

2. Untersuchungsmethoden

Die dargestellten kristallinen Produkte wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalytik untersucht. Die Messungen der Kristalldaten und Reflexintensitäten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma ENRAF NONIUS (CAD4) und an einem CCD-Flächendetektions-Diffraktometer der Firma Bruker (Bruker AXS Smart) durchgeführt. Beide Geräte bieten die Möglichkeit zu Messungen bei tiefen Temperaturen im kalten Stickstoffstrom.

Die Vorbereitung der Kristalle, die Messung und die anschließende Bearbeitung der Rohdaten erfolgte in beiden Fällen auf unterschiedliche Weise:

Messungen am CAD4:

Unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählte, stabile Kristalle wurden zunächst nach dem Drehkristall- und Weissenbergverfahren auf ihre Eignung und Qualität untersucht, um unnötigen zeitaufwendigen Messungen am CAD4 vorzubeugen. Anhand der Filmaufnahmen wurden neben der Kristallqualität gleichzeitig das Kristallsystem und die Gitterkonstanten bestimmt. Anschließend wurden die Reflexintensitäten der für gut befundenen Kristalle auf dem CAD4 bei Raumtemperatur gemessen. Bei instabilen Kristallen wurden die Kristalle im kalten Stickstoffstrom unter dem Mikroskop ausgewählt und ihre Qualität anhand der Reflexprofile am CAD4 ermittelt. Die Reflexintensitäten wurden dann unter Kühlung des Kristalls im kalten Stickstoffstrom gemessen. Sowohl für stabile als auch für instabile Kristalle wurden dazu zunächst die Gitterkonstanten aus 20 bis 25 Reflexen bestimmt und anschließend verfeinert. Aus diesen Elementarzellendaten wurden die Reflexlagen errechnet und die Intensitäten an diesen Positionen gemessen. In einigen Fällen wurde auch eine experimentelle Absorptionskorrektur anhand von *psi-scan*-Messungen^[39], die im Anschluß an die Reflexintensitätsmessungen an 5 bis 7 Reflexen erfolgte, durchgeführt.

Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm HELENA^[40] und die *psi-scan*-Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON^[41]. Die Raumgruppen wurden aus den systematischen Auslöschungen mit Hilfe der Int. Tables for X-Ray Crystallography^[42] oder dem Programm ABSEN^[43] ermittelt. Zur Strukturaufklärung (Lösung des Phasenproblems) wurde die Schweratomstruktur nach dem Verfahren der direkten Methoden^[44] mit den Programmen SHELXS97^[45] bzw. SIR92^[46] bestimmt. Die so erhaltenen Startkoordinaten wurden anschließend zur Strukturvervollständigung mittels Differenzfouriersynthesen und Verfeinerung nach der Methode kleinster Fehlerquadrate mit Hilfe des Programms SHELXL97^[47] eingesetzt.

Messungen am CCD:

Im Unterschied zum Vierkreis-Diffraktometer mit Zählrohr (CAD4) ist die Beurteilung der Kristallqualität mit Hilfe eines Flächenzählers sehr viel leichter und schneller durchführbar, so daß die Kristalle vorher nicht auf ihre Eignung mittels Filmverfahren untersucht wurden. Die stabilen Kristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und ihre Qualität am CCD-Diffraktometer beurteilt und die Gitterkonstanten bestimmt. Instabile Kristalle wurden im kalten Stickstoffstrom unter dem Mikroskop ausgewählt, ihre Eignung für eine Einkristallstrukturuntersuchung ebenfalls im kalten Stickstoffstrom am CCD beurteilt und die Gitterkonstanten bestimmt. Anschließend wurde für die geeigneten Kristalle die gesamte Ewald-Kugel vom Flächendetektor abgefahren und die Intensitäten ermittelt und abschließend die Gitterkonstanten aus allen gefundenen Reflexen berechnet bzw. verfeinert.

Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm SAINT PLUS^[48] und Absorptionskorrekturen mit dem Programm SADABS^[49]. Die Ermittlung der Raumgruppen erfolgt bereits im Programm SAINT PLUS^[48]. Die Strukturaufklärung (Lösung des Phasenproblems) wurde nach dem Verfahren der direkten Methoden mit dem Programm SHELXS97^[45] durchgeführt. Die so erhaltenen Startkoordinaten der Schweratome wurden anschließend zur Strukturvervollständigung mittels Differenzfouriersynthesen und Verfeinerung

nach der Methode kleinster Fehlerquadrate mit Hilfe des Programms SHELXL97^[47] eingesetzt.

Die Meßdaten, Faktoren, Parameter, die Lageparameter mit isotropen Auslenkungsparametern und die anisotropen Auslenkungsparameter für die in dieser Arbeit durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen sind in Anhang A tabellarisch aufgeführt.

Zur Visualisierung der Kristallstrukturen wurden die Programme ORTEP-3^[50], ATOMS^[51] und DIAMOND^[52] verwendet.

Die kristallinen Produkte wurden zusätzlich mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Methoden und Elementaranalysen untersucht. Ramanspektren wurden mit einem FT-Ramanspektrometer RFS 100 der Firma Bruker und einem 1403-Ramalog-Spektrometer der Firma Spex erstellt. Die Anregung erfolgte mit einem Nd-YAG-Laser bzw. einem Argon-Ionengaslaser. Die Registrierung der FIR-Spektren erfolgte mit einem FT-FIR-20F-Interferometer der Firma Nicolet. Die Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Rapid-Gerät der Firma Heraeus angefertigt.

Die dargestellten organischen Kationen wurden teilweise durch Kernresonanz-Spektren untersucht. Die NMR-Spektren wurden mit einem Multikern-NMR-Spektrometer Lambda 400 der Firma Jeol durchgeführt.

Teilweise wurden zur Umsatzkontrolle bzw. Produktidentifikation zusätzlich Pulverdiffraktogramme erstellt. Diese wurden mit einem automatischen Pulverdiffraktometer PW 1700 der Firma Philips gemessen.

Neben den erwähnten Programmen zur Röntgenstrukturuntersuchung wurden für die Pulverdiffraktometrie die Programme APD-1700^[53], X'pert Organizer^[54] und X'pert Graphics & Identify^[55] verwendet. Es wurden außerdem die Datenbanken PDF^[56], ICSD^[57] und CSD^[58] genutzt.