C225	1a	0,191(2)	0,120(2)	0,068(2)	0,055(7)
C226	1a	0,118(2)	0,124(2)	0,024(2)	0,046(6)
C311	1a	0,151(2)	0,499(2)	0,936(2)	0,033(5)
C312	1a	0,223(2)	0,422(2)	0,950(2)	0,048(6)
C313	1a	0,262(2)	0,416(2)	0,026(2)	0,051(6)
C314	1a	0,220(2)	0,498(2)	0,086(2)	0,051(7)
C315	1a	0,150(2)	0,576(2)	0,068(2)	0,050(6)
C316	1a	0,110(2)	0,580(2)	0,996(2)	0,047(6)
C321	1a	0,032(2)	0,511(2)	0,706(2)	0,041(6)
C322	1a	0,955(2)	0,595(2)	0,696(2)	0,040(5)
C323	1a	0,910(2)	0,603(2)	0,628(2)	0,044(6)
C324	1a	0,939(2)	0,523(2)	0,568(2)	0,044(6)
C325	1a	0,013(2)	0,439(2)	0,574(2)	0,042(5)

Fortsetzung Tabelle A8-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C326	1a	0,063(2)	0,430(2)	0,644(2)	0,038(5)
C411	1a	0,460(2)	0,510(2)	0,829(2)	0,045(6)
C412	1a	0,514(2)	0,425(2)	0,855(2)	0,043(5)
C413	1a	0,531(2)	0,413(2)	0,944(2)	0,052(6)
C414	1a	0,495(2)	0,494(2)	0,002(2)	0,044(6)
C415	1a	0,438(2)	0,583(2)	0,974(2)	0,048(6)
C416	1a	0,420(2)	0,586(2)	0,893(2)	0,058(7)
C421	1a	0,453(2)	0,506(2)	0,550(2)	0,043(5)
C422	1a	0,529(2)	0,525(2)	0,477(2)	0,044(5)
C423	1a	0,524(2)	0,524(2)	0,387(2)	0,065(6)
C424	1a	0,454(3)	0,493(2)	0,369(2)	0,072(8)
C425	1a	0,377(2)	0,467(2)	0,440(2)	0,052(6)
C426	1a	0,374(2)	0,471(2)	0,531(2)	0,045(5)
C511	1a	0,146(2)	0,876(2)	0,935(2)	0,040(5)
C512	1a	0,109(2)	0,866(2)	0,033(2)	0,036(5)
C513	1a	0,176(2)	0,871(2)	0,083(2)	0,056(7)
C514	1a	0,282(2)	0,879(2)	0,035(2)	0,051(6)
C515	1a	0,315(3)	0,891(2)	0,943(2)	0,061(8)
C516	1a	0,249(2)	0,889(2)	0,894(2)	0,041(5)
C521	1a	0,937(2)	0,881(2)	0,783(2)	0,040(5)
C522	1a	0,971(2)	0,891(2)	0,690(2)	0,050(6)
C523	1a	0,904(2)	0,900(2)	0,637(2)	0,048(6)
C524	1a	0,804(2)	0,893(2)	0,675(2)	0,052(6)
C525	1a	0,764(2)	0,880(2)	0,767(2)	0,055(7)
C526	1a	0,830(2)	0,877(2)	0,825(2)	0,042(6)
C611	1a	0,664(2)	0,227(1)	0,446(2)	0,034(5)
C612	1a	0,670(3)	0,238(2)	0,536(2)	0,064(8)
C613	1a	0,733(3)	0,302(2)	0,543(2)	0,073(8)
C614	1a	0,793(2)	0,338(2)	0,460(2)	0,053(6)
C615	1a	0,773(2)	0,337(2)	0,370(2)	0,061(7)
C616	1a	0,711(2)	0,277(2)	0,366(2)	0,051(6)
C621	1a	0,692(2)	0,035(2)	0,375(2)	0,035(5)
C622	1a	0,784(2)	0,998(2)	0,403(2)	0,052(6)
C623	1a	0,862(2)	0,911(2)	0,361(2)	0,059(7)
C624	1a	0,854(2)	0,863(2)	0,286(2)	0,050(6)
C625	1a	0,760(2)	0,898(2)	0,260(2)	0,054(7)
C626	1a	0,680(2)	0,989(2)	0,301(2)	0,050(6)
C631	1a	0,500(2)	0,193(1)	0,362(2)	0,031(4)
C632	1a	0,545(2)	0,217(2)	0,271(2)	0,051(6)
C633	1a	0,478(2)	0,255(2)	0,216(2)	0,061(7)
C634	1a	0,362(2)	0,259(2)	0,259(2)	0,049(6)
C635	1a	0,322(2)	0,231(2)	0,349(2)	0,051(6)
C636	1a	0,386(2)	0,196(2)	0,405(2)	0,045(6)
C641	1a	0,513(2)	0,122(1)	0,553(2)	0,033(5)
C642	1a	0,530(2)	0,034(1)	0,583(2)	0,032(4)
C643	1a	0,469(2)	0,013(2)	0,678(2)	0,050(6)
C644	1a	0,386(2)	0,099(2)	0,734(2)	0,054(6)
C645	1a	0,370(2)	0,191(2)	0,701(2)	0,059(7)

Fortsetzung Tabelle A8-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
C646	1a	0,433(2)	0,202(2)	0,610(2)	0,041(5)
C711	1a	0,452(2)	0,805(1)	0,484(2)	0,035(5)
C712	1a	0,407(2)	0,789(2)	0,582(2)	0,039(5)
C713	1a	0,477(2)	0,757(2)	0,635(2)	0,043(5)
C714	1a	0,592(2)	0,747(2)	0,592(2)	0,049(6)
C715	1a	0,634(2)	0,766(2)	0,496(2)	0,040(5)
C716	1a	0,563(2)	0,795(2)	0,442(2)	0,035(5)
C721	1a	0,439(2)	0,869(2)	0,302(2)	0,041(5)
C722	1a	0,423(2)	0,966(2)	0,270(2)	0,044(5)
C723	1a	0,485(2)	0,978(2)	0,177(2)	0,041(5)
C724	1a	0,562(2)	0,901(2)	0,117(2)	0,052(6)
C725	1a	0,580(2)	0,812(2)	0,147(2)	0,057(7)
C726	1a	0,522(2)	0,791(2)	0,241(2)	0,050(6)
C731	1a	0,257(2)	0,964(2)	0,477(2)	0,035(5)
C732	1a	0,270(2)	0,012(2)	0,548(2)	0,037(5)
C733	1a	0,186(2)	0,095(2)	0,596(2)	0,043(6)
C734	1a	0,096(2)	0,136(2)	0,568(2)	0,047(6)
C735	1a	0,082(2)	0,087(2)	0,496(2)	0,046(6)
C736	1a	0,166(2)	1,000(2)	0,452(2)	0,041(5)
C741	1a	0,287(2)	0,768(2)	0,412(2)	0,042(5)
C742	1a	0,268(2)	0,756(2)	0,329(2)	0,054(6)
C743	1a	0,193(2)	0,703(2)	0,326(2)	0,062(7)
C744	1a	0,149(2)	0,657(2)	0,405(2)	0,062(7)
C745	1a	0,168(2)	0,670(2)	0,487(2)	0,051(6)
C746	1a	0,236(2)	0,725(2)	0,491(2)	0,039(5)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2 U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2 U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2 U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

**Tabelle A8-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-Br)][{Hg(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(μ-Br)]

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Hg1	0,0472(5)	0,0415(5)	0,0365(5)	-0,0040(4)	-0,0130(4)	-0,0128(4)
Hg2	0,0402(4)	0,0401(4)	0,0265(4)	-0,0059(3)	-0,0093(3)	-0,0110(3)
Hg3	0,0473(5)	0,0441(5)	0,0384(6)	-0,0068(4)	-0,0105(4)	-0,0151(4)
Hg4	0,0470(5)	0,0408(4)	0,0401(5)	-0,0018(3)	-0,0155(4)	-0,0090(3)
Hg5	0,0379(5)	0,0380(4)	0,0298(5)	-0,0098(3)	-0,0092(4)	-0,0045(4)
Br1	0,044(1)	0,040(1)	0,038(1)	-0,003(1)	-0,010(1)	-0,0138(9)
Br2	0,038(1)	0,037(1)	0,035(1)	-0,0034(9)	-0,0101(9)	-0,0092(9)
P6	0,039(3)	0,032(3)	0,028(3)	-0,002(2)	-0,011(3)	-0,012(2)
P7	0,040(3)	0,038(3)	0,026(3)	-0,004(2)	-0,013(3)	-0,011(2)
F112	0,09(1)	0,044(8)	0,06(1)	-0,003(7)	-0,031(9)	-0,009(7)
F113	0,09(1)	0,058(9)	0,043(9)	-0,007(7)	-0,031(9)	-0,014(8)
F114	0,058(9)	0,10(1)	0,06(1)	0,000(8)	-0,024(8)	-0,035(8)
F115	0,048(8)	0,043(7)	0,08(1)	0,000(7)	-0,035(7)	0,003(6)
F116	0,053(9)	0,053(8)	0,08(1)	-0,029(8)	-0,023(8)	-0,008(7)
F122	0,054(9)	0,058(8)	0,05(1)	-0,020(7)	-0,019(7)	0,000(7)
F123	0,06(1)	0,065(9)	0,046(9)	-0,017(7)	-0,006(8)	-0,032(8)
F124	0,071(9)	0,067(9)	0,035(8)	0,002(6)	-0,029(7)	-0,026(7)
F125	0,09(1)	0,07(1)	0,06(1)	0,015(8)	-0,028(9)	-0,017(9)
F126	0,09(1)	0,053(9)	0,04(1)	-0,007(7)	-0,030(9)	0,005(8)
F212	0,07(1)	0,08(1)	0,022(8)	0,000(7)	-0,008(7)	-0,035(8)
F213	0,14(2)	0,08(1)	0,05(1)	0,007(8)	-0,06(1)	-0,05(1)
F214	0,09(1)	0,07(1)	0,13(2)	0,00(1)	-0,09(1)	-0,022(9)
F215	0,07(1)	0,09(1)	0,01(2)	-0,02(1)	-0,02(1)	-0,04(1)
F216	0,045(8)	0,08(1)	0,06(1)	0,005(8)	-0,009(7)	-0,027(7)
F222	0,06(1)	0,10(1)	0,019(8)	0,004(7)	-0,006(7)	-0,030(9)
F223	0,14(2)	0,11(1)	0,06(1)	0,00(1)	-0,07(1)	-0,03(1)
F224	0,12(2)	0,08(1)	0,16(2)	-0,01(1)	-0,13(2)	-0,01(1)
F225	0,04(1)	0,09(1)	0,24(3)	0,02(2)	-0,06(1)	-0,024(9)
F226	0,045(9)	0,08(1)	0,09(1)	0,01(1)	-0,020(9)	-0,028(8)
F312	0,10(1)	0,046(8)	0,04(1)	-0,013(7)	-0,029(9)	0,005(8)
F313	0,07(1)	0,063(9)	0,06(1)	0,009(8)	-0,027(8)	-0,010(7)
F314	0,10(1)	0,08(1)	0,039(9)	0,014(7)	-0,035(9)	-0,036(9)
F315	0,10(1)	0,048(8)	0,07(1)	-0,016(8)	-0,04(1)	-0,021(8)
F316	0,08(1)	0,049(8)	0,06(1)	-0,012(7)	-0,016(8)	-0,021(7)
F322	0,06(1)	0,037(7)	0,10(1)	-0,019(8)	-0,04(1)	-0,008(7)
F323	0,053(8)	0,054(8)	0,10(1)	-0,006(8)	-0,045(9)	-0,013(7)
F324	0,055(8)	0,062(8)	0,052(9)	-0,006(7)	-0,019(7)	-0,014(7)
F325	0,09(1)	0,043(7)	0,045(9)	-0,016(6)	-0,023(8)	-0,012(7)
F326	0,07(1)	0,043(8)	0,07(1)	-0,004(7)	-0,034(8)	-0,004(7)
F412	0,08(1)	0,038(7)	0,06(1)	-0,003(6)	-0,029(8)	0,003(7)
F413	0,08(1)	0,059(8)	0,044(9)	0,007(7)	-0,020(8)	0,007(7)
F414	0,063(9)	0,067(8)	0,07(1)	-0,002(7)	-0,027(8)	-0,007(7)
F415	0,09(1)	0,07(1)	0,07(1)	-0,021(8)	-0,05(10)	0,002(9)
F416	0,08(1)	0,050(7)	0,035(8)	0,004(6)	-0,030(7)	-0,010(7)
F422	0,067(9)	0,045(7)	0,08(1)	-0,007(7)	-0,005(8)	-0,018(6)
F423	0,15(2)	0,07(1)	0,05(1)	0,008(8)	0,01(1)	-0,02(1)

Fortsetzung Tabelle A8-3

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
F424	0,20(2)	0,08(1)	0,06(1)	0,001(8)	-0,08(1)	0,00(1)
F425	0,11(14)	0,07(1)	0,12(2)	-0,03(1)	-0,07(1)	-0,006(9)
F426	0,054(8)	0,057(7)	0,08(1)	-0,015(7)	-0,027(7)	-0,015(6)
F512	0,06(1)	0,065(9)	0,05(1)	-0,002(8)	-0,014(8)	-0,016(8)
F513	0,11(1)	0,053(8)	0,04(1)	0,003(7)	-0,030(9)	-0,012(8)
F514	0,11(1)	0,08(1)	0,10(1)	0,00(1)	-0,08(1)	-0,03(1)
F515	0,04(1)	0,11(2)	0,13(2)	0,01(1)	-0,03(1)	-0,03(1)
F516	0,08(1)	0,09(1)	0,041(9)	0,005(8)	-0,016(8)	-0,047(9)
F522	0,052(9)	0,060(9)	0,05(1)	0,006(7)	-0,017(7)	-0,016(7)
F523	0,11(1)	0,10(1)	0,05(1)	0,011(9)	-0,06(1)	-0,02(1)
F524	0,11(2)	0,07(1)	0,16(2)	0,0(1)	-0,10(2)	-0,03(1)
F525	0,05(1)	0,09(1)	0,15(2)	0,00(1)	-0,03(1)	-0,029(9)
F526	0,049(8)	0,058(8)	0,05(1)	0,007(7)	0,011(7)	-0,006(7)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]}$$

**Tabelle A8-4:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von der Verbindung  
 $[\text{PPh}_4]_2[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})][\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-Br})]$

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	Br1	2,907(3)	Hg1	Br1	Hg2	113,5(1)
Hg2	Br1	3,009(2)	Hg3	Br2	Hg4	90,9(1)
Hg3	Br2	3,027(2)	Hg3	Br2	Hg5	110,1(1)
Hg4	Br2	3,137(2)	Hg4	Br2	Hg5	143,2(1)
Hg5	Br2	3,162(2)	C111	Hg1	C121	167,5(10)
Hg1	C111	2,06(2)	C111	Hg1	Br1	96,4(7)
Hg1	C121	2,11(3)	C121	Hg1	Br1	95,9(8)
Hg2	C221	2,10(2)	C211	Hg2	C221	171,8(9)
Hg2	C211	2,11(2)	C211	Hg2	Br1	97,9(6)
Hg3	C321	2,12(2)	C221	Hg2	Br1	90,2(6)
Hg3	C311	2,14(2)	C311	Hg3	C321	173,8(9)
Hg4	C421	2,12(2)	C311	Hg3	Br2	90,0(6)
Hg4	C411	2,14(3)	C321	Hg3	Br2	96,0(7)
Hg5	C511	2,09(2)	C411	Hg4	C421	169,4(9)
Hg5	C521	2,10(2)	C411	Hg4	Br2	100,3(6)
P6	C611	1,79(2)	C421	Hg4	Br2	90,3(6)
P6	C621	1,79(2)	C511	Hg5	C521	172,6(9)
P6	C631	1,84(2)	C511	Hg5	Br2	96,5(6)
P6	C641	1,83(2)	C512	Hg5	Br2	90,5(6)
P7	C711	1,80(2)	C611	P6	C621	107,5(10)
P7	C721	1,76(3)	C611	P6	C631	114,9(10)
P7	C731	1,80(2)	C611	P6	C641	106,3(10)
P7	C741	1,80(2)	C621	P6	C631	107,8(10)
			C621	P6	C641	108,2(10)
			C631	P6	C641	111,8(10)
			C711	P7	C721	108,3(11)
			C711	P7	C731	109,0(10)
			C711	P7	C741	111,8(11)
			C721	P7	C731	111,5(11)
			C721	P7	C741	108,1(11)
			C731	P7	C741	108,1(10)

**Tabelle A9-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ 

	$[\text{PPh}_4]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_6\text{Hg}_2\text{P}_2$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1292,62
Gitterparameter a (pm)	992,6(2)
b (pm)	971,5(2)
c (pm)	1297,3(3)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	94,22(2)
$\beta$ ( $^\circ$ )	108,45(2)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	100,36(2)
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	1155,9(4)
Formeleinheiten	1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170(2)
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ ; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 180^\circ$ ; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 180 Bilder
Belichtungszeit (min)	10
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,2670 / 0,4350
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	3,3 / 59,3
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-12 / 12
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-10 / 11
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-16 / 16
F(000)	620
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	7,082
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	1,857
$R_{\text{int}}$	0,1852
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 <sup>[150]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>
gemessene Reflexe	16513
unabhängige Reflexe	4546
beobachtete Reflexe	2209
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	0,695 / 0,695
$R_1$ "	0,0513 / 0,1331
$wR_2$ "	0,0723 / 0,0923
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	-0,89 / 1,02
Extinktionskoeffizient	0,0006(2)
Wichtung a / b	0 / 0
Anzahl Parameter	263

**Tabelle A9-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Hg1	2i	0,64743(7)	0,09453(8)	0,45023(5)	0,0335(2)
Cl1	2i	0,5598(3)	0,8359(3)	0,4800(2)	0,0275(7)
Cl2	2i	0,8777(3)	0,2028(3)	0,5904(2)	0,0300(7)
Cl3	2i	0,5877(3)	0,1167(3)	0,2581(2)	0,0317(8)
P1	2i	0,3115(3)	0,4459(3)	0,1653(2)	0,0228(7)
C11	2i	0,272(1)	0,610(1)	0,1224(9)	0,024(3)
C12	2i	0,226(1)	0,632(1)	0,011(1)	0,038(3)
C13	2i	0,207(1)	0,766(1)	0,9878(9)	0,039(3)
C14	2i	0,226(1)	0,879(1)	0,0689(9)	0,034(3)
C15	2i	0,266(1)	0,855(1)	0,1792(9)	0,037(3)
C16	2i	0,291(1)	0,719(1)	0,2071(8)	0,028(3)
C21	2i	0,493(1)	0,486(1)	0,2634(8)	0,021(3)
C22	2i	0,603(1)	0,572(1)	0,2357(9)	0,032(3)
C23	2i	0,745(1)	0,611(1)	0,3100(9)	0,034(3)
C24	2i	0,774(1)	0,565(1)	0,4136(9)	0,029(3)
C25	2i	0,665(1)	0,480(1)	0,4411(9)	0,034(3)
C26	2i	0,525(1)	0,442(1)	0,3661(8)	0,026(3)
C31	2i	0,187(1)	0,363(1)	0,2281(8)	0,022(3)
C32	2i	0,198(1)	0,228(1)	0,2519(8)	0,026(3)
C33	2i	0,102(1)	0,155(1)	0,3031(8)	0,031(3)
C34	2i	0,000(1)	0,221(1)	0,3247(9)	0,035(3)
C35	2i	0,992(1)	0,361(1)	0,3006(9)	0,038(3)
C36	2i	0,084(1)	0,431(1)	0,2512(8)	0,029(3)
C41	2i	0,294(1)	0,322(1)	0,0485(8)	0,027(3)
C42	2i	0,156(1)	0,275(1)	0,9709(8)	0,025(3)
C43	2i	0,135(1)	0,177(1)	0,8806(9)	0,029(3)
C44	2i	0,256(1)	0,122(1)	0,8693(9)	0,032(3)
C45	2i	0,394(1)	0,170(1)	0,951(1)	0,036(3)
C46	2i	0,414(1)	0,272(1)	0,0387(8)	0,027(3)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2 U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2 U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2 U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

**Tabelle A9-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,0300(3)	0,0415(4)	0,0263(3)	0,0054(2)	0,0073(2)	0,0042(2)
Cl1	0,030 (2)	0,023(2)	0,031(2)	0,005(1)	0,011(1)	0,005(1)
Cl2	0,023(2)	0,032(2)	0,025(1)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
Cl3	0,041(2)	0,036(2)	0,020(1)	0,005(1)	0,011(1)	0,010(2)
P1	0,026(2)	0,022(2)	0,019(2)	0,001(1)	0,005(1)	0,005(2)
C11	0,018(6)	0,018(7)	0,030(7)	0,008(6)	0,004(5)	-0,004(6)
C12	0,032(8)	0,046(9)	0,040(7)	0,017(7)	0,015(6)	0,011(7)
C13	0,033(8)	0,05(1)	0,032(7)	0,010(7)	0,004(6)	0,002(7)
C14	0,024(7)	0,051(9)	0,020(6)	-0,003(6)	0,005(5)	0,002(6)
C15	0,031(7)	0,031(8)	0,044(8)	0,010(6)	0,009(6)	0,001(6)
C16	0,035(7)	0,023(8)	0,023(6)	-0,004(6)	0,006(5)	0,010(6)
C21	0,022(6)	0,019(7)	0,025(6)	0,008(5)	0,010(5)	0,006(5)
C22	0,027(7)	0,039(9)	0,030(6)	0,013(6)	0,012(5)	0,003(6)
C23	0,030(7)	0,039(9)	0,031(7)	0,007(6)	0,005(6)	0,008(7)
C24	0,023(7)	0,035(8)	0,029(6)	0,000(6)	0,004(5)	0,018(6)
C25	0,041(8)	0,026(8)	0,033(7)	0,005(6)	0,010(6)	0,008(7)
C26	0,029(7)	0,022(7)	0,022(6)	-0,004(5)	-0,003(5)	0,013(6)
C31	0,032(7)	0,017(7)	0,023(6)	0,007(5)	0,014(5)	0,006(6)
C32	0,026(7)	0,027(8)	0,021(6)	0,004(5)	0,003(5)	0,004(6)
C33	0,028(7)	0,034(8)	0,025(6)	-0,004(6)	0,005(5)	0,003(6)
C34	0,036(8)	0,045(1)	0,023(6)	0,000(6)	0,017(6)	0,004(7)
C35	0,027(7)	0,06(1)	0,031(7)	0,007(7)	0,010(6)	0,006(7)
C36	0,032(7)	0,039(9)	0,017(6)	-0,005(6)	0,006(5)	0,013(7)
C41	0,018(6)	0,040(8)	0,028(6)	0,011(6)	0,017(5)	0,003(6)
C42	0,026(7)	0,018(7)	0,026(6)	-0,004(5)	0,003(5)	0,008(6)
C43	0,042(8)	0,020(7)	0,028(6)	0,005(6)	0,017(6)	0,002(6)
C44	0,036(8)	0,028(8)	0,037(7)	0,018(6)	0,018(6)	0,006(6)
C45	0,046(9)	0,034(9)	0,028(7)	0,001(6)	0,017(6)	0,001(7)
C46	0,028(7)	0,035(8)	0,023(6)	0,016(6)	0,012(5)	0,011(6)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]}$$

**Tabelle A9-4:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [PPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]

<b>Atom 1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Abstand</b>	<b>Atom 1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Atom 3</b>	<b>Winkel</b>
Hg1	Cl1	2,605(3)	Cl1	Hg1	Cl1	87,8(1)
Hg1	Cl1	2,664(3)	Hg1	Cl1	Hg1	92,2(1)
Hg1	Cl2	2,421(3)	Cl1	Hg1	Cl2	106,8(1)
Hg1	Cl3	2,408(3)	Cl1	Hg1	Cl2	110,5(1)
P1	C11	1,789(12)	Cl1	Hg1	Cl3	109,0(1)
P1	C21	1,800(11)	Cl1	Hg1	Cl3	111,5(1)
P1	C31	1,797(11)	Cl2	Hg1	Cl3	124,8(1)
P1	C41	1,809(12)	Cl1	P1	C21	106,8(5)
			Cl1	P1	C31	111,9(5)
			Cl1	P1	C41	110,5(5)
			C21	P1	C31	109,4(5)
			C21	P1	C41	112,0(5)
			C31	P1	C41	106,3(5)

**Tabelle A10-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Hg(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub> und Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub>

	Hg(2,3,4,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>	Hg(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H) <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Hg	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Hg
Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )	498,73	498,73
Gitterparameter a (pm)	499,8(1)	977,2(2)
b (pm)	944,2(2)	783,2(1)
c (pm)	1296,3(4)	902,3(2)
β (°)	82,93(1)	120,62(2)
Zellvolumen (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	601,4(2)	594,3(2)
Formeleinheiten	2	2
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	C2/m (Nr. 12)
Kristallform	Säule	Säule
Farbe	farblos	farblos
Messtemperatur (K)	293(2)	170(2)
Messgerät	IPDS I	IPDS II
Messgeometrie	0 ≤ ψ ≤ 200° Δψ = 2°	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0° 0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 90° Δω = 2°
	100 Bilder	180 Bilder
Belichtungszeit (min)	5	4
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>	
T <sub>min</sub> / max	0,1695 / 0,2120	0,0667 / 0,3740
Messbereich 2θ <sub>min</sub> / max (°)	5,4 / 56,2	5,2 / 58,1
Indexbereich h <sub>min</sub> / max	-5 / 5	-10 / 12
k <sub>min</sub> / max	-11 / 11	-9 / 9
l <sub>min</sub> / max	-15 / 15	-11 / 11
F(000)	452	452
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	12,887	13,041
Dichte Dx (g/cm <sup>3</sup> )	2,754	2,787
R <sub>int</sub>	0,1012	0,0629
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 <sup>[148]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>	
gemessene Reflexe	4671	2406
unabhängige Reflexe	1114	632
beobachtete Reflexe	608	631
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]
S <sub>2</sub> (beob. / sämtl. Daten)	0,905 / 0,905	1,114 / 1,114
R <sub>1</sub> "	0,0373 / 0,0826	0,0222 / 0,0222
wR <sub>2</sub> "	0,0709 / 0,0812	0,0521 / 0,0521
Δρ <sub>min/max</sub> (10 <sup>6</sup> e pm <sup>-3</sup> )	-1,27 / 0,94	-1,87 / 0,66
Extinktionskoeffizient	0,0019(9)	0,0024(5)
Wichtung a / b	0,0322 / 0	0,0270 / 0
Anzahl Parameter	98	57

**Tabelle A10-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Hg(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0576(3)
F12	4e	0,392(2)	0,744(1)	0,1015(7)	0,097(3)
F13	4e	0,749(2)	0,582(1)	0,0212(8)	0,111(3)
F14	4e	0,840(2)	0,6256(8)	0,8264(7)	0,089(2)
F16	4e	0,189(2)	0,990(1)	0,7802(6)	0,097(3)
C11	4e	0,272(2)	0,873(1)	0,943(1)	0,056(3)
C12	4e	0,425(2)	0,767(2)	0,002(1)	0,059(4)
C13	4e	0,606(3)	0,684(1)	0,962(1)	0,066(3)
C14	4e	0,660(3)	0,707(1)	0,863(1)	0,057(3)
C15	4e	0,511(3)	0,806(1)	0,799(1)	0,068(4)
C16	4e	0,326(3)	0,887(1)	0,842(1)	0,067(3)

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

**Tabelle A10-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Hg(2,3,4,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,0471(4)	0,0536(4)	0,0744(5)	-0,0161(6)	0,0173(2)	-0,0073(6)
F12	0,106(8)	0,118(7)	0,076(6)	0,021(5)	0,041(6)	0,007(6)
F13	0,114(9)	0,082(5)	0,131(8)	0,028(5)	0,010(6)	0,025(5)
F14	0,070(6)	0,075(5)	0,124(7)	-0,021(4)	0,021(5)	0,011(4)
F16	0,101(6)	0,098(6)	0,090(5)	0,018(7)	0,010(4)	0,044(7)
C11	0,044(7)	0,056(6)	0,070(8)	-0,024(5)	0,018(6)	-0,015(5)
C12	0,06(1)	0,067(7)	0,054(7)	-0,006(6)	0,013(8)	-0,005(5)
C13	0,047(9)	0,056(7)	0,09(1)	-0,004(7)	-0,006(7)	-0,001(5)
C14	0,047(8)	0,061(7)	0,066(9)	-0,013(6)	0,017(6)	0,005(5)
C15	0,050(9)	0,080(8)	0,070(9)	-0,028(7)	-0,003(6)	-0,005(6)
C16	0,08(1)	0,046(6)	0,076(9)	-0,007(6)	0,003(7)	-0,007(6)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]}$$

**Tabelle A10-4:** Alle Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $\text{Hg}(2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2$ 

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	C11	2,053(11)	C11	Hg1	C11	180,0(7)
F12	C12	1,355(15)	C16	C11	Hg1	122,5(10)
F13	C13	1,350(16)	C12	C11	Hg1	123,8(9)
F14	C14	1,334(15)	C11	C12	C13	122,9(13)
F16	C16	1,367(15)	C12	C13	C14	120,9(12)
C11	C12	1,389(19)	C13	C14	C15	119,5(13)
C12	C13	1,368(18)	C14	C15	C16	117,1(13)
C13	C14	1,38(2)	C16	C11	C12	113,7(11)
C14	C15	1,381(18)	C11	C16	C15	125,7(12)
C15	C16	1,390(19)	F12	C12	C11	119,2(12)
C16	C11	1,389(18)	F12	C12	C13	117,9(14)
			F13	C13	C12	121,2(16)
			F13	C13	C14	117,7(14)
			F14	C14	C13	120,3(12)
			F14	C14	C15	120,0(13)
			F16	C16	C11	117,3(12)
			F16	C16	C15	117,0(12)

**Tabelle A10-5:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	2c	0,0000	0,0000	0,5000	0,0329(2)
F12	8j	0,2549(4)	0,3015(4)	0,6675(4)	0,0437(7)
F13	8j	0,5728(4)	0,3014(4)	0,8564(5)	0,0484(8)
C11	8j	0,2458(8)	0,0000	0,6599(9)	0,033(2)
C12	4i	0,3317(6)	0,1501(6)	0,7135(7)	0,033(1)
C13	8j	0,4953(6)	0,1495(6)	0,8104(7)	0,035(1)
C14	4i	0,5801(9)	0,0000	0,860(1)	0,038(2)
H14	4i	0,67(1)	0,0000	0,92(1)	0,03(2)

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

**Tabelle A10-6:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,0228(2)	0,0324(2)	0,0375(2)	0,000	0,0110(2)	0,000
F12	0,042(2)	0,028(1)	0,058(2)	0,006(2)	0,024(2)	0,005(1)
F13	0,039(2)	0,037(2)	0,064(2)	-0,003(2)	0,022(2)	-0,011(2)
C11	0,028(3)	0,033(3)	0,040(4)	0,000	0,018(3)	0,000
C12	0,033(2)	0,028(2)	0,040(3)	0,003(2)	0,019(2)	0,003(2)
C13	0,032(2)	0,030(2)	0,043(3)	0,000(2)	0,019(2)	-0,007(2)
C14	0,022(3)	0,047(4)	0,040(4)	0,000	0,013(3)	0,000

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]}$$

**Tabelle A10-7:** Alle Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von Hg(2,3,5,6-F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H)<sub>2</sub>

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	C11	2,079(7)	C11	Hg1	C11	180,0
F12	C12	1,351(5)	C12	C11	Hg1	121,6(3)
F13	C13	1,356(6)	F12	C12	C11	119,8(4)
C11	C12	1,381(6)	F12	C12	C13	118,8(4)
C12	C13	1,377(7)	F13	C13	C12	118,6(4)
C13	C14	1,372(6)	F13	C13	C14	119,9(4)
C14	H14	0,79(8)	C12	C11	C12	116,7(6)
			C11	C12	C13	121,4(5)
			C12	C13	C14	121,5(5)
			C13	C14	C13	117,3(6)
			C13	C14	H14	121,3(4)

**Tabelle A11-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  und  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ 

	$\text{Hg}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$	$\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_4\text{Hg}$	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_6\text{Hg}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	426,76	462,74
Gitterparameter a (pm)	846,8(2)	485,0(1)
b (pm)	1100,4(2)	957,1(2)
c (pm)	1206,4(2)	1292,1(3)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	84,43(2)	
$\beta$ ( $^\circ$ )	82,89(2)	100,49(2)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	75,60(2)	
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	1077,9(2)	589,7(2)
Formeleinheiten	4	2
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	$\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder	Säule
Farbe	farblos	farblos
Messtemperatur (K)	170(2)	293(2)
Messgerät	IPDS II	IPDS I
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ ; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 156^\circ$ ; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$	$0 \leq \psi \leq 200^\circ$ $\Delta\psi = 2^\circ$
	168 Bilder	100 Bilder
Belichtungszeit (min)	7	5
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>	
$T_{\text{min}} / \text{max}$	0,0312 / 0,1637	0,1446 / 0,2110
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	3,8 / 59,2	5,3 / 67,9
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-10 / 10	-5 / 5
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-13 / 13	-11 / 11
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-14 / 14	-15 / 15
F(000)	776	420
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	14,305	13,108
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	2,630	2,606
$R_{\text{int}}$	0,0926	0,0599
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 <sup>[150]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>	
gemessene Reflexe	14186	4564
unabhängige Reflexe	4231	1094
beobachtete Reflexe	2753	643
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	0,823 / 0,823	0,919 / 0,919
$R_1$ "	0,0329 / 0,0666	0,0271 / 0,0588
$wR_2$ "	0,0329 / 0,0690	0,0450 / 0,0492
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	-1,96 / 0,98	-0,97 / 0,42
Extinktionskoeffizient	0,0039(7)	0
Wichtung a / b	0,0010 / 0	0,0202 / 0
Anzahl Parameter	356	97

**Tabelle A11-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	2i	0,63814(5)	0,69462(3)	0,02794(3)	0,0339(1)
Hg2	2i	0,72190(5)	0,23184(3)	0,39105(3)	0,0371(1)
F112	2i	0,2927(7)	0,8472(5)	0,1360(4)	0,049(2)
F116	2i	0,6269(7)	0,8647(5)	0,7957(5)	0,049(2)
F122	2i	0,9369(8)	0,6449(5)	0,1869(5)	0,051(2)
F126	2i	0,6786(8)	0,4123(5)	0,9945(5)	0,053(2)
F212	2i	0,4259(8)	0,3739(6)	0,2586(6)	0,063(2)
F216	2i	0,8052(8)	0,4857(6)	0,4583(6)	0,059(2)
F222	2i	0,0130(7)	0,0271(5)	0,2690(5)	0,051(2)
F226	2i	0,6161(8)	0,0396(5)	0,5772(5)	0,057(2)
C111	2i	0,467(1)	0,8505(8)	0,9670(8)	0,034(2)
C112	2i	0,324(1)	0,9021(8)	0,0325(8)	0,034(2)
C113	2i	0,206(1)	0,0027(9)	0,9963(9)	0,038(2)
C114	2i	0,228(1)	0,0568(9)	0,8893(9)	0,040(3)
C115	2i	0,371(1)	0,0111(9)	0,8203(9)	0,044(3)
C116	2i	0,485(1)	0,9071(9)	0,8616(8)	0,038(2)
C121	2i	0,798(1)	0,5352(9)	0,0886(8)	0,036(2)
C122	2i	0,922(1)	0,5325(8)	0,1581(8)	0,036(2)
C123	2i	0,023(1)	0,4260(9)	0,2003(9)	0,037(2)
C124	2i	0,006(1)	0,3118(9)	0,171(1)	0,045(3)
C125	2i	0,888(1)	0,3055(9)	0,1039(9)	0,038(2)
C126	2i	0,791(1)	0,4163(8)	0,0628(8)	0,036(2)
C211	2i	0,621(1)	0,4224(9)	0,3596(8)	0,038(2)
C212	2i	0,485(1)	0,4636(9)	0,3007(9)	0,043(3)
C213	2i	0,408(1)	0,589(1)	0,278(1)	0,043(3)
C214	2i	0,470(1)	0,6779(9)	0,3209(9)	0,041(3)
C215	2i	0,602(2)	0,642(1)	0,380(1)	0,045(3)
C216	2i	0,672(1)	0,5162(9)	0,3969(8)	0,037(3)
C221	2i	0,809(1)	0,0407(8)	0,4233(8)	0,034(2)
C222	2i	0,938(1)	0,9680(9)	0,3594(8)	0,039(2)
C223	2i	0,995(1)	0,841(1)	0,377(1)	0,043(3)
C224	2i	0,926(1)	0,7778(9)	0,465(1)	0,047(3)
C225	2i	0,796(2)	0,847(1)	0,535(1)	0,046(3)
C226	2i	0,743(1)	0,9743(9)	0,5102(8)	0,040(2)
H113	2i	0,13(1)	0,035(9)	0,045(8)	0,04(3)
H114	2i	0,14(1)	0,126(7)	0,851(6)	0,02(2)
H115	2i	0,38(1)	0,047(7)	0,739(7)	0,02(2)
H123	2i	0,11(1)	0,444(8)	0,255(7)	0,03(2)
H124	2i	0,08(1)	0,239(8)	0,219(7)	0,04(3)
H125	2i	0,86(1)	0,229(9)	0,083(8)	0,03(3)
H213	2i	0,34(1)	0,59(1)	0,235(9)	0,05(3)
H214	2i	0,41(1)	0,766(7)	0,318(6)	0,01(2)
H215	2i	0,63(1)	0,690(7)	0,401(7)	0,00(2)
H223	2i	0,05(1)	0,809(9)	0,338(9)	0,04(3)
H224	2i	0,97(1)	0,673(8)	0,467(7)	0,02(2)
H225	2i	0,75(2)	0,82(1)	0,584(9)	0,05(4)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2 U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2 U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2 U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

**Tabelle A11-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Hg1	0,0296(2)	0,0286(2)	0,0375(3)	0,0001(2)	-0,0032(2)	0,0035(2)
Hg2	0,0369(3)	0,0292(2)	0,0388(3)	-0,0015(2)	-0,0022(2)	0,0033(2)
F112	0,045(4)	0,053(3)	0,035(3)	0,005(3)	0,005(3)	0,009(3)
F116	0,039(3)	0,055(3)	0,042(3)	0,002(3)	0,006(3)	0,001(3)
F122	0,054(4)	0,032(3)	0,065(4)	0,001(3)	-0,021(3)	-0,005(3)
F126	0,047(4)	0,044(3)	0,066(4)	-0,009(3)	-0,023(3)	0,000(3)
F212	0,055(4)	0,044(3)	0,095(5)	-0,010(3)	-0,033(4)	-0,007(3)
F216	0,053(4)	0,050(3)	0,066(4)	0,005(3)	-0,033(3)	0,008(3)
F222	0,049(4)	0,046(3)	0,051(4)	-0,010(3)	0,013(3)	-0,004(3)
F226	0,063(4)	0,044(3)	0,049(4)	-0,005(3)	0,016(3)	0,004(3)
C111	0,037(5)	0,029(4)	0,032(5)	0,003(4)	-0,008(4)	0,001(4)
C112	0,034(5)	0,028(4)	0,036(6)	-0,002(4)	-0,002(4)	-0,001(4)
C113	0,030(5)	0,035(5)	0,049(6)	-0,014(5)	-0,005(5)	-0,002(4)
C114	0,037(6)	0,033(5)	0,044(6)	0,007(4)	-0,013(5)	0,005(4)
C115	0,047(6)	0,042(5)	0,038(6)	0,000(5)	-0,008(5)	0,000(5)
C116	0,033(5)	0,041(5)	0,034(6)	-0,006(4)	-0,001(4)	0,004(4)
C121	0,026(5)	0,042(5)	0,037(6)	0,004(4)	0,008(4)	-0,008(4)
C122	0,034(6)	0,025(5)	0,042(6)	0,002(4)	-0,001(5)	0,002(4)
C123	0,030(5)	0,031(5)	0,046(6)	0,005(4)	0,003(5)	-0,008(4)
C124	0,024(5)	0,038(5)	0,065(8)	0,007(5)	-0,003(5)	0,007(4)
C125	0,037(6)	0,022(5)	0,051(7)	0,004(4)	0,001(5)	-0,006(4)
C126	0,029(5)	0,029(5)	0,045(6)	-0,007(4)	0,000(4)	0,003(4)
C211	0,036(6)	0,040(5)	0,033(6)	0,000(4)	0,011(4)	-0,010(5)
C212	0,046(6)	0,038(5)	0,042(6)	-0,006(4)	-0,004(5)	-0,001(5)
C213	0,034(6)	0,045(6)	0,048(7)	-0,007(5)	-0,007(5)	-0,001(5)
C214	0,042(6)	0,028(5)	0,047(6)	-0,008(4)	-0,008(5)	0,007(4)
C215	0,062(8)	0,028(6)	0,044(7)	-0,009(5)	-0,011(6)	-0,003(6)
C216	0,035(6)	0,040(5)	0,032(6)	0,007(4)	-0,006(4)	-0,002(5)
C221	0,035(5)	0,037(5)	0,032(5)	-0,005(4)	-0,003(4)	-0,013(4)
C222	0,036(5)	0,038(5)	0,042(6)	-0,002(4)	-0,005(5)	-0,005(4)
C223	0,033(6)	0,036(5)	0,053(7)	-0,010(5)	-0,004(5)	0,007(5)
C224	0,052(7)	0,025(5)	0,060(7)	0,004(5)	-0,018(6)	0,001(5)
C225	0,059(8)	0,042(6)	0,039(7)	0,004(5)	-0,013(6)	-0,013(5)
C226	0,036(6)	0,039(5)	0,042(6)	-0,009(4)	-0,005(5)	0,002(4)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]}$$

**Tabelle A11-4:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von Hg(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	C121	2,066(9)	C121	Hg1	C111	177,1(4)
Hg1	C111	2,089(8)	C221	Hg2	C211	176,8(4)
Hg2	C221	2,064(9)	C112	C111	Hg1	120,9(6)
Hg2	C211	2,074(9)	C116	C111	Hg1	123,6(7)
F112	C112	1,358(10)	C122	C121	Hg1	125,9(7)
F116	C116	1,361(10)	C126	C121	Hg1	120,8(8)
F122	C122	1,358(11)	C212	C211	Hg2	120,9(8)
F126	C126	1,347(11)	C216	C211	Hg2	125,4(8)
F212	C212	1,374(12)	C222	C221	Hg2	123,6(7)
F216	C216	1,379(12)	C226	C221	Hg2	122,7(7)
F222	C222	1,382(11)	C112	C111	C116	115,5(8)
F226	C226	1,356(11)	C122	C121	C126	113,3(8)
			C212	C211	C216	113,7(9)
			C222	C221	C226	113,7(8)
			F112	C112	C111	119,1(7)
			F112	C112	C113	117,3(9)
			F116	C116	C111	118,1(8)
			F116	C116	C115	117,9(9)
			F122	C122	C121	117,0(8)
			F122	C122	C123	118,0(10)
			F126	C126	C121	116,4(8)
			F126	C126	C125	119,2(9)
			F212	C212	C211	117,4(8)
			F212	C212	C213	117,6(10)
			F222	C222	C221	117,9(8)
			F222	C222	C223	117,1(9)
			F226	C226	C221	117,0(8)
			F226	C226	C225	118,1(10)

**Tabelle A11-5:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Hg(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0610(2)
F12	4e	0,425(1)	0,0486(5)	0,2155(3)	0,094(2)
F14	4e	0,979(1)	0,4183(6)	0,1289(5)	0,110(2)
F16	4e	0,256(2)	0,2355(8)	0,8739(5)	0,105(2)
C11	4e	0,324(2)	0,1378(7)	0,0435(6)	0,600(2)
C12	4e	0,491(2)	0,1433(8)	0,1437(6)	0,064(2)
C13	4e	0,708(2)	0,235(1)	0,1745(9)	0,078(3)
C14	4e	0,763(2)	0,3264(9)	0,0995(8)	0,075(2)
C15	4e	0,621(2)	0,328(1)	0,9985(8)	0,075(2)
C16	4e	0,406(2)	0,235(1)	0,9751(6)	0,068(2)
H13	4e	0,80(2)	0,247(9)	0,246(7)	0,09(3)
H15	4e	0,69(2)	0,389(9)	0,958(6)	0,07(3)

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

**Tabelle A11-6:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Hg(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,0558(3)	0,0604(2)	0,0653(2)	-0,0108(4)	0,0073(1)	0,0067(4)
F12	0,098(4)	0,117(5)	0,065(3)	0,006(2)	0,009(2)	-0,018(3)
F14	0,079(4)	0,108(4)	0,143(5)	-0,032(3)	0,023(3)	-0,027(3)
F16	0,109(5)	0,116(5)	0,078(4)	0,025(4)	-0,015(3)	-0,008(4)
C11	0,063(5)	0,054(4)	0,063(4)	-0,004(3)	0,011(3)	0,015(3)
C12	0,066(6)	0,069(4)	0,058(4)	-0,008(4)	0,017(4)	0,000(4)
C13	0,065(7)	0,087(6)	0,077(7)	-0,026(6)	-0,004(5)	-0,001(5)
C14	0,062(6)	0,058(5)	0,104(8)	-0,024(5)	0,016(5)	-0,005(4)
C15	0,071(7)	0,072(6)	0,082(6)	0,007(5)	0,015(6)	0,007(5)
C16	0,067(7)	0,071(5)	0,064(6)	-0,002(4)	0,005(4)	0,014(4)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]}$$

**Tabelle A11-7:** Alle Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $\text{Hg}(2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ 

<b>Atom 1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Abstand</b>	<b>Atom 1</b>	<b>Atom 2</b>	<b>Atom 3</b>	<b>Winkel</b>
Hg1	C11	2,050(8)	C11	Hg1	C11	180,0(5)
F12	C12	1,377(8)	C16	C11	Hg1	123,3(6)
F14	C14	1,366(10)	C12	C11	Hg1	124,4(6)
F16	C16	1,376(10)	F12	C12	C11	115,7(7)
C11	C12	1,397(11)	F12	C12	C13	119,0(8)
C12	C13	1,371(13)	F14	C14	C13	117,0(9)
C13	C14	1,369(14)	F14	C14	C15	119,1(9)
C14	C15	1,361(13)	F16	C16	C11	116,5(8)
C15	C16	1,366(12)	F16	C16	C15	117,3(8)
C16	C11	1,388(11)	C11	C12	C13	125,4(8)
C13	H13	0,97(9)	C12	C13	C14	116,2(9)
C15	H15	0,88(9)	C13	C14	C15	123,9(9)
			C14	C15	C16	116,0(9)
			C15	C16	C11	126,3(8)
			C16	C11	C12	112,3(7)
			C12	C13	H13	124(6)
			C14	C13	H13	119(5)
			C14	C15	H15	114(6)
			C16	C15	H15	130(6)

**Tabelle A12-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $[\text{ClHg}\cdot 3\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$ 

	$[\text{ClHg}\cdot 3\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$
Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{BClF}_4\text{HgP}_3$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1109,66
Gitterparameter a (pm)	3685,1(7)
b (pm)	1030,4(1)
c (pm)	2611,4(5)
$\beta$ ( $^\circ$ )	99,94(2)
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	9767(3)
Formeleinheiten	8
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170(2)
Messgerät	STOE IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ$ ; $\psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 10^\circ$ ; $\psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 95 Bilder
Belichtungszeit (min)	8
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>
$T_{\text{min}} / \text{max}$	-0,7371 / 0,7371
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	2,5 / 50,4
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-43 / 43
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-10 / 12
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-30 / 31
F(000)	4416
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	3,356
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	1,509
$R_{\text{int}}$	0,2763
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 <sup>[148]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>
gemessene Reflexe	24116
unabhängige Reflexe	8369
beobachtete Reflexe	2060
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	0,621 / 0,621
$R_1$ "	0,0627 / 0,2577
$wR_2$ "	0,1008 / 0,1512
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	-1,32 / 1,68
Extinktionskoeffizient	0
Wichtung a / b	0,0001 / 0
Anzahl Parameter	543

**Tabelle A12-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [ClHg·3PPh<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	8f	0,64842(3)	0,02947(8)	0,11414(3)	0,0292(2)
P1	8f	0,6968(2)	0,9386(5)	0,0653(2)	0,031(2)
P2	8f	0,6459(1)	0,9492(6)	0,2059(2)	0,027(1)
P3	8f	0,5847(2)	0,0492(6)	0,0606(2)	0,032(2)
Cl1	8f	0,6694(2)	0,2599(5)	0,1347(2)	0,041(2)
B1	8f	0,586(1)	0,449(5)	0,893(1)	0,07(1)
C111	8f	0,7429(5)	0,942(2)	0,0987(6)	0,035(6)
C112	8f	0,7722(6)	0,911(2)	0,0715(9)	0,043(7)
C113	8f	0,8063(7)	0,910(2)	0,0978(9)	0,055(7)
C114	8f	0,8172(7)	0,943(2)	0,1538(8)	0,048(7)
C115	8f	0,7862(7)	0,970(3)	0,1791(9)	0,064(7)
C116	8f	0,7504(5)	0,969(3)	0,1520(8)	0,046(6)
C121	8f	0,6863(6)	0,774(2)	0,0456(7)	0,019(5)
C122	8f	0,7077(6)	0,670(2)	0,0680(7)	0,031(6)
C123	8f	0,6966(7)	0,534(3)	0,0592(7)	0,052(6)
C124	8f	0,6602(7)	0,514(2)	0,0277(8)	0,040(6)
C125	8f	0,6384(7)	0,623(3)	0,0080(9)	0,052(7)
C126	8f	0,6508(7)	0,749(3)	0,0186(9)	0,052(8)
C131	8f	0,6979(5)	0,019(2)	0,0067(7)	0,022(5)
C132	8f	0,6981(5)	0,963(2)	0,9606(7)	0,035(5)
C133	8f	0,6994(5)	0,038(3)	0,9139(7)	0,047(6)
C134	8f	0,7021(6)	0,174(2)	0,9174(8)	0,041(6)
C135	8f	0,7017(6)	0,234(2)	0,966(1)	0,057(8)
C136	8f	0,6989(6)	0,154(3)	0,0101(8)	0,060(9)
C211	8f	0,6905(5)	0,974(3)	0,2508(6)	0,033(5)
C212	8f	0,7055(8)	0,098(2)	0,2544(9)	0,040(7)
C213	8f	0,7412(7)	0,112(2)	0,2856(9)	0,040(7)
C214	8f	0,7591(6)	0,002(2)	0,3094(7)	0,046(7)
C215	8f	0,7426(7)	0,872(3)	0,3049(8)	0,045(7)
C216	8f	0,7074(7)	0,862(2)	0,2745(8)	0,029(6)
C221	8f	0,6363(6)	0,780(2)	0,2103(8)	0,034(6)
C222	8f	0,6443(6)	0,697(2)	0,1718(8)	0,033(6)
C223	8f	0,6389(6)	0,564(2)	0,1707(9)	0,038(6)
C224	8f	0,6201(5)	0,514(2)	0,212(1)	0,045(7)
C225	8f	0,6104(7)	0,588(2)	0,251(1)	0,056(7)
C226	8f	0,6163(7)	0,727(2)	0,2493(9)	0,048(7)
C231	8f	0,6110(5)	0,042(3)	0,2344(8)	0,038(6)
C232	8f	0,5731(5)	0,996(2)	0,2146(6)	0,043(7)
C233	8f	0,5446(6)	0,074(2)	0,2304(7)	0,041(7)
C234	8f	0,5531(7)	0,188(2)	0,2622(8)	0,050(7)
C235	8f	0,5904(7)	0,225(2)	0,2799(8)	0,035(6)
C236	8f	0,6189(6)	0,148(2)	0,2650(8)	0,030(6)
C311	8f	0,5562(6)	0,922(2)	0,0803(8)	0,032(7)
C312	8f	0,5714(7)	0,792(2)	0,0888(9)	0,041(7)
C313	8f	0,5504(7)	0,693(2)	0,1055(9)	0,037(7)

Fortsetzung Tabelle A12-2

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>
C314	8f	0,5154(8)	0,718(2)	0,1165(9)	0,047(7)
C315	8f	0,4996(7)	0,843(3)	0,1073(8)	0,054(8)
C316	8f	0,5198(6)	0,948(3)	0,0917(7)	0,043(7)
C321	8f	0,5600(7)	0,195(2)	0,0686(8)	0,038(7)
C322	8f	0,5623(7)	0,251(2)	0,120(1)	0,044(7)
C323	8f	0,5373(8)	0,344(2)	0,128(1)	0,047(7)
C324	8f	0,5097(9)	0,383(2)	0,089(1)	0,072(9)
C325	8f	0,5077(7)	0,334(2)	0,036(1)	0,053(7)
C326	8f	0,5353(6)	0,239(2)	0,026(1)	0,045(7)
C331	8f	0,5837(5)	0,027(3)	0,9910(7)	0,037(5)
C332	8f	0,5689(6)	0,917(2)	0,9645(7)	0,039(7)
C333	8f	0,5708(7)	0,897(2)	0,9129(8)	0,047(7)
C334	8f	0,5896(6)	0,994(2)	0,8865(9)	0,053(7)
C335	8f	0,6045(7)	0,110(3)	0,912(1)	0,061(8)
C336	8f	0,6017(6)	0,127(2)	0,9665(8)	0,037(6)
F1	8f	0,5665(5)	0,377(2)	0,8536(6)	0,108(7)
F2	8f	0,5881(7)	0,573(2)	0,8735(8)	0,129(9)
F3	8f	0,6207(5)	0,404(2)	0,9016(9)	0,124(8)
F4	8f	0,5715(4)	0,449(2)	0,9340(5)	0,105(6)

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

**Tabelle A12-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von [ClHg·3PPh<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,0292(4)	0,0315(4)	0,0284(4)	-0,0015(6)	0,0089(3)	-0,0014(7)
P1	0,028(3)	0,037(4)	0,031(3)	0,002(3)	0,012(3)	0,009(3)
P2	0,026(3)	0,030(4)	0,028(3)	0,004(3)	0,010(2)	0,003(3)
P3	0,028(3)	0,038(4)	0,028(3)	-0,002(3)	-0,001(3)	0,003(3)
Cl1	0,039(4)	0,041(4)	0,042(3)	-0,004(3)	0,004(3)	-0,007(3)
B1	0,04(2)	0,07(3)	0,08(2)	-0,03(3)	-0,021(19)	-0,01(2)
C111	0,02(1)	0,07(2)	0,02(1)	-0,02(1)	0,006(9)	-0,002(13)
C112	0,00(1)	0,06(2)	0,06(2)	0,00(1)	-0,003(12)	0,006(12)
C113	0,06(2)	0,07(2)	0,05(2)	0,00(1)	0,023(15)	-0,007(15)
C114	0,06(2)	0,04(2)	0,05(1)	-0,02(1)	0,017(13)	-0,020(14)
C115	0,05(2)	0,07(2)	0,08(2)	-0,02(2)	0,022(15)	0,013(19)
C116	0,01(1)	0,08(2)	0,05(1)	-0,02(2)	0,001(10)	0,007(16)
C122	0,03(1)	0,05(2)	0,02(1)	-0,02(1)	0,014(11)	-0,015(12)
C123	0,08(2)	0,05(1)	0,04(1)	-0,02(2)	0,016(12)	-0,018(18)
C124	0,06(2)	0,03(2)	0,04(1)	0,01(1)	0,023(12)	-0,006(14)
C125	0,06(2)	0,07(2)	0,04(2)	-0,01(1)	0,025(14)	-0,006(16)
C126	0,05(2)	0,06(2)	0,06(2)	-0,01(2)	0,031(15)	-0,010(15)
C131	0,04(1)	0,00(1)	0,04(1)	-0,01(1)	0,031(10)	-0,004(11)
C133	0,05(1)	0,05(1)	0,05(1)	0,00(2)	0,020(11)	-0,001(16)
C135	0,04(2)	0,06(2)	0,08(2)	0,00(2)	0,014(16)	0,014(15)
C136	0,01(1)	0,16(3)	0,02(1)	0,05(2)	0,008(10)	0,021(16)
C211	0,04(1)	0,05(1)	0,017(9)	0,01(1)	0,023(9)	0,022(15)
C212	0,07(2)	0,02(2)	0,03(2)	0,01(1)	0,006(15)	-0,011(15)
C213	0,04(2)	0,05(2)	0,03(1)	0,00(1)	0,010(13)	0,002(14)
C214	0,06(2)	0,05(2)	0,04(1)	-0,02(1)	0,023(12)	-0,020(14)
C215	0,04(2)	0,08(2)	0,02(1)	-0,02(1)	0,019(13)	0,005(15)
C223	0,04(2)	0,01(1)	0,06(2)	0,00(1)	0,010(13)	0,002(11)
C224	0,02(1)	0,02(2)	0,09(2)	0,001(1)	0,010(13)	0,006(12)
C225	0,05(2)	0,02(1)	0,08(2)	0,00(1)	-0,029(15)	0,009(13)
C226	0,05(2)	0,06(2)	0,04(1)	0,02(1)	0,001(13)	-0,001(15)
C231	0,02(1)	0,05(2)	0,05(1)	0,01(2)	0,008(10)	-0,002(15)
C232	0,02(1)	0,09(2)	0,03(1)	0,01(1)	0,018(9)	-0,002(13)
C233	0,04(2)	0,06(2)	0,02(1)	0,02(1)	0,013(11)	0,012(13)
C234	0,07(2)	0,07(2)	0,01(1)	0,01(1)	0,014(13)	0,002(16)
C236	0,02(1)	0,03(1)	0,05(2)	-0,01(1)	0,013(12)	0,003(11)
C311	0,02(1)	0,05(2)	0,03(1)	0,01(1)	0,004(11)	-0,001(12)
C312	0,05(2)	0,03(2)	0,03(1)	0,01(1)	-0,015(13)	-0,003(14)
C313	0,03(2)	0,05(2)	0,03(1)	0,00(1)	0,007(13)	0,003(13)
C314	0,06(2)	0,04(2)	0,05(2)	0,00(1)	0,015(16)	-0,021(15)
C315	0,06(2)	0,08(2)	0,03(1)	-0,03(1)	0,013(14)	-0,048(17)
C316	0,03(1)	0,09(2)	0,02(1)	-0,01(1)	-0,001(9)	-0,002(15)
C321	0,03(2)	0,05(2)	0,02(1)	0,02(1)	-0,016(12)	0,002(14)
C322	0,04(2)	0,04(2)	0,05(2)	-0,02(1)	0,006(14)	0,009(13)
C323	0,05(2)	0,03(2)	0,06(2)	0,02(1)	0,029(17)	0,007(14)
C324	0,08(3)	0,04(2)	0,09(2)	0,02(2)	0,00(2)	-0,02(2)
C325	0,04(2)	0,06(2)	0,07(2)	0,03(2)	0,00(2)	-0,02(1)

## Fortsetzung Tabelle A12-3

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C326	0,02(1)	0,03(2)	0,08(2)	0,01(1)	0,01(1)	0,00(1)
C331	0,04(1)	0,04(1)	0,03(1)	0,02(2)	0,00(1)	0,00(2)
C332	0,05(2)	0,05(2)	0,02(1)	0,00(1)	0,02(1)	0,01(1)
C333	0,06(2)	0,05(2)	0,03(1)	-0,010(1)	-0,01(1)	-0,03(1)
C334	0,03(1)	0,03(2)	0,10(2)	-0,00(1)	-0,00(1)	0,02(1)
C335	0,04(2)	0,07(2)	0,07(2)	-0,02(2)	0,00(2)	0,02(2)
C336	0,04(2)	0,04(2)	0,03(1)	0,02(1)	0,01(1)	0,01(1)
F1	0,10(2)	0,15(2)	0,07(1)	-0,02(1)	0,00(1)	-0,07(1)
F2	0,19(2)	0,07(2)	0,14(2)	0,05(1)	0,05(2)	-0,01(1)
F3	0,06(1)	0,08(1)	0,25(2)	0,01(1)	0,05(2)	-0,02(1)
F4	0,11(1)	0,15(2)	0,064(9)	0,00(1)	0,041(9)	-0,04(1)

$$U_{ij} = e^{-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})}$$

Tabelle A12-4: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von [ClHg<sub>3</sub>PPh<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	Cl1	2,525(6)	Cl1	Hg1	P1	103,7(2)
Hg1	P1	2,544(5)	Cl1	Hg1	P2	99,5(2)
Hg1	P2	2,552(5)	Cl1	Hg1	P3	105,2(2)
Hg1	P3	2,526(6)	P1	Hg1	P2	119,6(2)
P1	C111	1,771(19)	P3	Hg1	P1	114,7(2)
P1	C121	1,794(19)	P3	Hg1	P2	111,3(2)
P1	C131	1,747(18)	F1	B1	F2	106(3)
P2	C211	1,87(2)	F1	B1	F3	107(3)
P2	C221	1,78(2)	F1	B1	F4	113(3)
P2	C231	1,86(2)	F2	B1	F3	105(3)
P3	C311	1,80(2)	F2	B1	F4	112(3)
P3	C321	1,79(2)	F3	B1	F4	112(3)
P3	C331	1,827(19)	C111	C112	P1	119,5(14)
B1	F1	1,37(3)	C111	C116	P1	120,2(14)
B1	F2	1,38(4)	C121	C122	P1	121,8(16)
B1	F3	1,35(4)	C121	C126	P1	117,1(17)
B1	F4	1,27(4)	C131	C132	P1	125,8(18)
			C131	C136	P1	115,1(14)
			C211	C212	P2	117,7(19)
			C211	C216	P2	116(2)
			C221	C222	P2	119,0(16)
			C221	C226	P2	122,8(17)
			C231	C232	P2	111,8(17)
			C231	C236	P2	123,8(16)
			C311	C312	P3	119,0(17)
			C311	C316	P3	122,1(18)
			C321	C322	P3	119,5(17)
			C321	C326	P3	117,3(18)
			C331	C332	P3	122,3(16)
			C331	C336	P3	115(2)

**Tabelle A13-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $(C_6F_5)Hg(OCOCH_3)$ 

	$(C_6F_5)Hg(OCOCH_3)$
Summenformel	$C_8H_3F_5HgO_2$
Molmasse ( $g\ mol^{-1}$ )	426,69
Gitterparameter a (pm)	493,3(1)
b (pm)	904,0(2)
c (pm)	1206,9(2)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	108,30(2)
$\beta$ ( $^\circ$ )	97,14(2)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	103,68(2)
Zellvolumen ( $10^6\ pm^3$ )	484,9(2)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	293(2)
Messgerät	IPDS I
Messgeometrie	$0 \leq \psi \leq 250^\circ$ $\Delta\psi = 2^\circ$ 125 Bilder
Belichtungszeit (min)	3
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>
$T_{min / max}$	0,0579 / 0,1483
Messbereich $2\theta_{min / max}$ ( $^\circ$ )	5,0 / 56,2
Indexbereich $h_{min / max}$	-5 / 5
$k_{min / max}$	-11 / 11
$l_{min / max}$	-14 / 14
F(000)	384
Absorptionskoeffizient ( $mm^{-1}$ )	15,929
Dichte $D_x$ ( $g/cm^3$ )	2,923
$R_{int}$	0,0783
Strukturlösung / -verfeinerung	SHELXS-97 <sup>[148]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>
gemessene Reflexe	4865
unabhängige Reflexe	1789
beobachtete Reflexe	1451
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	1,013 / 1,013
$R_1$ "	0,0473 / 0,0579
$wR_2$ "	0,1130 / 0,1175
$\Delta\rho_{min/max}$ ( $10^6\ e\ pm^{-3}$ )	-2,91 / 2,63
Extinktionskoeffizient	0
Wichtung a / b	0,0756 / 0
Anzahl Parameter	158

**Tabelle A13-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Hg(OCOCH<sub>3</sub>)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
Hg1	2i	0,1492(1)	0,75101(5)	0,55276(4)	0,0496(3)
C11	2i	0,380(3)	0,949(2)	0,702(1)	0,048(3)
C12	2i	0,635(3)	0,059(2)	0,704(1)	0,053(3)
C13	2i	0,777(3)	0,192(2)	0,804(1)	0,063(4)
C14	2i	0,673(4)	0,221(2)	0,908(1)	0,073(4)
C15	2i	0,424(4)	0,114(2)	0,908(1)	0,067(4)
C16	2i	0,289(3)	0,982(2)	0,808(1)	0,058(3)
F12	2i	0,743(2)	0,039(1)	0,6050(8)	0,070(2)
F13	2i	0,019(2)	0,299(1)	0,803(1)	0,094(3)
F14	2i	0,813(3)	0,350(1)	0,005(1)	0,109(4)
F15	2i	0,319(3)	0,139(1)	0,0089(8)	0,099(4)
F16	2i	0,050(2)	0,877(1)	0,8139(9)	0,080(3)
O1	2i	0,890(2)	0,558(1)	0,4030(8)	0,061(2)
O2	2i	0,574(3)	0,690(1)	0,448(1)	0,094(4)
C1	2i	0,640(3)	0,578(2)	0,381(1)	0,050(3)
C2	2i	0,443(4)	0,459(2)	0,267(2)	0,069(4)
H1	2i	0,28(4)	0,48(2)	0,26(1)	0,06(5)
H2	2i	0,39(5)	0,38(3)	0,31(2)	0,12(8)
H3	2i	0,57(5)	0,42(3)	0,20(2)	0,13(8)

$$U_{eq} = \frac{1}{3}[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2 U_{12}aba^*b^*\cos\gamma + 2 U_{13}aca^*c^*\cos\beta + 2 U_{23}bcb^*c^*\cos\alpha]$$

**Tabelle A13-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Hg(OCOCH<sub>3</sub>)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,0505(4)	0,0373(3)	0,0456(3)	0,0012(2)	0,0058(2)	0,0056(2)
C11	0,055(8)	0,043(6)	0,041(6)	0,011(5)	0,006(5)	0,013(5)
C12	0,051(8)	0,043(6)	0,052(7)	0,008(5)	0,008(6)	0,005(5)
C13	0,064(9)	0,042(7)	0,073(9)	0,022(7)	0,007(7)	-0,002(6)
C14	0,10(1)	0,035(6)	0,052(8)	-0,004(6)	-0,005(7)	-0,007(7)
C15	0,09(1)	0,054(8)	0,041(7)	0,008(6)	0,009(7)	0,005(7)
C16	0,067(9)	0,040(6)	0,053(7)	0,012(6)	0,008(6)	-0,003(6)
F12	0,074(6)	0,056(4)	0,070(5)	0,016(4)	0,019(4)	0,006(4)
F13	0,080(7)	0,061(5)	0,105(8)	0,018(5)	0,013(5)	-0,026(5)
F14	0,14(1)	0,056(5)	0,071(6)	-0,014(5)	-0,001(6)	-0,025(6)
F15	0,14(1)	0,071(6)	0,051(5)	-0,005(5)	0,029(5)	-0,006(6)
F16	0,071(6)	0,069(5)	0,075(6)	0,012(5)	0,021(4)	-0,012(4)
O1	0,059(7)	0,056(5)	0,051(5)	-0,001(4)	0,009(4)	0,017(4)
O2	0,078(9)	0,056(6)	0,11(1)	-0,023(6)	0,008(7)	0,018(6)
C1	0,035(7)	0,044(6)	0,055(7)	0,005(5)	0,015(5)	-0,003(5)
C2	0,05(1)	0,047(7)	0,08(1)	-0,004(7)	0,002(7)	0,001(6)

$$U_{ij} = e^{-2\pi(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})}$$

**Tabelle A13-4:** Alle Abstände [Å] und Winkel [°] von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Hg(OCOCH<sub>3</sub>)

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	C11	2,062(12)	C11	Hg1	O1	175,7(5)
Hg1	O1	2,082(9)	C11	Hg1	O2	99,3(5)
Hg1	O2	2,658(13)	O1	Hg1	O2	84,5(4)
C11	C12	1,400(19)	C16	C11	Hg1	121,2(10)
C12	C13	1,365(19)	C12	C11	Hg1	123,4(9)
C13	C14	1,39(2)	C16	C11	C12	115,4(11)
C14	C15	1,38(2)	C11	C12	C13	121,6(13)
C15	C16	1,355(19)	C12	C13	C14	120,7(13)
C16	C11	1,376(19)	C13	C14	C15	118,5(12)
C12	F12	1,343(16)	C14	C15	C16	119,6(14)
C13	F13	1,353(16)	C15	C16	C11	124,1(13)
C14	F14	1,334(16)	F12	C12	C11	120,4(11)
C15	F15	1,357(18)	F12	C12	C13	118,0(12)
C16	F16	1,352(16)	F13	C13	C12	121,1(14)
O1	C1	1,295(17)	F13	C13	C14	118,2(13)
O2	C1	1,224(17)	F14	C14	C13	120,7(14)
C1	C2	1,49(2)	F14	C14	C15	120,8(15)
C2	H1	0,86(19)	F15	C15	C14	119,5(13)
C2	H2	1,0(3)	F15	C15	C16	120,9(14)
C2	H3	1,1(3)	F16	C16	C11	118,4(12)
			F16	C16	C15	117,5(13)
			C1	O1	Hg1	110,1(7)
			C1	O2	Hg1	140,9(10)
			O1	C1	O2	121,5(13)
			O1	C1	C2	115,8(13)
			O2	C1	C2	122,6(15)
			C1	C2	H1	111(10)
			C1	C2	H2	89(10)
			C1	C2	H3	110(10)
			H1	C2	H2	99(10)
			H1	C2	H3	127(10)
			H2	C2	H3	113(10)

**Tabelle A14-1:** Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_6\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	779,37
Gitterparameter a (pm)	1263,7(2)
b (pm)	827,9(1)
c (pm)	1390,8(2)
$\beta$ ( $^\circ$ )	90,33(1)
Zellvolumen ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	1455,1(3)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14)
Kristallform	Polyeder
Farbe	farblos
Messtemperatur (K)	170(2)
Messgerät	IPDS II
Messgeometrie	$0 \leq \omega \leq 180^\circ; \psi = 0^\circ$ $0 \leq \omega \leq 178^\circ; \psi = 90^\circ$ $\Delta\omega = 2^\circ$ 179 Bilder
Belichtungszeit (min)	2,5
Absorptionskorrektur	numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung <sup>[146, 147]</sup>
$T_{\text{min}} / \text{max}$	-0,143 / 0,096
Messbereich $2\theta_{\text{min}} / \text{max}$ ( $^\circ$ )	5,7 / 64,4
Indexbereich $h_{\text{min}} / \text{max}$	-15 / 15
$k_{\text{min}} / \text{max}$	-10 / 9
$l_{\text{min}} / \text{max}$	-17 / 17
F(000)	1392
Absorptionskoeffizient ( $\text{mm}^{-1}$ )	21,478
Dichte $D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	3,558
$R_{\text{int}}$	0,1122
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 <sup>[150]</sup> und SHELXL-97 <sup>[149]</sup>
gemessene Reflexe	19941
unabhängige Reflexe	2860
beobachtete Reflexe	2357
$\sigma$ -Schranke	$[I > 2\sigma(I)]$
$S_2$ (beob. / sämtl. Daten)	0,932 / 0,932
$R_1$ "	0,0222 / 0,0310
$wR_2$ "	0,0475 / 0,0496
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ ( $10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	-1,27/ 0,94
Extinktionskoeffizient	0,0011(1)
Wichtung a / b	0,0116 / 0
Anzahl Parameter	225

**Tabelle A14-2:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
Hg1	4e	0,38952(2)	0,63584(2)	0,06309(1)	0,02446(8)
Hg2	4e	0,42965(2)	0,88120(2)	0,16137(1)	0,02536(8)
S1	4e	0,1787(1)	0,0747(2)	0,6969(1)	0,0236(3)
S2	4e	0,2715(1)	0,9736(2)	0,8700(1)	0,0234(3)
F11	4e	0,9969(4)	0,1152(6)	0,6150(4)	0,081(2)
F12	4e	0,0331(5)	0,8686(5)	0,6474(4)	0,072(2)
F13	4e	0,9865(4)	0,0281(7)	0,7603(4)	0,070(2)
F21	4e	0,2043(4)	0,0169(6)	0,0442(3)	0,053(1)
F22	4e	0,1186(4)	0,1509(6)	0,9389(3)	0,061(1)
F23	4e	0,0945(4)	0,8972(6)	0,9516(4)	0,068(1)
O11	4e	0,2262(4)	0,0468(6)	0,6049(3)	0,041(1)
O12	4e	0,1767(4)	0,2365(5)	0,7320(3)	0,038(1)
O21	4e	0,3148(4)	0,8236(5)	0,9020(3)	0,037(1)
O22	4e	0,3368(4)	0,1146(5)	0,8729(3)	0,032(1)
O31	4e	0,4690(4)	0,3722(4)	0,1685(3)	0,028(1)
O32	4e	0,4136(4)	0,1844(5)	0,0710(3)	0,035(1)
O33	4e	0,4689(4)	0,1242(4)	0,2156(3)	0,029(1)
O4	4e	0,3811(4)	0,4521(5)	0,9518(3)	0,028(1)
O5	4e	0,2735(4)	0,5315(6)	0,7892(4)	0,038(1)
N1	4e	0,2138(4)	0,9412(5)	0,7708(3)	0,026(1)
N3	4e	0,4501(4)	0,2291(5)	0,1494(3)	0,021(1)
C1	4e	0,0400(6)	0,0167(9)	0,6788(6)	0,044(2)
C2	4e	0,1643(6)	0,0124(8)	0,9561(4)	0,033(1)
H41	4e	0,246(5)	0,471(7)	0,766(4)	0,01(2)
H42	4e	0,232(6)	0,619(8)	0,791(5)	0,04(2)
H51	4e	0,341(6)	0,472(7)	0,914(5)	0,02(2)
H52	4e	0,366(9)	0,36(1)	0,967(7)	0,08(3)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[U_{22} + 1/\sin^2\beta(U_{11} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)]$$

**Tabelle A14-3:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  [ $10^{-4}$  pm<sup>2</sup>] von Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Hg1	0,0334(2)	0,0171(1)	0,0228(1)	-0,0031(1)	-0,0038(1)	-0,0002(1)
Hg2	0,0359 (2)	0,0153(1)	0,0248(1)	-0,0021(1)	-0,0059(1)	-0,0014(1)
S1	0,0209(7)	0,0239(6)	0,0261(6)	0,0024(5)	-0,0015(6)	0,0008(6)
S2	0,0246(8)	0,0241(6)	0,0214(6)	-0,0009(5)	-0,0021(6)	0,0010(6)
F11	0,053(3)	0,089(4)	0,101(4)	0,028(3)	-0,045(3)	0,002(3)
F12	0,071(4)	0,054(3)	0,089(4)	-0,013(3)	-0,036(3)	-0,024(3)
F13	0,025(2)	0,097(4)	0,088(4)	-0,006(3)	0,014(3)	-0,006(3)
F21	0,051(3)	0,082(3)	0,024(2)	-0,006(2)	0,001(2)	0,007(2)
F22	0,065(4)	0,065(3)	0,053(3)	0,003(2)	0,020(2)	0,032(3)
F23	0,060(3)	0,079(3)	0,065(3)	-0,019(3)	0,030(2)	-0,037(3)
O11	0,046(3)	0,056(3)	0,022(2)	0,008(2)	0,004(2)	0,020(2)
O12	0,047(3)	0,022(2)	0,046(3)	0,001(2)	-0,006(2)	-0,001(2)
O21	0,047(3)	0,036(2)	0,027(2)	0,003(2)	-0,002(2)	0,017(2)
O22	0,028(2)	0,041(2)	0,026(2)	-0,004(2)	-0,006(2)	-0,008(2)
O31	0,040(3)	0,012(2)	0,033(2)	0,000(2)	-0,008(2)	-0,001(2)
O32	0,058(3)	0,021(2)	0,025(2)	-0,002(2)	-0,019(2)	-0,001(2)
O33	0,050(3)	0,015(2)	0,023(2)	0,000(2)	-0,013(2)	-0,002(2)
O4	0,038(3)	0,020(2)	0,025(2)	-0,004(2)	0,003(2)	-0,006(2)
O5	0,036(3)	0,033(2)	0,044(3)	-0,014(2)	0,001(2)	-0,008(2)
N1	0,032(3)	0,023(2)	0,022(2)	0,000(2)	-0,009(2)	-0,004(2)
N3	0,021(3)	0,018(2)	0,025(2)	0,002(2)	0,002(2)	0,001(2)
C1	0,031(4)	0,041(3)	0,027(3)	-0,002(3)	0,004(3)	-0,003(3)
C2	0,032(4)	0,050(4)	0,051(4)	-0,006(3)	-0,013(4)	-0,001(3)

$$U_{ij} = e^{[-2\pi(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})]}$$

**Tabelle A14-4:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von Hg<sub>2</sub>[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)·2H<sub>2</sub>O

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel
Hg1	Hg2	2,499(1)	O4	Hg1	Hg2	165,5(1)
Hg1	O4	2,173(4)	O11	Hg1	Hg2	120,3(1)
Hg1	O11	2,626(5)	O33	Hg2	Hg1	166,9(1)
Hg1	O21	2,881(8)	S1	O11	Hg1	128,6(2)
Hg1	O31	2,812(6)	S1	N1	S2	125,4(3)
Hg2	O5	2,760(12)	O12	S1	O11	117,7(3)
Hg2	O31	2,685(12)	O11	S1	N1	110,6(3)
Hg2	O32	2,814(4)	O11	S1	C1	103,9(3)
Hg2	O33	2,204(3)	O12	S1	N1	116,2(2)
S1	N1	1,572(4)	O12	S1	C1	105,9(3)
S1	O11	1,435(5)	O21	S2	O22	118,7(3)
S1	O12	1,426(4)	O21	S2	N1	107,4(2)
S1	C1	1,833(8)	O22	S2	N1	115,2(2)
S2	N1	1,579(4)	O21	S2	C2	103,3(3)
S2	O21	1,428(4)	O22	S2	C2	105,4(3)
S2	O22	1,430(4)	N1	S1	C1	99,9(3)
S2	C2	1,841(7)	N1	S2	C2	105,1(3)
O31	N3	1,237(5)	O31	N3	O32	123,1(4)
O32	N3	1,238(6)	O31	N3	O33	117,3(4)
O33	N3	1,286(5)	O32	N3	O33	119,6(4)

## Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe, 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 noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Dieter Naumann betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- [1] F. Schulz, I. Pantenburg, D. Naumann, „Synthesen und Strukturen von Perfluororganohalogenomercuraten  $[\text{Hg}(\text{R}_f)_2\text{X}]^-$  ( $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ )“ Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 2312.
- [2] D. Naumann, F. Schulz, I. Pantenburg, W. Tyrra, „Strukturen von Bis(trifluormethyl)halogeno- und -thiocyanatomercuraten,  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$ ), und ein Vergleich der Strukturparameter der  $\text{CF}_3$ -Gruppen“ Z. Anorg. Allg. Chem., eingereicht.

Frank Schulz

## Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind die Synthesen und Strukturen von fluorierten Organylquecksilber-Verbindungen.

Das homoleptische Trifluormethylmercurat  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  ist erstmalig als  $[\text{Me}_4\text{N}]$ -Salz isoliert und charakterisiert worden. Umsetzungen mit  $\text{PhHgCl}$ ,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  und  $\text{D}_2\text{O}$  zeigen die guten Verwendungsmöglichkeiten von  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  als ein polares Trifluormethylierungsmittel.

Die Bis(trifluormethyl)halogenomercurate  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  (X: Br, I) konnten erstmalig strukturell charakterisiert werden. Während das Anion in  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]$  (X: Br, I) monomer aufgebaut ist, liegt das Anion in  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-X})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  (X: Br, I) in dimerer Form vor. In den monomeren Anionen der isotypen Verbindungen  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]$  (X: Br, I) wird das Quecksilberzentrum T-förmig von den drei Liganden koordiniert. Im Iodderivat wird durch Wechselwirkung eines Fluoratoms mit einem Kaliumkation eine Trifluormethylgruppe so stark verzerrt, daß sie als „ $\text{CF}_2\cdots\text{F}^-$ “-Einheit aufgefasst werden kann. Dies war der strukturelle Beweis für das postulierte Intermediat bei der Difluorcarbeneliminierung durch Umsetzung von  $\text{NaI}$  mit  $\text{CF}_3\text{Hg}$ -Verbindungen.

Das Anion in  $[(18\text{-C-}6)\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  liegt in dimerer Form vor.

Durch Umsetzung von  $[(18\text{-C-}6)\text{K}]\text{X}$  mit  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  konnten erstmals die Mercuratanionen  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]^-$  (X: Cl, Br, I) in Lösung nachgewiesen und als  $[(18\text{-C-}6\text{K})][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]$  (X: Br, I) kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden. In diesen monomeren Anionen wird das Quecksilberzentrum ebenfalls T-förmig von drei Liganden koordiniert. Bei Kristallisationsversuchen zur Isolierung der dimeren Pentafluorphenylmercurate konnten die Anionen  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-X})]^-$  (X: Cl, Br, I) als  $[\text{PNP}]$ - bzw.  $[\text{PPh}_4]$ -Salze kristallstrukturanalytisch nachgewiesen werden. Bei weiteren Kristallisationsversuchen wurden  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgX}_4]$  (X: Cl, I) als Zersetzungsprodukte einkristallin erhalten und die jeweiligen Strukturen bestimmt.

Durch Umsetzung von  $\text{HgF}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiR}_f^*$  in DMSO gelang in einer Eintopfreaktion die vereinfachte Darstellung der entsprechenden Diorganylquecksilber-Verbindungen  $\text{Hg}(\text{R}_f^*)_2$  in guten Ausbeuten. Die Verbindungen  $\text{Hg}(\text{R}_f^*)_2$  ( $\text{R}_f^*$ : 2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 2,4,6- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 2,3,4,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$ , 2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$ ) sind erstmalig röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden.

Durch Umsetzung von  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  gelingt die Darstellung von  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ . Als Nebenprodukt wird  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Die Darstellung der Quecksilber(I)kohlenstoff-Verbindungen,  $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und  $\text{Hg}_2[\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3]_2$ , gelingt bisher nicht.

## Abstract

The aim of this work has been the synthesis and structural characterisation of fluorinated organylmercury compounds.

The homoleptic trifluoromethylmercurate  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  has been isolated and characterised as the  $[\text{Me}_4\text{N}]$ -salt for the first time. In reactions with  $\text{PhHgCl}$ ,  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  or  $\text{D}_2\text{O}$  the synthesised  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$  has proved to be an excellent trifluoromethylating agent.

Various bis(trifluoromethyl)halogenomercurates  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]^-$  (X: Br, I) have been structurally characterised for the first time. While the anions in  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]$  (X: Br, I) are monomers, the anions in  $[\text{PMePh}_3]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-X})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  (X: Br, I) form dimeric units. In the monomeric units of the isotopic compounds  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{X}]$  (X: Br, I) the mercury atoms are coordinated by three ligands in a T-shape manner. Due to an interaction of one of the fluorine atoms with a potassium cation in the iodine derivative, one of the trifluoromethyl groups is strongly distorted so that it can be considered to be a “ $\text{CF}_2\cdots\text{F}$ ”-unit. This is the structural evidence for the intermediate postulated in the elimination of difluorocarbene during the reaction of  $\text{NaI}$  and trifluoromethylmercury compounds. In contrast to this the anion in  $[(18\text{-C-}6)\text{K}]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-SCN})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$  forms dimeric units.

The formation of  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]^-$  anions by reaction of  $[(18\text{-C-}6)\text{K}]\text{X}$  (X: Cl, Br, I) with  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  in solution has been proved and single crystals of the corresponding salts  $[(18\text{-C-}6)\text{K}][\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]$  (X: Br, I) were structurally characterised. In these monomeric anions the mercury atoms have a T-shaped coordination sphere. In the course of attempts to isolate the dimeric Pentafluorophenylmercurates the anions  $[\{\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3(\mu\text{-X})]^-$  (X: Cl, Br, I) were structurally characterised by single crystal diffraction of the  $[\text{PNP}]$ - and  $[\text{PPh}_4]$ -salts. Moreover the crystal structures of the decomposition products  $[\text{PPh}_4]_2[\text{HgX}_4]$  (X: Cl, I) have been solved.

The reactions of  $\text{HgF}_2$  with  $\text{Me}_3\text{SiR}_f^*$  in DMSO lead to the corresponding diorganylmercury compounds  $\text{Hg}(\text{R}_f^*)_2$  in excellent yields. Single crystals of  $\text{Hg}(\text{R}_f^*)_2$  ( $\text{R}_f^*$ : 2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 2,4,6- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 2,3,4,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$ , 2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$ ) were structurally characterised for the first time.

The reaction of  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  with  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  was found to lead to the novel compound  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$ . As a byproduct  $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was characterised by single crystal diffraction.

The synthesis of mercury(I)carbon compounds,  $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  and  $\text{Hg}_2[\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3]$ , has not been successful so far.

# Lebenslauf

## **Persönliche Daten**

Name:	Frank Schulz
Geburtstag:	24.11.1973
Geburtsort:	Köln
Anschrift:	Hermann - Löns - Str. 28
Eltern:	Klaus Dieter und Lise Meta Schulz, geb. Adrian
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	ledig

## **Schulbesuch**

1980 – 1983	Konrad – Adenauer – Grundschule in Köln – Esch
1983 – 1993	Städtisches Gymnasium in Köln – Pesch
	Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

## **Wehrdienst**

10/1993 – 09/1994	Grundwehrdienst in Gerolstein, Rheinbach und Kastellaun
-------------------	---

## **Studium**

10/1994	Chemie (Diplom) an der Universität zu Köln
10/1997	Vordiplom
12/1999	mündliche Diplomhauptprüfung
01/2000 – 07/2000	Diplomarbeit „Synthesen und Strukturen von Perfluoralkylmercuraten“

## **Promotion**

Seit 07/2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
--------------	--