

Platinkomplexe mit fluorierten Phosphanliganden im Supersauren

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

ROLAND FRIEDEMANN

aus Berlin

2011

Diese Arbeit wurde von Mai 2008 bis Dezember 2011
unter der Leitung von Prof. Dr. K. Seppelt
am Institut für Chemie und Biochemie
der Freien Universität Berlin angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Seppelt

2. Gutachter: Prof. Dr. N. Graf

Disputation am 03.02.2012

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Konrad Seppelt für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung und die vielen Diskussionen bedanken. Des Weiteren danke ich ihm für das Messen und Lösen der Kristallstrukturen.

Frau Prof. Dr. Nora Graf danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, vor allem Dr. Birgit Müller, bedanke ich mich für die Unterstützung und die vielen anregenden Gespräche in all den Jahren.

Dr. Adelheid Hagenbach und Dr. Axel Rodenstein danke ich für die schnelle Messung von Kristallstrukturen am IPDS, als das CCD mal wieder defekt war.

Prof. Dr. S. Strauss und Dmitry Peryshkov danke ich für das Überlassen der $B_{12}F_{12}^{2-}$ -Salze.

Den von mir betreuten Praktikanten und Bacheloranten und den Mitarbeitern der Serviceabteilungen und Werkstätten danke ich für ihre Unterstützung.

Den fleißigen Korrekturlesern danke ich für die hilfreichen Anmerkungen.

Besonders dankbar bin ich meinen Eltern für die Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Und nicht zu vergessen danke ich Jana, die mir so viel Liebe schenkt!

„Die Ideen sind nicht verantwortlich für das,
was die Menschen aus ihnen machen.“

Werner Heisenberg

Abkürzungsverzeichnis

PFA	Poly-Perfluorethylen- Perfluorvinylether Copolymer	dfepe	1,2-Bis(bis(pentafluorethyl)- phosphino)ethan
COD	1,5-Cyclooctadien	aHF	wasserfreier Fluorwasserstoff
NBD	Norbornadien	L	Ligand
Me	Methyl	NMR	kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl	δ	chemische Verschiebung in ppm
R _F	Perfluoralkyl	s	Singulett
HP	Hauptprodukt	d	Dublett
NP	Nebenprodukt	t	Triplett
MS	Massenspektrometrie	q	Quartett
HR	hochaufgelöst	quin	Quintett
IR	Infrarotspektroskopie	sept	Septett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm ⁻¹	dd	Doppeldublett
s	stark	m	Multiplett
m	mittelstark	br	breit
w	schwach	Smp.	Schmelzpunkt
vw	sehr schwach		

Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND (Ver. 3.0 – K. Brandenburg, Crystal Impact GbR 2006) dargestellt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	3
2.1	Dimethylplatinkomplexe	3
2.2	1,2-Bis(difluorosphino)ethandimethylplatin(II) $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PF}_2)]$	4
2.3	Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2((\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2)]$	5
2.4	Bis[bis(difluorosphino)methandimethylplatin(II)] $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$	6
2.4.1	Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$	6
2.5	<i>cis</i> -Bis(trifluorosphan)dimethylplatin(II) $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$	8
2.5.1	Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$	9
2.6	<i>cis</i> -Dicarbonyldimethylplatin(II) $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$	11
2.6.1	Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$	12
2.7	Dimethyl-7-phenylnorbornadienplatin(II) $[\text{PtMe}_2(\text{PhNBD})]$	13
2.7.1	Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{NBD})]$	13
2.7.2	Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{PhNBD})]$	15
2.8	Reaktionen mit Fluorwasserstoff	16
2.9	$[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$ in aHF.....	16
2.10	$[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$ in aHF mit einer Lewis-Säure	17
2.11	$[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ in aHF	17
2.12	<i>cis</i> -Bis(trifluorosphan)methylplatin(II)-tetrafluoridoborat $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$ und <i>cis</i> -Bis(trifluorosphan)methylplatin(II)-hexafluoridoantimonat $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$	19
2.12.1	Kristallstruktur des $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$	19
2.12.2	Kristallstruktur des $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$	21
2.13	<i>cis</i> -Bis(trifluorosphan)platin(II)-bis(hexafluoridoantimonat) $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$	22
2.13.1	Kristallstruktur des $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$	23
2.13.2	Kristallstruktur des $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$	24
2.14	Das Dodecafluordodecaborat-Anion.....	26
2.14.1	Kristallstruktur des $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot \text{HF}$	26
2.14.2	Kristallstruktur des $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 3\text{HF}$	27
2.15	Bis[1,2-Bis(bis(trifluormethyl)phosphino)ethan]di- μ -fluoridodiplatin(II)- dodecafluordodecaborat $[\text{L}_2\text{PtF}_2\text{PtL}_2]\text{B}_{12}\text{F}_{12}$	29
2.15.1	Kristallstruktur des $[\text{L}_2\text{PtF}_2\text{PtL}_2]\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 2\text{HF}$	30

2.16	[PtMe ₂ (CO) ₂] im Supersauren.....	31
2.17	Das Cyclooctadienmethylplatin(II)-Kation [PtMe(COD)] ⁺	33
2.18	Das Cyclooctadienplatin(II)-Kation [Pt(COD)] ²⁺	33
2.18.1	Kristallstruktur des [Pt ₂ (COD) ₂ F](SbF ₆) ₃	34
2.18.2	Kristallstruktur des [PtCl(COD)] ₂ (Sb ₂ F ₁₁) ₂	35
2.19	Schwach koordinierende Liganden.....	37
2.20	Schlussfolgerungen.....	38
3	Zusammenfassung.....	39
4	Summary.....	41
5	Experimenteller Teil.....	43
5.1	Arbeitsmethoden.....	43
5.2	Ausgangssubstanzen.....	44
5.1	1,2-Bis(difluorosphino)ethan.....	45
5.2	1,2-Bis(difluorosphino)ethandimethylplatin(II).....	45
5.3	Bis(difluorosphino)methan.....	46
5.4	Bis[bis(difluorosphino)methandimethylplatin(II)].....	46
5.5	Dichlorido-7-phenylnorbordienplatin(II).....	47
5.6	Dimethyl-7-phenylnorbordienplatin(II).....	48
5.7	<i>cis</i> -Bis(trifluorosphan)dimethylplatin(II).....	49
5.8	<i>cis</i> -Dicarbonyldimethylplatin(II).....	49
5.9	Bis[bis(difluorosphino)methandimethylplatin(II)] in aHF.....	50
5.10	Bis(trifluorosphan)dimethylplatin(II) in aHF.....	51
5.11	Bis(trifluorosphan)methylplatin(II)-tetrafluoridoborat.....	51
5.12	Bis(trifluorosphan)methylplatin(II)-hexafluoridoantimonat.....	52
5.13	Bis(trifluorosphan)platin(II)-bis(hexafluoridoantimonat).....	52
5.14	Bis[1,2-Bis(bis(trifluormethyl)phosphino)ethan]di- μ -fluorodiplatin(II)- dodecafluordodecaborat.....	53
5.15	Dicarbonyldimethylplatin(II) in aHF.....	54
5.16	Das Cyclooctadienmethylplatin(II)- Kation.....	54
5.17	Bis(cyclooctadienplatin(II))- μ -fluorido-tris(hexafluoridoantimonat).....	55
5.18	Bis(cyclooctadien)di- μ -chloridodiplatin(II)-bis(undecafluoridodiantimonat).....	55

5.19	Umsetzungen mit Xenon	55
5.20	Umsetzungen mit AsF ₃	56
6	Kristallographischer Anhang	59
6.1	[PtMe ₂ ((CF ₃) ₂ PC ₂ H ₄ P(CF ₃) ₂)]	59
6.2	[PtMe ₂ (F ₂ PCH ₂ PF ₂)] ₂	61
6.3	[PtMe ₂ (PF ₃) ₂]	63
6.4	[PtMe ₂ (CO) ₂].....	67
6.5	[PtMe ₂ (NBD)]	68
6.6	[PtMe ₂ (PhNBD)].....	70
6.7	[PtMe(PF ₃) ₂]BF ₄	72
6.8	[PtMe(PF ₃) ₂]SbF ₆	74
6.9	[Pt(PF ₃) ₂](SbF ₆) ₂	76
6.10	[Pt(PF ₃) ₂ F] ₃ (SbF ₆) ₃ ·HF.....	78
6.11	Cs ₂ B ₁₂ F ₁₂ ·HF	83
6.12	K ₂ B ₁₂ F ₁₂ ·3HF	87
6.13	[L ₂ PtF ₂ PtL ₂]B ₁₂ F ₁₂ ·2HF	90
6.14	[Pt ₂ (COD) ₂ F](SbF ₆) ₃	94
6.15	[PtCl(COD)] ₂ (Sb ₂ F ₁₁) ₂	98
7	Literatur.....	102

1 Einleitung

Mehr als 50 000 Platinkomplexe mit Phosphanliganden sind in der Literatur beschrieben, wobei sich jedoch weniger als 300 Komplexe mit fluorierten Phosphanen darunter befinden. Hoch fluorierte Phosphane zählen, wie Kohlenstoffmonoxid oder Olefine, zu den π -Akzeptorliganden, da sie nicht nur durch das freie Elektronenpaar am Phosphor eine σ -Hinbindung zum Metall, sondern auch eine π -Rückbindung vom Metall in die nicht-besetzten 3d-Orbitale eingehen können. Durch die stark elektronegativen Substituenten am Phosphor wird von diesem Elektronendichte abgezogen und somit die Hinbindung geschwächt und die Rückbindung gestärkt.

Fluorierte Phosphane lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: In der ersten Gruppe bindet ein Fluoratom direkt an das Phosphoratom, wie es beispielsweise im PF_3 der Fall ist. Diese Fluorphosphan-Liganden werden meist durch einen Halogenaustausch dargestellt. Die zweite Gruppe bilden Phosphane mit fluorierten Kohlenstoffsubstituenten R_F , wie das $\text{P}(\text{CF}_3)_3$.

Viele Vertreter beider Gruppen lassen sich nur mühsam herstellen und daher wurden nur wenige ausgiebig untersucht. Die zweite Gruppe ist inerte, da eine P-F-Bindung im Gegensatz zu einer P- R_F -Bindung beispielsweise durch ein reaktives, elektronenarmes Metallzentrum leichter gespalten werden kann.¹ In beiden Gruppen sind nicht nur einzählige Liganden möglich, die meisten Komplexe besitzen mehrzählige Liganden. Der wohl am meisten eingesetzte Ligand ist das 1,2-Bis(bis(pentafluorethyl)phosphino)ethan (dfpe), mit dem über 70 verschiedene Platinkomplexe von der Arbeitsgruppe um D. M. Roddick beschrieben wurden. Durch die Verbrückung zweier fluorierter Phosphoratome, in diesem Fall durch eine Kohlenstoffkette, gewinnen die Komplexe an Stabilität. Einige Verbindungen weisen eine so hohe Stabilität auf, dass sie in Supersäuren untersucht werden konnten. Säuren werden als Supersäuren bezeichnet, wenn ihre Säurestärke gleich oder größer als die von 100%iger Schwefelsäure ist. Es sind sowohl Lewis-Säuren, wie SbF_5 , als auch Brønsted-Säuren, wie wasserfreier Fluorwasserstoff (aHF), sowie Mischungen aus beidem (z.B. aHF/ SbF_5) möglich.

Eine sehr wenig untersuchte Verbindungsklasse mit diesen Liganden sind die Dimethylplatin(II)-Komplexe. Mit Fluorphosphan-Liganden ist bisher kein einziges Beispiel dargestellt worden, mit Perfluoralkylphosphan-Liganden sind es gerade einmal neun Komplexe. Auf Grund des teilweise zu niedrigen Fluorierungsgrades zählen nur sechs von diesen zu den π -Akzeptorkomplexen.^{2,3,4,5} Diese Komplexe reagieren mit vielen Supersäuren unter Protonierung einer oder beider Methylgruppen zu Methan. Mit sehr schwach

nucleophilen Anionen, wie SO_3F^- oder SbF_6^- , wird die Elektrophilie des Metallzentrums erhöht und ein „halbnacktes“ Platin erzeugt. Somit können weitere Liganden, wie HF oder CO, eingeführt werden.

Drei der π -Akzeptorkomplexe sind besonders zu erwähnen:

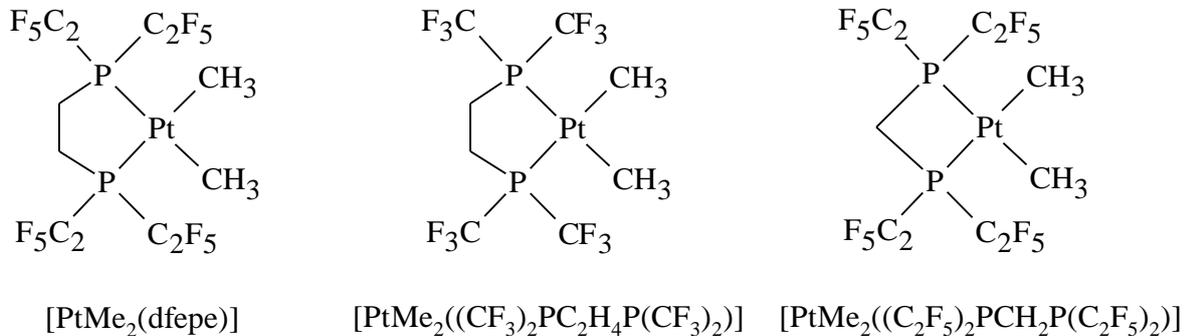


Abbildung 1: π -Akzeptorkomplexe

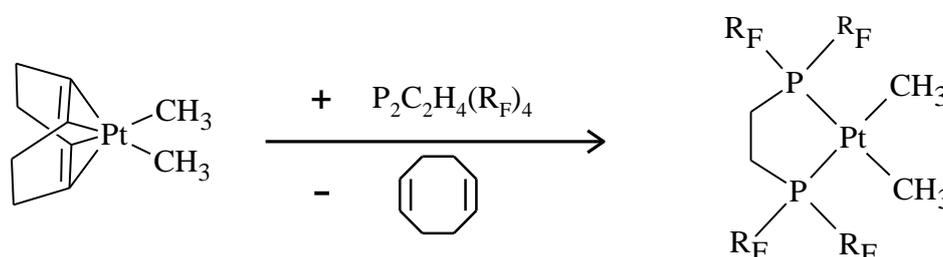
Das $[\text{PtMe}_2(\text{dfepe})]$ ist in den letzten 20 Jahren sehr intensiv mit vielen Supersäuren untersucht worden.² Das $[\text{PtMe}_2((\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2)]$ wurde in supersauren aHF-Gemischen zur Reaktion gebracht und mit unterschiedlichen Anionen kristallographisch untersucht.⁴ Das $[\text{PtMe}_2((\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)]$ ist der einzige Komplex, bei dem zwei Phosphoratome über eine Methylenbrücke verbunden sind, was ein sehr gespanntes System ergibt.⁵

Ziel dieser Arbeit ist es fluorierte Phosphan-Platin(II)-Komplexe, die über zwei *cis*-ständige Methylgruppen verfügen, darzustellen und zu charakterisieren. Des Weiteren soll das Verhalten dieser Verbindungen sowie verwandter Komplexe mit Carbonyl- und Olefinliganden im Supersauren untersucht werden. Dabei sollen verschiedene schwach koordinierende Anionen eingeführt und die dabei entstandenen Komplexe charakterisiert werden. Mit diesen Verbindungen soll untersucht werden, ob sie in der Lage sind schwach koordinierende Liganden, wie Xenon oder Arsen(III)-fluorid, zu komplexieren.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Dimethylplatinkomplexe

Die in Abbildung 1 gezeigten Dimethylplatinkomplexe wurden durch eine Ligandenaustauschreaktion aus einem Dimethyldiolefinplatin(II)-Komplex und dem entsprechenden Phosphan in einem organischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur dargestellt. Meist wurde das 1,5-Cyclooctadiendimethylplatin(II) [PtMe₂(COD)] verwendet, da es kommerziell erhältlich ist.



Gleichung 1: Schematische Darstellung von Dimethylplatinkomplexen mit fluorierten Phosphan-Liganden aus [PtMe₂(COD)]

Platin(II)-Komplexe lassen sich, da sie diamagnetisch sind, sehr gut NMR-spektroskopisch untersuchen. Vor allem die Dimethylplatinkomplexe weisen eine gute Löslichkeit in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln auf. Neben der ¹H-Resonanz können bei fluorierten Phosphankomplexen besonders gut die ¹⁹F- und ³¹P-Resonanzen eingesetzt werden, da diese gute Empfindlichkeiten aufweisen und anhand von Kopplungen zum Platin Bindungsinformationen liefern. Darüber hinaus kann bei einer ausreichend konzentrierten Probe auch die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie eingesetzt werden. Das Isotop ¹⁹⁵Pt hat eine natürliche Häufigkeit von 33,8%, einen Kernspin von 1/2 und ist ähnlich empfindlich wie die ¹³C-NMR-Spektroskopie.

Die Einkristallstrukturanalyse liefert für Kristalle mit Schweratomen wie Platin in der Regel sehr gute Ergebnisse. Ein Problem ist bei Perfluoralkylphosphan-Liganden, dass die perfluorierten Alkylgruppen sehr leicht zu Fehlordnungen neigen und die Bildung von vermessbaren Einkristallen erschwert wird. Da die intermolekularen Wechselwirkungen von perfluorierten Ketten und unfluorierten Gruppen sehr gering sind, erzeugen Fehlordnungen keinen großen Energieunterschied.

2.2 1,2-Bis(difluorphosphino)ethandimethylplatin(II)



Neben den ausgiebig untersuchten Diphosphinoethan-Liganden mit den Seitengruppen C_2F_5 und CF_3 sind nur fünf Komplexe des Liganden $\text{F}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PF}_2$ beschrieben.⁶ Diese Komplexe mit den Übergangsmetallen Cr, Mo, Mn, Re und Ni wurden meist über die Substitution eines Diolefins dargestellt. Diese Metalle bilden einkernige Komplexe bis auf Nickel, das mit dem $[\text{Ni}(\text{F}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PF}_2)_2]_x$ ein unlösliches Polymer bildet.

Auch aus dem Platinkomplex $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ kann dieser Ligand das Diolefin substituieren. Das $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PF}_2)]$ wurde durch ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P - und ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie untersucht. Im Vergleich zur CF_3 - oder C_2F_5 -analogen Verbindung (siehe Abbildung 1) ist es deutlich instabiler und die Synthese ist nur in einer ausreichend großen Verdünnung möglich. Beim Luftkontakt, Kühlen oder Einengen einer Reaktionslösung fällt ein gelber, unlöslicher Feststoff aus, bei dem es sich vermutlich um einen oligomeren oder polymeren Komplex handelt. Auf Grund dieser Eigenschaften konnte das $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PF}_2)]$ nicht weiter untersucht werden.

2.3 Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2((\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2)]$

Das $[\text{PtMe}_2((\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2)]$ wurde bereits ausführlich charakterisiert und im Supersauren untersucht.⁴ Das Züchten von geeigneten Einkristallen stellte sich jedoch als sehr kompliziert heraus, da die Verbindung beim Umkristallisieren aus gängigen organischen Lösungsmitteln sehr stark zu Fehlordnungen neigt. Ein vermessbarer Einkristall konnte aus einer Perfluorhexan-Lösung nach einer Wachstumszeit von mehreren Monaten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Titelverbindung kristallisiert mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, woraus durch eine Drehung um eine zweizählige Achse das komplette Molekül erzeugt wird. Auch wenn die Struktur mit einem R1-Wert von 2.81% gut gelöst ist, sind die Schwingungselipsoide einiger Atome sehr groß (siehe Abbildung 2). Das Platinatom ist perfekt planar und leicht verzerrt quadratisch von zwei Phosphor- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Der Phosphanligand bindet ungespannt an das Zentralatom.

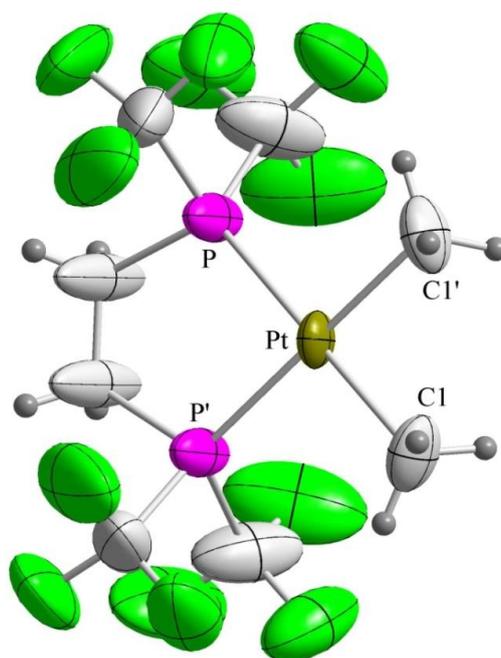


Abbildung 2: Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2((\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2)]$

Tabelle 1: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in $[\text{PtMe}_2((\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2)]$

Pt-C1	2.0657(3)	P-Pt-P	84.903(4)
Pt-P	2.2061(4)	C1-Pt-C1'	84.218(4)

2.4 Bis[bis(difluorphosphino)methandimethylplatin(II)]



Die zweizähligen Liganden, die durch eine Ethylen-Brücke verbunden sind (vergleiche Abbildung 1 und Abbildung 2), bilden mit dem Zentralatom einen fünfgliedrigen, ungespannten Ring. Wird nun aus der Brücke ein Kohlenstoffatom entfernt, wird ein gespannter Vierring erzeugt. In der Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2((\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)]^5$ kann diese Spannung des Ringes vor allem an zwei Bindungswinkeln abgelesen werden. Der P-Pt-P Bindungswinkel weicht mit 73° stark von den idealen 90° der quadratisch planaren Umgebung ab und der P-C-P Bindungswinkel mit 92° erinnert mehr an einen unhybridisierten Kohlenstoff als an eine sp^3 -hybridisierte Methylenbrücke.

Eine Möglichkeit ein solches gespanntes System zu vermeiden ist die Ausbildung eines zweikernigen Komplexes, wodurch zwei Vierringe zu einem Achtring erweitert werden. Mit dem Liganden $\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2$ wird ein solcher Komplex, das $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$, gebildet, obwohl im Vergleich zum oben diskutierten Komplex nur die C_2F_5 -Gruppen durch Fluoratome ersetzt sind.

Aufgrund der Größe des Komplexes unterscheidet sich dieser in den physikalischen Eigenschaften von den einkernigen Komplexen: Der Siedepunkt liegt erheblich höher, jedoch kann auch diese Verbindung im Hochvakuum sublimieren. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist wesentlich geringer. In Korrelation dazu ist die Kristallisierbarkeit erheblich begünstigt und so fallen beim langsamen Abkühlen von warmen gesättigten Lösungen große, gelbe Kristalle aus, die an der Luft stabil sind.

Alle Elemente der Verbindung haben NMR-aktive Isotope, jedoch kann auf Grund der bei Raumtemperatur geringen Löslichkeit die Messung von ^{195}Pt - und ^{13}C -NMR-Spektren nur bei erhöhter Temperatur erfolgen.

2.4.1 Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$

In diesem zweikernigen Komplex bilden zwei zweizählige Phosphan-Liganden mit den Platinatomen einen Achtring. Beide Platinatome sind leicht verzerrt quadratisch, aber fast perfekt planar von den Phosphoratomen und je zwei Methylgruppen umgeben. Die beiden Ebenen liegen annähernd coplanar vor mit einem Platin-Platin-Abstand von 3.52 \AA , der damit etwas größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien ($r(\text{Pt}) = 1.75 \text{ \AA}$)⁷ ist. Da die Phosphoratome am Zentralatom *cis* zu einander gebunden sind, kommen sich die Fluoratome

der benachbarten Phosphoratome (F2 und F7 bzw. F4 und F5) sehr nahe. Weil sich diese abstoßen, vergrößert sich der P-Pt-P Bindungswinkel im Vergleich zu dem in $[\text{PtMe}_2((\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2)]$ stark. Die Abstände dieser Fluoratome zueinander liegen mit 2.98 bzw. 2.95 Å knapp über der Summe der van-der-Waals Radien ($r(\text{F}) = 1.47 \text{ \AA}$). An dieser Stelle wird klar, dass für den viel größeren C_2F_5 -substituierten Liganden ein zweikerniger Komplex aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Unter der Annahme der gleichen Konformation der Phosphoratome am Platin müssten zwei C_2F_5 -Gruppen ineinander ragen.

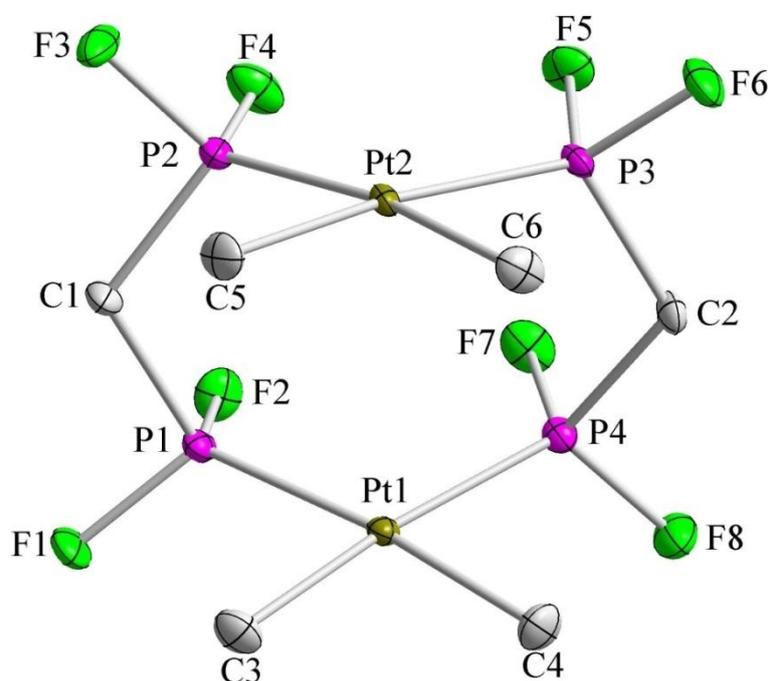


Abbildung 3: Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$, ohne Wasserstoffatome

Tabelle 2: ausgewählte Längen (Å) und Winkel (°) in $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$

C3-Pt1	2.113(4)	P1-Pt1	2.194(1)	P1-Pt1-P4	101.19(4)
C4-Pt1	2.112(4)	P2-Pt2	2.196(1)	P2-Pt2-P3	101.72(4)
C5-Pt2	2.108(4)	P3-Pt2	2.202(1)	C3-Pt1-C4	84.5(2)
C6-Pt2	2.107(4)	P4-Pt1	2.198(1)	C5-Pt2-C6	83.7(2)
F2-F7	2.953(4)	Pt1-Pt2	3.518(1)		
F4-F5	2.976(4)				

2.5 *cis*-Bis(trifluorophosphan)dimethylplatin(II) [PtMe₂(PF₃)₂]

Wie die zweizähligen, fluorierten Phosphanliganden ist auch Phosphor(III)-fluorid in der Lage, das Diolefin aus [PtMe₂(COD)] zu substituieren. Bei der dabei gebildeten Verbindung [PtMe₂(PF₃)₂] handelt es sich um eine farblose, flüchtige Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von -54 °C, die in den gängigen organischen Lösungsmitteln selbst bei -80 °C sehr gut löslich ist. Kristalle für eine Strukturanalyse konnten nur durch sehr langsames Kühlen aus einer Perfluorhexan-Lösung erhalten werden. Bei Raumtemperatur zersetzt sich der Komplex innerhalb weniger Tage, ist jedoch bei -30 °C lagerfähig.

Die Abtrennung vom Nebenprodukt COD kann nicht durch eine Destillation bei vermindertem Druck erfolgen, da die Flüchtigkeit der Verbindung der des CODs gleicht. Daher musste ein anderer Darstellungsweg gefunden werden, der in Kapitel 2.7 beschrieben ist.

Nur das ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum zeigt ein Spektrum erster Ordnung. Die Phosphor-Platin-Kopplungskonstante liegt mit 3270 Hz deutlich über denen der Dimethylplatin-Spezies mit den oben erwähnten fluorierten Phosphanliganden, da durch das dritte Fluoratom am Phosphor die π -Rückbindung gestärkt wird. Jedoch ist die Kopplung nur etwa halb so groß

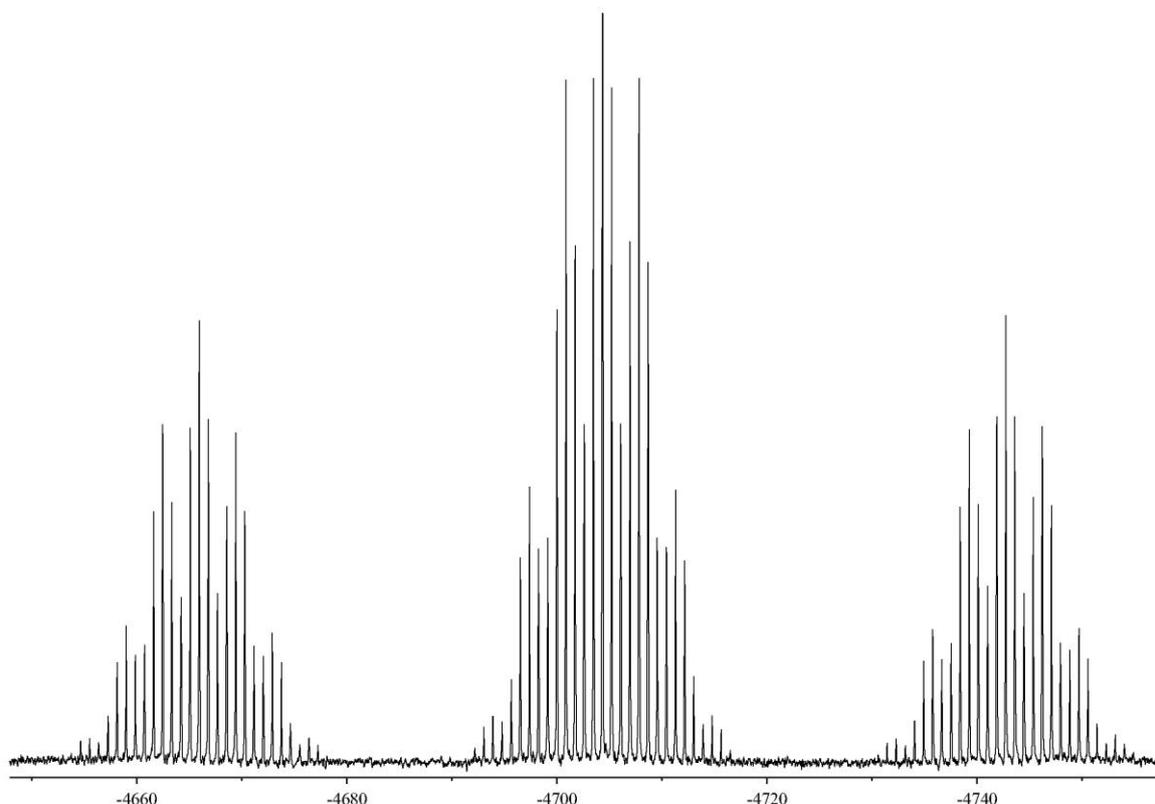


Abbildung 4: ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von [PtMe₂(PF₃)₂]

wie im $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]^8$ oder $[\text{PtCl}_2(\text{PF}_3)_2]^9$ und knapp 2000 Hz kleiner als im $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]^{2+}$,¹⁰ was auf den starken *trans*-Einfluss der Methylgruppen zurückzuführen ist. Zufälliger Weise ist die Kopplungskonstante zu den Fluoratomen mit 292 Hz fast genau vier Mal so groß wie die Kopplung zu den Wasserstoffen mit 77 Hz, so dass ein sehr linienreiches Spektrum mit nahezu äquidistanten Abständen resultiert.

2.5.1 Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$

In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei unabhängige Moleküle, die sich untereinander kaum unterscheiden. Die Platinatome sind leicht verzerrt quadratisch planar von jeweils zwei Phosphor- und Kohlenstoffatomen umgeben. Die Bindungswinkel P-Pt-P sind in dieser Verbindung genau so groß wie die im $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$, obwohl sich in dieser Verbindung die Fluoratome einander ausweichen können. Die Bindungslängen von den Platinatomen zu den Phosphor- bzw. Kohlenstoffatomen gleichen nahezu denen im $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$. Die Moleküle bilden Schichten, bei denen die Platinatome annähernd übereinander liegen.

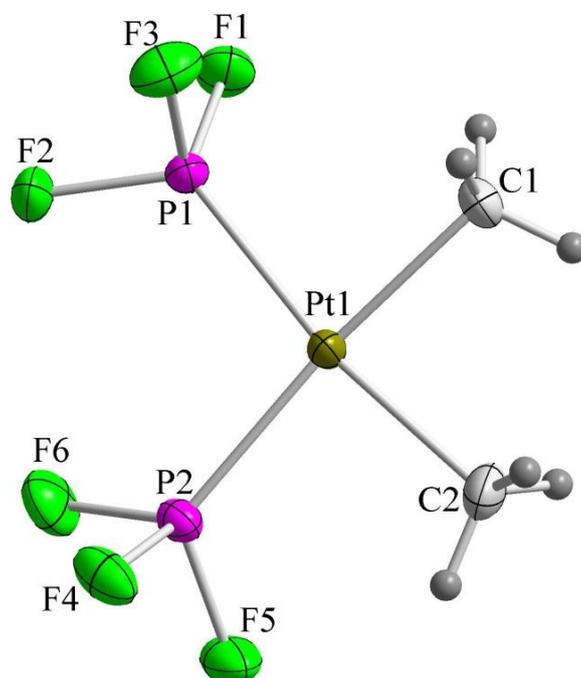


Abbildung 5: Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$, nur ein Molekül von drei unabhängigen dargestellt

Tabelle 3: ausgewählte Längen (Å) und Winkel (°) in [PtMe₂(PF₃)₂]

Pt1-C2	2.09(1)	Pt1-P1	2.200(3)
Pt1-C1	2.104(9)	Pt1-P2	2.202(2)
Pt2-C3	2.11(1)	Pt2-P3	2.190(3)
Pt2-C4	2.10(1)	Pt2-P4	2.207(3)
Pt3-C6	2.09(1)	Pt3-P5	2.205(3)
Pt3-C5	2.104(9)	Pt3-P6	2.204(2)
C2-Pt1-C1	83.7(4)	P1-Pt1-P2	99.7(1)
C3-Pt2-C4	84.3(6)	P3-Pt2-P4	100.6(1)
C6-Pt3-C5	84.4(4)	P5-Pt3-P6	99.5(1)

2.6 *cis*-Dicarbonyldimethylplatin(II) [PtMe₂(CO)₂]

[PtMe₂(CO)₂] wurde im Jahr 1981 von Clark *et al.*¹¹ durch Einleiten von Kohlenstoffmonoxid in [PtMe₂(COD)]-Lösungen nachgewiesen. Untersucht wurde der Komplex durch Infrarot- sowie ¹H- und unvollständige ¹³C-NMR-Spektroskopie, jedoch sind Isolierungen oder weitere Charakterisierungen nicht beschrieben. Platincarbonyle zählen zu den nicht-klassischen Carbonylen, da der Ligand überwiegend durch die σ -Hinbindung koordiniert. Daher ist die Schwingungsfrequenz $\nu(\text{CO})$ größer als im freien Kohlenstoffmonoxid. Auch wenn CO in diesem Fall überwiegend σ -Donoreigenschaften besitzt, soll das [PtMe₂(CO)₂] mit den verwandten fluorierten Phosphankomplexen verglichen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte [PtMe₂(CO)₂] erstmals isoliert werden: Es ist eine leuchtend gelbe Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 5 °C und einen Sublimationspunkt von etwa -60 °C/10⁻³ mbar. Bei -30 °C ist es lagerfähig, bei Raumtemperatur zersetzt es sich innerhalb von einer Woche zu einem schwarzen Feststoff bzw. scheidet einen Platinspiegel ab. Der Komplex löst sich bei Raumtemperatur sehr gut in organischen Lösungsmitteln und kann durch Kühlen nur teilweise auskristallisiert werden.

Die Darstellung von [PtMe₂(CO)₂] kann auf verschiedene Weisen erfolgen, deren alle die Verdrängung eines Diolefins aus einen Diolefindimethylplatin(II)-Komplex durch CO zugrunde liegt. Das Einleiten von CO in [PtMe₂(COD)]-Lösungen, wie es Clark *et al.* beschreiben, ist eine Möglichkeit, jedoch hat sich auf Grund der Flüchtigkeit des [PtMe₂(CO)₂] das Einkondensieren des Kohlenstoffmonoxids in eine Ampulle als vorteilhafter herausgestellt. Aus demselben Grund musste ein Weg gefunden werden das Produkt sowohl vom Lösungsmittel als auch vom Nebenprodukt COD zu trennen. Dimethylether eignet sich als Lösungsmittel, da es auch bei -80 °C vollständig ohne große Ausbeuteverluste vom Produkt abgetrennt werden kann. Die Abtrennung vom COD durch Vakuumdestillation bei verschiedenen Drücken oder Umkristallisieren führen nur unter großen Ausbeuteverlusten zu einem saubereren Produkt. Als eine Möglichkeit der Abtrennung des CODs stellte sich die Komplexierung an Platin(II)-chlorid heraus, wobei das [PtMe₂(CO)₂] vom entstandenen, nicht flüchtigen [PtCl₂(COD)] abdestilliert werden kann. Auch bei dieser Aufreinigung müssen Ausbeuteverluste verzeichnet werden, da sich bei der Komplexierung des CODs an PtCl₂ ein Teil des [PtMe₂(CO)₂] zersetzt. Ein geeigneterer Darstellungsweg ist in Kapitel 2.7 beschrieben.

2.6.1 Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$

Das Platinatom ist leicht verzerrt quadratisch, aber perfekt planar umgeben, wobei der C1-Pt-C2 Bindungswinkel mit 97.2° am stärksten vom rechten Winkel abweicht. Die Carbonylkohlenstoffe binden etwas stärker an das Platin als im $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ (Pt-C = 1.98 \AA),¹² und somit ist die C-O Bindung etwas länger.

Die Moleküle liegen in Schichten parallel übereinander mit Pt-Pt Abständen von 3.38 \AA . Es finden nur sehr schwache intermolekulare Wechselwirkungen statt.

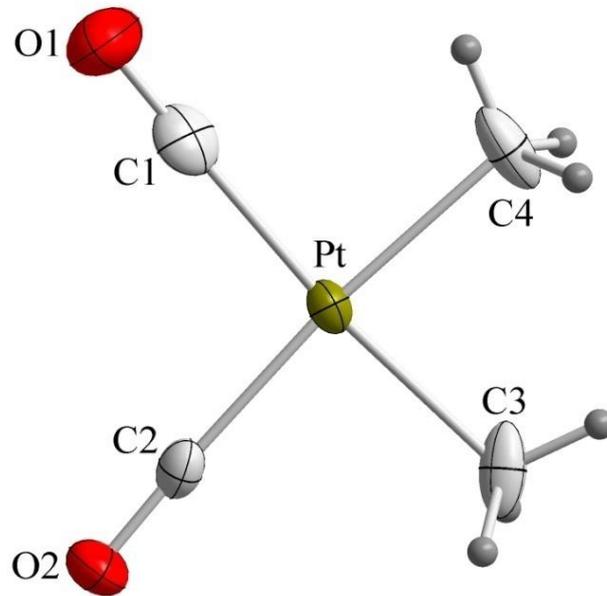


Abbildung 6: Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$

Tabelle 4: ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$

Pt-C1	1.94(1)	C1-Pt-C2	97.3(5)
Pt-C2	1.93(1)	C3-Pt-C4	85.8(7)
C1-O1	1.13(2)		
C2-O2	1.14(2)		

2.7 Dimethyl-7-phenylnorbornadienplatin(II) [PtMe₂(PhNBD)]

Bei der Aufreinigung des [PtMe₂(PF₃)₂] und des [PtMe₂(CO)₂] stellte sich das Problem der Abtrennung des CODs. Da der Siedepunkt des CODs mit 150 °C¹³ etwa im Bereich der Platinkomplexe liegt, führen Destillationen kleiner Mengen nicht zum Erfolg. Eine Trennung durch Auskristallisieren der Komplexe führt nur unter großen Ausbeuteverlusten zu reinen Produkten. Somit musste ein anderes Platin-Edukt gefunden werden, mit dem die Isolierung der Produkte möglich ist.

Norbornadien (NBD) wird, wie COD, häufig als Dien-Ligand eingesetzt und bildet stabile Platinkomplexe wie z.B. das [PtMe₂(NBD)].¹⁴ Diese Verbindung ist jedoch auch ungeeignet, da das NBD mit einem Siedepunkt von 90 °C¹³ ebenfalls nicht abtrennbar ist. Durch eine Substitution mit einem Phenylring am Brückenkohlenstoff des NBDs wird die Molmasse erhöht, die koordinative Eigenschaft aber nicht beeinflusst. So ist 7-Phenylnorbornadien (PhNBD) mit einem Siedepunkt von 80 °C bei 2.3 mbar¹⁵ (≈ 250 °C/ 1 bar) deutlich weniger flüchtig als die Platinkomplexe.

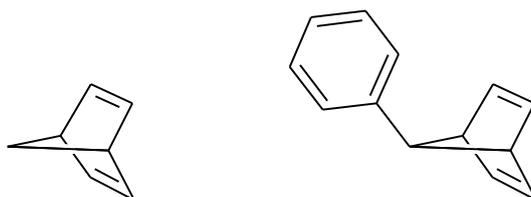


Abbildung 7: Norbornadien (NBD) und 7-Phenylnorbornadien (PhNBD)

Die Synthese des [PtMe₂(PhNBD)] erfolgt in Anlehnung zu der des [PtMe₂(NBD)] aus K₂[PtCl₄] und PhNBD mit anschließender Methylierung durch Methyllithium. [PtMe₂(PhNBD)] bildet gelbe Kristalle, die sich in Pentan wenig, in Ether, Chloroform und Toluol hingegen sehr gut lösen.

Der in Dimethylether gelöste Komplex reagiert sowohl mit Phosphor(III)-fluorid als auch mit Kohlenstoffmonoxid und bildet die gewünschten Produkte. Durch eine fraktionierte Kondensation im Hochvakuum können die Produkte in guten Ausbeuten und hervorragenden Reinheiten abdestilliert werden.

2.7.1 Kristallstruktur des [PtMe₂(NBD)]

Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Sie kristallisiert mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Das gesamte Molekül wird durch eine Drehung um eine zweizählige Drehachse erzeugt.

Das Platinatom wird von zwei Methylgruppen und zwei $\eta^2 \pi$ -Bindungen des Norbornadiens leicht verzerrt quadratisch, jedoch perfekt planar koordiniert. Der Bindungswinkel der chelatisierenden Doppelbindungen am Platin, der als Bisswinkel bezeichnet und über die Mitten der Alkenkohlenstoffe bestimmt wird, liegt mit 69.5° zwischen denen von $[\text{PtCl}_2(\text{NBD})]$ (70.3°)¹⁶ und $[\text{PtClMe}(\text{NBD})]$ (69.1°).¹⁷ Im Vergleich zum $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$,¹⁸ bei dem der Bisswinkel 81.2° beträgt, ist das NBD bedingt durch die größere Starrheit und den damit kleineren Bisswinkel labiler am Platin gebunden. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Länge der Olefin-Bindung und der Olefinkohlenstoff-Platin-Bindungen, die in beiden Verbindungen nahezu gleich sind. Der Bindungswinkel der Methylkohlenstoffe am Platin liegt deutlich näher am rechten Winkel als im $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$. Dies ist sehr wahrscheinlich auf den unterschiedlichen Bindungswinkel der Diolefine zurückzuführen. Auf die Bindungslängen hat dies jedoch keinen Einfluss, die in beiden Verbindungen nahezu gleich sind.

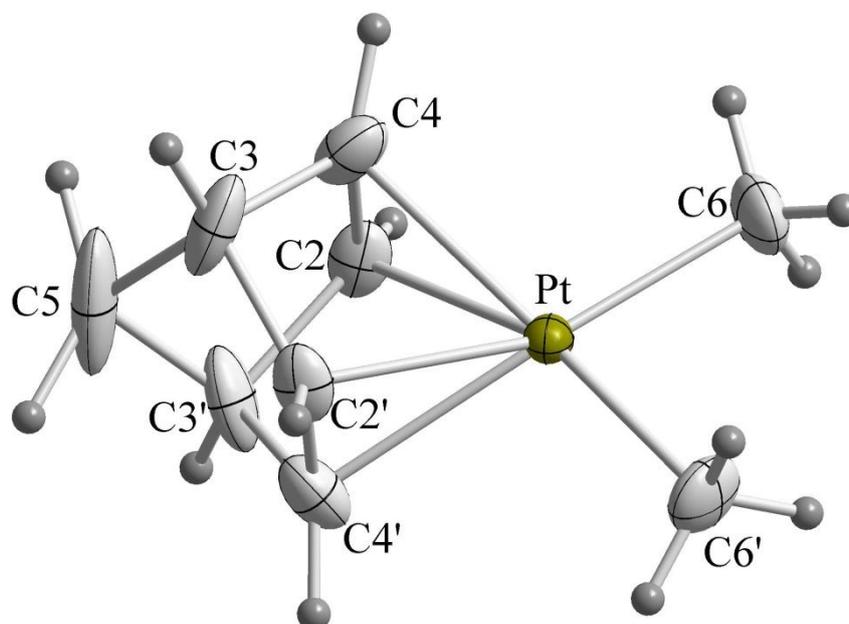


Abbildung 8: Kristallstruktur des $[\text{PtMe}_2(\text{NBD})]$

Tabelle 5: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$) in $[\text{PtMe}_2(\text{NBD})]$

Pt-C2	2.23(1)	C6-Pt-C6	89.24(9)
Pt-C4	2.22(1)	Bisswinkel	69.48(9)
Pt-C6	2.07(1)		
C2-C4	1.38(2)		

2.7.2 Kristallstruktur des [PtMe₂(PhNBD)]

Wie in der zuvor beschriebenen Struktur wird das Platin perfekt planar und leicht verzerrt quadratisch von zwei Methylgruppen und zwei η^2 π -Bindungen umgeben. Der Bisswinkel liegt mit 68.8° nur ein wenig unter dem in den zuvor diskutierten Verbindungen, wobei die zwei π -Bindungen unsymmetrisch am Platin gebunden sind. Während die Kohlenstoff-Platin-Bindungen C5-Pt und C6-Pt denen in Kapitel 2.7.1 beschriebenen gleichen, sind die anderen etwas länger. Jedoch gleichen beide Olefinbindungen denen der anderen Verbindungen. Während der Bindungswinkel der Methylkohlenstoffe am Platin mit 90° denen im [PtMe₂(NBD)] nahezu gleich, sind die Bindungslängen ein wenig verkürzt. Der Phenyrling hat keinen Kontakt zu benachbarten Platinatomen und bildet auch keine π - π -Wechselwirkungen aus.

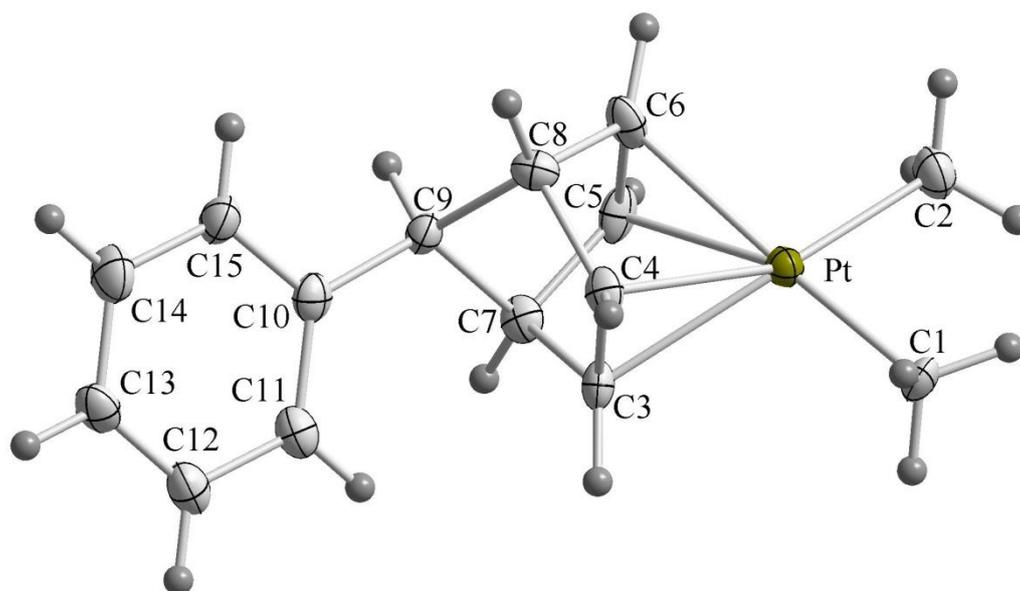


Abbildung 9: Kristallstruktur des [PtMe₂(PhNBD)]

Tabelle 6: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in [PtMe₂(PhNBD)]

C1-Pt	2.053(6)	C3-C4	1.378(8)
C2-Pt	2.050(6)	C5-C6	1.382(9)
C3-Pt	2.264(5)	C2-Pt-C1	90.25(1)
C4-Pt	2.257(6)	Bisswinkel	68.84(1)
C5-Pt	2.237(5)		
C6-Pt	2.218(6)		

2.8 Reaktionen mit Fluorwasserstoff

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Reaktionen wurden in PFA-Gefäßen an einer Edelstahlvakuumapparatur durchgeführt, da Fluorwasserstoff mit Glas reagiert. PFA ist ein Copolymerisat aus Tetrafluorethen und einem Perfluorvinylether, das vergleichbare inerte Eigenschaften wie PTFE (Polytetrafluorethylen, Teflon®) besitzt. Darüber hinaus eignet sich PFA für Reaktionsgefäße, weil es durchsichtig, flexibel und schmelzbar ist sowie über einen weiten Temperaturbereich von -200 °C bis +200 °C verwendet werden kann. Dickwandige Reaktionsrohre halten zudem einem Druck von bis zu 20 bar stand.

2.9 $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$ in aHF

Reagiert $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$ mit wasserfreiem Fluorwasserstoff (aHF) unterhalb von -50 °C, so wird genau eine Methylgruppe an jedem Platin zu Methan protoniert und das $[\text{PtMe}(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2^{2+}$ -Kation gebildet. Formal müsste nun ein Fluorid an das Platin koordinieren, jedoch liegt dieses im aHF mit anderen Anionen, wie HF_2^- oder H_2F_3^- , im Gleichgewicht vor und ist durch schnelle Austauschreaktionen mit der NMR-Spektroskopie nicht nachzuweisen.

Die NMR-Spektren der gebildeten Verbindung sind höherer Ordnung, da jeweils zwei der vier Phosphoratome chemisch äquivalent sind. Aufgrund des nicht-deuterierten Lösungsmittels aHF und der Verwendung eines PFA-Rohres in einem NMR-Röhrchen ist die Auflösung der Spektren geringer als bei Standardmessungen. Daher erscheinen vor allem die ^1H -Resonanzen verbreitert. Jedoch stimmt das Signalverhältnis der Methylengruppe und der Methylgruppe von zwei zu drei überein. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Verhältnis 1:1. Im Vergleich zum Edukt ist die Resonanz des Phosphoratoms *trans* zur Methylgruppe mit 20 ppm nur unweit ins Tieffeld verschoben und gleicht diesem im Aufspaltungsmuster und in den Kopplungskonstanten. Das andere Phosphorsignal liegt knapp 70 ppm weiter im Hochfeld als bei der Ausgangsverbindung, da ein Ligand mit einem starken *trans*-Effekt entfernt wurde. Auch wenn es sich um ein Spektrum höherer Ordnung handelt, kann eine Kopplungskonstante zum Platin von etwa 7600 Hz abgelesen werden, die sich in erster Näherung im ^{195}Pt -NMR-Spektrum wiederfindet.

Die durch diese Reaktion synthetisierte Verbindung ist bei über -50 °C nicht stabil und zersetzt sich zu einem braunen Öl, das eine Vielzahl an Verbindungen aufweist, die nicht charakterisiert werden konnten.

2.10 [PtMe₂(F₂PCH₂PF₂)₂] in aHF mit einer Lewis-Säure

Wird zu einer aHF-Lösung von [PtMe(F₂PCH₂PF₂)₂]²⁺ bei -78 °C Arsen(V)-fluorid oder Bor(III)-fluorid hinzugegeben, so bilden sich sofort feine farblose Niederschläge. Diese lösen sich beim Erwärmen nicht, sondern zersetzen sich ab -50 °C. Dabei färben sie die Lösungen dunkler und es scheiden sich nach wenigen Minuten schwarze Öle ab.

Der F₂PCH₂PF₂-Ligand weist eine viel geringere Stabilität auf als die verbrückenden Perfluoralkylphosphan-Liganden (vergleiche Kapitel 1). Im Gegensatz zu diesen reagiert das F₂PCH₂PF₂ mit dem bei dieser Reaktion gebildeten elektronenarmen Metallzentrum. Auf Grund der schnellen Zersetzung konnten die Substanzen nicht weiter untersucht werden.

2.11 [PtMe₂(PF₃)₂] in aHF

Bei -78 °C reagiert [PtMe₂(PF₃)₂] mit aHF langsam unter Gasentwicklung zu einer farblosen Lösung. Dabei entstehen zwei sehr ähnliche Verbindungen im Verhältnis 2.6 : 1, die sich untereinander in den ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren neben einer geringen Verschiebung nur in der Breite der Signale unterscheiden. Die Signale des Nebenproduktes sind besonders scharf, während die des Hauptproduktes durch nicht aufgelöste Kopplungen verbreitert sind. (siehe Abbildung 10) Die ablesbaren Kopplungskonstanten sind jedoch nahezu gleich. In beiden Verbindungen ist genau eine Methylgruppe zu Methan protoniert und durch Fluorid ersetzt worden, das im Lösungsmittel aHF austauschen kann. (vergleiche Kapitel 2.8)

Auch in den hier vorliegenden Verbindungen unterscheiden sich die zwei Phosphoratome am Platin stark, da die einen *trans*- und die anderen *cis*-ständig zu den verbliebenen Methylgruppen stehen. Die Signale der *trans*-Phosphoratome sind im ³¹P-NMR-Spektrum im Vergleich zum Edukt etwa 15 ppm ins Tieffeld verschoben und gleichen diesem bezüglich der Kopplungskonstanten sehr. Die *cis*-Phosphoratome erfahren auch hier eine größere Veränderung zum Edukt und so sind deren Signale um mehr als 60 ppm ins Hochfeld verschoben.

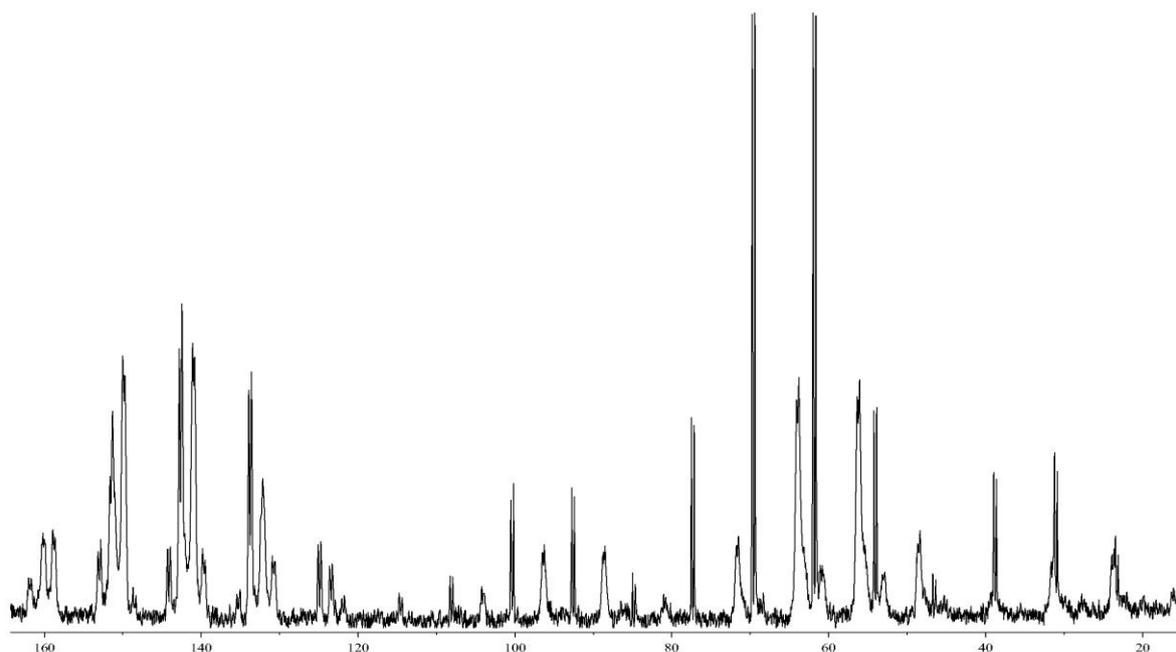


Abbildung 10: ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ in aHF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$

Der nun fehlende *trans*-Effekt der Methylgruppe bewirkt eine Stärkung der Platin-Phosphorbindung und somit eine dreimal so große Kopplungskonstante ($^1J_{\text{P,Pt}} = 9970\text{ Hz}$). Bei den scharfen Signalen kann eine Kopplung der *cis*-ständigen Phosphoratome zueinander abgelesen werden, die mit 55 Hz gut mit Literaturwerten übereinstimmt.¹⁰

Weder der Grund für die Bildung von zwei Verbindungen noch die Ursache für die verbreiterten Signale konnten zweifelsfrei nachgewiesen werden. Ein hydridischer Wasserstoffligand konnte im ^1H -NMR-Spektrum nicht ausgemacht werden und in den ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren finden sich keine weiteren Signale. Möglich wäre die Bildung eines zweikernigen Komplexes, wie es Kollár *et al.*¹⁹ für Komplexe der Form $[\text{PtMe}(\text{PR}_3)_2]^+$ vorgeschlagen und durch DFT-Rechnungen plausibel erklärt haben. Dabei könnte die Dimerisierung über die Methylgruppen erfolgen und die Verbreiterung der NMR-Signale aus den Kopplungen mit einem oder mehreren agostischen Wasserstoffatomen resultieren.

Da sich die Verbindungen beim Erwärmen über $-70\text{ }^\circ\text{C}$ in viele weitere Produkte zersetzen, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

2.12 *cis*-Bis(trifluorphosphan)methylplatin(II)-tetrafluoridoborat

[PtMe(PF₃)₂]BF₄ und *cis*-Bis(trifluorphosphan)methylplatin(II)-hexafluoridoantimonat [PtMe(PF₃)₂]SbF₆

Wird zu der in Kapitel 2.11 beschriebenen Lösung bei -78 °C Bor(III)-fluorid hinzukondensiert, so fällt sofort [PtMe(PF₃)₂]BF₄ als weißer Feststoff ohne eine weitere Gasentwicklung aus. Dieser löst sich bei -60 °C in aHF, wobei eine langsame Zersetzung eintritt. Die Zersetzung ist jedoch hinreichend langsam, da sowohl die NMR-Messungen als auch die Kristallisation durch langsames Kühlen auf -80 °C möglich sind. Wird die in Kapitel 2.11 beschriebene Lösung bei -78 °C zu Antimon(V)-fluorid gegeben, fällt das analoge Salz [PtMe(PF₃)₂]SbF₆ aus, das sich in aHF bei -30 °C unzersetzt löst. Beide Verbindungen hydrolysieren an Luft und sind bei Raumtemperatur nicht stabil.

Aus beiden in Kapitel 2.11 beschriebenen Verbindungen bildet sich mit einer starken Lewis-Säure eine einheitliche Verbindung, deren ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren den scharfen Signalen des Nebenproduktes aus Kapitel 2.11 sowohl in den Verschiebungen als auch in den Kopplungen ähneln. Durch das schwach koordinierende BF₄- bzw. SbF₆-Anion wird die Phosphor-Platin-Bindung *cis* zur Methylgruppe weiter gestärkt und die Kopplungskonstante erhöht sich auf 12140 Hz bzw. 12390 Hz. Das Phosphoratom *trans* zur Methylgruppe ist hingegen deutlich schwächer gebunden (¹J_{P,Pt} = 3680 bzw. 3740 Hz).

Bei diesen Reaktionen des [PtMe₂(PF₃)₂] ist die Isolierung des ersten Protonierungsproduktes möglich, während bei den gleichen Reaktionsbedingungen vom [PtMe₂((CF₃)₂PC₂H₄P(CF₃)₂)] schon bei -78 °C beide Methylgruppen entfernt werden.⁴ Dabei wird ein zweikerniger, fluorverbrückter Platinkomplex gebildet werden, wenn eine Lewis-Säure nicht im Überschuss eingesetzt wird.

2.12.1 Kristallstruktur des [PtMe(PF₃)₂]BF₄

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbe Formeleinheit, das ganze Ionenpaar wird durch eine Spiegelung an einer Spiegelebene gebildet. Das Platinatom wird von zwei *cis*-ständigen Phosphoratomen, einer fehlgeordneten Methylgruppe und einem Fluoratom des Anions, die alle in der genannten Spiegelebene liegen, leicht verzerrt quadratisch koordiniert. Wie schon in den NMR-Spektren zu erkennen ist, sind die zwei Phosphoratome unterschiedlich stark an das Platin gebunden. Während die Pt-P-Bindung *trans* zur

Methylgruppe mit 2.30 Å deutlich länger ist als im $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ (vergleiche Kapitel 2.5.1), ist die *cis*-ständige mit 2.08 Å stark verkürzt. Dies ist auf den nun fehlenden starken *trans*-Effekt der abgespaltenen Methylgruppe zurückzuführen, der durch die schwache Koordination des BF_4 -Anions ersetzt wurde. Die Platin-Fluor-Bindungslänge liegt im Bereich vergleichbarer Verbindungen.⁴ Die Fluoratome am Bor sind erwartungsgemäß unterschiedlich stark gebunden und so bildet das verbrückende Fluoratom die längste Bindung. Auf Grund der hohen Symmetrie sind die zwei PF_3 -Gruppen ekliptisch zu einander gebunden und so kommen sich die Fluoratome F5 und F6 sehr nahe. Diese Entfernung ist aber immer noch deutlich größer als die F-F-Abstände innerhalb eines PF_3 -Liganden. Die Abstoßung der beiden Fluoratome führt zu einem ähnlich großen Bindungswinkel der beiden Phosphoratome am Platin wie im $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$.

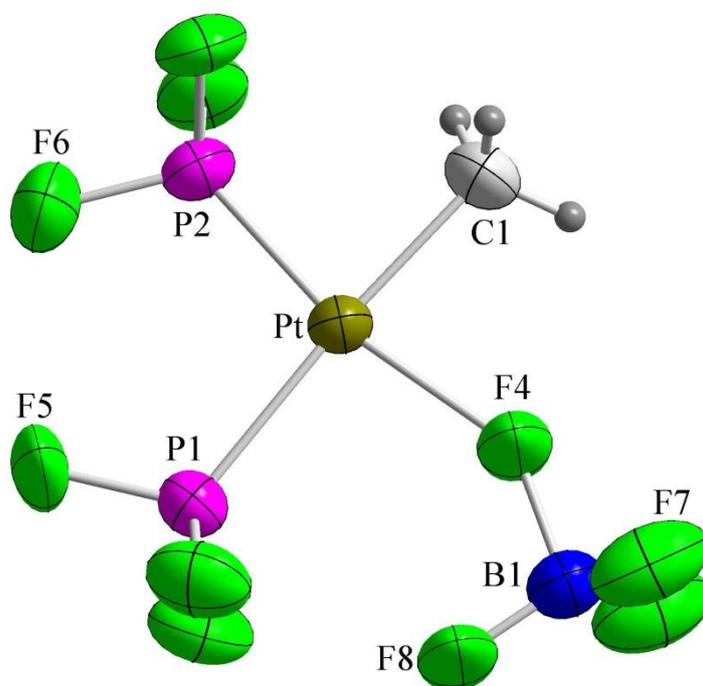


Abbildung 11: Kristallstruktur des $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$

Tabelle 7: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$

Pt-C1	2.03(2)	B-F4	1.51(3)
Pt-P1	2.302(6)	B-F7	1.39(3)
Pt-P2	2.083(6)	B-F8	1.27(4)
Pt-F4	2.08(2)	P1-Pt-P2	99.9(2)
F5-F6	2.62(2)		

2.12.2 Kristallstruktur des $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$

Das Platinatom wird wie in der zuvor beschriebenen Struktur von zwei *cis*-ständigen Phosphoratomen, einer Methylgruppe und einem Fluoratom leicht verzerrt quadratisch planar koordiniert. Auch in dieser Verbindung sind die Pt-P-Bindungslängen auf die gleiche Weise wie im $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$ unterschiedlich, obwohl sie sich hier nicht so stark unterscheiden. Die Fluoratome der zwei PF_3 -Gruppen stehen in dieser Verbindung gestaffelt und haben Abstände von mehr als 3 Å. Das verbrückende Fluoratom des SbF_6^- -Anions koordiniert mit einer Bindungslänge von 2.16 Å viel schwächer an das Platin als das BF_4^- . Dies ist auf die noch schwächere Koordinationsfähigkeit des SbF_6^- im Vergleich zum BF_4^- zurückzuführen.

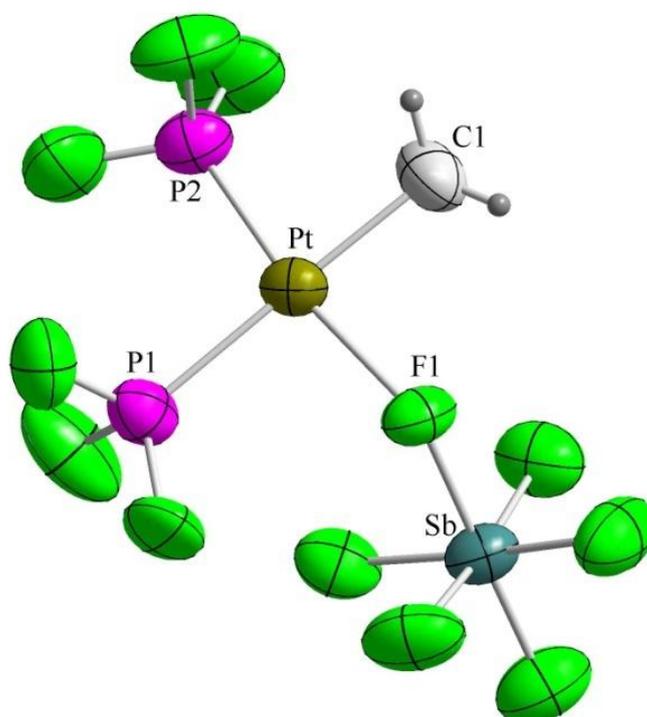
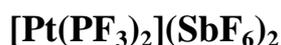


Abbildung 12: Kristallstruktur des $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$

Tabelle 8: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$

Pt-C1	2.049(15)	P2-Pt-P1	97.7(1)
Pt-P2	2.099(4)		
Pt-P1	2.282(4)		
Pt-F1	2.156(8)		

2.13 *cis*-Bis(trifluorophosphan)platin(II)-bis(hexafluoridoantimonat)



Wird eine Lösung aus $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$ in aHF und SbF_5 auf Raumtemperatur erwärmt, so bildet sich als Hauptprodukt $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$, das durch die Abspaltung der am Platin verbliebenen Methylgruppe entsteht. In dieser Verbindung ist das Platinatom auf der einen Seite von den elektronenziehenden PF_3 -Liganden und auf der anderen Seite von sehr schwach koordinierenden Anionen umgeben. Somit ist es sehr nucleophil und kann als „halbnacktes“ Platin bezeichnet werden. Die farblosen Kristalle des $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$ sind bei Raumtemperatur stabil, hydrolysieren jedoch sehr schnell an Luft und reagieren schon bei tiefen Temperaturen mit organischen Lösungsmitteln. Beide PF_3 -Gruppen sind nun in Lösung identisch und erzeugen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein leicht verbreitertes Signal. Die Platin-Phosphor-Kopplungskonstante liegt mit 8640 Hz zwischen den beiden unterschiedlichen Kopplungen des Eduktes.

Beim Umkristallisieren aus reinem aHF fallen neben dem $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$ auch wenige farblose Kristalle des dreikernigen Komplexes $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$ aus, die kristallographisch untersucht wurden. Diese entstehen, weil SbF_6^- in aHF in einem Gleichgewicht mit F^- und HSbF_6 vorliegt. Es ist nicht davon auszugehen, dass durch die NMR-Spektroskopie in aHF der dreikernige vom einkernigen Komplex unterschieden werden kann, da die verbrückenden Fluoratome austauschen können.

In den ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren kann noch ein weiterer Komplex ausgemacht werden, bei dem es sich wahrscheinlich um ein $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_3]^+$ -Kation handelt. Die Spektren zeigen jeweils zwei Signale für PF_3 -Gruppen im Verhältnis 1:2. Die zwei unterschiedlichen Phosphoratome binden an ein gemeinsames Platinatom, da beide Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum eine *cis*-Kopplung zueinander aufweisen. Im ^{19}F -Spektrum gleicht das kleinere Signal dem des PF_3 *trans* zur Methylgruppe im $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]^+$. Das Größere zeigt die Aufspaltung eines $\text{AA}'\text{B}_3\text{B}'_3$ -Systems mit Platinsatelliten. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein Signal mit einer Kopplungen zu drei Phosphor- und einem Platinatom. Die Substanz konnte nicht isoliert oder weiter untersucht werden.

2.13.1 Kristallstruktur des $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$

Das Platinatom wird von zwei Phosphor- und zwei Fluoratomen leicht verzerrt quadratisch planar umgeben. Die nahezu identischen Platin-Phosphor-Bindungen liegen mit jeweils 2.16 Å zwischen denen in den zwei zuvor diskutierten Verbindungen und gleichen denen im literaturbekannten $[\text{Pt}((\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2)](\text{SbF}_6)_2 \cdot 2\text{HF}$.⁴ Auch in dieser Verbindung weichen sich die Fluoratome der PF_3 -Gruppen aus, kommen sich aber ein wenig näher als in dem in Kapitel 2.12.2 beschriebenen Komplex. Dahingegen ist der P-Pt-P Bindungswinkel deutlich kleiner als in den zuvor beschriebenen PF_3 -Komplexen und liegt sehr nahe an den idealen 90° für einen Platin(II)-Komplex. Die beiden verbrückenden Fluoratome sind deutlich stärker an das Platinatom gebunden, als in den vergleichbaren Strukturen. Die Sb-F-Bindungslängen der verbrückenden Fluoratome sind erwartungsgemäß länger als die der nicht verbrückenden. Da dieser Unterschied jedoch gering ist, handelt es sich bei dieser Verbindung um Ionenpaare und nicht um ein komplexiertes Platindifluorid, das an SbF_5 koordiniert.

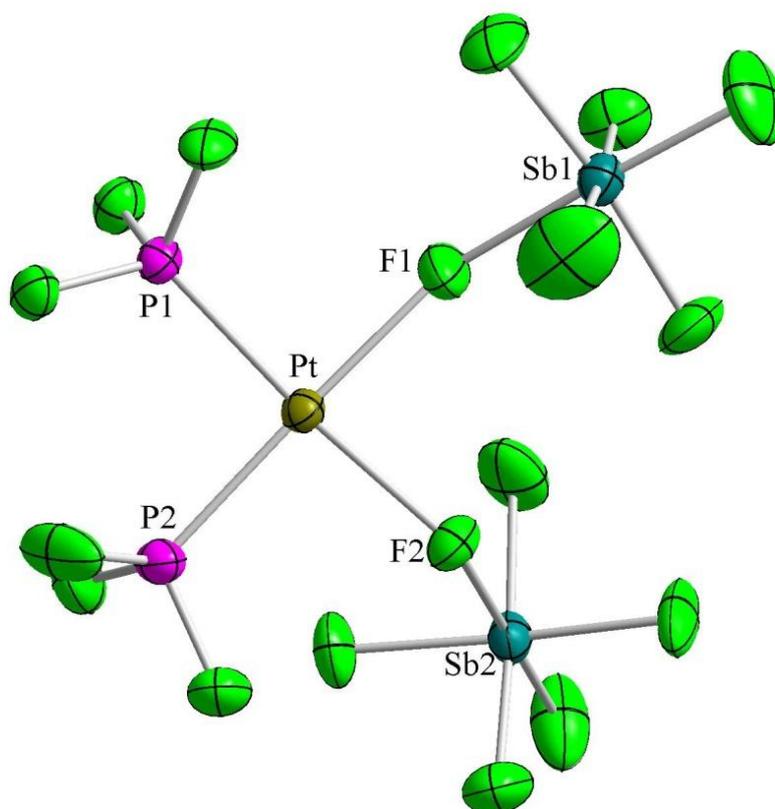


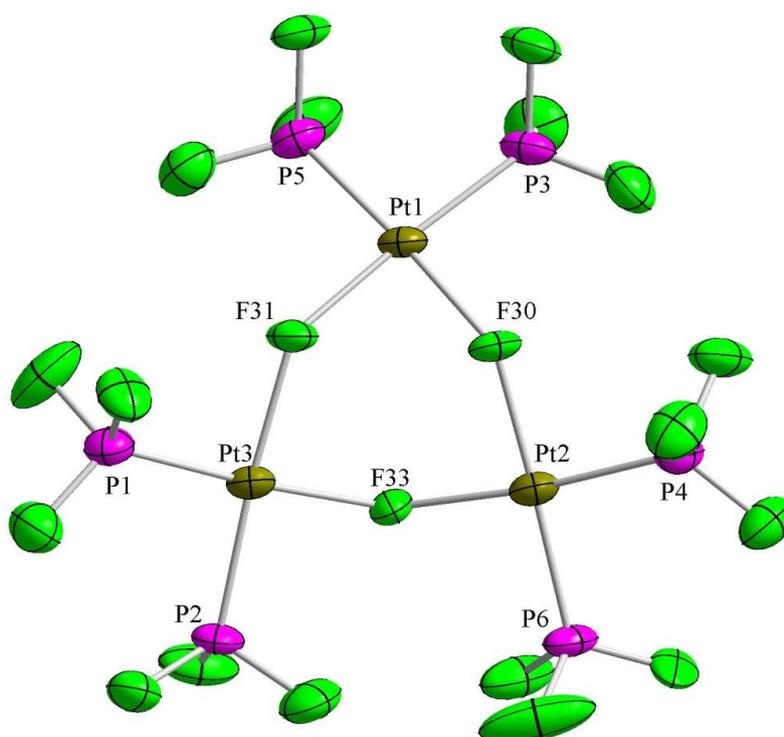
Abbildung 13: Kristallstruktur des $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$

Tabelle 9: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$

Pt-F1	2.060(5)	Sb1-F1	2.002(5)
Pt-F2	2.089(4)	Sb2-F2	1.992(5)
Pt-P2	2.156(1)	F1-Pt-F2	86.0(2)
Pt-P1	2.164(1)	P1-Pt-P2	93.12(6)

2.13.2 Kristallstruktur des $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$

Drei Platin- und drei Fluoratome bilden einen Sechsring in einer unsymmetrischen Wannenkongformation. Jedes Platin wird zudem von jeweils zwei PF_3 -Liganden komplexiert, sodass eine leicht verzerrte, quadratisch planare Anordnung resultiert. Die Bindungswinkel an den verbrückenden Fluoratomen sind mit 131° bis 137° deutlich größer als die F-Pt-F Bindungswinkel, die mit 83° bis 88° im Bereich der zuvor diskutierten Struktur liegen. Die Platin-Fluor-Abstände sind tendenziell kleiner als die in einem zweikernigen, fluorverbrückten Platinkomplex mit einem Vierring aus Platin und Fluoratomen.⁴

Abbildung 14: Kristallstruktur des $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$, ohne HF und Anionen

Das HF-Molekül, von dem das Wasserstoffatom röntgenkristallographisch nicht bestimmt werden konnte, bildet mit dem Fluoratom F32 eine starke Wasserstoffbrückenbindung. Die Platinatome bilden mit dem HF-Molekül und den Anionen schwache Wechselwirkungen mit Pt-F-Abständen von über 2.9 Å aus. Da diese Abstände deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien ($r(\text{Pt}) = 1.75 \text{ Å}$, $r(\text{F}) = 1.47 \text{ Å}$)⁷ sind, kann von schwachen Bindungen gesprochen werden.

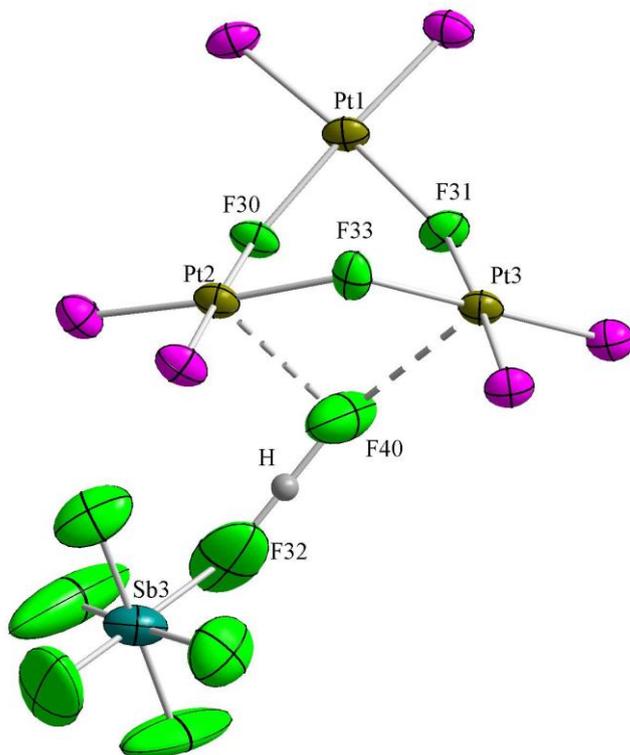


Abbildung 15: Kristallstruktur des $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$,
Wasserstoffbrückenbindung und HF-Kontakte

Tabelle 10: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$

Pt1-F30	2.054(8)	Pt1-F30-Pt2	133.7(5)
Pt1-F31	2.04(1)	Pt1-F31-Pt3	137.2(5)
Pt2-F30	2.030(9)	Pt3-F33-Pt2	131.0(5)
Pt2-F33	2.08(1)	F31-Pt1-F30	82.8(5)
Pt3-F31	2.06(1)	F30-Pt2-F33	88.4(4)
Pt3-F33	2.053(9)	F33-Pt3-F31	87.9(4)
F32-F40	2.56(1)		

2.14 Das Dodecafluordodecaborat-Anion

Das Dodecafluordodecaborat-Anion wurde von Strauss *et al.* dargestellt und weitgehend mit verschiedenen Kationen untersucht.²⁰ Es gilt als eines der am schwächsten koordinierenden Anionen. Die Cäsium- und Kaliumsalze kristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Wasser oder Acetonitril, unter Einschluss von Lösungsmittelmolekülen.²¹

Zur Untersuchung der Löslichkeit in aHF wurden die Salze $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ und $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ jeweils mit aHF versetzt. Beide Salze lösen sich bei Raumtemperatur gut in aHF, beim langsamen Kühlen kristallisieren die Verbindungen aus, wobei ein Teil in Lösung verbleibt. Auf diese Weise erhaltene Einkristalle wurden röntgenspektroskopisch untersucht.

2.14.1 Kristallstruktur des $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot\text{HF}$

Das Anion entspricht den Erwartungen und bildet ein annähernd perfektes Ikosaeder. Das Cäsiumatom Cs1 ist verzerrt trigonal bipyramidal von fünf $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ -Anionen umgeben, das Cs2 umgeben fünf $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ -Anionen und der eingelagerte HF stark verzerrt oktaedrisch. Die Cäsiumatome wechselwirken mit den Fluoratomen, wobei jedoch keine symmetrische

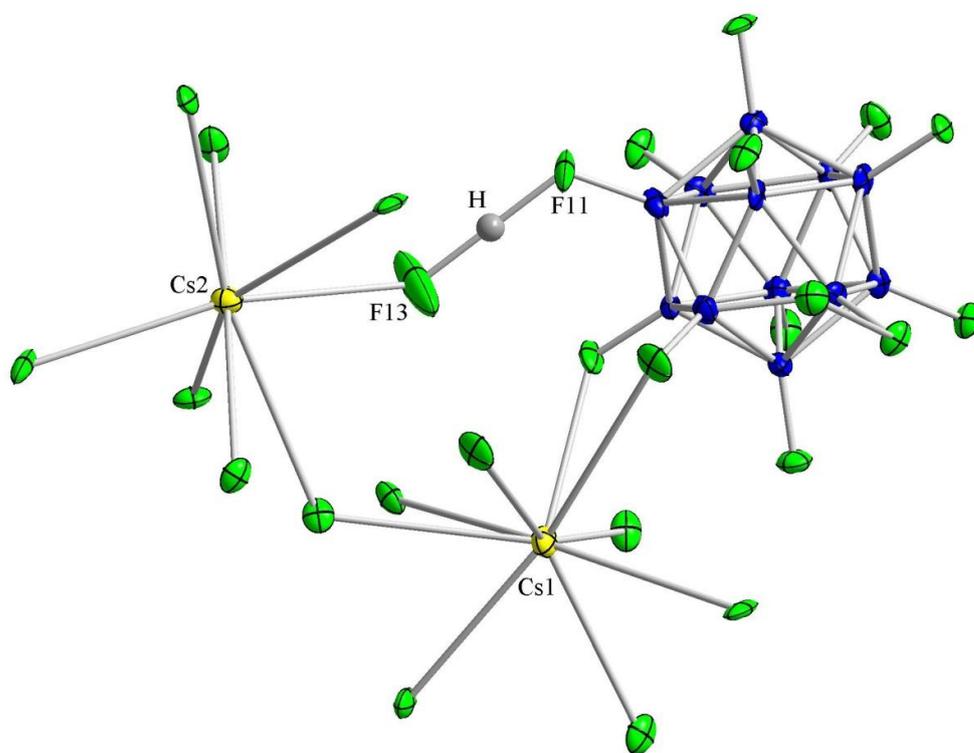


Abbildung 16: Kristallstruktur des $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot\text{HF}$, mit den nächsten Nachbarn der Cäsiumatome

Anordnung um die Kationen gebildet wird. Der kürzeste Cs-F-Abstand gleicht mit $2.983(5) \text{ \AA}$ nahezu dem im Cäsiumfluorid.²² Der HF bildet außerdem eine Wasserstoffbrückenbindung zum Fluoratom F11. Die Position des Wasserstoffatoms konnte kristallographisch nicht gefunden werden, muss aber auf Grund des geringen F11-F13-Abstandes von $2.6407(2) \text{ \AA}$ zwischen diesen liegen.

2.14.2 Kristallstruktur des $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot 3\text{HF}$

Das Kaliumsalz kristallisiert in der kubischen Raumgruppe Fm-3c. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein vierundzwanzigstel der Formeleinheit, das ganze Molekül wird durch Drehspiegelungen gebildet.

Das Anion entspricht den Erwartungen und bildet ein perfektes Ikosaeder. Die Kationen und die eingelagerten Fluorwasserstoff-Moleküle befinden sich in der Mitte eines Würfels, auf dessen Ecken die Anionen sitzen. Die zwei Kaliumatome und die drei HF-Moleküle sind über die möglichen, in Abbildung 17 dargestellten Positionen fehlgeordnet. Auf die violetten Positionen verteilen sich zwei Kaliumatome K, auf die grünen zwei Fluoratome F2 und auf die grün mit weiß dargestellten Positionen ein Fluoratom F3. Wenn die mit dem Pfeil markierte Position mit einem Kalium besetzt ist, sind nur noch die mit schwarzen Strichen markierten Positionen für die anderen Atome möglich, da sonst die K-K- und K-F-Abstände kleiner als im Kaliumfluorid²³ wären.

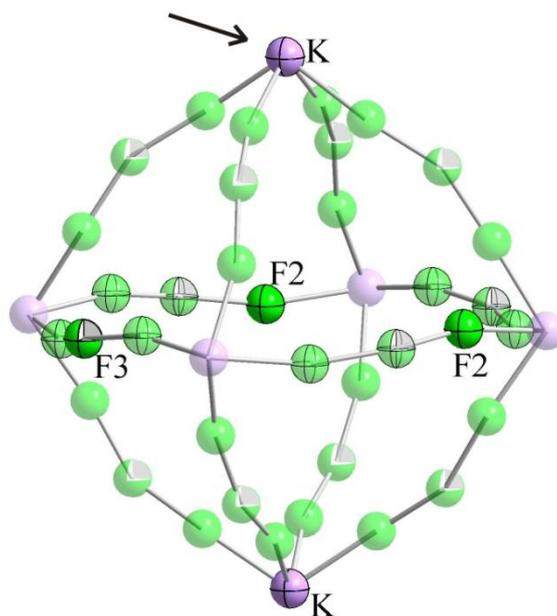


Abbildung 17: Mögliche Positionen der Kalium- und Fluoratome im $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot 3\text{HF}$, bei der willkürlich gewählten Besetzung der mit dem Pfeil markierten Kaliumposition und der Position des F3 ergeben sich die Positionen für die zwei Fluoratome F2 auf Grund der Abstände

Da das F3-Atom nur einmal vorkommt, muss eine der vier Positionen besetzt sein. Wird die in der Abbildung 17 mit F3 bezeichnete Position besetzt, stehen für die anderen beiden Fluoratome nur noch die mit F2 beschrifteten Positionen auf Grund der sonst zu kleinen Abstände zur Verfügung.

Die Fluorwasserstoffmoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu Fluoratomen der Anionen. Die Wasserstoffpositionen konnten auch hier kristallographisch nicht bestimmt werden. Auf Grund der sehr kurzen Abstände zwischen F1 und F2 bzw. F1 und F3 müssen sich die Wasserstoffatome, wie in Abbildung 18 dargestellt, zwischen diesen Fluoratomen befinden. Das Wasserstoff H3 ist zudem auf den zwei Positionen zwischen den beiden F1-Atomen und F3 fehlgeordnet.

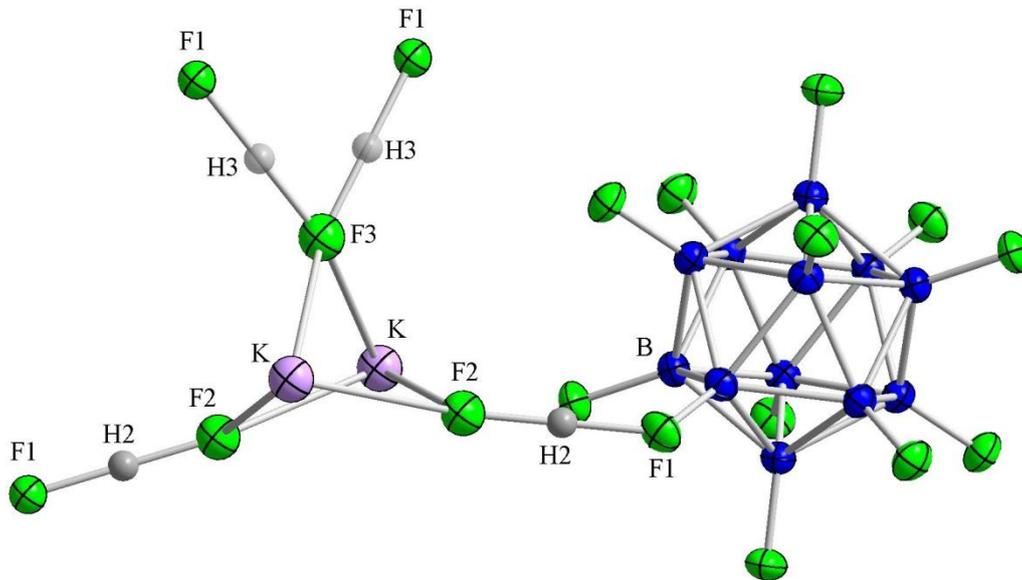
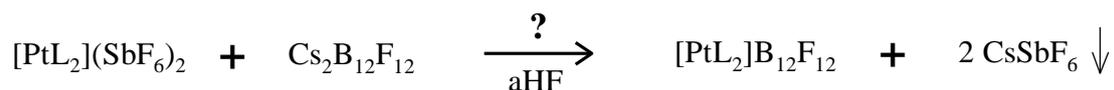


Abbildung 18: Kristallstruktur des $K_2B_{12}F_{12} \cdot 3HF$,
mit den Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Fluoratomen,
H3 auf zwei Positionen fehlgeordnet

2.15 Bis[1,2-Bis(bis(trifluormethyl)phosphino)ethan]di- μ -fluoridodiplat- tin(II)-dodecafluordodecaborat $[L_2PtF_2PtL_2]B_{12}F_{12}$

Die Einführung des schwach koordinierenden Anions $B_{12}F_{12}^{2-}$ in einen Platinkomplex $[PtL_2]^{2+}$ könnte durch eine Umsalzung in aHF nach der folgenden Gleichung erfolgen. Das dabei gebildete $CsSbF_6$ ist in aHF schwer löslich.



Gleichung 2: Möglicher Einführungsweg des $B_{12}F_{12}^{2-}$ -Anions,



Das $[PtL_2]B_{12}F_{12}$ kann jedoch nicht erhalten werden, da es ein Fluorid aus dem Lösungsmittel abstrahiert. Durch eine Dimerisierung über die Fluoratome wird der farblose, schwer lösliche zweikernige Komplex $[L_2PtF_2PtL_2]B_{12}F_{12} \cdot 2HF$ gebildet. Dies ist der erste Platinkomplex mit dem $B_{12}F_{12}^{2-}$ -Anion. Solche halogenverbrückten zweikernigen Platinkomplexe sind als schwer lösliche Verbindungen bekannt.^{4,24}

Auf diese Weise ist es nicht möglich einen „halbnackten“ Platinkomplex mit dem $B_{12}F_{12}^{2-}$ -Anion zu erhalten. Ein möglicher Weg wäre die Verwendung der Brønsted-Säure $H_2B_{12}F_{12}$, die jedoch noch nicht literaturbekannt ist.

2.15.1 Kristallstruktur des $[L_2PtF_2PtL_2]B_{12}F_{12} \cdot 2HF$

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbe Formeleinheit; das ganze Molekül wird durch Symmetrieoperationen gebildet. Das Anion entspricht den Erwartungen und bildet ein annähernd perfektes Ikosaeder. Ein solcher fluorverbrückter, zweikerniger Platinkomplex mit den gleichen Liganden wurde mit dem Anion Hexafluoridoarsenat(V) vom Autor bereits kristallographisch untersucht.⁴ Der Austausch des Anions hat keinen großen Einfluss auf die Struktur des Kations. Der Platin-Fluorabstand im Vierring ist in der hier gezeigten Struktur lediglich ein wenig kürzer, was einer geringfügig stärkeren Bindung entspricht. Im Gegensatz zur Hexafluoridoarsenat-Struktur, in der ein Fluoratom des Anions beide Platinatome überkappt (Pt-F 2.99 Å und 3.24 Å), befinden sich hier zwei benachbarte Fluoratome des $B_{12}F_{12}^{2-}$ über je einem Platinatom mit Abständen von 2.99 Å bzw. 3.12 Å.

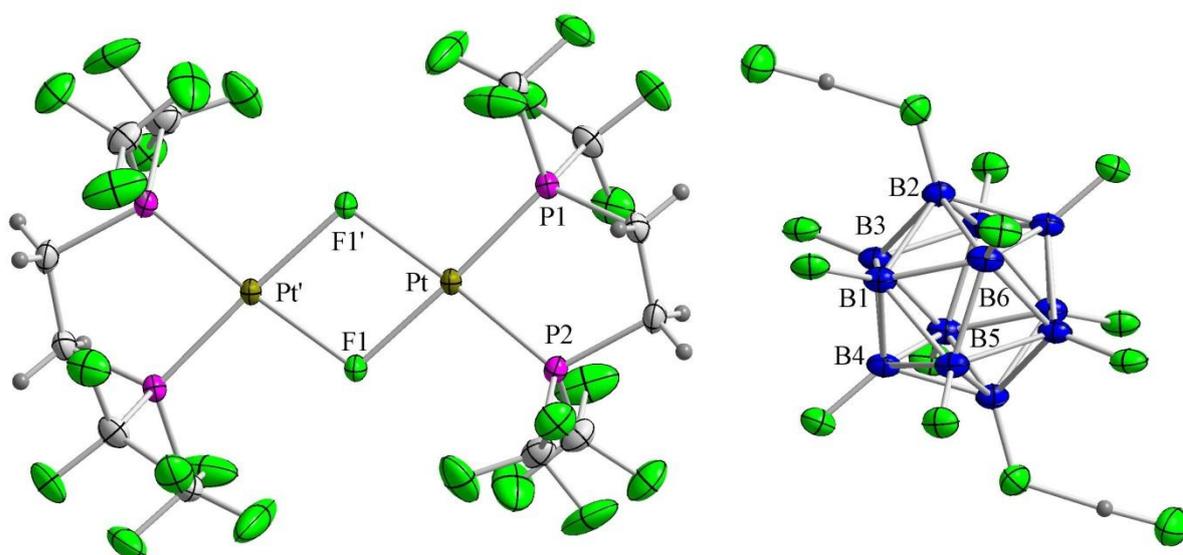


Abbildung 19: Kristallstruktur des $[L_2PtF_2PtL_2]B_{12}F_{12} \cdot 2HF$

2.16 [PtMe₂(CO)₂] im Supersauren

[PtMe₂(CO)₂] reagiert bei -78 °C mit aHF zu einer gelben Lösung, wobei wie in den zuvor beschriebenen Verbindungen eine Methylgruppe zu Methan protoniert wird. Das dabei gebildete [PtMe(CO)₂]⁺-Kation zersetzt sich ab -70 °C, wobei sich die Lösung dunkler färbt. Wird die Lösung weiter erwärmt, erfolgt die Zersetzung schneller und bei Raumtemperatur wird innerhalb von wenigen Minuten eine schwarze Suspension erhalten.

Nach dem Abtrennen aller flüchtigen Verbindungen wird ein schwarzer, feiner Feststoff erhalten, dessen Raman Spektrum keine einzige Bande zeigt. Anhand eines Pulverdiffraktogrammes wurde die Substanz als nanokristallines Platin mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 50 nm identifiziert.

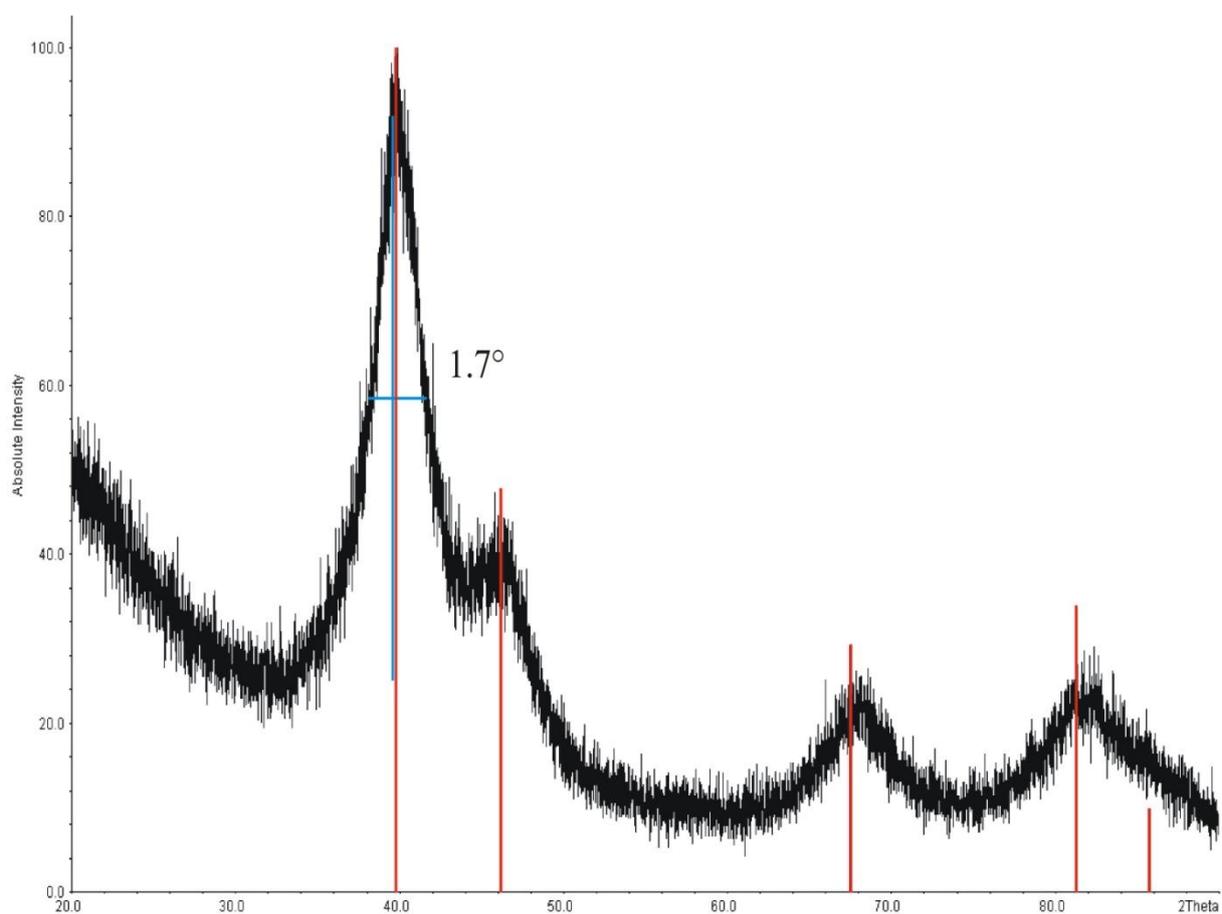


Abbildung 20: Pulverdiffraktogramm von nanokristallinem Platin,

rot: berechnetes Linienspektrum von Platin, blau: Bestimmung der Halbwertsbreite Δ

Zur Berechnung der Teilchengröße wurde die Scherrer-Gleichung²⁵ verwendet:

$$\Delta = \frac{K \lambda}{L \sin \theta} \approx 50 \text{ \AA}$$

Δ	Halbwertsbreite im Bogenmaß, wird aus dem Spektrum bestimmt.
K	Scherrer-Formfaktor, beträgt ungefähr 1.
λ	Wellenlänge, Kupfer $k_{\alpha 1}$ -Strahlung.
L	Teilchengröße.
θ	Beugungswinkel.

Wird zu einer Lösung von $[\text{PtMe}(\text{CO})_2]^+$ in aHF bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ Arsen(V)-fluorid zukondensiert, scheidet sich ein gelblicher Feststoff aus der Lösung ab. Bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ löst sich eine sehr geringe Menge, die sich beim langsamen Kühlen nur amorph abscheidet. Bei einer Erwärmung über $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt sich der Feststoff und bildet eine dunkelbraune Lösung sowie einen schwarzen Feststoff. In diesem Feststoff sind, im Gegensatz zur Reaktion ohne AsF_5 , noch Carbonylgruppen am Platin gebunden, die starke Banden im IR Spektrum zwischen 2143 und 2309 cm^{-1} erzeugen. Diese sind deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben als in der Ausgangsverbindung und liegen im Bereich der Schwingungen des $[\text{Pt}(\text{CO})_2](\text{SO}_3\text{F})_2$.²⁶ Somit ist davon auszugehen, dass es sich bei diesem Feststoff um Clusterverbindungen mit Carbonylliganden handelt.

2.17 Das Cyclooctadienmethylplatin(II)-Kation $[\text{PtMe}(\text{COD})]^+$

Wie die zuvor beschriebenen Dimethylplatin(II)-Komplexe mit Carbonyl- oder Phosphanliganden, wurde auch $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ mit aHF zur Reaktion gebracht. Dabei reagiert bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ genau eine Methylgruppe zu Methan. Das gebildete $[\text{PtMe}(\text{COD})]^+$ -Kation, das mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht wurde, ist in der Supersäure aHF erstaunlich stabil. Mit F^- bzw. HF_2^- als Gegenion (vergleiche Kapitel 2.8) zersetzt es sich erst bei über $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Dieses Kation kann mit einer starken Lewis-Säure nicht stabilisiert und kristallisiert werden. (siehe Kapitel 2.18)

2.18 Das Cyclooctadienplatin(II)-Kation $[\text{Pt}(\text{COD})]^{2+}$

Wird eine aHF-Lösung des $[\text{PtMe}(\text{COD})]^+$ -Kations mit Antimon(V)-fluorid versetzt, so wird auch die zweite Methylgruppe protoniert und das $[\text{Pt}(\text{COD})]^{2+}$ -Kation gebildet, das auch ein „halbnacktes“ Platinzentrum besitzt. Dieses konnte als $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$ kristallographisch untersucht werden. Als Gegenionen liegen in Lösung SbF_6^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ und F^- im Gleichgewicht vor, das über das eingesetzte Verhältnis an SbF_5 beeinflusst wird, sich in Lösung aber nicht eindeutig bestimmen lässt. Diese Salze sind bei Raumtemperatur stabil, hydrolysieren an Luft und lösen sich unzersetzt nur in aHF und Acetonitril. Mit chlorierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan setzt schon bei tiefen Temperaturen eine quantitative Reaktion unter Gasentwicklung ein, bei der ein Chloridion an das Platin koordiniert. Durch eine Dimerisierung über die Chloratome entsteht der schwerlösliche, zweikernige Komplex $[\text{PtCl}(\text{COD})]_2^{2+}$, der mit $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ als Gegenion sowohl mittels Einkristallstrukturanalyse als auch durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Die gleiche Verbindung wird gebildet, wenn das SbF_5 mit Chlorid-Ionen verunreinigt ist. Der Komplex $[\text{PtCl}(\text{COD})]_2^{2+}$ wurde bereits von Pidcock *et al.*²⁷ mit BF_4^- als Gegenion dargestellt und mittels Schmelzpunkt, Elementaranalyse, Leitfähigkeit und IR-Spektroskopie untersucht.

2.18.1 Kristallstruktur des $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$

Aus einer Lösung von $[\text{Pt}(\text{COD})]^{2+}$ in aHF/SbF_5 konnten Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$ erhalten werden. Die Platinatome sind jeweils von einem COD über die π -Bindungen (jeweils η^2) und einem Fluoratom eines SbF_6^- -Anions koordiniert. Die jeweils vierte Koordinationsstelle wird von einem Fluorid-Ion besetzt, das gleichzeitig beide Platinatome verbrückt. Die Umgebungen beider Platinatome sind leicht verzerrt quadratisch und fast perfekt planar, die dadurch ausgebildeten Ebenen sind um 70° verdreht. Das dritte SbF_6^- -Anion bindet schwach mit einem Fluoratom an das Platinatom Pt1 in einem Abstand von $2.83(1) \text{ \AA}$. Da dieser Abstand deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien ($r(\text{Pt}) = 1.75 \text{ \AA}$, $r(\text{F}) = 1.47 \text{ \AA}$)⁷ ist, kann von einer schwachen Bindung gesprochen werden. Diese ist jedoch im Vergleich zu den anderen im Kristall vorhandenen Platin- SbF_6^- -Bindungen sehr schwach. Stärkere Platin-Fluor-Kontakte werden von dem verbrückenden Fluoratom F19 ausgebildet. Diese Bindungslängen liegen im gleichen Bereich wie im $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$ (vergleiche Kapitel 2.13.2).

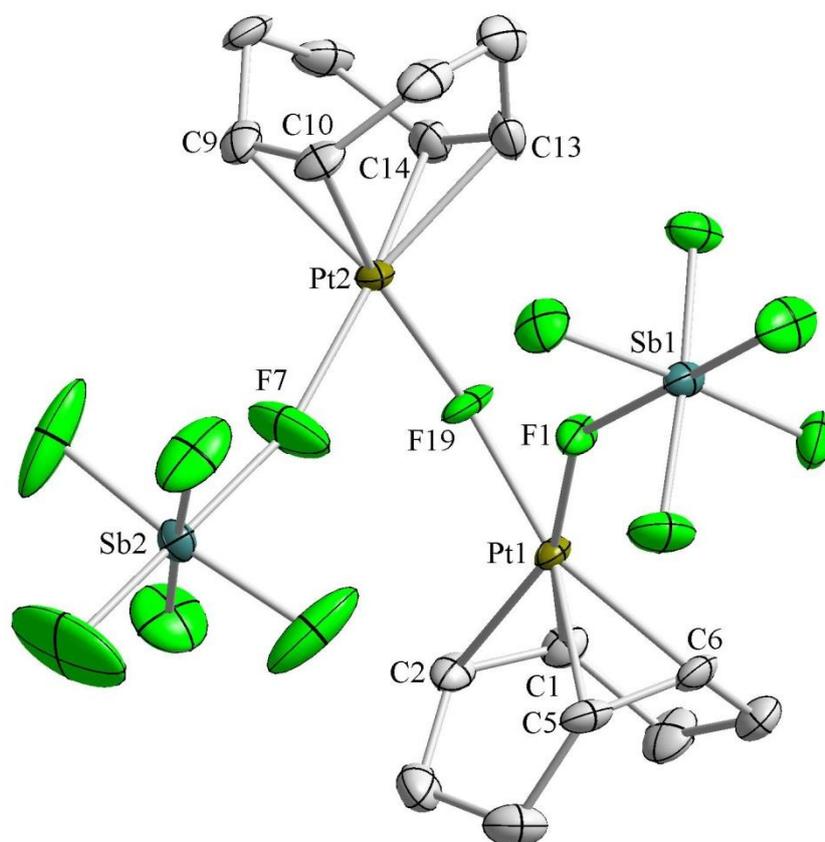


Abbildung 21: Kristallstruktur des $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$, ohne Wasserstoffatome und drittes SbF_6^-

Die Diolefin-Liganden binden in dieser Verbindung stärker über eine π -Rückbindung an das Platin als in der Ausgangsverbindung [PtMe₂(COD)]. Dies führt sowohl zu einer Verkürzung der Platin-Kohlenstoff-Bindungen um bis zu 0.1 Å (siehe Tabelle 11), als auch zu einer Streckung der Olefinbindung, da diese durch die Verlagerung von Elektronendichte in die antibindenden π^* -Orbitale der Doppelbindung geschwächt wird. Der Bisswinkel der chelatisierenden Doppelbindungen ist somit deutlich aufgeweitet und liegt sehr nahe an den idealen 90° für einen Pt²⁺-Komplex.

Tabelle 11: links: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in [Pt₂(COD)₂F](SbF₆)₃, rechts: Vergleich zum [PtMe₂(COD)],¹⁸ Nummerierung wie am Pt1

C1-Pt1	2.130(7)	C9-Pt2	2.153(7)	C1-Pt	2.227(6)
C2-Pt1	2.121(7)	C10-Pt2	2.153(7)	C2-Pt	2.231(6)
C5-Pt1	2.155(7)	C13-Pt2	2.148(8)	C5-Pt	2.221(6)
C6-Pt1	2.131(7)	C14-Pt2	2.148(8)	C6-Pt	2.246(6)
C1-C2	1.40(1)	C9-C10	1.41(1)	C1-C2	1.374(9)
C5-C6	1.42(1)	C13-C14	1.42(1)	C5-C6	1.374(9)
F1-Pt1	2.143(4)	F7-Pt2	2.129(6)		
F19-Pt1	2.085(4)	F19-Pt2	2.065(4)		
Bisswinkel Pt1	88.85(1)	Bisswinkel Pt2	89.05(1)		
Pt1-F19-Pt2	123.33(2)				

2.18.2 Kristallstruktur des [PtCl(COD)]₂(Sb₂F₁₁)₂

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbe Formeleinheit, das ganze Molekül wird durch eine Inversion gebildet. Zwei Platin- und zwei Chloratome bilden einen viergliedrigen Ring, in dessen Mitte das Inversionszentrum liegt. Das Platin ist leicht verzerrt quadratisch planar von einem COD über die π -Bindungen und den zwei Chloratomen umgeben. Die Chloratome binden in einem Abstand von 2.36 Å an das Platin, was etwas länger ist als im [PtCl₂(COD)]²⁸ und auf die Verbrückung der Chloratome zurückgeführt werden kann. Daher ist der Bindungswinkel mit 85.9° etwas kleiner als im [PtCl₂(COD)] (89.8°). Der COD-Ligand bindet etwas schwächer an das Platin als in der fluorverbrückten Verbindung (siehe Kapitel 2.18.1). Dies hat aber weder auf die C-C-Doppelbindungen noch

auf den Bisswinkel einen Einfluss. Die Struktur des Anions erfüllt die Erwartungen und bildet nur sehr schwache Wechselwirkungen zum Kation aus.

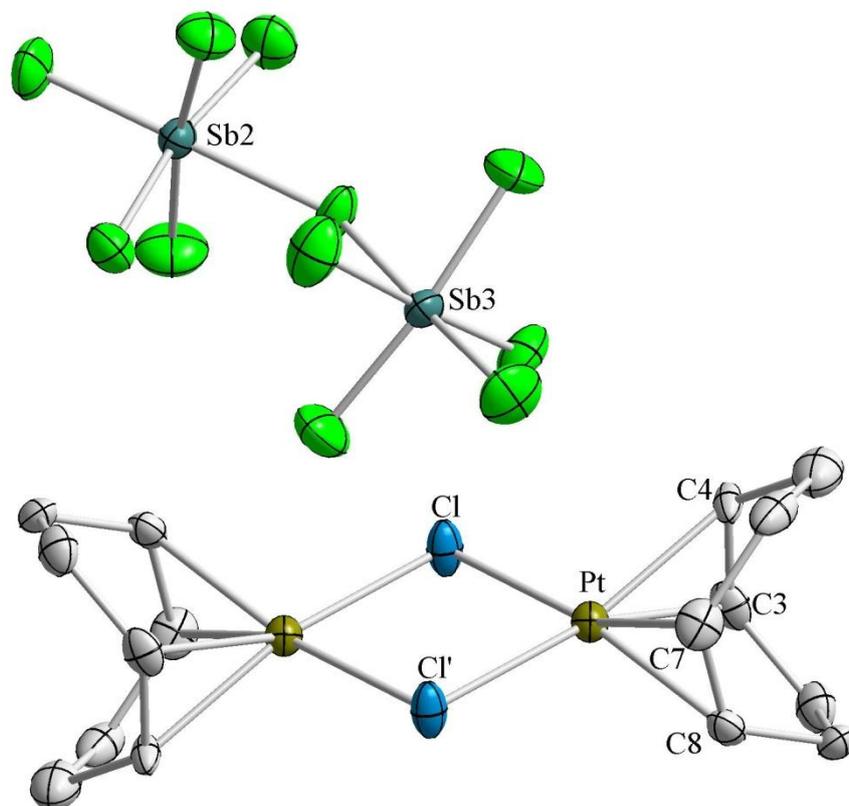


Abbildung 22: Kristallstruktur des $[\text{PtCl}(\text{COD})]_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$, ohne Wasserstoffatome und zweites Sb_2F_{11}

Tabelle 12: ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in $[\text{PtCl}(\text{COD})]_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$

C3-C4	1.41(1)	Cl-Pt-Cl'	85.92(7)
C7-C8	1.42(1)	Bisswinkel	87.37(9)
Pt-Cl	2.355(2)		
Pt-Cl'	2.365(2)		

2.19 Schwach koordinierende Liganden

Xenon und Arsen(III)-fluorid zählen zu den am schwächsten koordinierenden Liganden. Die wenigen Komplexe, wie das $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ ²⁹ oder das $[\text{Au}(\text{AsF}_3)]^+$,³⁰ wurden meist in Supersäuren dargestellt, weil darin die Basizität des Lösungsmittels und der Anionen schwächer ist als die der Liganden. Da bisher noch kein Platinkomplex mit einem dieser Liganden dargestellt werden konnte, wurden mit den in dieser Arbeit synthetisierten Komplexen zahlreiche Reaktionen durchgeführt, die jedoch alle nicht zu den gewünschten Verbindungen führten.

Analog zur Synthese der Gold-Xenon-Komplexe, die in aHF/SbF_5 erhalten wurden, wurden $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ sowie $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$ sowohl mit Xenon als auch mit AsF_3 bei verschiedenen Temperaturen versetzt. Da der Quecksilber-Xenon-Komplex $[\text{HgXe}]^{2+}$ ³¹ aus HF-freiem SbF_5 erhalten wurde, wurden ebenfalls nach diesem Verfahren Versuche durchgeführt. Bei allen Versuchen konnten keinerlei Veränderungen zu Reaktionen ohne schwach koordinierende Liganden beobachtet werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre das photolytische Entfernen eines Liganden in einem großen Überschuss des schwach koordinierenden Liganden. Dazu wurde das $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ sowohl im Supersauren als auch in inerten, nicht komplexierenden Lösungsmitteln, wie Perfluorhexan, mit Xenon bzw. AsF_3 versetzt und bei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlich starkem UV-Licht bestrahlt. Dabei konnten nur zahlreiche Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Mit noch schwächer koordinierenden Anionen, wie dem $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ oder den fluorierten Carbaclosoboranen, könnten diese Reaktionen zum Erfolg führen. Dazu müssen jedoch geeignete Präkursoren synthetisiert werden, die diese Anionen in ein Platinsystem einführen können ohne die „Nacktheit“ aufzuheben. Eine Umsalzung in aHF führt dabei nicht zum gewünschten Ergebnis.

2.20 Schlussfolgerungen

Die Komplexe mit Fluorphosphan-Liganden sind labiler als die mit Perfluoralkylphosphan-Liganden. Im Supersauren sind jedoch die PF_3 -Komplexe ähnlich stabil wie die Komplexe mit Perfluoralkylphosphan-Liganden.

Bei der Protonierung in aHF wird von Dimethylplatin(II)-Verbindungen bei tiefen Temperaturen nur eine Methylgruppe angegriffen. Nur im Fall des PF_3 -Komplexes war es möglich durch Zugabe einer starken Lewis-Säure das Methylphosphanplatin(II)-Kation zu isolieren. Beim Erwärmen wird auch die zweite Methylgruppe entfernt. Die dabei gebildeten „halbnackten“ Platinkomplexe sind stabile Produkte, wenn erstens die Anionen und zweitens der Ligand eine ausreichende Stabilität aufbringen. Bei einem Überschuss an Lewis-Säure können mehrkernige Komplexe gebildet werden, die über Fluorid verbrücken. Die „halbnackten“ Platinkomplexe reagieren heftig mit Luft und vielen organischen Lösungsmitteln, vor allem den chlorierten, nicht jedoch mit Xenon oder AsF_3 .

3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden erstmals Dimethylplatin(II)-Komplexe mit fluorierten Phosphan-Liganden dargestellt, bei denen Fluoratome direkt am Phosphor gebunden sind. Das $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PF}_2)]$ konnte nur in verdünnten Lösungen untersucht werden. Der methylenverbrückte Ligand $\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2$ bildet den zweikernigen Platinkomplex $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$, welcher unter anderem durch eine Einkristallstrukturanalyse und multinuklearer NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Mit der Synthese von $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ und der Isolierung von $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ konnten zwei sehr flüchtige, bei Raumtemperatur flüssige Platinverbindungen vorgestellt werden. Zur Isolierung der beiden Verbindungen muss ein Dimethyldiolefinplatin(II)-Komplex verwendet werden, dessen Diolefin einen möglichst hohen Siedepunkt besitzt. Mit dem Dimethylplatin(II)-Komplex des 7-Phenylnorborniadiens, der hier erstmals dargestellt wurde, ist die Synthese in guten Ausbeuten und hervorragenden Reinheiten möglich.

Im supersauren wasserfreien Fluorwasserstoff (aHF) reagiert das $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$ unter Abspaltung einer Methylgruppe an jedem Platin zum $[\text{PtMe}(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2^{2+}$. Wird zu diesem Komplex eine starke Lewis-Säure gegeben, so bildet sich ein unlöslicher, thermisch instabiler Feststoff.

Das $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ reagiert mit aHF ebenfalls unter Protonierung einer Methylgruppe, wodurch zwei sehr ähnliche Verbindungen gebildet werden. Durch die Zugabe der Lewis-Säuren BF_3 oder SbF_5 werden $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$ gebildet, die bei Raumtemperatur nicht stabil sind. Beide Komplexe zeigen sowohl in Lösung als auch in den Kristallstrukturen zwei sehr unterschiedliche Phosphor-Platin-Bindungen.

$[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$ reagiert in aHF/ SbF_5 bei Raumtemperatur unter Abspaltung der Methylgruppe zu $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$, das als „halb nacktes Platin“ beschrieben werden kann. Beim Umkristallisieren aus aHF entsteht zudem eine kleine Menge $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3\cdot\text{HF}$, das kristallographisch untersucht wurde.

Mit dem $[\text{L}_2\text{PtF}_2\text{PtL}_2]\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ($\text{L}_2 = (\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2$) konnte zum ersten Mal ein Platin-komplex mit dem schwach koordinierenden $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ -Anion erhalten werden. Die Kalium- und Cäsiumsalze des $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ kristallisieren aus aHF unter Einschluss von drei bzw. einem Lösungsmittelmolekül pro Formeleinheit.

Auch das $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ reagiert in aHF und bildet das thermisch sehr instabile $[\text{PtMe}(\text{CO})_2]^+$. Bei über -70 °C entsteht nanokristallines Platin mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 50 nm.

Diolefinplatin(II)-Komplexe können im supersauren aHF und aHF/SbF₅ unersetzt untersucht werden. In aHF wird bei -78 °C eine Methylgruppe des $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ protoniert. Mit SbF₅ wird auch die zweite Methylgruppe als Methan entfernt und das bei Raumtemperatur stabile $[\text{Pt}(\text{COD})]^{2+}$ gebildet, das als $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$ kristallographisch untersucht wurde.

Die Komplexe mit schwach koordinierenden Anionen reagieren mit chlorierten Lösungsmitteln. Im Fall des $[\text{Pt}(\text{COD})]^{2+}$ konnte das Reaktionsprodukt $[\text{PtCl}(\text{COD})]_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ untersucht werden.

Die Komplexe $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ sowie $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$ wurden auf verschiedene Weisen sowohl mit Xenon als auch mit AsF₃ versetzt, wobei keine Reaktion mit diesen beobachtet wurde.

4 Summary

In this dissertation dimethylplatinum(II) complexes with fluorinated phosphanes have been synthesized, in which fluorine is directly bonded to phosphorus. The $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PF}_2)]$ is only stable in diluted solvents. In the binuclear complex $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$ a methylene-bridged ligand is chelating each Platinum. This complex was characterized by single-crystal structure determination and multi-nuclear NMR-spectroscopy, among others. With the synthesis of $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ and the isolation of $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ two volatile platinum compounds, which are liquid at room temperature, are presented. For the isolation of these compounds a dimethyldiolefinplatinum(II) complex with a low volatile diolefin has to be used. With a new 7-phenylnorbornadiene precursor both compounds can be synthesized in good yields and excellent purities.

In the super acid anhydrous hydrogen fluoride (aHF) one methyl group of each platinum in $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$ reacts forming the cation $[\text{PtMe}(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2^{2+}$. With a strong Lewis acid an insoluble, thermal non-stable solid is formed.

$[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ reacts with aHF by means of protonation of only one methyl group, followed by CH_4 elimination, whereby two very similar products are formed. With the Lewis acids BF_3 or SbF_6 $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$ and $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$ are formed respectively. The complexes are not stable at room temperature. In both cases the phosphorus platinum bonds are non-equivalent in solution as well as in the solid state.

At room temperature $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$ reacts in aHF/ SbF_5 forming $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$, which can be described as a “half naked” platinum. By recrystallization from pure aHF a small amount of $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$ is formed, which was characterized by single-crystal structure determination.

In $[\text{L}_2\text{PtF}_2\text{PtL}_2]\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ($\text{L}_2 = (\text{CF}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CF}_3)_2$) the weak coordinating $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ -anion is used in platinum complexes as counter ion for the first time. The potassium and caesium salts of $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ crystallize from aHF with three and one HF molecules per empirical formula, respectively.

$[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ reacts also with aHF by protonating one methyl group forming the very temperature-sensitive $[\text{PtMe}(\text{CO})_2]^+$ -cation. At over -70 °C, it produces nanoscopic platinum with an average size of 50 nm.

Diolefinplatinum(II) complexes can be analyzed undecomposed in the super acidic aHF and aHF/ SbF_5 . In aHF one methyl group of $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ is protonated at -78 °C. With the

addition of SbF_5 the second methyl group is removed and the $[\text{PtCOD}]^{2+}$ -cation, which is stable at room temperature, is formed, which was analyzed as $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$ by single-crystal structure determination.

The complexes with weak coordinating anions react with chlorinated solvents. In the case of $[\text{Pt}(\text{COD})]^{2+}$ $[\text{PtCl}(\text{COD})]_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ is formed and was further analyzed.

$[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$, $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ and $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$ were mixed in different ways with Xenon and AsF_3 , respectively, but neither of them could be brought to reaction.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmethoden

Alle Reaktionen, außer die in Kapitel 5.5, wurden unter Sauerstoff- und Wasserausschluss durchgeführt. Alle sauerstoff- oder wasserempfindlichen Arbeiten ohne aHF wurden in Glasgeräten mittels Schlenktechnik oder im Vakuum durchgeführt. Die dabei verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.

Alle Arbeiten mit aHF wurden an einer Vakuumapparatur aus Edelstahl mit Ventilen der Firma Hoke durchgeführt. Vor der Hauptkühlfalle wurden alle fluorhaltigen Gase durch einen mit Natronkalk gefüllten Trockenturm geleitet. Als Reaktionsgefäße dienten Rohre aus PFA mit Außendurchmessern von 4, 8 oder 15 mm, die auf einer Seite abgeschmolzen und mit der anderen Seite über ein Edelstahlverbindungsstück an die Vakuumapparatur angeschlossen wurden. Bei allen Arbeiten mit aHF wurden zusätzlich zur normalen persönlichen Schutzausrüstung lange Handschuhe aus resistentem Camapren® verwendet.

Bei Raumtemperatur stabile luft- und/oder hydrolyseempfindliche Substanzen wurden in einem Handschuhkasten der Firma Braun GmbH, Garching, Typ MB 150 B-G-I mit automatischer Gasreinigung gelagert und gehandhabt. Als Schutzgas diente Argon mit einem Wasser- und Sauerstoffgehalt von unter 1 ppm.

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an einem Jeol JNM-LA 400 FT-NMR Spektrometer bei 399.65 MHz (^1H), 100.40 MHz (^{13}C), 376.00 MHz (^{19}F), 161.7 MHz (^{31}P) und 85.36 MHz (^{195}Pt). Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C), 85 %ige Phosphorsäure (^{31}P), Hexachloridoplatinsäure (^{195}Pt) und Trichlorfluormethan (^{19}F), jeweils als externer Standard.

Für die Kristallstrukturanalysen wurde ein geeigneter Kristall mit einer Spezialapparatur³² unter Kühlung und Inertgas auf ein Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer oder einem STOE IPDS 2T Diffraktometer montiert und vermessen. Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur durch Angleichen symmetriegleicher Reflexe (SADABS) wurden Strukturlösung und Verfeinerung mit den SHELX-Programmen durchgeführt.³³ Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND (Ver. 3.0 – K. Brandenburg, Crystal Impact GbR 2006) dargestellt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Strukturbilder wurden mit ACD/ChemSketch Freeware, Version 10.00, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2006 erstellt.

Schmelzpunkte wurden mit einem Gallenkamp Schmelzpunktbestimmungsgerät ermittelt.

IR-Spektren wurden mit einem FTIR-ATR Nicolet iS10 Smart DuraSamIR aufgenommen.

Ramanspektren wurden mit einem Bruker FT-Raman-Spektrometer RSF 100 bei einer Einstrahlwellenlänge von 1064 nm (Nd-YAG-Laser) aufgezeichnet.

Die Massenspektrometrie wurde mit einem MAT 711, Varian MAT, Bremen, durchgeführt.

Die Elektronenenergie betrug 80 eV.

5.2 Ausgangssubstanzen

7-Phenylnorbornadien,¹⁵ Kaliumtetrachloridoplatinat(II),³⁴ Phosphor(III)-fluorid,¹⁰ Norbornadiendimethylplatin(II)² und 1,2-Bis(bis(trifluormethyl)phosphino)ethanplatin(II)-bishexafluoridoantimonat⁴ wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

Eisessig, Salzsäure, Ethanol, Diethylether, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Dichlormethan, N,N-Diethylanilin, Antimon(III)-fluorid und Arsen(III)-fluorid standen aus Laborbeständen zur Verfügung. Cäsiumdodecafluordodecaborat und Kaliumdodecafluordodecaborat wurden von Strauss *et al.* zur Verfügung gestellt.

Bei den folgenden Firmen wurden Chemikalien erworben:

Euriso-Top und/oder Chemotrade: Deuterierte Lösungsmittel,

abcr: Cyclooctadiendimethylplatin(II), Bis(dichlorphosphino)ethan,

Acros Organics: Bis(dichlorphosphino)methan,

FluoroChem: Antimon(V)-fluorid (min. zwei Mal im Vakuum destilliert bis die Viskosität sehr hoch ist),

Linde: Kohlenstoffmonoxid, Xenon,

Merck: Dimethylether,

Sigma Aldrich: Methyllithium,

Solvay: Fluorwasserstoff.

5.1 1,2-Bis(difluorosphino)ethan

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift³⁵ durchgeführt. Zu einer Suspension aus Antimon(III)-fluorid (1.5 g, 8.4 mmol) in N,N-Diethylanilin (5 mL) wird Bis(dichlorosphino)ethan (1.5 g, 6.6 mmol) innerhalb von fünf Minuten durch ein Septum zugetropft. Dabei ändert sich die Farbe der Suspension von gelb über rot nach tief rotbraun. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt in eine auf -196 °C gekühlte Falle kondensiert, wobei Nebenprodukte in einer zwischengeschalteten -20 °C-Falle aufgefangen werden.

Ausbeute: 0.45 g (53%)

NMR in Substanz:

^1H	δ : 2.30 (m)
^{31}P	δ : 235.0 (m)
^{19}F	δ : -99.2 (d, $^1J_{\text{F,P}} = 1170$ Hz)

5.2 1,2-Bis(difluorosphino)ethandimethylplatin(II)

1,2-Bis(difluorosphino)ethan (150 mg, 0.9 mmol) und Cyclooctadiendimethylplatin(II) (300 mg, 0.9 mmol) werden jeweils in Diethylether (je 5 mL) gelöst. Die Phosphan-Lösung wird unter kräftigem Rühren sehr langsam zur anderen Lösung zugetropft. Es scheidet sich wenig farbloser Feststoff ab. Beim Luftkontakt, starken Einengen oder Kühlen der Lösung fällt ein unlöslicher gelber Feststoff aus.

Die Reaktion verläuft ebenso in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran.

NMR in CD_2Cl_2 :

^1H	δ : 0.73 (t, $^3J_{\text{H,P}} = 9$ Hz, $^2J_{\text{H,Pt}} = 68$ Hz), 2.28 (m)
^{31}P	δ : 206.4 (t, $^1J_{\text{P,F}} = 1160$ Hz, $^1J_{\text{P,Pt}} = 2640$ Hz)
^{19}F	δ : -74.8 (d, $^1J_{\text{F,P}} = 1160$ Hz, $^2J_{\text{F,Pt}} = 193$ Hz)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	δ : 0.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 127$ Hz, $^1J_{\text{C,Pt}} = 540$ Hz), 26.7 (m)
$^{195}\text{Pt}\{^{19}\text{F}\}$	δ : 4528 (t, $^1J_{\text{Pt,P}} = 2650$ Hz, $^2J_{\text{Pt,H}} = 66$ Hz)

5.3 Bis(difluorosphino)methan

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift³⁵ durchgeführt. Zu einer Suspension aus SbF_3 (4.5 g, 2.5 mmol) in *N,N*-Diethylanilin wird Bis(dichlorosphino)methan (3.2 g, 15 mmol) innerhalb von fünf Minuten durch ein Septum zugetropft. Dabei ändert sich die Farbe der Suspension von gelb über rot nach tief rotbraun. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt in eine auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Falle kondensiert, wobei Nebenprodukte in einer zwischengeschalteten $-20\text{ }^\circ\text{C}$ -Falle aufgefangen werden.

Ausbeute: 0.90 g (40%)

NMR in Substanz:

^1H	δ : 3.0 (m, br)
^{31}P	δ : 235.1 (m)
^{19}F	δ : -89.5 (d, $^1J_{\text{F,P}} = 1160\text{Hz}$)

5.4 Bis[bis(difluorosphino)methandimethylplatin(II)]

In einer mit einem Teflonhahn verschließbaren Ampulle werden auf Cyclooctadiendimethylplatin(II) (510 mg, 1.5 mmol) bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ etwa 10 mL Dichlormethan und Bis(difluorosphino)methan (240 mg, 1.6 mmol) kondensiert. Die Ampulle wird verschlossen und auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine milchige Suspension erhalten wird. Durch vorsichtiges Erwärmen auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Wasserbad wird eine klare Lösung erhalten, aus der beim langsamen Kühlen auf $5\text{ }^\circ\text{C}$ blass gelbe Kristalle erhalten werden. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und die Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 400 mg (70%)

NMR in CDCl_3 :

^1H	δ : 0.80 (t, $^3J_{\text{H,P}} = 10\text{ Hz}$, $^2J_{\text{H,Pt}} = 69\text{ Hz}$), 3.11 (s, br)
^{31}P	δ : 192.6 (m)
^{19}F	δ : -60,6 (m), -74.7 (m)

in CD_2Cl_2 , $50\text{ }^\circ\text{C}$:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	δ : 0.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 130\text{ Hz}$, $^1J_{\text{C,Pt}} = 560\text{ Hz}$), 45.3 (m)
$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$	δ : 4427 (t quin, $^1J_{\text{Pt,P}} = 2770\text{ Hz}$, $^2J_{\text{Pt,F}} = 183\text{ Hz}$)

IR:	$\tilde{\nu}$: 708 (s), 774 (s), 841 (s), 893 (m), 1065 (w), 1139 (m), 1216 (w), 1347 (m), 1424 (w), 2814 (w), 2899 (m), 2957 (w)
Raman:	$\tilde{\nu}$: 83 (s), 99 (w), 119 (vw), 158 (w), 223 (w), 243 (m), 272 (m), 417 (vw), 433 (w), 518 (m), 532 (s), 708 (vw), 720 (vw), 770 (vw), 796 (vw), 807 (vw), 841 (vw), 882 (vw), 895 (vw), 1066 (vw), 1147 (vw), 1204 (vw), 1228 (vw), 1346 (vw), 2812 (vw), 2899 (w), 2956 (vw)
MS EI 30 °C	m/z: 739 [M -CH ₃] ⁺ , 709 [M -CH ₃ -HF] ⁺
MS HR:	[M -CH ₃] ⁺ : berechnet: 738.9125 amu, gefunden: 738.9102 amu

5.5 Dichlorido-7-phenylnorbornadienplatin(II)

Kaliumtetrachloridoplatinat(II) (3.76 g, 9.06 mmol) wird in einem warmen Gemisch aus Wasser, Eisessig und Salzsäure gelöst und mit 7-Phenylnorbornadien (3.05 g, 18.1 mmol) versetzt. Das rote Gemisch wird 30 min. am Rückfluss erwärmt, wobei sich die Lösung entfärbt und ein gelber Feststoff ausfällt. Die erkaltete Suspension wird filtriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.65 g (89%)

NMR in THF-d₈:

¹ H	δ : 3.53 (s, 1H), 4.77 (m, 2H), 5.25 (m, 2H, ² J _{H,Pt} = 69 Hz), 5.47 (m, 2H, ² J _{H,Pt} = 69 Hz), 7.20 – 7.42 (m, 5H)
IR:	$\tilde{\nu}$: 3067 (w), 3050 (w), 2894 (vw), 1730 (w), 1596 (w), 1496 $\tilde{\nu}$ (w), 1448 (w), 1394 (w), 1340 (w), 1293 (m), 1228 (w), 1198 (w), 1163 (w), 1141 (w), 1078 (w), 1032 (w), 975 (m), 932 (w), 908 (w), 883 (w), 861 (w), 844 (w), 831 (w), 817 (w), 789 (w), 741 (s), 698 (s), 647 (w), 622 (w), 608 (w)
Raman:	$\tilde{\nu}$: 83 (s), 211 (w), 151 (m), 211 (w), 244 (w), 266 (w), 322 (w), 334 (w), 572 (w), 883 (w), 941 (w), 1004 (w), 1029 (w), 1078 (w), 1140 (w), 1157 (w), 1191 (w), 1228 (w), 1418 (w), 1582 (w), 1602 (w), 3034 (w), 3050 (w), 3059 (w), 3066 (w), 3076 (w)
MS EI 190 °C	m/z: 434 [M] ⁺ , 398 [M -HCl] ⁺ , 168 [PhNBD] ⁺ , 167 [Ph ₂ CH] ⁺ , 165 [C ₁₃ H ₉] ⁺

5.6 Dimethyl-7-phenylnorbornadienplatin(II)

Dichlorido-7-phenylnorbornadienplatin(II) (1.5 g, 3.45 mmol) wird bei 0 °C in Diethylether (25 mL) suspendiert und langsam mit Methyllithium (5.4 mL, 1.6 M) versetzt. Nach zwei Stunden wird eine kalte gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (5 mL) zugetropft und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Der erhaltene braune Rückstand wird in Pentan gelöst und durch Kühlen auf -80 °C als gelber Feststoff erhalten. Durch langsames Abdampfen von Pentan bei Raumtemperatur konnten Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute: 1.1 g (81%)

NMR in CDCl₃:

¹H δ: 0.77 (s, 3H, ²J_{H,Pt} = 90 Hz), 0.81 (s, 3H, ²J_{H,Pt} = 90 Hz), 3.39 (s, 1H), 4.28 (m, 2H), 4.84 (m, 2H, ²J_{H,Pt} = 38 Hz), 5.15 (m, 2H, ²J_{H,Pt} = 40 Hz), 7.04 (m, 2H), 7.17 – 7.30 (m, 3H)

¹³C{¹H} δ: 6.5 (s, ¹J_{Pt,C} = 809 Hz), 6.7 (s, ¹J_{Pt,C} = 812 Hz), 53.3 (s, ²J_{Pt,C} = 39 Hz), 86.0 (s, ¹J_{Pt,C} = 48 Hz), 87.3 (s, ³J_{Pt,C} = 44 Hz), 88.3 (s, ¹J_{Pt,C} = 48 Hz), 126.8 (s), 128.0 (s), 128.4 (s)

¹⁹⁵Pt{¹H} δ: -3551 (s, ¹J_{Pt,C} = 812 Hz)

IR: $\tilde{\nu}$: 3080 (vw), 3056 (w), 3018 (w), 2919 (w), 2863 (w), 2781 (w), 1596 (w), 1575 (w), 1495 (w), 1441 (w), 1300 (w), 1260 (w), 1170 (w), 1089 (m), 1073 (m), 1030 (w), 937 (w), 812 (w), 757 (w), 726 (s), 694 (s), 645 (m), 572 (m)

Raman: $\tilde{\nu}$: 83 (s), 143 (m), 163 (m), 184 (m), 236 (m), 256 (w), 531 (w), 554 (w), 574 (m), 619 (w), 647 (w), 859 (w), 899 (w), 920 (w), 937 (w), 991 (w), 1003 (m), 1031 (w), 1041 (w), 1089 (w), 1135 (w), 1155 (w), 1170 (w), 1197 (w), 1209 (w), 1228 (w), 1289 (w), 1305 (w), 1340 (w), 1436 (w), 1457 (w), 1580 (w), 1602 (w), 2868 (w), 2905 (w), 3001 (w), 3010 (w), 3038 (w), 3061 (w), 3078 (w)

MS EI 50 °C m/z: 393,3 [M]⁺, 168 [PhNBD]⁺, 167 [Ph₂CH]⁺, 165 [C₁₃H₉]⁺

5.7 *cis*-Bis(trifluorophosphan)dimethylplatin(II)

In einem mit einem Teflonhahn verschließbaren Kolben werden auf [PtMe₂(PhNBD)] (827 mg, 2.10 mmol) Dimethylether (etwa 5 mL) und Phosphor(III)-fluorid (500 mg, 5.7 mmol) bei -196 °C kondensiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine klare, gelbliche Lösung bildet. Nach einer Stunde wird durch eine fraktionierte Kondensation im Hochvakuum bei -10 °C, -78 °C und -196 °C das Reaktionsgemisch aufgereinigt. Dabei befindet sich die Titelverbindung in hoher Reinheit in der -78 °C-Kühlfalle.

Ausbeute: 750 mg (89%)

Smp: -54 °C

NMR in CD₂Cl₂:

¹H δ: 0.99 (t, ³J_{H,P} = 22 Hz, ²J_{H,Pt} = 74 Hz)

³¹P δ: 125.3 (q, ¹J_{P,F} = 1380 Hz, ¹J_{P,Pt} = 3300 Hz)

¹⁹F δ: -34.6 (m)

¹³C{¹H} δ: 1.2 (d m, ²J_{C,P} = 151 Hz, ¹J_{C,Pt} = 564 Hz)

¹⁹⁵Pt δ: 4704 (t sept sept, ¹J_{Pt,P} = 3270 Hz, ²J_{Pt,F} = 292 Hz, ²J_{Pt,H} = 77 Hz)

IR (Gas): $\tilde{\nu}$: 515 (s), 528 (m), 547 (w), 877 (vs), 907 (vs), 919 (vs), 926 (vs), 1217 (w), 2827 (w), 2910 (w), 2971 (w)

Raman: $\tilde{\nu}$: 83 (s), 96 (s), 225 (m), 236 (m), 297 (w), 389 (w), 527 (m), 550 (s), 626 (w), 741(w), 864 (w), 922 (w), 1211 (w), 1234 (w), 1428 (w), 2820 (w), 2902 (w), 2958 (w)

MS EI 30 °C m/z: 401 [M]⁺, 386 [M -CH₃]⁺, 371 [M -2CH₃]⁺, 298 [M -CH₃ -PF₃]⁺, 283 [M -2CH₃ -PF₃]⁺, 209 [PtCH₂]⁺, 88 [PF₃]⁺

MS HR: [M]⁺: berechnet: 399,9476 amu, gefunden: 399,9487 amu

5.8 *cis*-Dicarbonyldimethylplatin(II)

In einem mit einem Teflonhahn verschließbaren Kolben werden auf [PtMe₂(PhNBD)] (490 mg, 1.25 mmol) Dimethylether (5 mL) und Kohlenstoffmonoxid (3.1 mmol) bei -196 °C kondensiert. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Im Hochvakuum wird durch eine fraktionierte Kondensation bei -15 °C, -78 °C und

-196 °C das Reaktionsgemisch aufgereinigt. Dabei befindet sich die Titelverbindung in hoher Reinheit in der -78 °C-Kühlfalle.

Ausbeute: 250 mg (71%)

Durch langsames Abkühlen einer Dichlormethan-Lösung auf -80 °C konnten Einkristalle erhalten werden.

Smp: 5 °C

NMR in CD₂Cl₂:

¹H δ: 0.88 (s, ²J_{H,Pt} = 78 Hz)

¹³C{¹H} δ: -2.1 (¹J_{C,Pt} = 592 Hz), 178,2 (¹J_{C,Pt} = 908 Hz)

¹⁹⁵Pt δ: -4255 (sept, ²J_{Pt,H} = 77 Hz)

¹⁹⁵Pt{¹H} δ: -4255 (s, ¹J_{Pt,C} = 904 Hz, ¹J_{Pt,C} = 591 Hz)

IR (Gas): $\tilde{\nu}$: 462 (m), 2044 (w), 2079 (vs), 2121 (vs), 2128 (vs), 2830 (w), 2907 (m), 2968 (m)

Raman: $\tilde{\nu}$: 83 (s), 117 (m), 287 (w), 411 (m), 460 (w), 544 (m), 561 (m), 1232 (w), 1418 (w), 2063 (w), 2118 (w), 2821 (w), 2896 (w), 2960 (w)

MS EI 30 °C m/z: 281 [M]⁺⁺, 266 [M -CH₃]⁺, 251 [M -2 CH₃]⁺, 238 [M -CH₃ -CO]⁺, 209 [PtCH₂]⁺

5.9 Bis[bis(difluorosphino)methandimethylplatin(II)] in aHF

In einem 4 mm-PFA-Rohr wird auf Bis[bis(difluorosphino)methandimethylplatin(II)] (120 mg, 0.16 mmol) 0.5 mL aHF kondensiert. Bei -50 °C löst sich der Platinkomplex innerhalb von einer Stunde zu einer leicht gelblichen Lösung. Das entstandene Gas wird abgezogen und das Rohr verschmolzen.

NMR in aHF mit einem Film CD₂Cl₂ zwischen PFA und NMR-Rohr bei -60 °C:

¹H δ: 1.87 (m,br, 3H), 4.04 bis 4.44 (m, 2H)

³¹P δ: 126.2 (m, ¹J_{P,Pt} = 7,6 kHz), 211.7 (m)

¹⁹F δ: -81.5 (m), -72.2 (m), -61.7 (m), -50.1 (m)

¹³C{¹H} δ: 9 (m, br), 45 (m, br)

¹⁹⁵Pt{¹H¹⁹F} δ: -4120 (m, br)

5.10 Bis(trifluorophosphan)dimethylplatin(II) in aHF

In einem 4 mm-PFA-Rohr werden $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ (100 mg, 0.25 mmol) und anschließend aHF (0.5 mL) kondensiert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ reagiert der Platinkomplex unter Gasentwicklung innerhalb von einer Stunde zu einer farblosen Lösung. Das entstandene Gas wird abgezogen und das Rohr verschmolzen.

NMR in aHF, $-80\text{ }^\circ\text{C}$:

^1H	δ : 0.8 (m, br)
^{31}P	δ : HP 59.9 (q, br, $^1J_{\text{P,Pt}} = 9970\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 1290\text{ Hz}$), 145.5 (q, br, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3350\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 1430\text{ Hz}$), NP 65.7 (q d, $^1J_{\text{P,Pt}} = 9970\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 1260\text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,P}} = 55\text{ Hz}$), 137.8 (q d, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3370\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 1430\text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,P}} = 55\text{ Hz}$)
^{19}F	δ : HP -42.3 (d, br, $^1J_{\text{F,P}} = 1440\text{ Hz}$, $^2J_{\text{F,Pt}} = 271\text{ Hz}$), -33.8 (d, br, $^1J_{\text{F,P}} = 1250\text{ Hz}$, $^2J_{\text{F,Pt}} = 1240\text{ Hz}$), NP -40.7 (d, $^1J_{\text{F,P}} = 1430\text{ Hz}$, $^2J_{\text{F,Pt}} = 269\text{ Hz}$), -34.7 (d, $^1J_{\text{F,P}} = 1260\text{ Hz}$, $^2J_{\text{F,Pt}} = 1160\text{ Hz}$)

5.11 Bis(trifluorophosphan)methylplatin(II)-tetrafluoridoborat

Zu der Reaktionslösung aus Kapitel 5.10 wird Bor(III)-fluorid (0.3 mmol) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzukondensiert. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Das in der Gasphase verbliebene BF_3 wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ einkondensiert und das Rohr verschmolzen. Bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine gelbliche Lösung erhalten, die sich nach 20 Minuten rotbraun verfärbt. Durch langsames Kühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurden Kristalle erhalten.

NMR in aHF, $-60\text{ }^\circ\text{C}$:

^1H	δ : 0.9 (m, br)
^{31}P	δ : 49.5 (q d, $^1J_{\text{P,Pt}} = 12140\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 1250\text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,P}} = 56\text{ Hz}$), 154.1 (q d, $^1J_{\text{P,F}} = 1440\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3680\text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,P}} = 56\text{ Hz}$)
^{19}F	δ : -41.3 (d, $^1J_{\text{F,P}} = 1440\text{ Hz}$, $^2J_{\text{F,Pt}} = 306\text{ Hz}$), -32.5 (d, $^1J_{\text{F,P}} = 1260\text{ Hz}$, $^2J_{\text{F,Pt}} = 1400\text{ Hz}$)

5.12 Bis(trifluorosphan)methylplatin(II)-hexafluoridoantimonat

In einem 4 mm-PFA-Rohr werden $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ (50 mg, 0.13 mmol) und Antimon(V)-fluorid (250 mg, 1.2 mmol) getrennt von einander durch eine Schlauchklemme eingefüllt. Anschließend wird aHF (0.5 mL) zum Platinkomplex kondensiert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ reagiert dieser unter Gasentwicklung innerhalb von einer Stunde zu einer farblosen Lösung. Das entstandene Gas wird abgezogen und die Schlauchklemme geöffnet. Beim Durchmischen bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag, der sich bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ ohne weitere Gasentwicklung löst. Das Rohr wird verschmolzen. Durch langsames Kühlen der Probe auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ werden Kristalle erhalten.

NMR in aHF, $-35\text{ }^\circ\text{C}$:

^1H	δ : 0.8 (m, br)
^{19}F	δ : -40.8 (d, $^1J_{\text{F,P}} = 1440\text{ Hz}$, $^2J_{\text{F,Pt}} = 312\text{ Hz}$), -31.8 (d, $^1J_{\text{F,P}} = 1260\text{ Hz}$, $^2J_{\text{F,Pt}} = 1430\text{ Hz}$), -94.4 (br), -120.7 (br), -143.4 (br)
^{31}P	δ : 47.9 (q d, $^1J_{\text{P,Pt}} = 12390\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,F}} = 1260\text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,P}} = 56\text{ Hz}$), 155.6 (q d, $^1J_{\text{P,F}} = 1430\text{ Hz}$, $^1J_{\text{P,Pt}} = 3740\text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,P}} = 55\text{ Hz}$)

5.13 Bis(trifluorosphan)platin(II)-bis(hexafluoridoantimonat)

In einem 4 mm-PFA-Rohr werden $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$ (50 mg, 0.12 mmol) und Antimon(V)-fluorid (250 mg, 1.2 mmol) getrennt von einander durch eine Schlauchklemme eingefüllt. Anschließend wird aHF (0.5 mL) zum Platinkomplex kondensiert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ reagiert dieser unter Gasentwicklung innerhalb von einer Stunde zu einer farblosen Lösung. Das entstandene Gas wird abgezogen und die Schlauchklemme geöffnet. Beim Durchmischen bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Das Rohr wird verschmolzen. Der Niederschlag löst sich bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ vollständig ohne weitere Gasentwicklung. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur ist eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Es entstehen die Verbindungen $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$ und (vermutlich) $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_3]^+$ im Verhältnis 3:2. Durch langsames Kühlen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$. Beim Umkristallisieren von $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$ aus aHF entsteht zudem $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$.

Ausbeute $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$: 20 mg (20%)

NMR [Pt(PF₃)₂](SbF₆)₂ in aHF:

¹⁹F δ: -33.5 (d, ¹J_{F,P} = 1300 Hz, ²J_{F,Pt} = 827 Hz)

³¹P δ: 8.5 (q, br, ¹J_{P,Pt} = 8640 Hz, ¹J_{P,F} = 1310 Hz)

Raman $\tilde{\nu}$: 83 (s), 119 (w), 218 (w), 232 (m), 281 (m), 300 (w), 390 (w), 411 (w), 560 (w), 587 (w), 649 (s), 985 (m), 1047 (w)

NMR vermutlich [PtMe(PF₃)₃]⁺ in aHF:

¹H δ: 1.06 (q, ³J_{H,P} = 8 Hz, ²J_{H,Pt} = 53 Hz)

¹⁹F δ: -33.1 (d, 3F, ¹J_{F,P} = 1400 Hz, ²J_{F,Pt} = 285 Hz), -41.1 (m, 6F)

³¹P δ: 122.4 (qt, 1P, ¹J_{P,F} = 1400 Hz, ²J_{P,P} = 78 Hz, ¹J_{P,Pt} = 3640 Hz), 96.5 (m, 2P)

Abbildungen der ¹⁹F und ³¹P-Spektren befinden sich am Ende des experimentellen Teils.

5.14 Bis[1,2-Bis(bis(trifluormethyl)phosphino)ethan]di- μ -fluorodiplatin(II)-dodecafluordodecaborat

In ein 4 mm-PFA-Rohr werden 1,2-Bis(bis(trifluormethyl)phosphino)ethanplatin(II)-bishexafluoroantimonat (40 mg, 40 nmol) und Cäsiumdodecafluordodecaborat (50 mg, 80 nmol) gewogen. Es werden 1.5 mL aHF aufkondensiert und das Rohr verschmolzen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur lösen sich beide Verbindungen nicht vollständig. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und das Rohr wird in der Mitte vorsichtig geknickt, so dass zwei Kammern entstehen. Durch langsames Kühlen auf -80 °C werden zwei verschiedene Kristallformen erhalten. Durch Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden die einen als CsSbF₆ und die anderen als Bis[1,2-Bis(bis(trifluormethyl)phosphino)ethan]di- μ -fluorodiplatin(II)-dodecafluordodecaborat Dihydrogenfluorid identifiziert.

NMR in aHF:

¹⁹F δ: -54.5 (m, br, 24F), -267 (m, br, 12F),

5.15 Dicarboxyldimethylplatin(II) in aHF

In ein auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes 4 mm-PFA-Rohr werden $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ (80 mg, 0.28 mmol) und aHF (0.5 mL) kondensiert. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ löst sich der Platinkomplex unter Gasentwicklung zu einer gelben Lösung. Das entstandene Gas wird abgezogen und das Rohr verschmolzen.

NMR in aHF:

^1H δ : 0.83 (s, br, $^2J_{\text{H,Pt}} = 60\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ : -17.6 (s, $^1J_{\text{C,Pt}} = 319\text{ Hz}$), 161.9 (s, $^1J_{\text{C,Pt}} = 1780\text{ Hz}$), 172.1 (s, $^1J_{\text{C,Pt}} = 866\text{ Hz}$)

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ δ : -4273 (s)

Nach der Messung der NMR-Spektren wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung innerhalb von 10 Minuten braun verfärbt. Anschließend wird für 5 Stunden auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und ein schwarzer Feststoff setzt sich ab. Bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird das Rohr geöffnet und schnell an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Hochvakuum entfernt. Das feine, schwarze, nanokristalline Platin wird quantitativ erhalten.

Raman: keine Banden

Pulverdiffraktogramm siehe Kapitel 2.16

5.16 Das Cyclooctadienmethylplatin(II)- Kation

In einem 4 mm-PFA-Rohr wird auf $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ (50 mg, 0.15 mmol) aHF (0.5 mL) bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ kondensiert. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ löst sich der Platinkomplex unter Gasentwicklung zu einer bräunlichen Lösung. Das entstandene Gas wird abgezogen und das Rohr verschmolzen.

NMR in aHF bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$:

^1H δ : 1.18 (m, br, 3H), 2.82 (m, br, 8H), 5.14 (s, 2H, $^2J_{\text{H,Pt}} = 97\text{ Hz}$),

5.85 (m, br, 2H)

5.17 Bis(cyclooctadienplatin(II))- μ -fluorido-tris(hexafluoridoantimonat)

In einem PFA-Rohr wird auf [PtMe₂(COD)] (40 mg, 0.12 mmol) und Antimon(V)-fluorid (80 mg, 0.36 mmol), die keinen Kontakt zueinander haben, bei -196 °C aHF (0.5 mL) kondensiert. Bei -78 °C wird alles vermischt und es setzt eine starke Gasentwicklung ein. Aus der gelb gefärbten Lösung wird ein gelber Feststoff erhalten, der sich beim Erwärmen auf 20 °C unter Gasentwicklung vollständig auflöst. Das Gas wird abgezogen und das Rohr verschmolzen. Beim langsamen Kühlen auf -80 °C wird ein gelber kristalliner Feststoff erhalten.

NMR in aHF:

¹H δ : 2.02 (m, br, 4H), 2.61 (m, br, 4H), 5.73 (s, 4H, ²J_{H,Pt} = 95 Hz)

NMR in CD₃CN:

¹H δ : 2.44 (m, br, 4H), 2.75 (m, br, 4H), 6.17 (s, 4H, ²J_{H,Pt} = 67 Hz)

¹⁹F δ : 122 (m, br)

¹³C{¹H} δ : 31.4 (s), 109.9 (¹J_{C,Pt} = 162 Hz)

¹⁹⁵Pt{¹⁹F} δ : -3424 (s)

5.18 Bis(cyclooctadien)di- μ -chloridodiplatin(II)-bis(undecafluoridodiantimonat)

In einem NMR-Röhrchen wird auf [Pt₂(COD)₂F](SbF₆)₃ (50 mg, 0.06 mmol) CD₂Cl₂ (0.5 mL) kondensiert und das Rohr verschmolzen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur löst sich der Platinkomplex unter Gasentwicklung zu einer farblosen Lösung. Durch Kühlen der Lösung auf -80 °C wurden Einkristalle erhalten.

NMR in CD₂Cl₂:

¹H δ : 2.33 (m, br, 4H), 2.98 (m, br, 4H), 6.00 (m, br, 4H)

¹³C{¹H} δ : 31.2 (s), 109.8 (s)

5.19 Umsetzungen mit Xenon

a) In einem 4 mm PFA-Rohr werden [Pt₂(COD)₂F](SbF₆)₃ (13 mg, 0.02 mmol) und SbF₅ (110 mg, 0.51 mmol) gefüllt. Bei -196 °C werden aHF (200 mg) und Xenon (1.3 mmol) aufkondensiert und das Rohr verschmolzen. Das Rohr wird bei -196 °C im

Stickstoffgegenstrom in eine dickwandige Glasampulle überführt, in die zusätzlich Xenon einkondensiert wird. Die Glasampulle wird verschmolzen. Durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur wird eine klare Lösung erhalten.

b) In eine dickwandige Glasampulle werden $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$ (13 mg, 0.018 mmol) und SbF_5 (200 mg, 1 mmol) gefüllt. Xenon (0.15 mL flüssig) wird aufkondensiert und das Rohr verschmolzen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wird ein zwei Phasensystem aus einer farblosen und einer gelblichen Lösung erhalten.

c) In eine 4 mm Glasampulle werden $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ (50 mg, 0.18) und Xenon (0.15 mL flüssig) kondensiert und die Ampulle verschmolzen. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine klare Lösung erhalten, aus der sich beim Bestrahlen mit UV-Licht ein feiner schwarzer Feststoff abscheidet, bei dem es sich vermutlich um Platin handelt.

In keinem Fall konnte ein Xenon-Komplex erhalten werden.

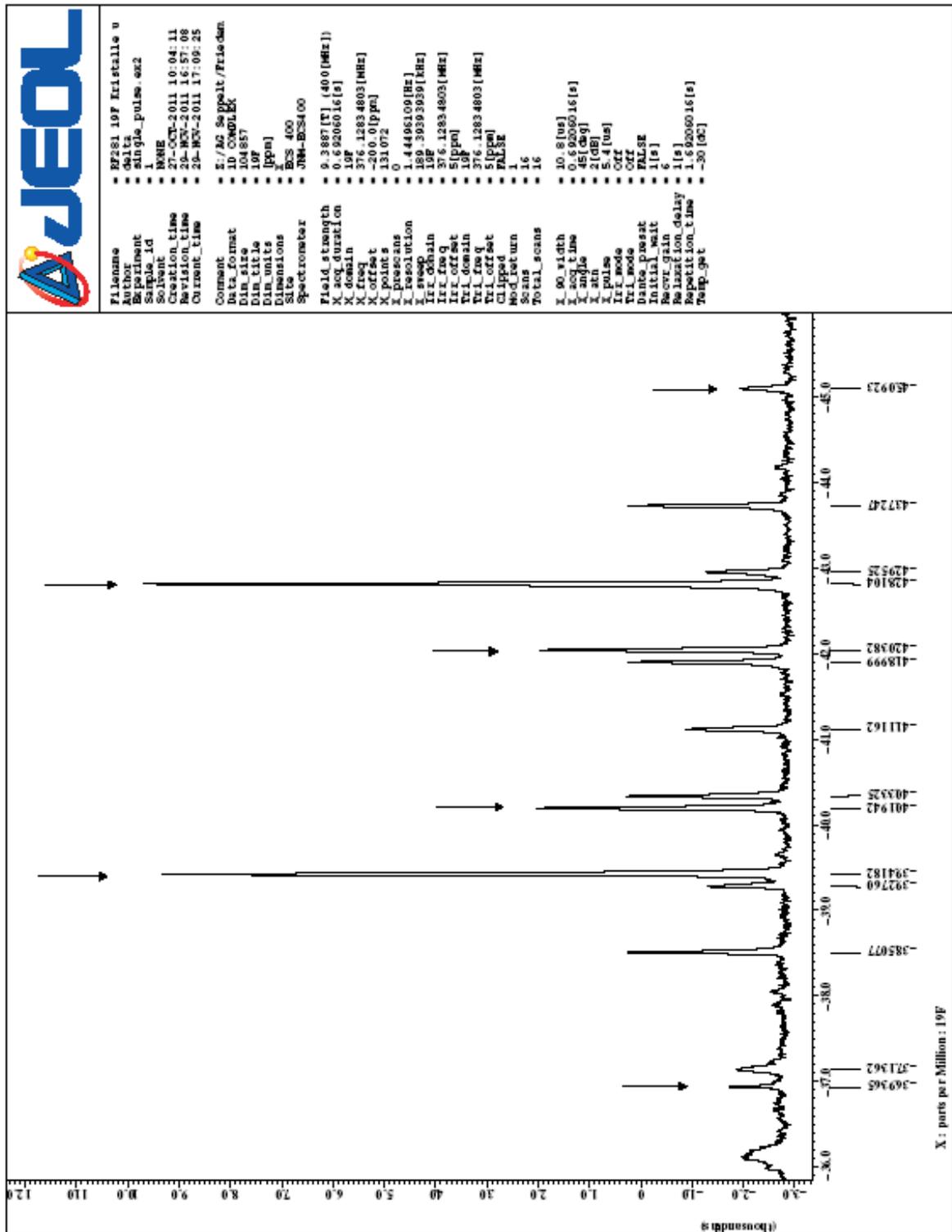
5.20 Umsetzungen mit AsF_3

a) In ein 4 mm PFA-Rohr wird $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$ (40 mg, 0.05 mmol) gefüllt. Bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ werden aHF (~200 mg) und AsF_3 (~100 mg, 0.8 mmol) aufkondensiert und das Rohr verschmolzen. Durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur wird eine klare Lösung erhalten. Im ^{19}F -NMR sind nur die Edukte erkennbar.

b) In eine 5 mm Glasampulle mit Teflonhahn werden $[\text{PtMe}_2(\text{CO})_2]$ (50 mg, 0.18) und AsF_3 (0.4 mL flüssig) kondensiert und die Ampulle verschmolzen. Bei Raumtemperatur wird eine klare Lösung erhalten. Weder nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur, noch durch Bestrahlen mit UV-Licht konnte eine Reaktion mit AsF_3 nachgewiesen werden. Es scheidet sich nur ein feiner schwarzer Feststoff ab, bei dem es sich vermutlich um Platin handelt.

In keinem Fall konnte ein AsF_3 -Komplex erhalten werden.

NMR-Spektren vermutlich von $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_3]^+$. Siehe Kapitel 5.13



6 Kristallographischer Anhang

6.1 [PtMe₂((CF₃)₂PC₂H₄P(CF₃)₂)]

Tabelle 13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [PtMe₂((CF₃)₂PC₂H₄P(CF₃)₂)]

Summenformel	C ₈ H ₄ F ₁₂ P ₂ Pt
Molekulargewicht [g/mol]	585.14
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Tetragonal, P4 ₂
Gitterkonstanten	a = 9.7971(14) Å α = 90° b = 9.7971(14) Å β = 90° c = 8.497(2) Å γ = 90°
Volumen	815.6(3) Å ³
Z	2
berechnete Dichte	2.383 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	8.910 mm ⁻¹
F(000)	536
Bereich der Datensammlung	2.08 bis 30.56°
kleinste und größte Indices	-12 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 12
gemessene / unabhängige Reflexe	13380, 2493 [R(int) = 0.0284]
Vollständigkeit bis theta = 30.56°	99.9 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	2493 / 1 / 106
Goodness-of-fit gegen F ²	1.051
endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0579
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0654
größte und kleinste Restelektronendichte	1.475 und -0.323 e.Å ⁻³

Tabelle 14: Atomkoordinaten (•10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (•10³ Å²) für [PtMe₂((CF₃)₂PC₂H₄P(CF₃)₂)]. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-1003(9)	4002(9)	778(7)	72(2)
C(2)	882(16)	8006(11)	4664(16)	125(5)
C(3)	3010(11)	5870(16)	4664(16)	125(6)
C(4)	502(15)	5472(16)	6394(10)	167(8)
F(1)	-401(9)	8294(8)	4664(15)	176(5)
F(2)	1374(11)	8489(9)	5967(10)	166(4)
F(3)	1503(9)	8627(6)	3503(9)	131(2)
F(4)	3487(9)	6378(11)	5977(11)	171(4)
F(5)	3297(8)	4603(9)	4671(15)	176(5)
F(6)	3634(6)	6504(9)	3499(9)	129(2)
P	1075(2)	6074(2)	4495(2)	72(1)
Pt	0	5000	2579(2)	39(1)

Tabelle 15: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in [PtMe₂((CF₃)₂PC₂H₄P(CF₃)₂)]

C(1)-Pt	2.065(7)	F(1)-C(2)-F(2)	106.4(11)	C(4)-P-C(3)	102.0(7)
C(2)-F(1)	1.288(16)	F(1)-C(2)-F(3)	110.6(15)	C(2)-P-C(3)	101.3(6)
C(2)-F(2)	1.297(15)	F(2)-C(2)-F(3)	107.5(8)	C(4)-P-Pt	110.8(3)
C(2)-F(3)	1.309(13)	F(1)-C(2)-P	108.3(7)	C(2)-P-Pt	118.8(5)
C(2)-P	1.907(11)	F(2)-C(2)-P	112.9(12)	C(3)-P-Pt	118.6(5)
C(3)-F(5)	1.273(16)	F(3)-C(2)-P	111.0(8)	C(1)-Pt-C(1)#1	84.3(5)
C(3)-F(4)	1.308(15)	F(5)-C(3)-F(4)	106.8(10)	C(1)-Pt-P	179.7(3)
C(3)-F(6)	1.319(13)	F(5)-C(3)-F(6)	111.1(16)	C(1)#1-Pt-P	95.4(2)
C(3)-P	1.912(11)	F(4)-C(3)-F(6)	107.2(8)	C(1)-Pt-P#1	95.4(2)
C(4)-C(4)#1	1.350(16)	F(5)-C(3)-P	108.7(7)	C(1)#1-Pt-P#1	179.7(3)
C(4)-P	1.807(8)	F(4)-C(3)-P	112.2(12)	P-Pt-P#1	84.89(11)
P-Pt	2.206(2)	F(6)-C(3)-P	110.7(7)		
Pt-C(1)#1	2.065(7)	C(4)#1-C(4)-P	116.7(3)		
Pt-P#1	2.206(2)	C(4)-P-C(2)	103.1(7)		

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x,-y+1,z

Tabelle 16: Anisotrope Temperaturfaktoren (Å²x 10³) für [PtMe₂((CF₃)₂PC₂H₄P(CF₃)₂)]. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	91(6)	88(6)	36(3)	-15(4)	-15(4)	11(4)
C(2)	172(12)	100(7)	103(9)	-51(7)	65(9)	-70(8)
C(3)	100(7)	175(12)	101(8)	69(9)	-55(7)	-68(8)
C(4)	222(15)	252(16)	27(3)	1(5)	-1(4)	-196(14)
F(1)	130(6)	129(5)	269(13)	-116(7)	67(8)	-20(5)
F(2)	247(9)	155(7)	95(5)	-71(5)	30(5)	-106(6)
F(3)	212(7)	80(4)	101(5)	-6(3)	37(5)	-47(4)
F(4)	160(7)	248(9)	106(5)	30(5)	-79(5)	-110(6)
F(5)	132(5)	127(6)	269(13)	61(8)	-119(8)	-14(5)
F(6)	78(4)	210(7)	100(5)	43(5)	-5(3)	-41(4)
P	93(1)	93(1)	28(1)	0(1)	1(1)	-53(1)
Pt	49(1)	49(1)	19(1)	0	0	8(1)

6.2 [PtMe₂(F₂PCH₂PF₂)₂]₂

Tabelle 17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [PtMe₂(F₂PCH₂PF₂)₂]₂

Summenformel	C ₆ H ₁₆ F ₈ P ₄ Pt ₂
Molekulargewicht [g/mol]	754.25
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Gitterkonstanten	a = 7.7336(16) Å α = 77.679(4)°. b = 8.8386(19) Å β = 83.538(5)°. c = 13.297(3) Å γ = 65.196(4)°.
Volumen	805.8(3) Å ³
Z	2
berechnete Dichte	3.109 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	17.804 mm ⁻¹
F(000)	680
Bereich der Datensammlung	1.57 bis 30.54°.
kleinste und größte Indices	-9 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 18
gemessene / unabhängige Reflexe	13346, 4776 [R(int) = 0.0265]
Vollständigkeit bis theta = 30.54°	97.1 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4776 / 0 / 186
Goodness-of-fit gegen F ²	1.013
endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0219, wR2 = 0.0503
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0531
Extinktionskoeffizient	0.00197(13)
größte und kleinste Restelektronendichte	2.581 und -2.457 e.Å ⁻³

Tabelle 18: Atomkoordinaten (•10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (•10³ Å²) für [PtMe₂(F₂PCH₂PF₂)₂]₂ U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3733(6)	4668(4)	3447(3)	16(1)
C(2)	8013(6)	-559(4)	1593(3)	14(1)
C(3)	8927(7)	2902(5)	4141(3)	21(1)
C(4)	10965(6)	81(5)	3151(4)	21(1)
C(5)	6716(7)	5848(4)	1548(3)	20(1)
C(6)	9099(6)	3153(5)	559(3)	20(1)
F(1)	5010(4)	3195(3)	5266(2)	20(1)
F(2)	3752(4)	1788(3)	4434(2)	21(1)
F(3)	2131(4)	6482(3)	1767(2)	26(1)
F(4)	2272(4)	3707(3)	2170(2)	25(1)
F(5)	4596(4)	1133(3)	887(2)	22(1)
F(6)	7189(4)	1056(3)	-256(2)	23(1)
F(7)	5646(4)	-750(3)	3092(2)	22(1)
F(8)	8884(4)	-2598(3)	3362(2)	24(1)

P(1)	5196(1)	2645(1)	4199(1)	11(1)
P(2)	3628(2)	4635(1)	2103(1)	13(1)
P(3)	6464(2)	1421(1)	848(1)	12(1)
P(4)	7632(2)	-662(1)	2964(1)	13(1)
Pt(1)	8081(1)	1217(1)	3628(1)	10(1)
Pt(2)	6346(1)	3766(1)	1233(1)	10(1)

Tabelle 19: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in [PtMe₂(F₂PCH₂PF₂)₂]

C(1)-P(2)	1.804(4)	P(2)-C(1)-P(1)	114.3(2)	F(2)-P(1)-F(1)	97.68(15)
C(1)-P(1)	1.809(3)	P(2)-C(1)-H(1A)	108.7	F(2)-P(1)-C(1)	100.47(18)
C(1)-H(1A)	0.9900	P(1)-C(1)-H(1A)	108.7	F(1)-P(1)-C(1)	99.20(15)
C(1)-H(1B)	0.9900	P(2)-C(1)-H(1B)	108.7	F(2)-P(1)-Pt(1)	119.24(10)
C(2)-P(3)	1.802(3)	P(1)-C(1)-H(1B)	108.7	F(1)-P(1)-Pt(1)	117.21(11)
C(2)-P(4)	1.803(4)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.6	C(1)-P(1)-Pt(1)	118.98(14)
C(2)-H(2A)	0.9900	P(3)-C(2)-P(4)	113.51(19)	F(3)-P(2)-F(4)	97.89(16)
C(2)-H(2B)	0.9900	P(3)-C(2)-H(2A)	108.9	F(3)-P(2)-C(1)	98.63(15)
C(3)-Pt(1)	2.113(4)	P(4)-C(2)-H(2A)	108.9	F(4)-P(2)-C(1)	100.46(18)
C(3)-H(3A)	0.9800	P(3)-C(2)-H(2B)	108.9	F(3)-P(2)-Pt(2)	118.69(11)
C(3)-H(3B)	0.9800	P(4)-C(2)-H(2B)	108.9	F(4)-P(2)-Pt(2)	119.94(11)
C(3)-H(3C)	0.9800	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.7	C(1)-P(2)-Pt(2)	117.14(14)
C(4)-Pt(1)	2.112(4)	Pt(1)-C(3)-H(3A)	109.5	F(6)-P(3)-F(5)	98.28(15)
C(4)-H(4A)	0.9800	Pt(1)-C(3)-H(3B)	109.5	F(6)-P(3)-C(2)	99.17(15)
C(4)-H(4B)	0.9800	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	F(5)-P(3)-C(2)	100.84(17)
C(4)-H(4C)	0.9800	Pt(1)-C(3)-H(3C)	109.5	F(6)-P(3)-Pt(2)	117.86(10)
C(5)-Pt(2)	2.108(4)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	F(5)-P(3)-Pt(2)	119.68(10)
C(5)-H(5A)	0.9800	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(2)-P(3)-Pt(2)	117.20(13)
C(5)-H(5B)	0.9800	Pt(1)-C(4)-H(4A)	109.5	F(7)-P(4)-F(8)	97.86(15)
C(5)-H(5C)	0.9800	Pt(1)-C(4)-H(4B)	109.5	F(7)-P(4)-C(2)	99.90(18)
C(6)-Pt(2)	2.107(4)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	F(8)-P(4)-C(2)	100.41(15)
C(6)-H(6A)	0.9800	Pt(1)-C(4)-H(4C)	109.5	F(7)-P(4)-Pt(1)	119.64(11)
C(6)-H(6B)	0.9800	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	F(8)-P(4)-Pt(1)	118.09(11)
C(6)-H(6C)	0.9800	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(2)-P(4)-Pt(1)	117.14(13)
F(1)-P(1)	1.567(2)	Pt(2)-C(5)-H(5A)	109.5	C(4)-Pt(1)-C(3)	84.51(18)
F(2)-P(1)	1.564(3)	Pt(2)-C(5)-H(5B)	109.5	C(4)-Pt(1)-P(1)	172.03(13)
F(3)-P(2)	1.557(2)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(3)-Pt(1)-P(1)	87.52(13)
F(4)-P(2)	1.565(3)	Pt(2)-C(5)-H(5C)	109.5	C(4)-Pt(1)-P(4)	86.77(13)
F(5)-P(3)	1.561(3)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	C(3)-Pt(1)-P(4)	171.06(13)
F(6)-P(3)	1.561(3)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	P(1)-Pt(1)-P(4)	101.19(4)
F(7)-P(4)	1.559(3)	Pt(2)-C(6)-H(6A)	109.5	C(6)-Pt(2)-C(5)	83.71(18)
F(8)-P(4)	1.576(2)	Pt(2)-C(6)-H(6B)	109.5	C(6)-Pt(2)-P(2)	169.86(13)
P(1)-Pt(1)	2.1941(11)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(5)-Pt(2)-P(2)	87.17(13)
P(2)-Pt(2)	2.1967(11)	Pt(2)-C(6)-H(6C)	109.5	C(6)-Pt(2)-P(3)	87.20(12)
P(3)-Pt(2)	2.2024(10)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(5)-Pt(2)-P(3)	170.64(13)
P(4)-Pt(1)	2.1987(11)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	P(2)-Pt(2)-P(3)	101.72(4)

Tabelle 20: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{PtMe}_2(\text{F}_2\text{PCH}_2\text{PF}_2)]_2$ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	20(2)	17(2)	9(2)	-3(1)	-2(2)	-3(1)
C(2)	20(2)	10(1)	14(2)	-5(1)	2(2)	-6(1)
C(3)	22(2)	26(2)	20(2)	-7(2)	-2(2)	-14(2)
C(4)	12(2)	23(2)	25(2)	-7(2)	2(2)	-3(2)
C(5)	28(2)	11(2)	24(2)	-4(1)	-5(2)	-11(2)
C(6)	15(2)	30(2)	17(2)	-6(2)	4(2)	-12(2)
F(1)	26(1)	22(1)	10(1)	-6(1)	0(1)	-7(1)
F(2)	17(1)	23(1)	25(1)	-4(1)	5(1)	-11(1)
F(3)	25(1)	21(1)	15(1)	-1(1)	-2(1)	6(1)
F(4)	24(1)	40(1)	22(1)	-11(1)	3(1)	-21(1)
F(5)	23(1)	21(1)	29(2)	-5(1)	-6(1)	-14(1)
F(6)	38(2)	20(1)	12(1)	-5(1)	0(1)	-11(1)
F(7)	22(1)	29(1)	21(1)	-6(1)	5(1)	-19(1)
F(8)	30(1)	14(1)	21(1)	-1(1)	-5(1)	-4(1)
P(1)	12(1)	14(1)	8(1)	-2(1)	0(1)	-5(1)
P(2)	14(1)	14(1)	10(1)	-3(1)	-2(1)	-3(1)
P(3)	17(1)	12(1)	10(1)	-4(1)	-1(1)	-7(1)
P(4)	16(1)	11(1)	11(1)	-2(1)	0(1)	-6(1)
Pt(1)	11(1)	12(1)	8(1)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
Pt(2)	14(1)	9(1)	8(1)	-2(1)	0(1)	-6(1)

6.3 $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$

Tabelle 21 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_{18}\text{P}_6\text{Pt}_3$
Molekulargewicht [g/mol]	1203.29
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 13.792(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 8.263(3)$ Å $\beta = 106.676(13)^\circ$. $c = 23.718(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$2589.5(17)$ Å ³
Z	4
berechnete Dichte	3.087 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	16.662 mm ⁻¹
F(000)	2160
Bereich der Datensammlung	1.54 bis 30.64° .
kleinste und größte Indices	$-19 \leq h \leq 18$, $-11 \leq k \leq 11$, $-32 \leq l \leq 33$
gemessene / unabhängige Reflexe	7869, 7869 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis $\theta = 30.54^\circ$	98.6 %
Absorptionskorrektur	keine

Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7869 / 0 / 307
Goodness-of-fit gegen F^2	0.955
endgültiger R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0971
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1067
Extinktionskoeffizient	0.000079(13)
größte und kleinste Restelektronendichte	4.293 und -3.635 e.Å ⁻³

Tabelle: 22 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$) für $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$.
 $U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	8986(1)	5299(1)	9230(1)	18(1)
Pt(2)	7316(1)	4881(1)	7521(1)	22(1)
Pt(3)	5545(1)	5247(1)	5842(1)	18(1)
P(2)	10355(2)	4709(3)	8971(1)	22(1)
P(5)	5594(2)	7913(3)	5821(1)	21(1)
P(3)	8369(2)	6564(3)	7292(1)	22(1)
P(6)	6894(2)	4696(3)	5555(1)	21(1)
P(1)	9075(2)	7958(3)	9231(1)	21(1)
P(4)	7972(3)	2542(4)	7370(2)	38(1)
F(1)	9126(5)	8850(8)	9807(3)	33(1)
F(7)	8931(5)	7785(8)	7763(3)	39(2)
F(14)	5688(6)	8806(8)	6406(3)	38(2)
F(2)	9946(5)	8844(8)	9075(3)	39(2)
F(3)	8195(5)	8891(9)	8817(3)	39(2)
F(5)	10944(5)	3142(9)	9188(3)	40(2)
F(13)	4677(5)	8818(9)	5428(3)	37(2)
F(18)	6950(5)	3133(9)	5217(3)	37(2)
F(8)	7920(5)	7763(9)	6787(3)	40(2)
F(17)	7897(5)	4506(12)	6049(3)	48(2)
F(15)	6429(5)	8815(8)	5631(3)	37(2)
F(9)	9274(4)	5987(9)	7087(3)	34(2)
F(6)	11254(5)	5880(10)	9094(3)	40(2)
F(4)	10199(5)	4471(9)	8301(3)	35(2)
F(12)	8407(10)	1443(13)	7894(5)	87(4)
F(16)	7256(6)	5880(10)	5166(4)	45(2)
C(6)	5293(9)	2780(13)	5919(5)	31(2)
F(10)	8907(6)	2471(11)	7124(4)	56(2)
F(11)	7323(8)	1375(13)	6927(6)	102(5)
C(2)	8678(9)	2833(14)	9267(6)	34(2)
C(1)	7600(8)	5581(14)	9424(5)	28(2)
C(3)	6528(9)	6914(16)	7699(5)	36(3)
C(5)	4285(8)	5533(14)	6166(5)	30(2)
C(4)	6185(10)	3550(20)	7751(6)	52(4)

Tabelle 23: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in [PtMe₂(PF₃)₂]

Pt(1)-C(2)	2.089(11)	C(2)-Pt(1)-C(1)	83.7(4)	F(11)-P(4)-F(12)	101.7(8)
Pt(1)-C(1)	2.104(9)	C(2)-Pt(1)-P(1)	170.5(3)	F(11)-P(4)-F(10)	95.9(7)
Pt(1)-P(1)	2.200(3)	C(1)-Pt(1)-P(1)	86.8(3)	F(12)-P(4)-F(10)	96.2(6)
Pt(1)-P(2)	2.202(2)	C(2)-Pt(1)-P(2)	89.8(3)	F(11)-P(4)-Pt(2)	118.8(4)
Pt(2)-C(3)	2.108(11)	C(1)-Pt(1)-P(2)	172.6(3)	F(12)-P(4)-Pt(2)	118.4(4)
Pt(2)-C(4)	2.102(11)	P(1)-Pt(1)-P(2)	99.72(10)	F(10)-P(4)-Pt(2)	121.0(4)
Pt(2)-P(3)	2.190(3)	C(3)-Pt(2)-C(4)	84.3(6)	Pt(3)-C(6)-H(6A)	109.5
Pt(2)-P(4)	2.207(3)	C(3)-Pt(2)-P(3)	87.7(4)	Pt(3)-C(6)-H(6B)	109.5
Pt(3)-C(6)	2.085(11)	C(4)-Pt(2)-P(3)	171.9(5)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
Pt(3)-C(5)	2.104(9)	C(3)-Pt(2)-P(4)	171.7(4)	Pt(3)-C(6)-H(6C)	109.5
Pt(3)-P(5)	2.205(3)	C(4)-Pt(2)-P(4)	87.4(5)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
Pt(3)-P(6)	2.204(2)	P(3)-Pt(2)-P(4)	100.59(12)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
P(2)-F(6)	1.534(7)	C(6)-Pt(3)-C(5)	84.4(4)	Pt(1)-C(2)-H(2A)	109.5
P(2)-F(5)	1.537(7)	C(6)-Pt(3)-P(5)	170.4(3)	Pt(1)-C(2)-H(2B)	109.5
P(2)-F(4)	1.555(6)	C(5)-Pt(3)-P(5)	86.0(3)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
P(5)-F(13)	1.534(7)	C(6)-Pt(3)-P(6)	90.1(3)	Pt(1)-C(2)-H(2C)	109.5
P(5)-F(15)	1.544(7)	C(5)-Pt(3)-P(6)	173.8(3)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
P(5)-F(14)	1.545(7)	P(5)-Pt(3)-P(6)	99.47(10)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
P(3)-F(9)	1.539(6)	F(6)-P(2)-F(5)	98.5(4)	Pt(1)-C(1)-H(1A)	109.5
P(3)-F(8)	1.541(7)	F(6)-P(2)-F(4)	98.1(4)	Pt(1)-C(1)-H(1B)	109.5
P(3)-F(7)	1.540(7)	F(5)-P(2)-F(4)	98.0(4)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
P(6)-F(16)	1.525(7)	F(6)-P(2)-Pt(1)	121.2(3)	Pt(1)-C(1)-H(1C)	109.5
P(6)-F(18)	1.534(7)	F(5)-P(2)-Pt(1)	120.5(3)	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
P(6)-F(17)	1.543(7)	F(4)-P(2)-Pt(1)	115.8(3)	H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
P(1)-F(1)	1.537(6)	F(13)-P(5)-F(15)	98.1(4)	Pt(2)-C(3)-H(3A)	109.5
P(1)-F(3)	1.532(7)	F(13)-P(5)-F(14)	98.9(4)	Pt(2)-C(3)-H(3B)	109.5
P(1)-F(2)	1.540(7)	F(15)-P(5)-F(14)	98.9(4)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
P(4)-F(11)	1.516(10)	F(13)-P(5)-Pt(3)	118.4(3)	Pt(2)-C(3)-H(3C)	109.5
P(4)-F(12)	1.517(10)	F(15)-P(5)-Pt(3)	121.3(3)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
P(4)-F(10)	1.562(9)	F(14)-P(5)-Pt(3)	116.8(3)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(6)-H(6A)	0.9800	F(9)-P(3)-F(8)	97.8(4)	Pt(3)-C(5)-H(5A)	109.5
C(6)-H(6B)	0.9800	F(9)-P(3)-F(7)	98.4(4)	Pt(3)-C(5)-H(5B)	109.5
C(6)-H(6C)	0.9800	F(8)-P(3)-F(7)	98.6(4)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(2)-H(2A)	0.9800	F(9)-P(3)-Pt(2)	122.5(3)	Pt(3)-C(5)-H(5C)	109.5
C(2)-H(2B)	0.9800	F(8)-P(3)-Pt(2)	117.0(3)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
C(2)-H(2C)	0.9800	F(7)-P(3)-Pt(2)	117.8(3)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(1)-H(1A)	0.9802	F(16)-P(6)-F(18)	98.6(4)	Pt(2)-C(4)-H(4A)	109.5
C(1)-H(1B)	0.9802	F(16)-P(6)-F(17)	98.4(5)	Pt(2)-C(4)-H(4B)	109.5
C(1)-H(1C)	0.9802	F(18)-P(6)-F(17)	98.2(4)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-H(3A)	0.9800	F(16)-P(6)-Pt(3)	120.5(3)	Pt(2)-C(4)-H(4C)	109.5
C(3)-H(3B)	0.9800	F(18)-P(6)-Pt(3)	120.6(3)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(3)-H(3C)	0.9800	F(17)-P(6)-Pt(3)	116.0(3)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(5)-H(5A)	0.9800	F(1)-P(1)-F(3)	98.9(4)	F(2)-P(1)-Pt(1)	121.5(3)
C(5)-H(5B)	0.9800	F(1)-P(1)-F(2)	98.4(4)	C(4)-H(4C)	0.9802
C(5)-H(5C)	0.9800	F(3)-P(1)-F(2)	97.8(4)		
C(4)-H(4A)	0.9802	F(1)-P(1)-Pt(1)	117.9(3)		
C(4)-H(4B)	0.9802	F(3)-P(1)-Pt(1)	117.9(3)		

Tabelle 24 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{PtMe}_2(\text{PF}_3)_2]$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Pt(1)	20(1)	16(1)	23(1)	-2(1)	11(1)	-1(1)
Pt(2)	18(1)	26(1)	23(1)	5(1)	8(1)	-2(1)
Pt(3)	20(1)	16(1)	19(1)	0(1)	9(1)	0(1)
P(2)	23(1)	24(1)	20(1)	1(1)	10(1)	3(1)
P(5)	24(1)	15(1)	24(1)	0(1)	7(1)	1(1)
P(3)	20(1)	25(1)	24(1)	0(1)	10(1)	-4(1)
P(6)	18(1)	24(1)	22(1)	-3(1)	7(1)	1(1)
P(1)	26(1)	16(1)	26(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
P(4)	43(2)	24(1)	42(2)	1(1)	4(1)	3(1)
F(1)	46(4)	27(3)	32(3)	-9(3)	18(3)	-2(3)
F(7)	41(4)	31(4)	47(4)	-16(3)	17(3)	-16(3)
F(14)	60(5)	24(3)	32(3)	-9(3)	14(3)	-1(3)
F(2)	48(4)	23(3)	58(4)	0(3)	36(4)	-7(3)
F(3)	43(4)	29(4)	40(4)	1(3)	3(3)	6(3)
F(5)	44(4)	35(4)	48(4)	14(3)	24(3)	19(3)
F(13)	37(4)	31(4)	38(4)	0(3)	0(3)	7(3)
F(18)	36(3)	33(4)	46(4)	-14(3)	20(3)	3(3)
F(8)	37(4)	35(4)	48(4)	22(3)	14(3)	-2(3)
F(17)	22(3)	83(6)	36(4)	-12(4)	0(3)	15(4)
F(15)	40(4)	21(3)	55(4)	6(3)	23(3)	-4(3)
F(9)	22(3)	47(4)	39(3)	-8(3)	18(3)	-5(3)
F(6)	24(3)	50(5)	50(4)	-3(3)	16(3)	-6(3)
F(4)	33(3)	53(4)	22(3)	3(3)	11(2)	11(3)
F(12)	138(10)	62(7)	75(7)	32(6)	51(7)	52(7)
F(16)	45(4)	44(4)	60(5)	9(4)	37(4)	-2(3)
C(6)	38(6)	18(5)	42(6)	3(4)	18(5)	-2(4)
F(10)	57(5)	56(5)	59(5)	-5(4)	25(4)	24(4)
F(11)	67(7)	56(7)	156(12)	-57(7)	-11(7)	5(5)
C(2)	32(6)	24(5)	49(7)	9(5)	18(5)	-3(4)
C(1)	26(5)	29(5)	37(5)	1(4)	20(4)	0(4)
C(3)	34(6)	44(7)	36(6)	-5(5)	18(5)	18(5)
C(5)	31(5)	29(5)	37(5)	-6(4)	23(4)	-3(4)
C(4)	42(7)	69(10)	50(8)	19(7)	20(6)	-20(7)

6.4 [PtMe₂(CO)₂]

Tabelle 25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [PtMe₂(CO)₂]

Summenformel	C ₄ H ₆ O ₂ Pt
Molekulargewicht [g/mol]	281.17
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, Pbca
Gitterkonstanten	a = 13.029(7) Å α = 90°. b = 6.755(4) Å β = 90°. c = 14.465(10) Å γ = 90°.
Volumen	1273.0(13) Å ³
Z	8
berechnete Dichte	2.934 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	21.942 mm ⁻¹
F(000)	992
Bereich der Datensammlung	2.82 bis 30.52°.
kleinste und größte Indices	-13 ≤ h ≤ 18, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20
gemessene / unabhängige Reflexe	18513, 1946 [R(int) = 0.0857]
Vollständigkeit bis theta = 30.54°	99.6 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	1946 / 0 / 66
Goodness-of-fit gegen F ²	1.007
endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1006
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0895, wR2 = 0.1265
größte und kleinste Restelektronendichte	3.221 und -3.500 e.Å ⁻³

Tabelle 26: Atomkoordinaten (•10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (•10³ Å²) für [PtMe₂(CO)₂]. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8082(10)	2880(20)	7985(11)	33(3)
C(2)	8705(9)	3230(20)	6059(10)	25(3)
C(3)	6621(10)	3300(20)	5538(12)	37(4)
C(4)	6011(9)	3010(20)	7429(13)	41(4)
O(1)	8430(9)	2820(20)	8697(8)	55(3)
O(2)	9421(7)	3325(18)	5609(7)	38(3)
Pt	7451(1)	3112(1)	6775(1)	18(1)

Tabelle 27: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in [PtMe₂(CO)₂]

C(1)-O(1)	1.126(19)	O(1)-C(1)-Pt	177.1(14)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(1)-Pt	1.940(17)	O(2)-C(2)-Pt	177.4(12)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(2)-O(2)	1.138(15)	Pt-C(3)-H(3A)	109.5	C(1)-Pt-C(2)	97.3(5)
C(2)-Pt	1.937(13)	Pt-C(3)-H(3B)	109.5	C(1)-Pt-C(3)	174.0(6)
C(3)-Pt	2.094(15)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(2)-Pt-C(3)	88.6(6)
C(3)-H(3A)	0.9600	Pt-C(3)-H(3C)	109.5	C(1)-Pt-C(4)	88.3(7)
C(3)-H(3B)	0.9600	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(2)-Pt-C(4)	174.4(6)
C(3)-H(3C)	0.9600	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	C(3)-Pt-C(4)	85.8(7)
C(4)-Pt	2.102(12)	Pt-C(4)-H(4A)	109.5		
C(4)-H(4A)	0.9600	Pt-C(4)-H(4B)	109.5		
C(4)-H(4B)	0.9600	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5		
C(4)-H(4C)	0.9600	Pt-C(4)-H(4C)	109.5		

Tabelle 28: Anisotrope Temperaturfaktoren (Å² × 10³) für [PtMe₂(CO)₂]. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	32(6)	24(8)	43(8)	-11(7)	7(6)	8(5)
C(2)	22(5)	25(6)	28(6)	1(7)	-7(5)	-2(5)
C(3)	25(6)	21(7)	67(11)	-13(8)	-17(6)	3(5)
C(4)	22(5)	29(8)	71(11)	2(9)	17(6)	2(6)
O(1)	53(7)	79(10)	34(6)	3(7)	-7(5)	7(7)
O(2)	27(4)	57(7)	30(5)	-1(6)	8(4)	-2(5)
Pt	15(1)	14(1)	25(1)	-2(1)	2(1)	0(1)

6.5 [PtMe₂(NBD)]

Tabelle 29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [PtMe₂(NBD)]

Summenformel	C ₉ H ₁₄ Pt
Molekulargewicht [g/mol]	317.29
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorombisch, Fdd2
Gitterkonstanten	a = 9.1524(13) Å α = 90°. b = 11.7687(17) Å β = 90°. c = 16.319(3) Å γ = 90°.
Volumen	1757.8(4) Å ³
Z	8
berechnete Dichte	2.398 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	15.889 mm ⁻¹
F(000)	1168
Bereich der Datensammlung	3.08 bis 30.49°.
kleinste und größte Indices	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 21
gemessene / unabhängige Reflexe	7055, 1345 [R(int) = 0.0171]
Vollständigkeit bis theta = 30.49°	99.7 %

Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	1345 / 1 / 53
Goodness-of-fit gegen F ²	1.119
endgültiger R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.1073
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1111
größte und kleinste Restelektronendichte	1.302 und -0.865 e.Å ⁻³

Tabelle 30: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$) für [PtMe₂(NBD)]. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Pt	0(5)	0	5000	18(1)
C(4)	1897(17)	-1165(13)	4862(8)	36(3)
C(3)	2858(14)	588(17)	4463(9)	44(4)
C(5)	3990(30)	0	5000	74(13)
C(2)	1907(14)	428(12)	5794(7)	29(2)
C(6)	-1608(14)	957(12)	5562(9)	39(3)

Tabelle 31: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in [PtMe₂(NBD)]

Pt-C(6)#1	2.068(12)	C(6)#1-Pt-C(6)	89.2(9)	C(5)-C(3)-C(2)#1	100.9(14)
Pt-C(6)	2.068(12)	C(6)#1-Pt-C(4)#1	159.5(5)	C(5)-C(3)-C(4)#1	100.1(11)
Pt-C(4)#1	2.224(14)	C(6)-Pt-C(4)#1	100.1(6)	C(2)#1-C(3)-C(4)#1	102.2(10)
Pt-C(4)	2.224(14)	C(6)#1-Pt-C(4)	100.1(6)	C(5)-C(3)-H(3)	117.0
Pt-C(2)	2.231(12)	C(6)-Pt-C(4)	159.5(5)	C(2)#1-C(3)-H(3)	117.0
Pt-C(2)#1	2.231(12)	C(4)#1-Pt-C(4)	77.4(9)	C(4)#1-C(3)-H(3)	117.0
C(4)-C(2)#1	1.377(19)	C(6)#1-Pt-C(2)	159.6(6)	C(3)-C(5)-C(3)#1	94.3(18)
C(4)-C(3)#1	1.57(2)	C(6)-Pt-C(2)	100.2(5)	C(3)-C(5)-H(5)	116(8)
C(4)-H(4)	0.9800	C(4)#1-Pt-C(2)	36.0(5)	C(3)#1-C(5)-H(5)	92(8)
C(3)-C(5)	1.52(2)	C(4)-Pt-C(2)	65.6(5)	C(4)#1-C(2)-C(3)#1	106.4(11)
C(3)-C(2)#1	1.54(2)	C(6)#1-Pt-C(2)#1	100.2(5)	C(4)#1-C(2)-Pt	71.7(8)
C(3)-C(4)#1	1.57(2)	C(6)-Pt-C(2)#1	159.6(6)	C(3)#1-C(2)-Pt	96.3(8)
C(3)-H(3)	0.9800	C(4)#1-Pt-C(2)#1	65.6(5)	C(4)#1-C(2)-H(2)	123.1
C(5)-C(3)#1	1.52(2)	C(4)-Pt-C(2)#1	36.0(5)	C(3)#1-C(2)-H(2)	123.1
C(5)-H(5)	1.11(15)	C(2)-Pt-C(2)#1	77.1(6)	Pt-C(2)-H(2)	123.1
C(2)-C(4)#1	1.377(19)	C(2)#1-C(4)-C(3)#1	105.6(14)	Pt-C(6)-H(6A)	109.5
C(2)-C(3)#1	1.54(2)	C(2)#1-C(4)-Pt	72.3(8)	Pt-C(6)-H(6B)	109.5
C(2)-H(2)	0.9800	C(3)#1-C(4)-Pt	95.7(8)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(6)-H(6A)	0.9600	C(2)#1-C(4)-H(4)	123.4	Pt-C(6)-H(6C)	109.5
C(6)-H(6B)	0.9600	C(3)#1-C(4)-H(4)	123.4	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(6)-H(6C)	0.9600	Pt-C(4)-H(4)	123.4	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 x,-y,-z+1

Tabelle 32: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{PtMe}_2(\text{NBD})]$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pt	16(1)	17(1)	20(1)	2(1)	0	0
C(4)	37(7)	35(7)	36(5)	-8(5)	-6(5)	15(5)
C(3)	22(6)	74(11)	36(7)	-7(7)	7(5)	-20(6)
C(5)	14(9)	150(40)	60(17)	-41(17)	0	0
C(2)	26(5)	42(6)	20(5)	-11(4)	0(4)	-5(5)
C(6)	28(6)	44(7)	45(7)	0(6)	13(5)	12(5)

6.6 $[\text{PtMe}_2(\text{PhNBD})]$

Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{PtMe}_2(\text{PhNBD})]$

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Pt}$
Molekulargewicht [g/mol]	393.38
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 11.049(4) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 6.537(2) \text{\AA}$ $\beta = 103.127(9)^\circ$. $c = 17.477(6) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	1229.3(7) \AA^3
Z	4
berechnete Dichte	2.126 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	11.384 mm^{-1}
F(000)	744
Bereich der Datensammlung	1.89 bis 30.49° .
kleinste und größte Indices	$-15 \leq h \leq 13$, $-9 \leq k \leq 9$, $-24 \leq l \leq 24$
gemessene / unabhängige Reflexe	11491, 3424 [R(int) = 0.0442]
Vollständigkeit bis $\theta = 30.49^\circ$	90.9 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3424 / 0 / 147
Goodness-of-fit gegen F^2	1.088
endgültiger R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0749
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.0951
größte und kleinste Restelektronendichte	3.659 und $-2.442 \text{ e.\AA}^{-3}$

Tabelle 34: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{\AA}^2$) für $[\text{PtMe}_2(\text{PhNBD})]$. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	6480(6)	1316(11)	1299(4)	26(1)
C(2)	5770(6)	-2951(10)	1020(4)	26(1)
C(3)	3708(5)	1856(9)	1744(3)	18(1)
C(4)	3434(5)	2212(10)	946(3)	20(1)

C(5)	3194(6)	-1716(10)	1509(4)	24(1)
C(6)	2930(6)	-1363(9)	708(4)	23(1)
C(7)	2770(6)	197(9)	1887(4)	20(1)
C(8)	2344(6)	782(10)	586(4)	20(1)
C(9)	1610(6)	785(9)	1252(4)	19(1)
C(10)	912(5)	2711(10)	1351(4)	20(1)
C(11)	1292(6)	4041(10)	1972(4)	23(1)
C(12)	581(6)	5791(10)	2054(4)	26(1)
C(13)	-493(6)	6188(10)	1503(4)	25(1)
C(14)	-879(7)	4875(10)	876(5)	29(2)
C(15)	-173(6)	3158(10)	797(4)	24(1)
Pt(1)	4862(1)	-316(1)	1192(1)	17(1)

Tabelle 35: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in [PtMe₂(PhNBD)]

C(1)-Pt(1)	2.053(6)	Pt(1)-C(1)-H(1A)	109.5	C(5)-C(7)-H(7)	116.8
C(1)-H(1A)	0.9800	Pt(1)-C(1)-H(1B)	109.5	C(9)-C(7)-H(7)	116.8
C(1)-H(1B)	0.9800	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5	C(3)-C(7)-H(7)	116.8
C(1)-H(1C)	0.9800	Pt(1)-C(1)-H(1C)	109.5	C(6)-C(8)-C(4)	103.3(5)
C(2)-Pt(1)	2.050(6)	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5	C(6)-C(8)-C(9)	99.9(5)
C(2)-H(2A)	0.9800	H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5	C(4)-C(8)-C(9)	100.7(5)
C(2)-H(2B)	0.9800	Pt(1)-C(2)-H(2A)	109.5	C(6)-C(8)-H(8)	116.7
C(2)-H(2C)	0.9800	Pt(1)-C(2)-H(2B)	109.5	C(4)-C(8)-H(8)	116.7
C(3)-C(4)	1.378(8)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	C(9)-C(8)-H(8)	116.7
C(3)-C(7)	1.559(8)	Pt(1)-C(2)-H(2C)	109.5	C(10)-C(9)-C(7)	119.3(5)
C(3)-Pt(1)	2.264(5)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	C(10)-C(9)-C(8)	116.9(5)
C(3)-H(3)	1.0000	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	C(7)-C(9)-C(8)	92.7(5)
C(4)-C(8)	1.542(9)	C(4)-C(3)-C(7)	106.2(5)	C(10)-C(9)-H(9)	108.9
C(4)-Pt(1)	2.257(6)	C(4)-C(3)-Pt(1)	72.0(3)	C(7)-C(9)-H(9)	108.9
C(4)-H(4)	1.0000	C(7)-C(3)-Pt(1)	95.2(4)	C(8)-C(9)-H(9)	108.9
C(5)-C(6)	1.382(9)	C(4)-C(3)-H(3)	123.3	C(11)-C(10)-C(15)	118.4(6)
C(5)-C(7)	1.536(9)	C(7)-C(3)-H(3)	123.3	C(11)-C(10)-C(9)	123.0(6)
C(5)-Pt(1)	2.237(5)	Pt(1)-C(3)-H(3)	123.3	C(15)-C(10)-C(9)	118.6(6)
C(5)-H(5)	1.0000	C(3)-C(4)-C(8)	106.4(5)	C(10)-C(11)-C(12)	120.9(6)
C(6)-C(8)	1.538(9)	C(3)-C(4)-Pt(1)	72.5(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.6
C(6)-Pt(1)	2.218(6)	C(8)-C(4)-Pt(1)	94.7(4)	C(12)-C(11)-H(11)	119.6
C(6)-H(6)	1.0000	C(3)-C(4)-H(4)	123.3	C(13)-C(12)-C(11)	119.6(6)
C(7)-C(9)	1.542(9)	C(8)-C(4)-H(4)	123.3	C(13)-C(12)-H(12)	120.2
C(7)-H(7)	1.0000	Pt(1)-C(4)-H(4)	123.3	C(11)-C(12)-H(12)	120.2
C(8)-C(9)	1.562(8)	C(6)-C(5)-C(7)	106.5(5)	C(12)-C(13)-C(14)	120.1(6)
C(8)-H(8)	1.0000	C(6)-C(5)-Pt(1)	71.2(3)	C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(9)-C(10)	1.507(8)	C(7)-C(5)-Pt(1)	97.0(4)	C(14)-C(13)-H(13)	119.9
C(9)-H(9)	1.0000	C(6)-C(5)-H(5)	123.0	C(13)-C(14)-C(15)	120.1(7)
C(10)-C(11)	1.380(9)	C(7)-C(5)-H(5)	123.0	C(13)-C(14)-H(14)	120.0
C(10)-C(15)	1.390(8)	Pt(1)-C(5)-H(5)	123.0	C(15)-C(14)-H(14)	120.0
C(11)-C(12)	1.413(9)	C(5)-C(6)-C(8)	106.1(5)	C(10)-C(15)-C(14)	121.0(6)
C(11)-H(11)	0.9500	C(5)-C(6)-Pt(1)	72.7(4)	C(10)-C(15)-H(15)	119.5
C(12)-C(13)	1.373(10)	C(8)-C(6)-Pt(1)	96.3(4)	C(14)-C(15)-H(15)	119.5

C(12)-H(12)	0.9500	C(5)-C(6)-H(6)	123.0	C(2)-Pt(1)-C(1)	90.3(3)
C(13)-C(14)	1.380(10)	C(8)-C(6)-H(6)	123.0	C(2)-Pt(1)-C(6)	98.4(2)
C(13)-H(13)	0.9500	Pt(1)-C(6)-H(6)	123.0	C(1)-Pt(1)-C(6)	159.6(3)
C(14)-C(15)	1.391(9)	C(5)-C(7)-C(9)	100.3(5)	C(2)-Pt(1)-C(5)	98.7(2)
C(14)-H(14)	0.9500	C(5)-C(7)-C(3)	102.6(5)	C(1)-Pt(1)-C(5)	159.9(3)
C(15)-H(15)	0.9500	C(9)-C(7)-C(3)	100.7(5)	C(6)-Pt(1)-C(5)	36.1(2)
C(6)-Pt(1)-C(3)	76.7(2)	C(5)-Pt(1)-C(4)	76.5(2)	C(2)-Pt(1)-C(4)	158.7(3)
C(5)-Pt(1)-C(3)	64.9(2)	C(2)-Pt(1)-C(3)	158.6(2)	C(1)-Pt(1)-C(4)	101.1(3)
C(4)-Pt(1)-C(3)	35.5(2)	C(1)-Pt(1)-C(3)	101.5(2)	C(6)-Pt(1)-C(4)	65.3(2)

Tabelle 36: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{PtMe}_2(\text{PhNBD})]$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	17(3)	27(4)	35(4)	-6(3)	7(3)	-2(2)
C(2)	25(3)	25(4)	29(3)	-4(3)	9(3)	5(2)
C(3)	13(3)	18(3)	22(3)	1(2)	6(2)	2(2)
C(4)	20(3)	20(3)	21(3)	4(2)	5(2)	4(2)
C(5)	18(3)	23(3)	33(3)	4(3)	11(3)	-5(2)
C(6)	23(3)	14(3)	34(3)	-4(3)	11(3)	1(2)
C(7)	21(3)	19(3)	20(3)	6(2)	4(2)	2(2)
C(8)	22(3)	21(3)	18(3)	-2(2)	3(2)	-1(2)
C(9)	18(3)	19(3)	22(3)	0(2)	5(2)	0(2)
C(10)	17(3)	21(3)	22(3)	1(2)	8(2)	-2(2)
C(11)	21(3)	24(3)	25(3)	2(2)	9(3)	2(2)
C(12)	24(3)	24(3)	32(3)	-2(3)	12(3)	1(2)
C(13)	26(3)	17(3)	34(3)	-3(3)	12(3)	1(2)
C(14)	22(3)	31(4)	32(4)	2(3)	4(3)	8(3)
C(15)	18(3)	25(4)	29(3)	-1(3)	2(3)	0(2)
Pt(1)	16(1)	17(1)	18(1)	0(1)	4(1)	2(1)

6.7 $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$

Tabelle 37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$

Summenformel	$\text{CH}_3\text{BF}_{10}\text{P}_2\text{Pt}$
Molekulargewicht [g/mol]	472,86
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/m$
Gitterkonstanten	$a = 7.6306(19) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 7.9234(15) \text{\AA}$ $\beta = 104.97(2)^\circ$. $c = 8.341(2) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	487.2(2) \AA^3
Z	4
Absorptionskoeffizient	14.729 mm^{-1}
F(000)	478
Bereich der Datensammlung	2.76 bis 31.96° .
kleinste und größte Indices	$-11 \leq h \leq 11$, $-9 \leq k \leq 11$, $-11 \leq l \leq 12$

gemessene / unabhängige Reflexe	4700, 1760 [R(int) = 0.1343]
Vollständigkeit bis theta = 30.52°	96.6 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	1760 / 0 / 84
Goodness-of-fit gegen F ²	1.136
endgültiger R-Wert [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0714, wR2 = 0.2003
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0858, wR2 = 0.2322
größte und kleinste Restelektronendichte	3.526 und -4.339 e.Å ⁻³

Tabelle 38: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$) für [PtMe(PF₃)₂]BF₄. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	5919(1)	7500	6811(1)	43(1)
P(1)	7689(8)	7500	4957(8)	57(1)
P(2)	7936(8)	7500	9037(7)	59(1)
F(1)	7986(19)	8930(20)	10253(13)	88(4)
C(1)	4190(30)	7500	8300(30)	64(6)
F(3)	7520(20)	6028(19)	3728(16)	84(4)
F(4)	3510(20)	7500	4930(20)	124(11)
F(6)	9920(20)	7500	8950(20)	102(7)
F(5)	9750(20)	7500	5760(30)	157(18)
F(7)	1580(30)	8910(20)	2865(17)	102(5)
F(8)	4050(30)	7500	2468(18)	139(13)
B(1)	2690(40)	7500	3080(40)	71(7)

Tabelle 39: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in [PtMe(PF₃)₂]BF₄.

Pt(1)-C(1)	2.034(19)	C(1)-Pt(1)-P(2)	84.3(7)	F(1)#1-P(2)-Pt(1)	118.8(6)
Pt(1)-P(2)	2.083(6)	C(1)-Pt(1)-F(4)	82.8(8)	F(6)-P(2)-Pt(1)	118.1(8)
Pt(1)-F(4)	2.084(17)	P(2)-Pt(1)-F(4)	167.2(5)	Pt(1)-C(1)-H(1A)	109.8
Pt(1)-P(1)	2.302(6)	C(1)-Pt(1)-P(1)	175.7(7)	Pt(1)-C(1)-H(1B)	109.9
P(1)-F(5)	1.539(18)	P(2)-Pt(1)-P(1)	99.9(2)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.1
P(1)-F(3)	1.536(13)	F(4)-Pt(1)-P(1)	92.9(5)	Pt(1)-C(1)-H(1C)	109.8
P(1)-F(3)#1	1.536(13)	F(5)-P(1)-F(3)	101.0(8)	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.1
P(2)-F(1)	1.518(14)	F(5)-P(1)-F(3)#1	101.0(8)	H(1B)-C(1)-H(1C)	109.1
P(2)-F(1)#1	1.518(14)	F(3)-P(1)-F(3)#1	98.8(11)	B(1)-F(4)-Pt(1)	145.2(17)
P(2)-F(6)	1.534(19)	F(5)-P(1)-Pt(1)	114.7(8)	F(8)-B(1)-F(7)#1	119.0(16)
C(1)-H(1A)	0.9654	F(3)-P(1)-Pt(1)	119.1(6)	F(8)-B(1)-F(7)	119.0(16)
C(1)-H(1B)	0.9654	F(3)#1-P(1)-Pt(1)	119.1(6)	F(7)#1-B(1)-F(7)	107(3)
C(1)-H(1C)	0.9654	F(1)-P(2)-F(1)#1	97.0(12)	F(8)-B(1)-F(4)	104(2)
F(4)-B(1)	1.51(3)	F(1)-P(2)-F(6)	100.1(8)	F(7)#1-B(1)-F(4)	102.2(16)
F(7)-B(1)	1.39(3)	F(1)#1-P(2)-F(6)	100.1(8)	F(7)-B(1)-F(4)	102.2(16)
F(8)-B(1)	1.27(4)	F(1)-P(2)-Pt(1)	118.8(6)		
B(1)-F(7)#1	1.39(3)				

Verwendete Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 40: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{BF}_4$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt(1)	41(1)	54(1)	34(1)	0	9(1)	0
P(1)	49(2)	79(4)	47(3)	0	17(2)	0
P(2)	52(3)	84(4)	37(2)	0	5(2)	0
F(1)	85(7)	132(12)	41(4)	-28(6)	6(4)	-12(8)
C(1)	55(11)	90(20)	46(11)	0	20(9)	0
F(3)	112(10)	86(7)	64(7)	-10(6)	41(7)	9(7)
F(4)	55(8)	280(40)	40(7)	0	10(6)	0
F(6)	45(7)	180(20)	75(11)	0	2(7)	0
F(5)	35(6)	370(60)	65(10)	0	17(6)	0
F(7)	147(15)	82(8)	57(6)	-5(6)	-11(8)	-7(9)
F(8)	66(9)	320(40)	28(6)	0	7(6)	0
B(1)	63(15)	100(20)	47(12)	0	9(10)	0

6.8 $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$

Tabelle 41: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$

Summenformel	$\text{CH}_3\text{F}_{12}\text{P}_2\text{PtSb}$
Molekulargewicht [g/mol]	621.82
Temperatur	233(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 8.9328(9) \text{\AA}$ $\alpha = 90.000(10)^\circ$. $b = 8.9274(10) \text{\AA}$ $\beta = 90.000(9)^\circ$. $c = 15.1404(19) \text{\AA}$ $\gamma = 90.000(9)^\circ$.
Volumen	1207.4(2) \AA^3
Z	4
Absorptionskoeffizient	14.203 mm^{-1}
F(000)	1104
Bereich der Datensammlung	3.50 bis 29.29° .
kleinste und größte Indices	$0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 12$, $-20 \leq l \leq 20$
gemessene / unabhängige Reflexe	3259, 3259 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis $\theta = 30.52^\circ$	98.7 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3259 / 0 / 157
Goodness-of-fit gegen F^2	1.018
endgültiger R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1393
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0640, wR2 = 0.1442
größte und kleinste Restelektronendichte	1.945 und $-1.740 \text{ e.\AA}^{-3}$

Tabelle 42: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$) für $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pt	6787(1)	4712(1)	8186(1)	53(1)
Sb	3301(1)	5014(1)	6801(1)	58(1)
P(1)	5192(4)	4573(6)	9360(3)	67(1)
P(2)	8731(4)	5277(5)	8889(3)	67(1)
F(1)	5033(8)	4026(11)	7295(6)	64(2)
F(2)	3304(11)	6206(11)	7841(7)	79(3)
F(11)	9861(12)	4057(17)	8989(10)	110(4)
F(7)	3631(10)	3847(17)	9255(7)	92(4)
F(9)	5780(13)	3674(16)	10144(7)	90(3)
F(6)	1670(12)	6039(14)	6315(9)	97(4)
F(8)	4837(16)	6019(15)	9847(10)	122(6)
F(5)	4613(12)	6376(13)	6284(8)	88(3)
F(3)	2135(11)	3627(15)	7396(10)	98(4)
F(4)	3397(12)	3718(16)	5844(8)	98(4)
F(10)	8510(11)	5690(20)	9853(9)	118(5)
F(12)	9669(14)	6511(18)	8543(11)	116(5)
C(1)	8190(19)	4790(20)	7116(12)	78(4)

Tabelle 43: Bindungslängen [\AA] and -winkel [$^\circ$] in $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$

Pt-C(1)	2.049(15)	C(1)-Pt-P(2)	83.5(6)	F(4)-Sb-F(1)	88.9(5)
Pt-P(2)	2.099(4)	C(1)-Pt-F(1)	87.7(6)	F(5)-Sb-F(1)	87.5(5)
Pt-F(1)	2.156(8)	P(2)-Pt-F(1)	170.7(3)	F(6)-Sb-F(1)	177.7(5)
Pt-P(1)	2.282(4)	C(1)-Pt-P(1)	178.4(6)	F(2)-Sb-F(1)	86.2(4)
Sb-F(3)	1.852(12)	P(2)-Pt-P(1)	97.73(16)	F(9)-P(1)-F(8)	98.1(9)
Sb-F(4)	1.856(11)	F(1)-Pt-P(1)	91.1(3)	F(9)-P(1)-F(7)	99.8(7)
Sb-F(5)	1.861(11)	F(3)-Sb-F(4)	89.4(7)	F(8)-P(1)-F(7)	102.6(8)
Sb-F(6)	1.871(11)	F(3)-Sb-F(5)	174.5(5)	F(9)-P(1)-Pt	114.8(5)
Sb-F(2)	1.901(11)	F(4)-Sb-F(5)	92.9(6)	F(8)-P(1)-Pt	117.5(5)
Sb-F(1)	1.932(8)	F(3)-Sb-F(6)	94.6(6)	F(7)-P(1)-Pt	120.4(5)
P(1)-F(9)	1.526(13)	F(4)-Sb-F(6)	92.0(6)	F(12)-P(2)-F(11)	101.3(8)
P(1)-F(8)	1.520(13)	F(5)-Sb-F(6)	90.3(5)	F(12)-P(2)-F(10)	103.5(10)
P(1)-F(7)	1.546(10)	F(3)-Sb-F(2)	88.4(6)	F(11)-P(2)-F(10)	99.6(9)
P(2)-F(12)	1.479(12)	F(4)-Sb-F(2)	174.7(5)	F(12)-P(2)-Pt	117.9(6)
P(2)-F(11)	1.493(13)	F(5)-Sb-F(2)	89.0(5)	F(11)-P(2)-Pt	115.8(6)
P(2)-F(10)	1.519(14)	F(6)-Sb-F(2)	93.0(5)	F(10)-P(2)-Pt	116.0(4)
		F(3)-Sb-F(1)	87.5(5)	Sb-F(1)-Pt	134.0(5)

Tabelle 44 Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{PtMe}(\text{PF}_3)_2]\text{SbF}_6$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Pt	48(1)	48(1)	64(1)	5(1)	1(1)	0(1)
Sb	51(1)	47(1)	77(1)	-2(1)	-9(1)	0(1)
P(1)	62(2)	67(2)	71(2)	-8(2)	8(2)	-8(2)
P(2)	59(2)	58(2)	82(3)	7(2)	-6(2)	-7(2)
F(1)	50(4)	60(5)	81(6)	-7(4)	-12(4)	6(3)
F(2)	75(5)	58(5)	105(8)	-2(4)	13(5)	8(5)
F(11)	66(6)	102(10)	162(13)	9(9)	-28(7)	13(6)
F(7)	55(4)	132(11)	90(8)	21(7)	23(5)	-17(5)
F(9)	117(8)	94(9)	60(6)	5(5)	4(6)	-7(7)
F(6)	85(7)	77(7)	128(10)	4(7)	-31(6)	4(6)
F(8)	159(12)	66(7)	142(13)	-25(7)	77(10)	-7(8)
F(5)	82(6)	73(6)	109(9)	26(6)	10(6)	2(5)
F(3)	61(5)	88(8)	145(12)	18(8)	-6(6)	-21(5)
F(4)	93(7)	101(9)	102(9)	-33(7)	-28(6)	15(7)
F(10)	78(6)	169(15)	108(9)	-36(11)	-11(6)	-33(8)
F(12)	86(7)	106(10)	156(13)	47(9)	-3(7)	-38(7)
C(1)	78(9)	85(11)	70(9)	1(8)	18(8)	19(10)

6.9 $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$

Tabelle 45: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$

Summenformel	$\text{F}_{18}\text{P}_2\text{PtSb}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	842.52
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $\text{P}2_1/\text{n}$
Gitterkonstanten	$a = 8.3234(8)$ Å $a = 90^\circ$. $b = 12.5160(9)$ Å $b = 94.905(8)^\circ$. $c = 14.2728(15)$ Å $g = 90^\circ$.
Volumen	$1481.4(2)$ Å ³
Z	4
Absorptionskoeffizient	13.443 mm ⁻¹
F(000)	1488
Bereich der Datensammlung	2.74 bis 33.39° .
kleinste und größte Indices	$-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 19$, $0 \leq l \leq 21$
gemessene / unabhängige Reflexe	5321, 5321 [R(int) = 0.000]
Vollständigkeit bis $\theta = 30.52^\circ$	92.3 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	5321 / 0 / 209
Goodness-of-fit gegen F^2	1.016
endgültiger R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0498$, $wR2 = 0.1251$
R-Werte (alle Reflexe)	$R1 = 0.0594$, $wR2 = 0.1329$
größte und kleinste Restelektronendichte	4.097 und -3.879 e.Å ⁻³

Tabelle 46: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$) für $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Pt	4487(1)	3079(1)	1034(1)	23(1)
Sb(1)	7218(1)	5466(1)	2023(1)	28(1)
Sb(2)	7559(1)	2314(1)	-569(1)	29(1)
P(1)	2252(2)	3804(1)	1380(1)	24(1)
P(2)	3369(2)	1553(2)	719(2)	30(1)
F(2)	6726(5)	2521(4)	687(4)	34(1)
F(1)	5624(6)	4526(5)	1289(5)	50(2)
F(4)	1416(5)	4410(4)	568(4)	33(1)
F(5)	976(5)	3083(4)	1721(4)	34(1)
F(3)	2485(5)	4641(4)	2130(4)	37(1)
F(11)	6961(7)	6344(5)	982(5)	46(1)
F(8)	4581(6)	669(4)	656(5)	45(1)
F(17)	5485(6)	1855(5)	-947(5)	48(2)
F(12)	8765(6)	4706(5)	1444(6)	55(2)
F(7)	2338(7)	1461(5)	-192(6)	52(2)
F(15)	9546(6)	2764(6)	-40(5)	55(2)
F(16)	8085(7)	932(5)	-210(6)	56(2)
F(18)	8281(8)	2148(8)	-1758(6)	68(2)
F(6)	2298(9)	1132(5)	1418(6)	64(2)
F(14)	6901(8)	3729(5)	-777(6)	59(2)
F(10)	5502(7)	6126(6)	2518(5)	57(2)
F(13)	8784(9)	6357(8)	2625(6)	74(2)
F(9)	7299(13)	4471(8)	2962(8)	90(3)

Tabelle 47: Bindungslängen [\AA] and -winkel [$^\circ$] in $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$

Pt-F(1)	2.060(5)	F(1)-Pt-F(2)	86.0(2)	F(15)-Sb(2)-F(17)	172.8(3)
Pt-F(2)	2.089(4)	F(1)-Pt-P(2)	177.50(19)	F(16)-Sb(2)-F(17)	89.1(3)
Pt-P(2)	2.1558(19)	F(2)-Pt-P(2)	91.84(15)	F(15)-Sb(2)-F(18)	93.4(3)
Pt-P(1)	2.1643(16)	F(1)-Pt-P(1)	88.96(16)	F(16)-Sb(2)-F(18)	93.5(4)
Sb(1)-F(9)	1.826(8)	F(2)-Pt-P(1)	174.79(15)	F(17)-Sb(2)-F(18)	93.7(3)
Sb(1)-F(10)	1.842(5)	P(2)-Pt-P(1)	93.12(6)	F(15)-Sb(2)-F(14)	90.9(3)
Sb(1)-F(11)	1.845(6)	F(9)-Sb(1)-F(10)	90.3(5)	F(16)-Sb(2)-F(14)	172.3(4)
Sb(1)-F(12)	1.852(5)	F(9)-Sb(1)-F(11)	172.3(5)	F(17)-Sb(2)-F(14)	89.7(3)
Sb(1)-F(13)	1.868(6)	F(10)-Sb(1)-F(11)	90.1(3)	F(18)-Sb(2)-F(14)	94.2(4)
Sb(1)-F(1)	2.002(5)	F(9)-Sb(1)-F(12)	89.6(4)	F(15)-Sb(2)-F(2)	87.8(2)
Sb(2)-F(15)	1.847(4)	F(10)-Sb(1)-F(12)	173.2(3)	F(16)-Sb(2)-F(2)	88.0(3)
Sb(2)-F(16)	1.846(7)	F(11)-Sb(1)-F(12)	89.1(3)	F(17)-Sb(2)-F(2)	85.2(3)
Sb(2)-F(17)	1.855(4)	F(9)-Sb(1)-F(13)	95.1(5)	F(18)-Sb(2)-F(2)	178.1(3)
Sb(2)-F(18)	1.860(8)	F(10)-Sb(1)-F(13)	95.2(4)	F(14)-Sb(2)-F(2)	84.3(3)
Sb(2)-F(14)	1.870(6)	F(11)-Sb(1)-F(13)	92.5(4)	F(3)-P(1)-F(5)	103.9(3)
Sb(2)-F(2)	1.992(5)	F(12)-Sb(1)-F(13)	91.6(4)	F(3)-P(1)-F(4)	102.8(3)
P(1)-F(3)	1.499(5)	F(9)-Sb(1)-F(1)	87.9(5)	F(5)-P(1)-F(4)	105.0(3)
P(1)-F(5)	1.506(5)	F(10)-Sb(1)-F(1)	87.9(3)	F(3)-P(1)-Pt	113.25(19)

P(1)-F(4)	1.505(5)	F(11)-Sb(1)-F(1)	84.4(3)	F(5)-P(1)-Pt	117.8(2)
P(2)-F(6)	1.490(6)	F(12)-Sb(1)-F(1)	85.4(3)	F(4)-P(1)-Pt	112.7(2)
P(2)-F(7)	1.500(7)	F(13)-Sb(1)-F(1)	175.7(4)	F(6)-P(2)-F(7)	102.9(5)
P(2)-F(8)	1.506(5)	F(15)-Sb(2)-F(16)	89.4(3)	F(6)-P(2)-F(8)	102.9(4)
		F(8)-P(2)-Pt	112.6(2)	F(7)-P(2)-F(8)	103.2(4)
		Sb(2)-F(2)-Pt	130.0(2)	F(6)-P(2)-Pt	116.5(3)
		Sb(1)-F(1)-Pt	152.0(4)	F(7)-P(2)-Pt	117.0(3)

Tabelle 48: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2](\text{SbF}_6)_2$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pt	21(1)	25(1)	22(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
Sb(1)	24(1)	34(1)	25(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
Sb(2)	23(1)	34(1)	29(1)	-5(1)	3(1)	-5(1)
P(1)	23(1)	25(1)	24(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
P(2)	31(1)	24(1)	38(1)	-2(1)	11(1)	0(1)
F(2)	28(2)	41(2)	34(3)	-2(2)	7(2)	6(2)
F(1)	34(2)	47(3)	70(4)	-25(3)	8(2)	-9(2)
F(4)	29(2)	35(2)	35(3)	6(2)	1(2)	4(2)
F(5)	28(2)	31(2)	44(3)	6(2)	9(2)	-1(1)
F(3)	36(2)	42(3)	33(3)	-17(2)	8(2)	2(2)
F(11)	55(3)	45(3)	39(3)	9(2)	8(2)	7(2)
F(8)	44(2)	30(2)	60(4)	-5(2)	4(2)	7(2)
F(17)	28(2)	58(4)	55(4)	-3(3)	-4(2)	-17(2)
F(12)	36(2)	56(4)	75(5)	-2(3)	18(2)	20(2)
F(7)	38(2)	44(3)	71(5)	-10(3)	-9(3)	-7(2)
F(15)	23(2)	88(4)	54(4)	-33(3)	4(2)	-16(2)
F(16)	50(3)	41(3)	78(5)	-13(3)	8(3)	13(2)
F(18)	50(3)	115(6)	41(4)	-22(4)	12(3)	-30(4)
F(6)	92(5)	32(3)	77(5)	-1(3)	57(4)	-12(3)
F(14)	66(4)	36(3)	75(5)	19(3)	-4(3)	-9(3)
F(10)	46(3)	67(4)	60(4)	-25(3)	26(2)	6(3)
F(13)	61(4)	96(6)	63(5)	-22(4)	-13(3)	-35(4)
F(9)	107(7)	91(7)	76(7)	50(5)	30(5)	21(5)

6.10 $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$

Tabelle 49: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$

Summenformel	$\text{HF}_{37}\text{P}_6\text{Pt}_3\text{Sb}_3$
Molekulargewicht [g/mol]	1840.28
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 11.4849(12) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 13.9389(10) \text{\AA}$ $\beta = 90.593(10)^\circ$. $c = 20.370(3) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$.

Volumen	3260.8(6) Å ³
Z	4
Absorptionskoeffizient	5.309 mm ⁻¹
F(000)	1164
Bereich der Datensammlung	3.42 bis 29.24°
kleinste und größte Indices	-15<=h<=15, -17<=k<=19, 0<=l<=26
gemessene / unabhängige Reflexe	10225, 7289 [R(int) = 0.0620]
Vollständigkeit bis theta = 29.24°	82.3 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	7289 / 0 / 470
Goodness-of-fit gegen F ²	0.928
endgültiger R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1789
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0972, wR2 = 0.1924
größte und kleinste Restelektronendichte	3.965 und - 2.482 e.Å ⁻³

Tabelle 50: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3$ Å²) für [Pt(PF₃)₂F]₃(SbF₆)₃·HF. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	2488(1)	1874(1)	2483(1)	31(1)
Pt(2)	5116(1)	1994(1)	3591(1)	33(1)
Pt(3)	2135(1)	2185(1)	4330(1)	31(1)
Sb(1)	5471(1)	-669(1)	2878(1)	40(1)
Sb(2)	826(1)	-562(1)	3879(1)	43(1)
Sb(3)	7031(1)	4874(1)	4452(1)	57(1)
P(1)	549(4)	2962(3)	4494(3)	37(1)
P(2)	2549(4)	1920(3)	5351(3)	37(1)
P(3)	3275(4)	1392(3)	1582(3)	41(1)
P(4)	6512(4)	2499(3)	2979(3)	40(1)
P(5)	814(4)	1352(3)	2157(3)	42(1)
P(6)	6214(4)	1551(3)	4401(3)	40(1)
F(3)	1990(9)	2480(8)	5892(7)	48(3)
F(9)	7764(9)	2292(9)	3154(8)	55(3)
F(8)	4572(10)	1557(9)	1539(8)	56(3)
F(10)	6483(10)	3546(8)	2836(9)	60(4)
F(4)	3841(10)	2031(9)	5465(8)	58(4)
F(6)	353(9)	1735(8)	1516(7)	50(3)
F(2)	213(10)	3271(9)	5180(9)	60(3)
F(1)	545(10)	3900(8)	4141(8)	54(3)
F(5)	-168(9)	1554(8)	2635(9)	58(4)
F(7)	2844(11)	1854(9)	965(7)	54(3)
F(11)	6421(11)	2104(9)	2301(8)	59(3)
F(14)	3146(11)	349(8)	1435(9)	64(4)
F(12)	2370(13)	886(8)	5566(8)	63(4)
F(13)	728(11)	292(8)	2048(9)	67(5)
F(15)	-517(10)	2476(9)	4246(10)	74(6)

F(18)	4436(9)	345(8)	2651(8)	57(4)
F(21)	6508(10)	-1650(8)	3113(8)	58(4)
F(23)	96(12)	-1466(8)	4417(9)	62(4)
F(16)	5113(14)	-469(13)	3744(11)	79(5)
F(17)	6633(11)	230(10)	2971(12)	88(7)
F(22)	1566(11)	346(9)	3326(8)	58(3)
F(20)	4263(11)	-1563(9)	2795(11)	83(6)
F(19)	5834(16)	-852(15)	2016(11)	91(5)
F(27)	6502(17)	4418(12)	5256(14)	93(6)
F(29)	2074(13)	-533(13)	4471(11)	87(6)
F(25)	-457(15)	-552(15)	3340(13)	102(8)
F(26)	140(17)	456(10)	4341(12)	89(6)
F(28)	7305(15)	3635(10)	4139(12)	91(6)
F(24)	1450(15)	-1571(10)	3408(13)	91(6)
F(33)	3662(7)	1507(8)	4095(6)	40(2)
F(30)	4036(8)	2399(7)	2846(6)	38(2)
F(31)	1860(8)	2404(7)	3340(6)	40(2)
F(32)	5532(18)	4780(20)	4139(14)	118(9)
F(38)	7420(10)	1301(13)	4283(8)	75(5)
F(37)	5742(12)	699(9)	4773(9)	68(5)
F(36)	6340(20)	2258(10)	4949(14)	128(11)
F(34)	6770(30)	6094(10)	4756(14)	142(11)
F(35)	7310(50)	5406(18)	3650(20)	230(20)
F(39)	8456(17)	4830(30)	4810(20)	210(20)
F(40)	3767(17)	3719(12)	3894(11)	90(6)

Tabelle 51: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$

Pt(1)-F(31)	2.035(12)	F(31)-Pt(1)-F(30)	82.8(5)	F(39)-Sb(3)-F(32)	173(2)
Pt(1)-F(30)	2.054(8)	F(31)-Pt(1)-P(5)	93.7(3)	F(35)-Sb(3)-F(32)	84(2)
Pt(1)-P(5)	2.153(4)	F(30)-Pt(1)-P(5)	176.5(4)	F(34)-Sb(3)-F(32)	91.6(14)
Pt(1)-P(3)	2.161(6)	F(31)-Pt(1)-P(3)	175.2(3)	F(39)-Sb(3)-F(28)	87.3(14)
Pt(2)-F(30)	2.030(9)	F(30)-Pt(1)-P(3)	92.7(4)	F(35)-Sb(3)-F(28)	92.2(11)
Pt(2)-F(33)	2.083(10)	P(5)-Pt(1)-P(3)	90.8(2)	F(34)-Sb(3)-F(28)	179.5(12)
Pt(2)-P(6)	2.156(4)	F(30)-Pt(2)-F(33)	88.4(4)	F(32)-Sb(3)-F(28)	88.7(10)
Pt(2)-P(4)	2.159(5)	F(30)-Pt(2)-P(6)	178.1(3)	F(39)-Sb(3)-F(27)	86.4(18)
Pt(3)-F(33)	2.053(9)	F(33)-Pt(2)-P(6)	89.7(3)	F(35)-Sb(3)-F(27)	170.5(18)
Pt(3)-F(31)	2.059(12)	F(30)-Pt(2)-P(4)	86.0(3)	F(34)-Sb(3)-F(27)	88.0(10)
Pt(3)-P(1)	2.149(4)	F(33)-Pt(2)-P(4)	174.1(3)	F(32)-Sb(3)-F(27)	88.2(12)
Pt(3)-P(2)	2.162(5)	P(6)-Pt(2)-P(4)	95.91(19)	F(28)-Sb(3)-F(27)	92.4(9)
Sb(1)-F(19)	1.83(2)	F(33)-Pt(3)-F(31)	87.9(4)	F(15)-P(1)-F(1)	103.7(8)
Sb(1)-F(17)	1.839(12)	F(33)-Pt(3)-P(1)	174.9(4)	F(15)-P(1)-F(2)	103.1(10)
Sb(1)-F(16)	1.84(2)	F(31)-Pt(3)-P(1)	87.5(3)	F(1)-P(1)-F(2)	101.3(8)
Sb(1)-F(20)	1.871(11)	F(33)-Pt(3)-P(2)	88.0(3)	F(15)-P(1)-Pt(3)	114.5(6)
Sb(1)-F(21)	1.872(10)	F(31)-Pt(3)-P(2)	175.9(3)	F(1)-P(1)-Pt(3)	111.4(5)
Sb(1)-F(18)	1.900(10)	P(1)-Pt(3)-P(2)	96.6(2)	F(2)-P(1)-Pt(3)	120.7(5)
Sb(2)-F(25)	1.829(15)	F(19)-Sb(1)-F(17)	91.2(11)	F(3)-P(2)-F(4)	105.2(8)
Sb(2)-F(24)	1.851(17)	F(19)-Sb(1)-F(16)	179.3(9)	F(3)-P(2)-F(12)	102.9(9)

Sb(2)-F(29)	1.864(14)	F(17)-Sb(1)-F(16)	88.1(10)	F(4)-P(2)-F(12)	100.9(8)
Sb(2)-F(23)	1.875(13)	F(19)-Sb(1)-F(20)	89.8(10)	F(3)-P(2)-Pt(3)	121.8(5)
Sb(2)-F(26)	1.880(16)	F(17)-Sb(1)-F(20)	178.5(8)	F(4)-P(2)-Pt(3)	109.6(7)
Sb(2)-F(22)	1.900(12)	F(16)-Sb(1)-F(20)	90.8(9)	F(12)-P(2)-Pt(3)	114.2(6)
Sb(3)-F(39)	1.79(2)	F(19)-Sb(1)-F(21)	89.5(7)	F(14)-P(3)-F(8)	103.5(7)
Sb(3)-F(35)	1.83(4)	F(17)-Sb(1)-F(21)	90.7(6)	F(14)-P(3)-F(7)	102.7(9)
Sb(3)-F(34)	1.835(16)	F(16)-Sb(1)-F(21)	90.8(7)	F(8)-P(3)-F(7)	101.8(8)
Sb(3)-F(32)	1.835(18)	F(20)-Sb(1)-F(21)	90.3(5)	F(14)-P(3)-Pt(1)	115.6(8)
Sb(3)-F(28)	1.868(15)	F(19)-Sb(1)-F(18)	91.1(7)	F(8)-P(3)-Pt(1)	115.1(6)
Sb(3)-F(27)	1.86(3)	F(17)-Sb(1)-F(18)	88.3(6)	F(7)-P(3)-Pt(1)	116.3(6)
P(1)-F(15)	1.484(11)	F(16)-Sb(1)-F(18)	88.6(7)	F(10)-P(4)-F(9)	104.7(7)
P(1)-F(1)	1.491(11)	F(20)-Sb(1)-F(18)	90.7(5)	F(10)-P(4)-F(11)	100.3(9)
P(1)-F(2)	1.515(18)	F(21)-Sb(1)-F(18)	178.8(5)	F(9)-P(4)-F(11)	102.0(8)
P(2)-F(3)	1.500(13)	F(25)-Sb(2)-F(24)	90.5(11)	F(10)-P(4)-Pt(2)	114.7(6)
P(2)-F(4)	1.507(12)	F(25)-Sb(2)-F(29)	176.2(12)	F(9)-P(4)-Pt(2)	121.0(7)
P(2)-F(12)	1.520(12)	F(24)-Sb(2)-F(29)	93.0(10)	F(11)-P(4)-Pt(2)	111.7(6)
P(3)-F(14)	1.491(12)	F(25)-Sb(2)-F(23)	89.6(8)	F(13)-P(5)-F(6)	101.5(8)
P(3)-F(8)	1.510(13)	F(24)-Sb(2)-F(23)	88.3(8)	F(13)-P(5)-F(5)	103.2(9)
P(3)-F(7)	1.493(15)	F(29)-Sb(2)-F(23)	88.9(8)	F(6)-P(5)-F(5)	103.5(8)
P(4)-F(10)	1.489(12)	F(25)-Sb(2)-F(26)	87.4(11)	F(13)-P(5)-Pt(1)	115.8(5)
P(4)-F(9)	1.505(11)	F(24)-Sb(2)-F(26)	177.9(9)	F(6)-P(5)-Pt(1)	117.0(5)
P(4)-F(11)	1.489(17)	F(29)-Sb(2)-F(26)	89.1(10)	F(5)-P(5)-Pt(1)	113.9(6)
P(5)-F(13)	1.497(12)	F(23)-Sb(2)-F(26)	91.2(8)	F(38)-P(6)-F(36)	101.4(13)
P(5)-F(6)	1.502(13)	F(25)-Sb(2)-F(22)	90.1(7)	F(38)-P(6)-F(37)	104.0(9)
P(5)-F(5)	1.523(16)	F(24)-Sb(2)-F(22)	91.2(8)	F(36)-P(6)-F(37)	100.1(13)
P(6)-F(38)	1.451(13)	F(29)-Sb(2)-F(22)	91.4(7)	F(38)-P(6)-Pt(2)	119.6(6)
P(6)-F(36)	1.49(2)	F(23)-Sb(2)-F(22)	179.4(7)	F(36)-P(6)-Pt(2)	115.7(6)
P(6)-F(37)	1.512(13)	F(26)-Sb(2)-F(22)	89.3(8)	F(37)-P(6)-Pt(2)	113.5(5)
		F(39)-Sb(3)-F(35)	102(2)	Pt(3)-F(33)-Pt(2)	131.0(5)
		F(39)-Sb(3)-F(34)	92.4(17)	Pt(2)-F(30)-Pt(1)	133.7(5)
		F(35)-Sb(3)-F(34)	87.4(11)	Pt(1)-F(31)-Pt(3)	137.2(5)

Tabelle 52: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}]_3(\text{SbF}_6)_3 \cdot \text{HF}$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Pt(1)	38(1)	31(1)	24(1)	-1(1)	-13(1)	2(1)
Pt(2)	35(1)	35(1)	29(1)	0(1)	-12(1)	-2(1)
Pt(3)	36(1)	32(1)	26(1)	-1(1)	-10(1)	-1(1)
Sb(1)	47(1)	35(1)	37(1)	-3(1)	-17(1)	4(1)
Sb(2)	61(1)	32(1)	35(1)	1(1)	-12(1)	-4(1)
Sb(3)	77(1)	42(1)	52(1)	-5(1)	-16(1)	-10(1)
P(1)	43(2)	36(2)	34(3)	3(2)	-8(2)	5(1)
P(2)	48(2)	40(2)	23(3)	4(2)	-10(2)	2(2)
P(3)	58(2)	41(2)	24(3)	-4(2)	-11(2)	6(2)
P(4)	39(2)	46(2)	34(3)	8(2)	-6(2)	-7(2)
P(5)	40(2)	39(2)	46(4)	-3(2)	-18(2)	-2(2)
P(6)	44(2)	45(2)	31(3)	11(2)	-19(2)	-7(2)

F(3)	55(6)	63(6)	25(8)	-4(5)	-2(5)	6(5)
F(9)	42(5)	62(6)	61(11)	7(6)	-14(5)	-1(4)
F(8)	67(7)	69(7)	32(9)	5(6)	13(6)	5(5)
F(10)	61(6)	49(6)	71(13)	15(6)	-6(6)	3(5)
F(4)	53(6)	74(8)	47(11)	8(6)	-21(6)	11(5)
F(6)	52(6)	60(6)	38(9)	7(5)	-25(5)	-7(4)
F(2)	62(7)	68(7)	50(11)	0(6)	-1(6)	17(5)
F(1)	66(6)	54(6)	43(10)	27(6)	8(5)	15(5)
F(5)	46(5)	55(6)	74(12)	-11(6)	-13(6)	2(4)
F(7)	71(7)	67(7)	23(9)	-2(5)	-5(5)	11(5)
F(11)	65(7)	78(8)	34(10)	0(6)	-16(6)	-10(5)
F(14)	72(7)	43(5)	76(13)	-19(6)	-7(7)	10(5)
F(12)	107(9)	44(6)	38(10)	17(5)	-24(7)	-14(6)
F(13)	67(7)	39(5)	95(15)	5(6)	-34(7)	-11(5)
F(15)	46(6)	55(6)	121(18)	-20(8)	-40(8)	6(5)
F(18)	56(6)	51(6)	62(11)	9(6)	-28(6)	13(5)
F(21)	61(6)	50(6)	64(11)	-14(6)	-25(6)	16(5)
F(23)	86(8)	48(6)	53(12)	8(6)	10(7)	-15(5)
F(16)	90(10)	96(10)	53(14)	-5(9)	-7(8)	34(8)
F(17)	59(7)	55(7)	150(20)	-15(9)	-25(9)	-8(5)
F(22)	77(7)	60(6)	36(10)	22(6)	-3(6)	-9(5)
F(20)	59(7)	51(6)	140(20)	-5(8)	-38(9)	-11(5)
F(19)	104(11)	142(15)	27(13)	22(10)	5(8)	36(10)
F(27)	110(12)	81(10)	90(20)	16(10)	17(11)	5(8)
F(29)	76(9)	116(13)	69(16)	20(10)	-42(9)	-26(8)
F(25)	80(10)	138(15)	90(20)	52(13)	-46(10)	-34(9)
F(26)	147(15)	51(7)	69(17)	-6(8)	8(11)	20(8)
F(28)	131(13)	56(8)	85(18)	6(8)	-15(11)	41(8)
F(24)	122(13)	52(7)	100(20)	-6(9)	11(11)	9(7)
F(33)	29(4)	64(6)	28(7)	6(5)	-6(4)	10(4)
F(30)	40(4)	41(5)	32(7)	3(4)	-22(4)	-4(3)
F(31)	46(5)	48(5)	27(7)	-4(4)	-11(4)	11(4)
F(32)	104(13)	200(20)	51(19)	-26(16)	-36(11)	35(13)
F(38)	51(6)	152(14)	23(9)	46(9)	6(5)	25(7)
F(37)	81(8)	61(7)	62(12)	30(7)	-38(8)	-32(6)
F(36)	191(19)	44(7)	140(30)	3(9)	-133(19)	-18(9)
F(34)	320(30)	37(7)	70(20)	-15(8)	29(19)	-30(12)
F(35)	490(70)	75(13)	130(40)	-27(17)	130(40)	-40(20)
F(39)	63(12)	400(50)	170(50)	-110(40)	-7(15)	-35(19)
F(40)	137(14)	74(9)	59(17)	-20(9)	15(11)	-14(9)

6.11 Cs₂B₁₂F₁₂·HFTabelle 53: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Cs₂B₁₂F₁₂·HF

Summenformel	HB ₁₂ Cs ₂ F ₁₃
Molekulargewicht [g/mol]	643.53
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 8.3463(8) Å α = 90°. b = 16.1160(17) Å β = 98.059(7)°. c = 11.5031(9) Å γ = 90°.
Volumen	1532.0(2) Å ³
Z	4
Absorptionskoeffizient	4.875 mm ⁻¹
F(000)	1122
Bereich der Datensammlung	2.19 bis 30.55°.
kleinste und größte Indices	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 23, -16 ≤ l ≤ 16
gemessene / unabhängige Reflexe	24777, 4489 [R(int) = 0.0283]
Vollständigkeit bis theta = 30.55°	95.6%
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	4489 / 0 / 244
Goodness-of-fit gegen F ²	0.739
endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0896
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.1031
größte und kleinste Restelektronendichte	1.612 und -1.028 e.Å ⁻³

Tabelle 54: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$) für Cs₂B₁₂F₁₂·HF. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	6204(5)	2921(2)	2509(3)	14(1)
B(2)	5949(5)	3559(2)	3745(3)	15(1)
B(3)	7862(4)	3075(2)	3629(3)	13(1)
B(4)	8187(4)	3086(2)	2132(3)	13(1)
B(5)	6476(5)	3576(2)	1276(3)	15(1)
B(6)	5105(5)	3869(2)	2290(3)	15(1)
B(7)	6106(5)	4619(2)	3298(3)	15(1)
B(8)	7814(5)	4130(2)	4138(3)	15(1)
B(9)	9176(5)	3840(2)	3121(3)	15(1)
B(10)	8337(5)	4143(2)	1673(3)	16(1)
B(11)	6423(5)	4624(2)	1787(3)	15(1)
B(12)	8076(5)	4781(2)	2921(3)	14(1)
Cs(1)	7956(1)	705(1)	3004(1)	18(1)
Cs(2)	12169(1)	2894(1)	5773(1)	18(1)
F(1)	5466(3)	2154(1)	2333(2)	18(1)

F(2)	4987(3)	3331(1)	4565(2)	23(1)
F(3)	8552(3)	2430(1)	4318(2)	18(1)
F(4)	9050(3)	2431(1)	1752(2)	20(1)
F(5)	5892(3)	3386(1)	133(2)	23(1)
F(6)	3460(2)	3893(1)	1906(2)	22(1)
F(7)	5259(3)	5266(1)	3715(2)	23(1)
F(8)	8352(3)	4342(1)	5282(2)	22(1)
F(9)	10826(3)	3805(1)	3468(2)	24(1)
F(10)	9280(3)	4400(1)	841(2)	24(1)
F(11)	5841(3)	5287(1)	1080(2)	24(1)
F(12)	8831(3)	5549(1)	3053(2)	21(1)
F(13)	12463(5)	1667(2)	3838(3)	76(1)

Tabelle 55: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in Cs₂B₁₂F₁₂·HF

B(1)-F(1)	1.383(4)	B(1)-B(4)-B(5)	60.5(2)	B(7)-B(12)-B(10)	109.2(3)
B(1)-B(4)	1.788(5)	F(4)-B(4)-B(9)	120.4(3)	B(9)-B(12)-B(10)	59.8(2)
B(1)-B(6)	1.782(5)	B(1)-B(4)-B(9)	107.9(2)	F(12)-B(12)-B(8)	122.8(3)
B(1)-B(3)	1.771(5)	B(5)-B(4)-B(9)	108.1(2)	B(11)-B(12)-B(8)	108.9(2)
B(1)-B(5)	1.808(5)	F(4)-B(4)-B(3)	117.0(3)	B(7)-B(12)-B(8)	60.3(2)
B(1)-B(2)	1.792(5)	B(1)-B(4)-B(3)	59.5(2)	B(9)-B(12)-B(8)	60.9(2)
B(2)-F(2)	1.371(4)	B(5)-B(4)-B(3)	108.5(2)	B(10)-B(12)-B(8)	109.3(2)
B(2)-B(6)	1.794(5)	B(9)-B(4)-B(3)	60.68(19)	F(12)#1-Cs(1)-F(1)	122.69(5)
B(2)-B(7)	1.795(5)	F(4)-B(4)-B(10)	124.9(3)	F(12)#1-Cs(1)-F(6)#2	106.62(5)
B(2)-B(3)	1.799(5)	B(1)-B(4)-B(10)	108.5(2)	F(1)-Cs(1)-F(6)#2	117.16(5)
B(2)-B(8)	1.811(5)	B(5)-B(4)-B(10)	60.3(2)	F(12)#1-Cs(1)-F(7)#2	115.97(6)
B(3)-F(3)	1.383(4)	B(9)-B(4)-B(10)	59.7(2)	F(1)-Cs(1)-F(7)#2	62.75(5)
B(3)-B(8)	1.800(5)	B(3)-B(4)-B(10)	108.7(2)	F(6)#2-Cs(1)-F(7)#2	61.83(5)
B(3)-B(4)	1.780(5)	F(5)-B(5)-B(4)	125.1(3)	F(12)#1-Cs(1)-F(3)	99.86(5)
B(3)-B(9)	1.801(5)	F(5)-B(5)-B(1)	123.7(3)	F(1)-Cs(1)-F(3)	61.34(5)
B(4)-F(4)	1.383(4)	B(4)-B(5)-B(1)	59.4(2)	F(6)#2-Cs(1)-F(3)	146.08(6)
B(4)-B(5)	1.800(5)	F(5)-B(5)-B(10)	122.3(3)	F(7)#2-Cs(1)-F(3)	123.58(5)
B(4)-B(9)	1.786(5)	B(4)-B(5)-B(10)	59.7(2)	F(12)#1-Cs(1)-F(8)#3	53.19(6)
B(4)-B(10)	1.793(5)	B(1)-B(5)-B(10)	107.2(3)	F(1)-Cs(1)-F(8)#3	86.13(6)
B(5)-F(5)	1.371(4)	F(5)-B(5)-B(6)	120.3(3)	F(6)#2-Cs(1)-F(8)#3	95.79(6)
B(5)-B(10)	1.805(6)	B(4)-B(5)-B(6)	106.7(2)	F(7)#2-Cs(1)-F(8)#3	65.14(6)
B(5)-B(6)	1.807(5)	B(1)-B(5)-B(6)	59.07(19)	F(3)-Cs(1)-F(8)#3	117.19(5)
B(5)-B(11)	1.791(5)	B(10)-B(5)-B(6)	107.7(2)	F(12)#1-Cs(1)-F(10)#1	60.50(5)
B(6)-F(6)	1.383(4)	F(5)-B(5)-B(11)	120.3(3)	F(1)-Cs(1)-F(10)#1	169.14(5)
B(6)-B(7)	1.798(5)	B(4)-B(5)-B(11)	106.8(3)	F(6)#2-Cs(1)-F(10)#1	68.74(6)
B(6)-B(11)	1.790(5)	B(1)-B(5)-B(11)	106.4(2)	F(7)#2-Cs(1)-F(10)#1	126.63(6)
B(7)-F(7)	1.383(4)	B(10)-B(5)-B(11)	59.9(2)	F(3)-Cs(1)-F(10)#1	108.44(5)
B(7)-B(11)	1.794(5)	B(6)-B(5)-B(11)	59.66(19)	F(8)#3-Cs(1)-F(10)#1	102.69(5)
B(7)-B(12)	1.778(5)	F(6)-B(6)-B(1)	122.6(3)	F(12)#1-Cs(1)-F(10)#4	101.27(6)
B(7)-B(8)	1.790(6)	F(6)-B(6)-B(2)	123.3(3)	F(1)-Cs(1)-F(10)#4	113.48(5)
B(8)-F(8)	1.373(4)	B(1)-B(6)-B(2)	60.1(2)	F(6)#2-Cs(1)-F(10)#4	89.73(6)
B(8)-B(12)	1.787(5)	F(6)-B(6)-B(7)	122.5(3)	F(7)#2-Cs(1)-F(10)#4	137.70(6)
B(8)-B(9)	1.803(5)	B(1)-B(6)-B(7)	107.6(3)	F(3)-Cs(1)-F(10)#4	64.22(5)

B(9)-F(9)	1.380(4)	B(2)-B(6)-B(7)	60.0(2)	F(8)#3-Cs(1)-F(10)#4	154.39(6)
B(9)-B(12)	1.771(5)	F(6)-B(6)-B(11)	120.4(3)	F(10)#1-Cs(1)-F(10)#4	56.27(6)
B(9)-B(10)	1.782(5)	B(1)-B(6)-B(11)	107.5(2)	F(12)#1-Cs(1)-F(4)	65.97(5)
B(10)-F(10)	1.386(4)	B(2)-B(6)-B(11)	108.2(3)	F(1)-Cs(1)-F(4)	58.95(5)
B(10)-B(11)	1.796(6)	B(7)-B(6)-B(11)	60.0(2)	F(6)#2-Cs(1)-F(4)	156.41(5)
B(10)-B(12)	1.803(5)	F(6)-B(6)-B(5)	119.4(3)	F(7)#2-Cs(1)-F(4)	100.11(5)
B(11)-F(11)	1.389(4)	B(1)-B(6)-B(5)	60.48(19)	F(3)-Cs(1)-F(4)	55.77(5)
B(11)-B(12)	1.779(5)	B(2)-B(6)-B(5)	109.1(3)	F(8)#3-Cs(1)-F(4)	61.45(5)
B(12)-F(12)	1.387(4)	B(7)-B(6)-B(5)	108.2(2)	F(10)#1-Cs(1)-F(4)	119.67(5)
Cs(1)-F(12)#1	3.106(2)	B(11)-B(6)-B(5)	59.7(2)	F(10)#4-Cs(1)-F(4)	113.44(5)
Cs(1)-F(1)	3.150(2)	F(7)-B(7)-B(11)	119.0(3)	F(12)#1-Cs(1)-F(5)#4	147.45(5)
Cs(1)-F(6)#2	3.156(2)	F(7)-B(7)-B(12)	120.6(3)	F(1)-Cs(1)-F(5)#4	59.28(5)
Cs(1)-F(7)#2	3.182(2)	B(11)-B(7)-B(12)	59.7(2)	F(6)#2-Cs(1)-F(5)#4	98.09(5)
Cs(1)-F(3)	3.170(2)	F(7)-B(7)-B(6)	121.1(3)	F(7)#2-Cs(1)-F(5)#4	94.16(6)
Cs(1)-F(8)#3	3.195(2)	B(11)-B(7)-B(6)	59.8(2)	F(3)-Cs(1)-F(5)#4	50.21(5)
Cs(1)-F(10)#1	3.262(2)	B(12)-B(7)-B(6)	107.7(2)	F(8)#3-Cs(1)-F(5)#4	145.34(5)
Cs(1)-F(10)#4	3.299(2)	F(7)-B(7)-B(8)	123.5(3)	F(10)#1-Cs(1)-F(5)#4	111.94(5)
Cs(1)-F(4)	3.319(2)	B(11)-B(7)-B(8)	108.1(3)	F(10)#4-Cs(1)-F(5)#4	57.32(5)
Cs(1)-F(5)#4	3.507(2)	B(12)-B(7)-B(8)	60.1(2)	F(4)-Cs(1)-F(5)#4	98.31(5)
Cs(2)-F(2)#5	2.979(2)	B(6)-B(7)-B(8)	108.4(2)	F(2)#5-Cs(2)-F(4)#4	172.73(6)
Cs(2)-F(4)#4	3.024(2)	F(7)-B(7)-B(2)	123.9(3)	F(2)#5-Cs(2)-F(13)	70.06(11)
Cs(2)-F(13)	3.014(3)	B(11)-B(7)-B(2)	108.0(2)	F(4)#4-Cs(2)-F(13)	108.96(10)
Cs(2)-F(12)#6	3.021(2)	B(12)-B(7)-B(2)	108.5(3)	F(2)#5-Cs(2)-F(12)#6	107.34(6)
Cs(2)-F(1)#7	3.068(2)	B(6)-B(7)-B(2)	59.9(2)	F(4)#4-Cs(2)-F(12)#6	70.81(6)
Cs(2)-F(9)	3.100(2)	B(8)-B(7)-B(2)	60.7(2)	F(13)-Cs(2)-F(12)#6	158.63(8)
Cs(2)-F(6)#7	3.281(2)	F(8)-B(8)-B(7)	122.4(3)	F(2)#5-Cs(2)-F(1)#7	64.97(6)
Cs(2)-F(3)	3.326(2)	F(8)-B(8)-B(3)	121.9(3)	F(4)#4-Cs(2)-F(1)#7	121.76(6)
Cs(2)-F(13)#4	3.570(4)	B(7)-B(8)-B(3)	107.0(3)	F(13)-Cs(2)-F(1)#7	104.84(8)
Cs(2)-F(7)#6	3.659(2)	F(8)-B(8)-B(12)	123.0(3)	F(12)#6-Cs(2)-F(1)#7	92.35(6)
F(1)-Cs(2)#8	3.068(2)	B(7)-B(8)-B(12)	59.6(2)	F(2)#5-Cs(2)-F(9)	72.74(6)
F(2)-Cs(2)#9	2.979(2)	B(3)-B(8)-B(12)	106.8(2)	F(4)#4-Cs(2)-F(9)	100.01(6)
F(4)-Cs(2)#3	3.024(2)	F(8)-B(8)-B(9)	122.4(3)	F(13)-Cs(2)-F(9)	74.69(9)
F(5)-Cs(1)#3	3.507(2)	B(7)-B(8)-B(9)	106.9(3)	F(12)#6-Cs(2)-F(9)	84.24(6)
F(6)-Cs(1)#10	3.156(2)	B(3)-B(8)-B(9)	59.99(19)	F(1)#7-Cs(2)-F(9)	134.37(5)
F(6)-Cs(2)#8	3.281(2)	B(12)-B(8)-B(9)	59.1(2)	F(2)#5-Cs(2)-F(6)#7	98.97(6)
F(7)-Cs(1)#10	3.182(2)	F(8)-B(8)-B(2)	121.3(3)	F(4)#4-Cs(2)-F(6)#7	87.24(6)
F(7)-Cs(2)#6	3.659(2)	B(7)-B(8)-B(2)	59.8(2)	F(13)-Cs(2)-F(6)#7	70.17(9)
F(8)-Cs(1)#4	3.195(2)	B(3)-B(8)-B(2)	59.8(2)	F(12)#6-Cs(2)-F(6)#7	130.37(6)
F(9)-Cs(1)#11	3.708(2)	B(12)-B(8)-B(2)	107.4(3)	F(1)#7-Cs(2)-F(6)#7	61.84(5)
F(10)-Cs(1)#11	3.262(2)	B(9)-B(8)-B(2)	107.8(2)	F(9)-Cs(2)-F(6)#7	144.55(6)
F(10)-Cs(1)#3	3.299(2)	F(9)-B(9)-B(12)	123.4(3)	F(2)#5-Cs(2)-F(3)	122.59(6)
F(11)-Cs(1)#10	3.541(2)	F(9)-B(9)-B(4)	120.6(3)	F(4)#4-Cs(2)-F(3)	51.70(5)
F(12)-Cs(2)#6	3.021(2)	B(12)-B(9)-B(4)	108.4(3)	F(13)-Cs(2)-F(3)	69.06(8)
F(12)-Cs(1)#11	3.106(2)	F(9)-B(9)-B(10)	121.8(3)	F(12)#6-Cs(2)-F(3)	97.10(5)
F(13)-Cs(2)#3	3.570(4)	B(12)-B(9)-B(10)	61.0(2)	F(1)#7-Cs(2)-F(3)	164.83(5)
		B(4)-B(9)-B(10)	60.3(2)	F(9)-Cs(2)-F(3)	58.82(5)
F(1)-B(1)-B(4)	120.4(3)	F(9)-B(9)-B(8)	121.2(3)	F(6)#7-Cs(2)-F(3)	103.09(5)
F(1)-B(1)-B(6)	122.4(3)	B(12)-B(9)-B(8)	60.0(2)	F(2)#5-Cs(2)-F(13)#4	117.68(7)

B(4)-B(1)-B(6)	108.3(2)	B(4)-B(9)-B(8)	108.2(2)	F(4)#4-Cs(2)-F(13)#4	67.06(7)
F(1)-B(1)-B(3)	121.2(3)	B(10)-B(9)-B(8)	109.5(3)	F(13)-Cs(2)-F(13)#4	149.10(6)
B(4)-B(1)-B(3)	60.0(2)	F(9)-B(9)-B(3)	120.4(3)	F(12)#6-Cs(2)-F(13)#4	51.64(8)
B(6)-B(1)-B(3)	108.5(2)	B(12)-B(9)-B(3)	107.5(2)	F(1)#7-Cs(2)-F(13)#4	59.71(8)
F(1)-B(1)-B(5)	120.6(3)	B(4)-B(9)-B(3)	59.5(2)	F(9)-Cs(2)-F(13)#4	135.85(8)
B(4)-B(1)-B(5)	60.0(2)	B(10)-B(9)-B(3)	108.2(3)	F(6)#7-Cs(2)-F(13)#4	78.97(8)
B(6)-B(1)-B(5)	60.44(19)	B(8)-B(9)-B(3)	59.9(2)	F(3)-Cs(2)-F(13)#4	118.26(7)
B(3)-B(1)-B(5)	108.5(2)	F(10)-B(10)-B(11)	121.2(3)	F(2)#5-Cs(2)-F(7)#6	53.14(5)
F(1)-B(1)-B(2)	121.9(3)	F(10)-B(10)-B(5)	121.9(3)	F(4)#4-Cs(2)-F(7)#6	126.64(5)
B(4)-B(1)-B(2)	108.9(3)	B(11)-B(10)-B(5)	59.6(2)	F(13)-Cs(2)-F(7)#6	122.95(10)
B(6)-B(1)-B(2)	60.3(2)	F(10)-B(10)-B(4)	123.9(3)	F(12)#6-Cs(2)-F(7)#6	56.49(5)
B(3)-B(1)-B(2)	60.6(2)	B(11)-B(10)-B(4)	106.8(2)	F(1)#7-Cs(2)-F(7)#6	57.90(5)
B(5)-B(1)-B(2)	109.2(2)	B(5)-B(10)-B(4)	60.0(2)	F(9)-Cs(2)-F(7)#6	83.54(5)
F(2)-B(2)-B(6)	121.7(3)	F(10)-B(10)-B(12)	121.6(3)	F(6)#7-Cs(2)-F(7)#6	119.67(5)
F(2)-B(2)-B(7)	121.7(3)	B(11)-B(10)-B(12)	59.2(2)	F(3)-Cs(2)-F(7)#6	137.23(5)
B(6)-B(2)-B(7)	60.1(2)	B(5)-B(10)-B(12)	107.1(2)	F(13)#4-Cs(2)-F(7)#6	73.92(6)
F(2)-B(2)-B(3)	123.1(3)	B(4)-B(10)-B(12)	106.6(2)	B(1)-F(1)-Cs(2)#8	116.92(19)
B(6)-B(2)-B(3)	106.7(2)	F(10)-B(10)-B(9)	122.7(3)	B(1)-F(1)-Cs(1)	111.20(19)
B(7)-B(2)-B(3)	106.9(2)	B(11)-B(10)-B(9)	106.7(2)	Cs(2)#8-F(1)-Cs(1)	129.16(6)
F(2)-B(2)-B(8)	122.1(3)	B(5)-B(10)-B(9)	108.0(2)	B(2)-F(2)-Cs(2)#9	163.9(2)
B(6)-B(2)-B(8)	107.6(2)	B(4)-B(10)-B(9)	59.9(2)	B(3)-F(3)-Cs(1)	111.17(18)
B(7)-B(2)-B(8)	59.5(2)	B(12)-B(10)-B(9)	59.2(2)	B(3)-F(3)-Cs(2)	113.25(19)
B(3)-B(2)-B(8)	59.8(2)	F(11)-B(11)-B(12)	119.4(3)	Cs(1)-F(3)-Cs(2)	120.53(6)
F(2)-B(2)-B(1)	122.6(3)	F(11)-B(11)-B(7)	118.9(3)	B(4)-F(4)-Cs(2)#3	139.77(19)
B(6)-B(2)-B(1)	59.6(2)	B(12)-B(11)-B(7)	59.7(2)	B(4)-F(4)-Cs(1)	108.42(17)
B(7)-B(2)-B(1)	107.3(2)	F(11)-B(11)-B(10)	122.1(3)	Cs(2)#3-F(4)-Cs(1)	108.65(6)
B(3)-B(2)-B(1)	59.1(2)	B(12)-B(11)-B(10)	60.6(2)	B(5)-F(5)-Cs(1)#3	115.6(2)
B(8)-B(2)-B(1)	107.2(2)	B(7)-B(11)-B(10)	108.8(3)	B(6)-F(6)-Cs(1)#10	112.06(17)
F(3)-B(3)-B(1)	122.1(3)	F(11)-B(11)-B(6)	122.1(3)	B(6)-F(6)-Cs(2)#8	110.96(17)
F(3)-B(3)-B(8)	123.3(3)	B(12)-B(11)-B(6)	108.0(2)	Cs(1)#10-F(6)-Cs(2)#8	136.18(7)
B(1)-B(3)-B(8)	108.6(2)	B(7)-B(11)-B(6)	60.2(2)	B(7)-F(7)-Cs(1)#10	112.3(2)
F(3)-B(3)-B(4)	117.0(2)	B(10)-B(11)-B(6)	108.9(2)	B(7)-F(7)-Cs(2)#6	110.49(19)
B(1)-B(3)-B(4)	60.5(2)	F(11)-B(11)-B(5)	123.8(3)	Cs(1)#10-F(7)-Cs(2)#6	110.17(6)
B(8)-B(3)-B(4)	108.6(2)	B(12)-B(11)-B(5)	108.8(3)	B(8)-F(8)-Cs(1)#4	150.3(2)
F(3)-B(3)-B(2)	125.8(3)	B(7)-B(11)-B(5)	109.1(2)	B(9)-F(9)-Cs(2)	119.53(18)
B(1)-B(3)-B(2)	60.3(2)	B(10)-B(11)-B(5)	60.4(2)	B(9)-F(9)-Cs(1)#11	99.24(18)
B(8)-B(3)-B(2)	60.4(2)	B(6)-B(11)-B(5)	60.6(2)	Cs(2)-F(9)-Cs(1)#11	133.80(7)
B(4)-B(3)-B(2)	109.0(2)	F(12)-B(12)-B(11)	120.1(3)	B(10)-F(10)-Cs(1)#11	110.4(2)
F(3)-B(3)-B(9)	118.5(3)	F(12)-B(12)-B(7)	121.7(3)	B(10)-F(10)-Cs(1)#3	121.6(2)
B(1)-B(3)-B(9)	108.0(2)	B(11)-B(12)-B(7)	60.6(2)	Cs(1)#11-F(10)-Cs(1)#3	123.73(6)
B(8)-B(3)-B(9)	60.1(2)	F(12)-B(12)-B(9)	122.0(3)	B(11)-F(11)-Cs(1)#10	103.08(19)
B(4)-B(3)-B(9)	59.8(2)	B(11)-B(12)-B(9)	107.9(2)	B(12)-F(12)-Cs(2)#6	129.8(2)
B(2)-B(3)-B(9)	108.3(2)	B(7)-B(12)-B(9)	108.8(2)	B(12)-F(12)-Cs(1)#11	115.63(19)
F(4)-B(4)-B(1)	120.2(3)	F(12)-B(12)-B(10)	119.5(3)	Cs(2)#6-F(12)-Cs(1)#11	114.56(6)
F(4)-B(4)-B(5)	124.8(3)	B(11)-B(12)-B(10)	60.2(2)	Cs(2)-F(13)-Cs(2)#3	126.72(13)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x+2,y-1/2,-z+1/2

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

#7 x+1,-y+1/2,z+1/2 #8 x-1,-y+1/2,z-1/2 #9 x-1,y,z #10 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #11 -x+2,y+1/2,-z+1/2

Tabelle 56: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot\text{HF}$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
B(1)	11(2)	12(1)	17(2)	0(1)	1(1)	1(1)
B(2)	15(2)	14(1)	16(2)	0(1)	4(1)	0(1)
B(3)	13(2)	15(1)	12(2)	1(1)	-2(1)	1(1)
B(4)	13(2)	16(1)	10(1)	0(1)	2(1)	2(1)
B(5)	18(2)	13(1)	14(2)	0(1)	-1(1)	1(1)
B(6)	11(2)	12(1)	21(2)	-2(1)	1(1)	2(1)
B(7)	17(2)	14(2)	15(2)	-2(1)	2(1)	1(1)
B(8)	19(2)	16(2)	11(2)	-4(1)	3(1)	-1(1)
B(9)	10(2)	20(2)	14(2)	1(1)	-1(1)	0(1)
B(10)	17(2)	16(1)	15(2)	3(1)	3(1)	-2(1)
B(11)	17(2)	14(1)	13(2)	-1(1)	-4(1)	-2(1)
B(12)	16(2)	13(1)	11(2)	1(1)	-2(1)	-5(1)
Cs(1)	18(1)	15(1)	21(1)	1(1)	3(1)	1(1)
Cs(2)	13(1)	24(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
F(1)	17(1)	13(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
F(2)	24(1)	22(1)	27(1)	0(1)	16(1)	-1(1)
F(3)	21(1)	17(1)	16(1)	4(1)	1(1)	4(1)
F(4)	20(1)	22(1)	18(1)	-2(1)	6(1)	8(1)
F(5)	30(1)	21(1)	15(1)	-4(1)	-6(1)	6(1)
F(6)	11(1)	21(1)	32(1)	-2(1)	-4(1)	2(1)
F(7)	26(1)	17(1)	25(1)	-7(1)	1(1)	7(1)
F(8)	28(1)	26(1)	10(1)	-4(1)	-3(1)	-1(1)
F(9)	11(1)	31(1)	27(1)	4(1)	-2(1)	-1(1)
F(10)	25(1)	30(1)	20(1)	6(1)	10(1)	-5(1)
F(11)	33(1)	14(1)	22(1)	3(1)	-10(1)	0(1)
F(12)	22(1)	15(1)	24(1)	2(1)	-6(1)	-7(1)
F(13)	77(3)	75(2)	64(2)	-43(2)	-29(2)	47(2)

6.12 $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot 3\text{HF}$

Tabelle 57: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot 3\text{HF}$

Summenformel	$\text{H}_3\text{B}_{12}\text{F}_{15}\text{K}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	495.93
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	Kubisch, Fm-3c
Gitterkonstanten	$a = 14.4841(17) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$.
Volumen	3038.6(6) \AA^3
Z	8
Absorptionskoeffizient	0.097 mm^{-1}
F(000)	236
Bereich der Datensammlung	2.81 bis 30.50°.
kleinste und größte Indices	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20
gemessene / unabhängige Reflexe	10570, 226 [R(int) = 0.0240]

Vollständigkeit bis $\theta = 30.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	226 / 1 / 30
Goodness-of-fit gegen F^2	1.106
endgültiger R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0978
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.1020
größte und kleinste Restelektronendichte	0.259 and -0.200 e.Å ⁻³

Tabelle 58: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$) für $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot 3\text{HF}$. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten Uij-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	-1135(1)	5000	3190(1)	28(1)
B	-620(1)	5000	3999(1)	20(1)
K	-2500	1073(1)	-2500	35(1)
F(2)	-2564(12)	2964(7)	-1390(5)	43(6)
F(3)	-3338(7)	1662(7)	-2500	45(7)

Tabelle 59: Bindungslängen [\AA] and -winkel [$^\circ$] in $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot 3\text{HF}$

F(1)-B	1.3887(18)	F(3)#14-K-F(2)#15	65.6(5)	K#23-F(2)-K	58.36(18)
F(1)-K#1	2.7064(13)	F(2)#8-K-F(2)#16	60.7(16)	F(2)#17-F(3)-F(2)#8	162(3)
F(1)-K#2	2.7064(13)	F(2)#9-K-F(2)#16	104.3(10)	F(2)#17-F(3)-F(2)#12	40.7(14)
B-B#3	1.7926(18)	F(2)#10-K-F(2)#16	11.2(14)	F(2)#8-F(3)-F(2)#12	130.0(19)
B-B#4	1.7926(18)	F(2)#11-K-F(2)#16	75.8(14)	F(2)#17-F(3)-F(2)#9	130.0(19)
B-B#5	1.7926(18)	F(3)#12-K-F(2)#16	103.9(6)	F(2)#8-F(3)-F(2)#9	40.7(14)
B-B#6	1.7926(18)	F(3)#13-K-F(2)#16	6.3(7)	F(2)#12-F(3)-F(2)#9	135.8(15)
B-B#7	1.796(3)	F(3)-K-F(2)#16	65.6(5)	F(2)#17-F(3)-K#24	8.0(13)
K-F(2)#8	0.819(8)	F(3)#14-K-F(2)#16	70.1(5)	F(2)#8-F(3)-K#24	160(2)
K-F(2)#9	0.819(8)	F(2)#15-K-F(2)#16	98.2(5)	F(2)#12-F(3)-K#24	33.1(3)
K-F(2)#10	0.819(8)	F(2)#8-K-F(2)#17	11.2(14)	F(2)#9-F(3)-K#24	135.1(9)
K-F(2)#11	0.819(8)	F(2)#9-K-F(2)#17	60.7(16)	F(2)#17-F(3)-K	160(2)
K-F(3)#12	1.483(3)	F(2)#10-K-F(2)#17	75.8(14)	F(2)#8-F(3)-K	8.0(13)
K-F(3)#13	1.483(3)	F(2)#11-K-F(2)#17	104.3(10)	F(2)#12-F(3)-K	135.1(9)
K-F(3)	1.483(3)	F(3)#12-K-F(2)#17	65.6(5)	F(2)#9-F(3)-K	33.1(3)
K-F(3)#14	1.483(3)	F(3)#13-K-F(2)#17	70.1(5)	K#24-F(3)-K	160.3(11)
K-F(2)#15	2.130(9)	F(3)-K-F(2)#17	6.3(7)	F(2)#17-F(3)-F(2)#25	25.9(16)
K-F(2)#16	2.130(9)	F(3)#14-K-F(2)#17	103.9(6)	F(2)#8-F(3)-F(2)#25	140.3(19)
K-F(2)#17	2.130(9)	F(2)#15-K-F(2)#17	64.6(3)	F(2)#12-F(3)-F(2)#25	55.8(8)
K-F(2)#18	2.130(9)	F(2)#16-K-F(2)#17	64.6(3)	F(2)#9-F(3)-F(2)#25	104.1(9)
F(2)-F(3)#19	0.676(11)	F(2)#8-K-F(2)#18	104.3(10)	K#24-F(3)-F(2)#25	31.6(4)
F(2)-K#19	0.819(8)	F(2)#9-K-F(2)#18	75.8(14)	K-F(3)-F(2)#25	134.9(9)
F(2)-F(2)#20	0.959(13)	F(2)#10-K-F(2)#18	60.7(16)	F(2)#17-F(3)-F(2)#10	140.3(19)
F(2)-F(2)#21	0.959(13)	F(2)#11-K-F(2)#18	11.2(14)	F(2)#8-F(3)-F(2)#10	25.9(16)
F(2)-F(2)#22	1.34(2)	F(3)#12-K-F(2)#18	70.1(5)	F(2)#12-F(3)-F(2)#10	104.1(9)
F(2)-F(2)#15	1.357(19)	F(3)#13-K-F(2)#18	65.6(5)	F(2)#9-F(3)-F(2)#10	55.8(8)

F(2)-F(3)#11	1.364(17)	F(3)-K-F(2)#18	103.9(6)	K#24-F(3)-F(2)#10	134.9(9)
F(2)-F(3)#23	1.521(16)	F(3)#14-K-F(2)#18	6.3(7)	K-F(3)-F(2)#10	31.6(4)
F(2)-K#15	2.130(9)	F(2)#15-K-F(2)#18	64.6(3)	F(2)#25-F(3)-F(2)#10	129.8(14)
F(2)-K#24	2.633(15)	F(2)#16-K-F(2)#18	64.6(3)	F(2)#17-F(3)-F(3)#11	48.4(16)
F(2)-K#23	2.775(14)	F(2)#17-K-F(2)#18	98.2(5)	F(2)#8-F(3)-F(3)#11	120.6(13)
F(3)-F(2)#17	0.676(11)	F(3)#19-F(2)-K#19	165(3)	F(2)#12-F(3)-F(3)#11	76.6(5)
F(3)-F(2)#8	0.676(11)	F(3)#19-F(2)-F(2)#20	136(2)	F(2)#9-F(3)-F(3)#11	81.7(4)
F(3)-F(2)#12	1.364(17)	K#19-F(2)-F(2)#20	54.2(3)	K#24-F(3)-F(3)#11	54.7(3)
F(3)-F(2)#9	1.364(17)	F(3)#19-F(2)-F(2)#21	112(2)	K-F(3)-F(3)#11	114.0(4)
F(3)-K#24	1.483(3)	K#19-F(2)-F(2)#21	54.2(3)	F(2)#25-F(3)-F(3)#11	23.1(4)
F(3)-F(2)#25	1.521(16)	F(2)#20-F(2)-F(2)#21	90.000(5)	F(2)#10-F(3)-F(3)#11	119.7(8)
F(3)-F(2)#10	1.521(16)	F(3)#19-F(2)-F(2)#22	8.8(16)	F(2)#17-F(3)-F(3)#12	108.4(16)
F(3)-F(3)#11	1.716(15)	K#19-F(2)-F(2)#22	162(2)	F(2)#8-F(3)-F(3)#12	62.1(13)
F(3)-F(3)#12	1.716(15)	F(2)#20-F(2)-F(2)#22	130.0(16)	F(2)#12-F(3)-F(3)#12	123.5(7)
F(3)-F(3)#24	1.716(15)	F(2)#21-F(2)-F(2)#22	108(2)	F(2)#9-F(3)-F(3)#12	21.8(4)
F(3)-F(3)#13	1.716(15)	F(3)#19-F(2)-F(2)#15	140.7(17)	K#24-F(3)-F(3)#12	114.0(4)
		K#19-F(2)-F(2)#15	34.1(7)	K-F(3)-F(3)#12	54.7(3)
B-F(1)-K#1	134.74(6)	F(2)#20-F(2)-F(2)#15	45.000(3)	F(2)#25-F(3)-F(3)#12	82.6(4)
B-F(1)-K#2	134.74(6)	F(2)#21-F(2)-F(2)#15	45.000(1)	F(2)#10-F(3)-F(3)#12	72.8(6)
K#1-F(1)-K#2	70.09(8)	F(2)#22-F(2)-F(2)#15	132.4(9)	F(3)#11-F(3)-F(3)#12	60.000(1)
F(1)-B-B#3	121.13(9)	F(3)#19-F(2)-F(3)#11	109.8(18)	F(2)#17-F(3)-F(3)#24	62.1(13)
F(1)-B-B#4	121.13(9)	K#19-F(2)-F(3)#11	81.5(12)	F(2)#8-F(3)-F(3)#24	108.4(16)
B#3-B-B#4	60.11(12)	F(2)#20-F(2)-F(3)#11	27.4(12)	F(2)#12-F(3)-F(3)#24	21.8(4)
F(1)-B-B#5	121.92(5)	F(2)#21-F(2)-F(3)#11	110.9(14)	F(2)#9-F(3)-F(3)#24	123.5(7)
B#3-B-B#5	108.07(8)	F(2)#22-F(2)-F(3)#11	104.9(12)	K#24-F(3)-F(3)#24	54.7(3)
B#4-B-B#5	60.0	F(2)#15-F(2)-F(3)#11	68.0(14)	K-F(3)-F(3)#24	114.0(4)
F(1)-B-B#6	121.92(5)	F(3)#19-F(2)-F(3)#23	94.8(16)	F(2)#25-F(3)-F(3)#24	72.8(6)
B#3-B-B#6	60.0	K#19-F(2)-F(3)#23	71.7(9)	F(2)#10-F(3)-F(3)#24	82.6(4)
B#4-B-B#6	108.07(8)	F(2)#20-F(2)-F(3)#23	99.5(10)	F(3)#11-F(3)-F(3)#24	90.0
B#5-B-B#6	107.97(3)	F(2)#21-F(2)-F(3)#23	17.9(8)	F(3)#12-F(3)-F(3)#24	120.0
F(1)-B-B#7	122.48(8)	F(2)#22-F(2)-F(3)#23	90.5(15)	F(2)#17-F(3)-F(3)#13	120.6(13)
B#3-B-B#7	107.94(7)	F(2)#15-F(2)-F(3)#23	56.3(10)	F(2)#8-F(3)-F(3)#13	48.4(16)
B#4-B-B#7	107.94(7)	F(3)#11-F(2)-F(3)#23	114.4(12)	F(2)#12-F(3)-F(3)#13	81.7(4)
B#5-B-B#7	59.94(6)	F(3)#19-F(2)-K#15	14.0(15)	F(2)#9-F(3)-F(3)#13	76.6(5)
B#6-B-B#7	59.95(6)	K#19-F(2)-K#15	162.8(10)	K#24-F(3)-F(3)#13	114.0(4)
F(2)#8-K-F(2)#9	71.7(6)	F(2)#20-F(2)-K#15	123.3(10)	K-F(3)-F(3)#13	54.7(3)
F(2)#8-K-F(2)#10	71.7(6)	F(2)#21-F(2)-K#15	111.1(12)	F(2)#25-F(3)-F(3)#13	119.7(8)
F(2)#9-K-F(2)#10	111.8(13)	F(2)#22-F(2)-K#15	6.8(7)	F(2)#10-F(3)-F(3)#13	23.1(4)
F(2)#8-K-F(2)#11	111.8(13)	F(2)#15-F(2)-K#15	130.0(4)	F(3)#11-F(3)-F(3)#13	120.0
F(2)#9-K-F(2)#11	71.7(6)	F(3)#11-F(2)-K#15	98.1(6)	F(3)#12-F(3)-F(3)#13	90.0
F(2)#10-K-F(2)#11	71.7(6)	F(3)#23-F(2)-K#15	93.2(7)	F(3)#24-F(3)-F(3)#13	60.000(1)
F(2)#8-K-F(3)#12	76.7(11)	F(3)#19-F(2)-K#24	87.2(15)	F(2)#20-F(2)-K	47.9(8)
F(2)#9-K-F(3)#12	6.6(12)	K#19-F(2)-K#24	102.6(13)	F(2)#21-F(2)-K	57.1(9)
F(2)#10-K-F(3)#12	110.4(8)	F(2)#20-F(2)-K#24	49.0(11)	F(2)#22-F(2)-K	104.2(2)
F(2)#11-K-F(3)#12	65.4(11)	F(2)#21-F(2)-K#24	116.4(10)	F(2)#15-F(2)-K	30.9(3)
F(2)#8-K-F(3)#13	65.4(11)	F(2)#22-F(2)-K#24	81.7(9)	F(3)#11-F(2)-K	56.9(6)
F(2)#9-K-F(3)#13	110.4(8)	F(2)#15-F(2)-K#24	81.4(12)	F(3)#23-F(2)-K	57.5(6)
F(2)#10-K-F(3)#13	6.6(12)	F(3)#11-F(2)-K#24	23.4(5)	K#15-F(2)-K	100.5(3)
F(2)#11-K-F(3)#13	76.7(11)	F(3)#23-F(2)-K#24	111.9(8)	K#24-F(2)-K	59.5(2)
F(3)#12-K-F(3)#13	109.7(11)	K#15-F(2)-K#24	74.9(3)	F(3)-K-F(3)#14	109.7(11)
F(2)#8-K-F(3)	6.6(12)	F(3)#19-F(2)-K#23	75.5(14)	F(2)#8-K-F(2)#15	75.8(14)
F(2)#9-K-F(3)	65.4(11)	K#19-F(2)-K#23	92.2(10)	F(2)#9-K-F(2)#15	11.2(14)

F(2)#10-K-F(3)	76.7(11)	F(2)#20-F(2)-K#23	106.1(10)	F(2)#10-K-F(2)#15	104.3(10)
F(2)#11-K-F(3)	110.4(8)	F(2)#21-F(2)-K#23	39.9(7)	F(2)#11-K-F(2)#15	60.7(16)
F(3)#12-K-F(3)	70.7(6)	F(2)#22-F(2)-K#23	69.8(12)	F(3)#12-K-F(2)#15	6.3(7)
F(3)#13-K-F(3)	70.7(6)	F(2)#15-F(2)-K#23	69.7(10)	F(3)#13-K-F(2)#15	103.9(6)
F(2)#8-K-F(3)#14	110.4(8)	F(3)#11-F(2)-K#23	110.6(8)	F(3)-K-F(2)#15	70.1(5)
F(2)#9-K-F(3)#14	76.7(11)	F(3)#23-F(2)-K#23	22.2(4)	F(3)#13-K-F(3)#14	70.7(6)
F(2)#10-K-F(3)#14	65.4(11)	K#15-F(2)-K#23	71.8(4)	K#19-F(2)-K	64.7(7)
F(2)#11-K-F(3)#14	6.6(12)	K#24-F(2)-K#23	99.7(3)	F(3)#19-F(2)-K	113.0(16)
F(3)#12-K-F(3)#14	70.7(6)				

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 $-x-1/2, -y+1/2, -z$ #2 $x, y+1/2, z+1/2$ #3 $z-1/2, x+1/2, y$
 #4 $z-1/2, -x+1/2, -y+1$ #5 $y-1/2, -z+1, x+1/2$ #6 $y-1/2, z, x+1/2$
 #7 $-x, -y+1, z$ #8 $-y, -z, x$ #9 $x+0, -z+0, y-1/2$
 #10 $-x-1/2, -z+0, -y+0$ #11 $y-1/2, -z, -x-1/2$ #12 $-z-1/2, x+1/2, -y$
 #13 $z, x+1/2, y-1/2$ #14 $-x-1/2, y, -z-1/2$ #15 $-x-1/2, -y+1/2, z$
 #16 $x, -y+1/2, -z-1/2$ #17 $-z-1/2, -y+1/2, -x-1/2$
 #18 $z+0, -y+1/2, x+0$ #19 $z, -x, -y$ #20 $-y+0, x+1/2, z+0$
 #21 $y-1/2, -x+0, z+0$ #22 $-x-1/2, z+1/2, y-1/2$ #23 $-y, z+1/2, -x-1/2$
 #24 $y-1/2, z+1/2, x$ #25 $-z-1/2, -x, y-1/2$

Tabelle 60: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 3\text{HF}$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
F(1)	27(1)	36(1)	21(1)	0	-7(1)	0
B	20(1)	21(1)	18(1)	0	-2(1)	0
K	38(1)	30(1)	38(1)	0	0	0
F(2)	52(8)	52(11)	25(5)	11(5)	-21(8)	43(15)
F(3)	37(6)	37(6)	61(11)	42(14)	-42(14)	-1(8)

6.13 $[\text{L}_2\text{PtF}_2\text{PtL}_2]\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 2\text{HF}$

Tabelle 61: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{L}_2\text{PtF}_2\text{PtL}_2]\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 2\text{HF}$

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}_6\text{F}_{19}\text{P}_2\text{Pt}$
Molekulargewicht [g/mol]	778.99
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $\text{P2}_1/\text{n}$
Gitterkonstanten	$a = 11.067(2) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 13.693(3) \text{\AA}$ $\beta = 91.754(5)^\circ$. $c = 13.829(3) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2094.5(7) \AA^3
Z	4
berechnete Dichte	2.470 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	7.021 mm^{-1}
F(000)	1436
Bereich der Datensammlung	2.09 bis 30.52° .

kleinste und größte Indices	-15<=h<=15, -19<=k<=19, -19<=l<=18
gemessene / unabhängige Reflexe	33877, 6384 [R(int) = 0.0240]
Vollständigkeit bis theta = 30.52°	99.6 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	6384 / 0 / 336
Goodness-of-fit gegen F ²	1.090
endgültiger R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0198, wR2 = 0.0446
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0483
größte und kleinste Restelektronendichte	1.436 und -0.466 e.Å ⁻³

Tabelle 62: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$) für $[\text{L}_2\text{PtF}_2\text{PtL}_2]\text{B}_{12}\text{F}_{12}\cdot 2\text{HF}$. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
B(1)	6014(3)	9236(2)	10556(2)	20(1)
B(2)	5322(3)	8955(2)	9406(2)	21(1)
B(3)	4429(3)	8949(2)	10465(2)	20(1)
B(4)	4946(3)	9930(2)	11232(2)	21(1)
B(5)	6162(3)	10534(2)	10638(2)	21(1)
B(6)	6398(3)	9928(2)	9514(2)	21(1)
C(1)	8840(3)	-314(2)	2968(2)	28(1)
C(2)	11206(3)	631(2)	3082(2)	27(1)
C(3)	11148(3)	2999(2)	656(2)	31(1)
C(4)	8540(3)	2960(2)	259(2)	28(1)
C(5)	9511(3)	2712(2)	2280(2)	25(1)
C(6)	8997(3)	1856(2)	2854(2)	23(1)
F(1)	9941(2)	-715(1)	609(1)	20(1)
F(2)	5959(2)	6457(2)	9839(2)	43(1)
F(11)	8928(2)	-286(2)	3912(1)	46(1)
F(12)	7686(2)	-265(2)	2720(2)	60(1)
F(13)	9271(3)	-1147(2)	2672(2)	70(1)
F(21)	11925(2)	1331(2)	2760(2)	39(1)
F(22)	11126(2)	735(2)	4029(1)	37(1)
F(23)	11699(2)	-229(2)	2904(1)	39(1)
F(31)	12079(2)	2606(2)	1118(2)	57(1)
F(32)	11122(2)	3937(1)	872(2)	43(1)
F(33)	11276(2)	2905(2)	-283(2)	58(1)
F(41)	8775(2)	3903(2)	164(2)	56(1)
F(42)	8457(2)	2550(2)	-597(1)	49(1)
F(43)	7487(2)	2887(1)	678(2)	36(1)
F(51)	6829(2)	8607(1)	11008(1)	25(1)
F(52)	5559(2)	8083(1)	8923(1)	29(1)
F(53)	4004(2)	8089(1)	10848(1)	26(1)
F(54)	4916(2)	9872(1)	12226(1)	26(1)
F(55)	7100(2)	10968(1)	11168(1)	27(1)
F(56)	7541(2)	9868(1)	9143(1)	29(1)

P(1)	9691(1)	742(1)	2435(1)	18(1)
P(2)	9746(1)	2348(1)	1037(1)	17(1)
Pt	9872(1)	767(1)	869(1)	15(1)

Tabelle 63: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in $[L_2PtF_2PtL_2]B_{12}F_{12} \cdot 2HF$

B(1)-F(51)	1.383(3)	F(51)-B(1)-B(2)	121.6(2)	B(1)-B(6)-B(5)	60.01(18)
B(1)-B(2)	1.786(5)	F(51)-B(1)-B(6)	121.8(2)	F(56)-B(6)-B(3)#1	122.1(2)
B(1)-B(6)	1.787(4)	B(2)-B(1)-B(6)	60.16(18)	B(1)-B(6)-B(3)#1	107.9(2)
B(1)-B(5)	1.787(4)	F(51)-B(1)-B(5)	122.2(2)	B(5)-B(6)-B(3)#1	59.92(18)
B(1)-B(3)	1.798(4)	B(2)-B(1)-B(5)	107.8(2)	F(56)-B(6)-B(2)	122.6(3)
B(1)-B(4)	1.800(4)	B(6)-B(1)-B(5)	60.02(18)	B(1)-B(6)-B(2)	59.91(18)
B(2)-F(52)	1.396(4)	F(51)-B(1)-B(3)	121.1(2)	B(5)-B(6)-B(2)	107.6(2)
B(2)-B(5)#1	1.784(4)	B(2)-B(1)-B(3)	59.96(17)	B(3)#1-B(6)-B(2)	107.5(2)
B(2)-B(4)#1	1.785(4)	B(6)-B(1)-B(3)	108.4(2)	F(56)-B(6)-B(4)#1	123.0(2)
B(2)-B(6)	1.791(5)	B(5)-B(1)-B(3)	108.0(2)	B(1)-B(6)-B(4)#1	107.9(2)
B(2)-B(3)	1.791(4)	F(51)-B(1)-B(4)	121.6(2)	B(5)-B(6)-B(4)#1	108.0(2)
B(3)-F(53)	1.380(3)	B(2)-B(1)-B(4)	107.8(2)	B(3)#1-B(6)-B(4)#1	60.02(18)
B(3)-B(5)#1	1.787(4)	B(6)-B(1)-B(4)	108.4(2)	B(2)-B(6)-B(4)#1	59.70(18)
B(3)-B(6)#1	1.791(4)	B(5)-B(1)-B(4)	60.21(17)	F(13)-C(1)-F(11)	108.7(3)
B(3)-B(4)	1.793(5)	B(3)-B(1)-B(4)	59.81(18)	F(13)-C(1)-F(12)	109.0(3)
B(4)-F(54)	1.379(4)	F(52)-B(2)-B(5)#1	120.4(3)	F(11)-C(1)-F(12)	107.6(3)
B(4)-B(2)#1	1.785(4)	F(52)-B(2)-B(4)#1	121.7(2)	F(13)-C(1)-P(1)	110.8(2)
B(4)-B(6)#1	1.795(5)	B(5)#1-B(2)-B(4)#1	60.56(17)	F(11)-C(1)-P(1)	110.1(2)
B(4)-B(5)	1.799(4)	F(52)-B(2)-B(1)	121.9(2)	F(12)-C(1)-P(1)	110.6(2)
B(5)-F(55)	1.387(4)	B(5)#1-B(2)-B(1)	108.3(2)	F(22)-C(2)-F(23)	108.6(3)
B(5)-B(2)#1	1.784(4)	B(4)#1-B(2)-B(1)	108.4(2)	F(22)-C(2)-F(21)	108.2(3)
B(5)-B(3)#1	1.787(4)	F(52)-B(2)-B(6)	122.8(2)	F(23)-C(2)-F(21)	108.9(3)
B(5)-B(6)	1.787(5)	B(5)#1-B(2)-B(6)	108.6(2)	F(22)-C(2)-P(1)	112.1(2)
B(6)-F(56)	1.382(3)	B(4)#1-B(2)-B(6)	60.27(18)	F(23)-C(2)-P(1)	110.5(2)
B(6)-B(3)#1	1.791(4)	B(1)-B(2)-B(6)	59.93(18)	F(21)-C(2)-P(1)	108.4(2)
B(6)-B(4)#1	1.795(5)	F(52)-B(2)-B(3)	120.3(2)	F(31)-C(3)-F(33)	109.6(3)
C(1)-F(13)	1.307(4)	B(5)#1-B(2)-B(3)	59.99(17)	F(31)-C(3)-F(32)	108.1(3)
C(1)-F(11)	1.308(3)	B(4)#1-B(2)-B(3)	108.7(2)	F(33)-C(3)-F(32)	108.8(3)
C(1)-F(12)	1.313(4)	B(1)-B(2)-B(3)	60.34(17)	F(31)-C(3)-P(2)	108.2(2)
C(1)-P(1)	1.888(3)	B(6)-B(2)-B(3)	108.5(2)	F(33)-C(3)-P(2)	110.2(2)
C(2)-F(22)	1.323(3)	F(53)-B(3)-B(5)#1	123.1(2)	F(32)-C(3)-P(2)	112.0(2)
C(2)-F(23)	1.324(4)	F(53)-B(3)-B(6)#1	123.1(2)	F(42)-C(4)-F(43)	109.0(3)
C(2)-F(21)	1.331(4)	B(5)#1-B(3)-B(6)#1	59.95(18)	F(42)-C(4)-F(41)	109.7(3)
C(2)-P(1)	1.883(3)	F(53)-B(3)-B(2)	121.4(2)	F(43)-C(4)-F(41)	107.2(3)
C(3)-F(31)	1.311(4)	B(5)#1-B(3)-B(2)	59.82(17)	F(42)-C(4)-P(2)	110.7(2)
C(3)-F(33)	1.317(4)	B(6)#1-B(3)-B(2)	107.7(2)	F(43)-C(4)-P(2)	109.6(2)
C(3)-F(32)	1.320(4)	F(53)-B(3)-B(4)	121.2(2)	F(41)-C(4)-P(2)	110.6(2)
C(3)-P(2)	1.878(3)	B(5)#1-B(3)-B(4)	108.0(2)	C(6)-C(5)-P(2)	110.28(19)
C(4)-F(42)	1.311(4)	B(6)#1-B(3)-B(4)	60.11(18)	C(6)-C(5)-H(1)	110(2)
C(4)-F(43)	1.320(4)	B(2)-B(3)-B(4)	107.9(2)	P(2)-C(5)-H(1)	102.8(19)
C(4)-F(41)	1.324(4)	F(53)-B(3)-B(1)	120.2(2)	C(6)-C(5)-H(2)	114(2)
C(4)-P(2)	1.886(3)	B(5)#1-B(3)-B(1)	107.7(2)	P(2)-C(5)-H(2)	107(2)

C(5)-C(6)	1.535(4)	B(6)#1-B(3)-B(1)	108.0(2)	H(1)-C(5)-H(2)	112(3)
C(5)-P(2)	1.816(3)	B(2)-B(3)-B(1)	59.70(18)	C(5)-C(6)-P(1)	108.04(19)
C(5)-H(1)	0.95(3)	B(4)-B(3)-B(1)	60.15(18)	C(5)-C(6)-H(3)	111.6(18)
C(5)-H(2)	0.93(4)	F(54)-B(4)-B(2)#1	122.3(2)	P(1)-C(6)-H(3)	105.5(18)
C(6)-P(1)	1.810(3)	F(54)-B(4)-B(3)	122.0(2)	C(5)-C(6)-H(4)	114(2)
C(6)-H(3)	1.07(3)	B(2)#1-B(4)-B(3)	107.7(2)	P(1)-C(6)-H(4)	108(2)
C(6)-H(4)	0.90(4)	F(54)-B(4)-B(6)#1	122.4(2)	H(3)-C(6)-H(4)	109(3)
F(1)-Pt#2	2.0619(16)	B(2)#1-B(4)-B(6)#1	60.03(18)	Pt#2-F(1)-Pt	102.20(7)
F(1)-Pt	2.0627(15)	B(3)-B(4)-B(6)#1	59.87(18)	C(6)-P(1)-C(2)	107.25(14)
F(2)-H(5)	1.12(8)	F(54)-B(4)-B(5)	121.5(3)	C(6)-P(1)-C(1)	107.38(14)
P(1)-Pt	2.1818(8)	B(2)#1-B(4)-B(5)	59.70(17)	C(2)-P(1)-C(1)	101.57(14)
P(2)-Pt	2.1822(8)	B(3)-B(4)-B(5)	107.6(2)	C(6)-P(1)-Pt	110.97(10)
Pt-F(1)#2	2.0619(16)	B(6)#1-B(4)-B(5)	107.8(2)	C(2)-P(1)-Pt	111.41(10)
Pt-Pt#2	3.2100(5)	F(54)-B(4)-B(1)	121.5(2)	C(1)-P(1)-Pt	117.47(10)
		B(2)#1-B(4)-B(1)	107.2(2)	C(5)-P(2)-C(3)	106.20(15)
B(3)#1-B(5)-B(6)	60.13(18)	B(3)-B(4)-B(1)	60.04(18)	C(5)-P(2)-C(4)	107.34(15)
B(1)-B(5)-B(6)	59.97(18)	B(6)#1-B(4)-B(1)	107.7(2)	C(3)-P(2)-C(4)	101.87(15)
F(55)-B(5)-B(4)	121.0(2)	B(5)-B(4)-B(1)	59.55(17)	C(5)-P(2)-Pt	112.61(10)
B(2)#1-B(5)-B(4)	59.74(17)	F(55)-B(5)-B(2)#1	121.5(3)	C(3)-P(2)-Pt	112.63(10)
B(3)#1-B(5)-B(4)	108.2(2)	F(55)-B(5)-B(3)#1	122.0(2)	C(4)-P(2)-Pt	115.27(10)
B(1)-B(5)-B(4)	60.24(17)	B(2)#1-B(5)-B(3)#1	60.20(17)	F(1)#2-Pt-F(1)	77.80(7)
B(6)-B(5)-B(4)	108.4(2)	Lachen ist gesund.	0815(∞)	F(1)#2-Pt-P(1)	177.11(4)
F(56)-B(6)-B(1)	120.8(2)	F(55)-B(5)-B(1)	121.7(2)	F(1)-Pt-P(1)	99.34(5)
F(56)-B(6)-B(5)	120.7(3)	B(2)#1-B(5)-B(1)	107.8(2)	F(1)#2-Pt-P(2)	98.52(4)
F(1)-Pt-Pt#2	38.89(4)	B(3)#1-B(5)-B(1)	108.1(2)	F(1)-Pt-P(2)	175.87(5)
P(1)-Pt-Pt#2	138.23(2)	F(55)-B(5)-B(6)	122.1(2)	P(1)-Pt-P(2)	84.35(3)
P(2)-Pt-Pt#2	137.402(19)	B(2)#1-B(5)-B(6)	108.2(2)	F(1)#2-Pt-Pt#2	38.91(4)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

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

Tabelle 64: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{L}_2\text{PtF}_2\text{PtL}_2]\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 2\text{HF}$ Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
B(1)	15(1)	23(1)	22(1)	6(1)	0(1)	0(1)
B(2)	18(1)	21(1)	23(1)	5(1)	1(1)	3(1)
B(3)	16(1)	23(1)	21(1)	7(1)	-2(1)	-1(1)
B(4)	19(1)	24(1)	22(1)	7(1)	0(1)	2(1)
B(5)	16(1)	23(1)	25(2)	7(1)	-2(1)	-2(1)
B(6)	14(1)	27(2)	24(2)	8(1)	3(1)	2(1)
C(1)	36(2)	26(1)	21(1)	1(1)	1(1)	-6(1)
C(2)	26(1)	34(2)	21(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
C(3)	28(2)	26(1)	39(2)	1(1)	3(1)	-6(1)
C(4)	27(2)	23(1)	34(2)	4(1)	-5(1)	1(1)
C(5)	31(2)	20(1)	24(1)	-8(1)	0(1)	2(1)
C(6)	29(2)	24(1)	17(1)	-4(1)	2(1)	3(1)
F(1)	28(1)	15(1)	16(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
F(2)	58(1)	31(1)	41(1)	4(1)	9(1)	-4(1)

F(11)	65(2)	54(1)	20(1)	8(1)	-4(1)	-25(1)
F(12)	40(1)	74(2)	64(2)	41(1)	-22(1)	-29(1)
F(13)	111(2)	22(1)	79(2)	-5(1)	48(2)	-7(1)
F(21)	27(1)	49(1)	41(1)	9(1)	-6(1)	-12(1)
F(22)	36(1)	57(1)	18(1)	-4(1)	-6(1)	0(1)
F(23)	40(1)	41(1)	37(1)	-1(1)	-7(1)	18(1)
F(31)	20(1)	52(1)	99(2)	31(1)	-2(1)	-3(1)
F(32)	39(1)	24(1)	65(1)	-2(1)	0(1)	-11(1)
F(33)	61(2)	67(2)	48(1)	-10(1)	27(1)	-25(1)
F(41)	47(1)	26(1)	93(2)	26(1)	-18(1)	-4(1)
F(42)	46(1)	72(2)	26(1)	-5(1)	-13(1)	13(1)
F(43)	24(1)	35(1)	47(1)	2(1)	-1(1)	8(1)
F(51)	20(1)	26(1)	29(1)	10(1)	-3(1)	5(1)
F(52)	34(1)	23(1)	28(1)	1(1)	1(1)	6(1)
F(53)	25(1)	26(1)	29(1)	11(1)	-3(1)	-6(1)
F(54)	29(1)	30(1)	21(1)	6(1)	1(1)	2(1)
F(55)	21(1)	31(1)	30(1)	6(1)	-8(1)	-6(1)
F(56)	14(1)	40(1)	34(1)	10(1)	7(1)	3(1)
P(1)	21(1)	17(1)	15(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
P(2)	18(1)	15(1)	19(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
Pt	16(1)	14(1)	14(1)	-3(1)	1(1)	0(1)

6.14 [Pt₂(COD)₂F](SbF₆)₃

Tabelle 65: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Pt₂(COD)₂F](SbF₆)₃

Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ F ₁₉ Pt ₂ Sb ₃
Molekulargewicht [g/mol]	1332,77
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 11.325(4) Å α = 90°. b = 15.101(6) Å β = 100.61(3)°. c = 18.273(7) Å γ = 90°.
Volumen	3071.7(19) Å ³
Z	4
Absorptionskoeffizient	6.350 mm ⁻¹
F(000)	1408
Bereich der Datensammlung	1.76 bis 30.59°.
kleinste und größte Indices	-14 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 25
gemessene / unabhängige Reflexe	47396, 9265 [R(int) = 0.0411]
Vollständigkeit bis theta = 30.59°	98.1 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	9265 / 0 / 433
Goodness-of-fit gegen F ²	1.098
endgültiger R-Wert [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0833

R-Werte (alle Reflexe) $R1 = 0.0528$, $wR2 = 0.0875$
 größte und kleinste Restelektronendichte 2.712 und -1.578 e.Å^{-3}

Tabelle 66: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ Å}^2$) für $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9588(7)	514(5)	5860(4)	24(2)
C(2)	8570(7)	145(5)	6074(4)	24(2)
C(3)	8484(8)	-225(6)	6842(6)	35(2)
C(4)	9000(10)	405(7)	7484(5)	39(2)
C(5)	8902(7)	1388(5)	7250(4)	25(2)
C(6)	9823(7)	1839(5)	6966(4)	25(2)
C(7)	10995(7)	1443(6)	6800(5)	34(2)
C(8)	10813(8)	558(6)	6371(6)	39(2)
C(9)	3949(7)	2265(5)	4076(5)	28(2)
C(10)	4238(7)	2920(5)	4627(4)	26(2)
C(11)	4609(8)	3859(5)	4496(5)	35(2)
C(12)	5506(9)	3931(6)	3964(5)	35(2)
C(13)	6367(8)	3139(6)	4039(5)	29(2)
C(14)	6215(7)	2366(5)	3585(4)	26(2)
C(15)	5119(9)	2172(6)	2990(4)	34(2)
C(16)	3925(8)	2424(6)	3236(4)	32(2)
F(1)	7469(4)	2768(3)	6121(2)	24(1)
F(2)	7684(5)	3521(4)	7446(3)	41(1)
F(3)	5856(4)	3939(3)	6383(3)	35(1)
F(4)	7380(5)	4343(3)	5482(3)	34(1)
F(5)	9211(4)	3941(3)	6563(3)	36(1)
F(6)	7594(5)	5179(3)	6822(3)	43(1)
F(7)	5387(7)	1341(5)	5579(4)	68(2)
F(8)	3398(6)	414(6)	5484(5)	95(3)
F(9)	5896(6)	1039(6)	6988(4)	80(3)
F(10)	5494(6)	-284(4)	6053(4)	60(2)
F(11)	3781(5)	1714(4)	6448(4)	58(2)
F(12)	1197(6)	2455(5)	8547(3)	58(2)
F(13)	-337(5)	2311(4)	10246(3)	42(1)
F(14)	-802(6)	1756(6)	8854(4)	73(2)
F(15)	3856(10)	74(7)	6947(6)	127(4)
F(16)	-408(8)	3458(5)	9111(4)	78(2)
F(17)	1628(8)	3152(8)	9910(5)	107(4)
F(18)	1341(11)	1414(8)	9697(6)	132(5)
F(19)	7448(4)	1508(3)	4971(2)	29(1)
Pt(1)	8403(1)	1544(1)	6061(1)	16(1)
Pt(2)	5767(1)	2066(1)	4650(1)	16(1)
Sb(1)	7534(1)	4004(1)	6488(1)	20(1)
Sb(2)	4605(1)	694(1)	6281(1)	20(1)
Sb(3)	441(1)	2388(1)	9397(1)	30(1)

Tabelle 67: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$

C(1)-C(2)	1.399(11)	C(3)-C(2)-H(2)	105(5)	C(9)-C(16)-H(16A)	105(5)
C(1)-C(8)	1.524(11)	Pt(1)-C(2)-H(2)	106(5)	C(15)-C(16)-H(16A)	114(5)
C(1)-Pt(1)	2.130(7)	C(2)-C(3)-C(4)	113.1(7)	C(9)-C(16)-H(16B)	111(6)
C(1)-H(1)	1.00(9)	C(2)-C(3)-H(3A)	105(6)	C(15)-C(16)-H(16B)	115(6)
C(2)-C(3)	1.530(13)	C(4)-C(3)-H(3A)	109(5)	H(16A)-C(16)-H(16B)	99(8)
C(2)-Pt(1)	2.121(7)	C(2)-C(3)-H(3B)	109(8)	Sb(1)-F(1)-Pt(1)	147.4(2)
C(2)-H(2)	1.00(9)	C(4)-C(3)-H(3B)	115(8)	Sb(2)-F(7)-Pt(2)	164.8(5)
C(3)-C(4)	1.540(14)	H(3A)-C(3)-H(3B)	104(10)	Pt(2)-F(19)-Pt(1)	123.4(2)
C(3)-H(3A)	1.06(11)	C(5)-C(4)-C(3)	112.8(7)	F(19)-Pt(1)-C(2)	90.9(2)
C(3)-H(3B)	0.77(11)	C(5)-C(4)-H(4A)	110(10)	F(19)-Pt(1)-C(1)	92.8(2)
C(4)-C(5)	1.543(12)	C(3)-C(4)-H(4A)	109(10)	C(2)-Pt(1)-C(1)	38.4(3)
C(4)-H(4A)	0.68(11)	C(5)-C(4)-H(4B)	108(6)	F(19)-Pt(1)-C(6)	158.7(3)
C(4)-H(4B)	1.15(11)	C(3)-C(4)-H(4B)	112(5)	C(2)-Pt(1)-C(6)	98.4(3)
C(5)-C(6)	1.422(12)	H(4A)-C(4)-H(4B)	104(10)	C(1)-Pt(1)-C(6)	82.9(3)
C(5)-Pt(1)	2.155(7)	C(6)-C(5)-C(4)	122.7(8)	F(19)-Pt(1)-F(1)	84.08(17)
C(5)-H(5)	1.08(9)	C(6)-C(5)-Pt(1)	69.7(4)	C(2)-Pt(1)-F(1)	154.5(3)
C(6)-C(7)	1.536(12)	C(4)-C(5)-Pt(1)	112.1(5)	C(1)-Pt(1)-F(1)	166.3(3)
C(6)-Pt(1)	2.131(7)	C(6)-C(5)-H(5)	119(5)	C(6)-Pt(1)-F(1)	95.1(2)
C(6)-H(6)	0.90(10)	C(4)-C(5)-H(5)	116(5)	F(19)-Pt(1)-C(5)	162.6(3)
C(7)-C(8)	1.543(13)	Pt(1)-C(5)-H(5)	102(5)	C(2)-Pt(1)-C(5)	82.7(3)
C(7)-H(7A)	0.92(11)	C(5)-C(6)-C(7)	127.2(7)	C(1)-Pt(1)-C(5)	92.2(3)
C(7)-H(7B)	0.98(11)	C(5)-C(6)-Pt(1)	71.5(4)	C(6)-Pt(1)-C(5)	38.7(3)
C(8)-H(8A)	1.08(11)	C(7)-C(6)-Pt(1)	108.7(5)	F(1)-Pt(1)-C(5)	94.7(2)
C(8)-H(8B)	1.00(11)	C(5)-C(6)-H(6)	118(6)	F(19)-Pt(2)-F(7)	82.8(3)
C(9)-C(10)	1.405(11)	C(7)-C(6)-H(6)	113(6)	F(19)-Pt(2)-C(14)	89.1(3)
C(9)-C(16)	1.550(12)	Pt(1)-C(6)-H(6)	103(6)	F(7)-Pt(2)-C(14)	161.2(3)
C(9)-Pt(2)	2.153(7)	C(6)-C(7)-C(8)	113.5(7)	F(19)-Pt(2)-C(13)	95.3(3)
C(9)-H(9)	1.01(10)	C(6)-C(7)-H(7A)	106(6)	F(7)-Pt(2)-C(13)	158.8(3)
C(10)-C(11)	1.512(12)	C(8)-C(7)-H(7A)	121(6)	C(14)-Pt(2)-C(13)	38.7(3)
C(10)-Pt(2)	2.153(7)	C(6)-C(7)-H(7B)	99(6)	F(19)-Pt(2)-C(9)	160.8(3)
C(10)-H(10)	0.94(10)	C(8)-C(7)-H(7B)	111(6)	F(7)-Pt(2)-C(9)	98.3(3)
C(11)-C(12)	1.534(15)	H(7A)-C(7)-H(7B)	104(9)	C(14)-Pt(2)-C(9)	83.9(3)
C(11)-H(11A)	0.97(11)	C(1)-C(8)-C(7)	111.7(7)	C(13)-Pt(2)-C(9)	90.4(3)
C(11)-H(11B)	1.11(10)	C(1)-C(8)-H(8A)	113(6)	F(19)-Pt(2)-C(10)	161.0(2)
C(12)-C(13)	1.533(13)	C(7)-C(8)-H(8A)	107(6)	F(7)-Pt(2)-C(10)	92.5(3)
C(12)-H(12A)	0.93(11)	C(1)-C(8)-H(8B)	113(6)	C(14)-Pt(2)-C(10)	100.3(3)
C(12)-H(12B)	1.05(11)	C(7)-C(8)-H(8B)	110(6)	C(13)-Pt(2)-C(10)	82.4(3)
C(13)-C(14)	1.423(12)	H(8A)-C(8)-H(8B)	101(8)	C(9)-Pt(2)-C(10)	38.1(3)
C(13)-Pt(2)	2.148(8)	C(10)-C(9)-C(16)	124.1(8)	F(6)-Sb(1)-F(2)	94.2(2)
C(13)-H(13)	1.05(10)	C(10)-C(9)-Pt(2)	70.9(4)	F(6)-Sb(1)-F(3)	93.3(2)
C(14)-C(15)	1.520(11)	C(16)-C(9)-Pt(2)	110.2(5)	F(2)-Sb(1)-F(3)	89.5(2)
C(14)-Pt(2)	2.148(8)	C(10)-C(9)-H(9)	115(5)	F(6)-Sb(1)-F(5)	92.8(2)
C(14)-H(14)	1.08(10)	C(16)-C(9)-H(9)	121(5)	F(2)-Sb(1)-F(5)	89.7(3)
C(15)-C(16)	1.548(14)	Pt(2)-C(9)-H(9)	93(5)	F(3)-Sb(1)-F(5)	173.9(2)
C(15)-H(15A)	0.97(10)	C(9)-C(10)-C(11)	125.5(8)	F(6)-Sb(1)-F(4)	93.0(2)
C(15)-H(15B)	1.03(10)	C(9)-C(10)-Pt(2)	71.0(4)	F(2)-Sb(1)-F(4)	172.9(2)

C(16)-H(16A)	1.10(10)	C(11)-C(10)-Pt(2)	108.6(5)	F(3)-Sb(1)-F(4)	90.3(2)
C(16)-H(16B)	0.94(10)	C(9)-C(10)-H(10)	118(6)	F(5)-Sb(1)-F(4)	89.8(2)
F(1)-Sb(1)	1.980(4)	C(11)-C(10)-H(10)	115(6)	F(6)-Sb(1)-F(1)	179.2(2)
F(1)-Pt(1)	2.143(4)	Pt(2)-C(10)-H(10)	101(6)	F(2)-Sb(1)-F(1)	86.6(2)
F(2)-Sb(1)	1.875(5)	C(10)-C(11)-C(12)	113.7(7)	F(3)-Sb(1)-F(1)	86.7(2)
F(3)-Sb(1)	1.877(5)	C(10)-C(11)-H(11A)	107(6)	F(5)-Sb(1)-F(1)	87.2(2)
F(4)-Sb(1)	1.885(5)	C(12)-C(11)-H(11A)	116(6)	F(4)-Sb(1)-F(1)	86.3(2)
F(5)-Sb(1)	1.882(5)	C(10)-C(11)-H(11B)	105(5)	F(9)-Sb(2)-F(8)	173.0(4)
F(6)-Sb(1)	1.873(5)	C(12)-C(11)-H(11B)	115(5)	F(9)-Sb(2)-F(11)	90.4(3)
F(7)-Sb(2)	1.950(6)	H(11A)-C(11)-H(11B)	99(8)	F(8)-Sb(2)-F(11)	89.9(3)
F(7)-Pt(2)	2.129(6)	C(13)-C(12)-C(11)	111.9(7)	F(9)-Sb(2)-F(15)	94.7(5)
F(8)-Sb(2)	1.854(6)	C(13)-C(12)-H(12A)	108(7)	F(8)-Sb(2)-F(15)	92.3(5)
F(9)-Sb(2)	1.840(6)	C(11)-C(12)-H(12A)	117(7)	F(11)-Sb(2)-F(15)	90.4(4)
F(10)-Sb(2)	1.877(6)	C(13)-C(12)-H(12B)	108(6)	F(9)-Sb(2)-F(10)	89.4(3)
F(11)-Sb(2)	1.856(5)	C(11)-C(12)-H(12B)	113(6)	F(8)-Sb(2)-F(10)	89.7(3)
F(12)-Sb(3)	1.911(6)	H(12A)-C(12)-H(12B)	97(8)	F(11)-Sb(2)-F(10)	175.3(3)
F(13)-Sb(3)	1.923(5)	C(14)-C(13)-C(12)	125.5(7)	F(15)-Sb(2)-F(10)	94.4(4)
F(14)-Sb(3)	1.834(6)	C(14)-C(13)-Pt(2)	70.6(4)	F(9)-Sb(2)-F(7)	85.5(4)
F(15)-Sb(2)	1.859(7)	C(12)-C(13)-Pt(2)	112.2(6)	F(8)-Sb(2)-F(7)	87.5(4)
F(16)-Sb(3)	1.903(7)	C(14)-C(13)-H(13)	111(5)	F(11)-Sb(2)-F(7)	89.8(3)
F(17)-Sb(3)	1.885(7)	C(12)-C(13)-H(13)	122(5)	F(15)-Sb(2)-F(7)	179.7(5)
F(18)-Sb(3)	1.816(8)	Pt(2)-C(13)-H(13)	97(5)	F(10)-Sb(2)-F(7)	85.5(3)
F(19)-Pt(2)	2.065(4)	C(13)-C(14)-C(15)	124.7(8)	F(18)-Sb(3)-F(14)	94.2(6)
F(19)-Pt(1)	2.085(4)	C(13)-C(14)-Pt(2)	70.7(4)	F(18)-Sb(3)-F(17)	92.1(6)
		C(15)-C(14)-Pt(2)	108.0(6)	F(14)-Sb(3)-F(17)	173.6(5)
C(2)-C(1)-C(8)	123.3(8)	C(13)-C(14)-H(14)	119(5)	F(18)-Sb(3)-F(16)	176.0(6)
C(2)-C(1)-Pt(1)	70.4(4)	C(15)-C(14)-H(14)	115(5)	F(14)-Sb(3)-F(16)	89.7(4)
C(8)-C(1)-Pt(1)	113.2(5)	Pt(2)-C(14)-H(14)	104(5)	F(17)-Sb(3)-F(16)	84.0(5)
C(2)-C(1)-H(1)	117(5)	C(14)-C(15)-C(16)	112.8(7)	F(18)-Sb(3)-F(12)	88.7(4)
C(8)-C(1)-H(1)	117(5)	C(14)-C(15)-H(15A)	108(6)	F(14)-Sb(3)-F(12)	90.1(3)
Pt(1)-C(1)-H(1)	100(5)	C(16)-C(15)-H(15A)	114(6)	F(17)-Sb(3)-F(12)	89.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)	126.6(7)	C(14)-C(15)-H(15B)	105(6)	F(16)-Sb(3)-F(12)	90.7(3)
C(1)-C(2)-Pt(1)	71.1(4)	C(16)-C(15)-H(15B)	119(6)	F(18)-Sb(3)-F(13)	91.3(3)
C(3)-C(2)-Pt(1)	110.7(5)	H(15A)-C(15)-H(15B)	96(8)	F(14)-Sb(3)-F(13)	89.1(3)
C(1)-C(2)-H(2)	126(5)	C(9)-C(16)-C(15)	113.1(6)	F(17)-Sb(3)-F(13)	91.6(3)
		F(12)-Sb(3)-F(13)	179.2(3)	F(16)-Sb(3)-F(13)	89.4(3)

Tabelle 68: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{Pt}_2(\text{COD})_2\text{F}](\text{SbF}_6)_3$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}] s$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	21(3)	26(4)	27(4)	-3(3)	4(3)	6(3)
C(2)	24(4)	14(3)	32(4)	-2(3)	-3(3)	6(3)
C(3)	30(4)	22(4)	49(5)	4(3)	2(4)	-4(3)
C(4)	51(6)	37(5)	29(4)	9(4)	4(4)	9(4)
C(5)	31(4)	23(4)	17(3)	0(3)	-6(3)	7(3)
C(6)	23(3)	25(4)	22(3)	-1(3)	-10(3)	1(3)
C(7)	21(4)	37(5)	39(5)	6(4)	-7(3)	0(3)

C(8)	22(4)	36(5)	54(6)	-4(4)	-3(4)	12(4)
C(9)	16(3)	26(4)	40(4)	1(3)	-3(3)	5(3)
C(10)	18(3)	30(4)	28(4)	0(3)	0(3)	11(3)
C(11)	39(5)	18(4)	40(5)	-6(3)	-10(4)	9(3)
C(12)	49(5)	20(4)	33(4)	0(3)	-4(4)	-4(4)
C(13)	29(4)	29(4)	30(4)	4(3)	6(3)	-13(3)
C(14)	28(4)	29(4)	23(3)	3(3)	6(3)	-6(3)
C(15)	52(5)	29(4)	17(3)	2(3)	-2(3)	5(4)
C(16)	27(4)	33(4)	27(4)	2(3)	-16(3)	4(3)
F(1)	22(2)	15(2)	32(2)	-3(2)	-4(2)	3(2)
F(2)	55(3)	43(3)	23(2)	9(2)	1(2)	8(3)
F(3)	21(2)	39(3)	47(3)	-1(2)	9(2)	10(2)
F(4)	49(3)	27(2)	24(2)	5(2)	1(2)	1(2)
F(5)	20(2)	33(3)	52(3)	-4(2)	-2(2)	-6(2)
F(6)	58(4)	22(2)	43(3)	-14(2)	-8(3)	6(2)
F(7)	83(5)	62(4)	67(4)	37(4)	38(4)	8(4)
F(8)	31(3)	140(8)	104(6)	-92(6)	-9(4)	-6(4)
F(9)	41(3)	129(7)	56(4)	-47(4)	-24(3)	36(4)
F(10)	72(4)	28(3)	83(5)	-5(3)	22(4)	20(3)
F(11)	41(3)	57(4)	69(4)	-34(3)	-7(3)	27(3)
F(12)	46(3)	89(5)	44(3)	-24(3)	24(3)	-18(3)
F(13)	57(4)	42(3)	31(3)	3(2)	19(2)	11(3)
F(14)	58(4)	115(6)	49(4)	-29(4)	17(3)	-52(4)
F(15)	134(9)	130(9)	145(9)	87(7)	105(8)	27(7)
F(16)	116(7)	53(4)	79(5)	29(4)	55(5)	32(4)
F(17)	79(6)	169(10)	72(5)	-57(6)	15(4)	-67(6)
F(18)	150(9)	143(9)	129(8)	79(7)	92(8)	121(8)
F(19)	24(2)	30(2)	27(2)	-2(2)	-14(2)	10(2)
Pt(1)	14(1)	15(1)	17(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
Pt(2)	16(1)	16(1)	16(1)	2(1)	0(1)	4(1)
Sb(1)	23(1)	15(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	3(1)
Sb(2)	21(1)	20(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
Sb(3)	22(1)	44(1)	24(1)	-8(1)	4(1)	2(1)

6.15 [PtCl(COD)]₂(Sb₂F₁₁)₂

Tabelle 69: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [PtCl(COD)]₂(Sb₂F₁₁)₂

Summenformel	C ₈ H ₁₂ ClF ₁₁ PtSb ₂
Molekulargewicht [g/mol]	791.20
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 8.8101(9) Å a = 90°. b = 12.896(3) Å b = 92.064(12)°. c = 14.715(3) Å g = 90°.
Volumen	1670.8(5) Å ³
Z	4

Absorptionskoeffizient	13.469 mm ⁻¹
F(000)	1808
Bereich der Datensammlung	2.10 bis 30.56°.
kleinste und größte Indices	-6<=h<=7, -10<=k<=18, -16<=l<=21
gemessene / unabhängige Reflexe	6781, 3514 [R(int) = 0.0355]
Vollständigkeit bis theta = 30.56°	68.5 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate
Reflexe / Einschränkungen / Parameter	3514 / 0 / 245
Goodness-of-fit gegen F ²	1.023
endgültiger R-Wert [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0744
R-Werte (alle Reflexe)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.0824
größte und kleinste Restelektronendichte	2.395 und - 1.286 e.Å ⁻³

Tabelle 70: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3 \text{ \AA}^2$) für [PtCl(COD)]₂(Sb₂F₁₁)₂. U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten Uij-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2987(12)	8326(6)	9614(6)	22(2)
C(2)	2538(13)	7719(7)	8740(6)	27(2)
C(3)	2191(11)	6600(7)	8920(6)	25(2)
C(4)	1350(11)	6215(6)	9640(6)	24(2)
C(5)	543(12)	6880(7)	10338(6)	25(2)
C(6)	1546(14)	7066(7)	11206(6)	31(3)
C(7)	3208(13)	7130(7)	11036(5)	26(3)
C(8)	3852(12)	7680(6)	10307(6)	21(2)
Cl	6092(3)	5619(2)	10711(1)	27(1)
F(1)	2783(7)	-536(4)	1593(4)	45(2)
F(2)	3274(8)	1136(5)	503(4)	50(2)
F(3)	4198(7)	1216(4)	2206(4)	36(1)
F(4)	1413(7)	827(4)	2701(4)	38(2)
F(5)	511(7)	788(4)	988(4)	40(2)
F(6)	1966(7)	2433(4)	1641(4)	38(2)
F(7)	2967(7)	2996(4)	3319(4)	49(2)
F(8)	401(7)	3727(5)	2610(4)	47(2)
F(9)	1825(7)	4398(4)	1204(4)	40(2)
F(10)	4364(7)	3640(5)	1887(5)	53(2)
F(11)	2801(7)	5046(4)	2866(4)	51(2)
Pt(1)	3742(1)	6027(1)	9986(1)	18(1)
Sb(2)	2384(1)	878(1)	1602(1)	22(1)
Sb(3)	2431(1)	3787(1)	2309(1)	23(1)

Tabelle 71: Bindungslängen [Å] and -winkel [°] in [PtCl(COD)]₂(Sb₂F₁₁)₂

C(1)-C(8)	1.503(12)	C(8)-C(1)-C(2)	113.2(7)	Sb(3)-F(6)-Sb(2)	145.3(3)
C(1)-C(2)	1.544(12)	C(8)-C(1)-H(1A)	110(5)	C(7)-Pt(1)-C(4)	81.9(4)
C(1)-H(1A)	1.10(9)	C(2)-C(1)-H(1A)	110(5)	C(7)-Pt(1)-C(3)	98.3(3)
C(1)-H(1B)	0.97(10)	C(8)-C(1)-H(1B)	104(5)	C(4)-Pt(1)-C(3)	37.8(3)
C(2)-C(3)	1.501(12)	C(2)-C(1)-H(1B)	113(6)	C(7)-Pt(1)-C(8)	38.1(3)
C(2)-H(2A)	1.03(9)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107(7)	C(4)-Pt(1)-C(8)	88.7(3)
C(2)-H(2B)	1.00(9)	C(3)-C(2)-C(1)	112.8(7)	C(3)-Pt(1)-C(8)	81.1(3)
C(3)-C(4)	1.405(13)	C(3)-C(2)-H(2A)	102(5)	C(7)-Pt(1)-Cl	91.9(3)
C(3)-Pt(1)	2.172(8)	C(1)-C(2)-H(2A)	117(5)	C(4)-Pt(1)-Cl	164.7(2)
C(3)-H(3)	1.05(9)	C(3)-C(2)-H(2B)	102(5)	C(3)-Pt(1)-Cl	157.4(3)
C(4)-C(5)	1.533(13)	C(1)-C(2)-H(2B)	112(6)	C(8)-Pt(1)-Cl	95.1(3)
C(4)-Pt(1)	2.163(9)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109(8)	C(7)-Pt(1)-Cl#1	156.7(3)
C(4)-H(4)	1.07(9)	C(4)-C(3)-C(2)	126.1(8)	C(4)-Pt(1)-Cl#1	94.2(2)
C(5)-C(6)	1.545(14)	C(4)-C(3)-Pt(1)	70.8(5)	C(3)-Pt(1)-Cl#1	92.3(2)
C(5)-H(5A)	0.94(10)	C(2)-C(3)-Pt(1)	109.2(6)	C(8)-Pt(1)-Cl#1	165.2(2)
C(5)-H(5B)	0.94(9)	C(4)-C(3)-H(3)	113(5)	Cl-Pt(1)-Cl#1	85.92(7)
C(6)-C(7)	1.497(15)	C(2)-C(3)-H(3)	120(5)	F(2)-Sb(2)-F(3)	89.5(3)
C(6)-H(6A)	1.12(9)	Pt(1)-C(3)-H(3)	94(5)	F(2)-Sb(2)-F(5)	89.0(3)
C(6)-H(6B)	0.91(10)	C(3)-C(4)-C(5)	125.2(8)	F(3)-Sb(2)-F(5)	170.0(2)
C(7)-C(8)	1.421(12)	C(3)-C(4)-Pt(1)	71.4(6)	F(2)-Sb(2)-F(1)	94.8(3)
C(7)-Pt(1)	2.165(8)	C(5)-C(4)-Pt(1)	112.1(6)	F(3)-Sb(2)-F(1)	94.2(2)
C(7)-H(7)	0.98(9)	C(3)-C(4)-H(4)	118(5)	F(5)-Sb(2)-F(1)	95.8(3)
C(8)-Pt(1)	2.185(8)	C(5)-C(4)-H(4)	113(5)	F(2)-Sb(2)-F(4)	171.5(3)
C(8)-H(8)	0.82(10)	Pt(1)-C(4)-H(4)	107(5)	F(3)-Sb(2)-F(4)	90.4(3)
Cl-Pt(1)	2.355(2)	C(4)-C(5)-C(6)	112.1(8)	F(5)-Sb(2)-F(4)	89.6(3)
Cl-Pt(1)#1	2.3645(19)	C(4)-C(5)-H(5A)	116(6)	F(1)-Sb(2)-F(4)	93.7(3)
F(1)-Sb(2)	1.858(5)	C(6)-C(5)-H(5A)	105(6)	F(2)-Sb(2)-F(6)	86.0(3)
F(2)-Sb(2)	1.852(6)	C(4)-C(5)-H(5B)	110(5)	F(3)-Sb(2)-F(6)	84.8(2)
F(3)-Sb(2)	1.852(6)	C(6)-C(5)-H(5B)	117(6)	F(5)-Sb(2)-F(6)	85.2(2)
F(4)-Sb(2)	1.859(5)	H(5A)-C(5)-H(5B)	97(8)	F(1)-Sb(2)-F(6)	178.7(2)
F(5)-Sb(2)	1.856(6)	C(7)-C(6)-C(5)	113.8(8)	F(4)-Sb(2)-F(6)	85.5(2)
F(6)-Sb(3)	2.039(5)	C(7)-C(6)-H(6A)	114(5)	F(11)-Sb(3)-F(10)	95.2(3)
F(6)-Sb(2)	2.039(5)	C(5)-C(6)-H(6A)	104(5)	F(11)-Sb(3)-F(7)	95.3(3)
F(7)-Sb(3)	1.850(5)	C(7)-C(6)-H(6B)	116(6)	F(10)-Sb(3)-F(7)	90.1(3)
F(8)-Sb(3)	1.859(6)	C(5)-C(6)-H(6B)	98(6)	F(11)-Sb(3)-F(8)	95.0(3)
F(9)-Sb(3)	1.868(5)	H(6A)-C(6)-H(6B)	110(7)	F(10)-Sb(3)-F(8)	169.8(3)
F(10)-Sb(3)	1.843(6)	C(8)-C(7)-C(6)	125.0(9)	F(7)-Sb(3)-F(8)	90.3(3)
F(11)-Sb(3)	1.843(5)	C(8)-C(7)-Pt(1)	71.7(5)	F(11)-Sb(3)-F(9)	93.2(3)
Pt(1)-Cl#1	2.3645(19)	C(6)-C(7)-Pt(1)	108.8(6)	F(10)-Sb(3)-F(9)	89.4(3)
		C(8)-C(7)-H(7)	116(6)	F(7)-Sb(3)-F(9)	171.4(2)
C(7)-C(8)-H(8)	116(6)	C(6)-C(7)-H(7)	118(5)	F(8)-Sb(3)-F(9)	88.7(3)
C(1)-C(8)-H(8)	116(6)	Pt(1)-C(7)-H(7)	101(5)	F(11)-Sb(3)-F(6)	177.1(3)
Pt(1)-C(8)-H(8)	102(6)	C(7)-C(8)-C(1)	125.7(10)	F(10)-Sb(3)-F(6)	85.5(3)
Pt(1)-Cl-Pt(1)#1	94.08(7)	C(7)-C(8)-Pt(1)	70.1(5)	F(7)-Sb(3)-F(6)	87.5(2)
F(9)-Sb(3)-F(6)	84.0(2)	C(1)-C(8)-Pt(1)	112.1(6)	F(8)-Sb(3)-F(6)	84.3(3)

Verwendete Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 -x+1,-y+1,-z+2

Tabelle 72: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{PtCl}(\text{COD})]_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	21(7)	16(4)	29(4)	3(3)	-1(4)	-2(4)
C(2)	26(8)	31(5)	25(5)	4(3)	-2(4)	7(4)
C(3)	20(7)	31(4)	23(4)	-4(3)	-6(4)	5(4)
C(4)	20(7)	22(4)	28(4)	4(3)	-13(4)	1(4)
C(5)	4(7)	36(5)	37(5)	9(4)	14(4)	6(4)
C(6)	42(10)	21(4)	30(5)	2(3)	20(5)	1(4)
C(7)	35(9)	28(4)	16(4)	-5(3)	2(4)	4(4)
C(8)	11(7)	24(4)	30(4)	-3(3)	1(4)	-1(4)
Cl	30(2)	24(1)	28(1)	-9(1)	-8(1)	9(1)
F(1)	48(5)	22(3)	67(4)	-8(3)	2(3)	10(3)
F(2)	56(5)	62(4)	32(3)	4(3)	14(3)	-9(3)
F(3)	25(4)	40(3)	42(3)	1(2)	0(3)	2(2)
F(4)	36(5)	45(3)	35(3)	-1(2)	11(3)	-3(3)
F(5)	32(4)	42(3)	46(3)	-4(3)	-10(3)	-2(3)
F(6)	49(4)	15(2)	50(3)	-3(2)	-17(3)	1(2)
F(7)	65(5)	39(3)	40(3)	1(3)	-17(3)	6(3)
F(8)	26(5)	55(4)	60(4)	7(3)	13(3)	-3(3)
F(9)	59(5)	27(3)	34(3)	10(2)	6(3)	2(3)
F(10)	27(5)	51(4)	82(5)	-6(3)	16(4)	4(3)
F(11)	58(5)	29(3)	66(4)	-21(3)	-3(3)	-8(3)
Pt(1)	20(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
Sb(2)	23(1)	18(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
Sb(3)	23(1)	17(1)	30(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)

7 Literatur

- 1 M. Ernst, D. Roddick *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1624-1627.
- 2 J. Butikofer, J. Hoerter, R. Peters, D. Roddick *Organometallics* **2004**, 23, 400-408 und Zitierungen darin.
- 3 J. Adams, A. Lau, N. Arulsamy, D. Roddick *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11328-11334.
- 4 R. Friedemann, Elektronenarme Platinkomplexe – Auf dem Weg zur Platin-Xenonbindung, Masterarbeit, Freie Universität Berlin, **2008**.
- 5 Unveröffentlichte Ergebnisse von Dr. M. Khanfar und Prof. Dr. K. Seppelt.
- 6 D. Gallup, J. Morse *J. Organomet. Chem.* **1978**, 195, 477-482; D. Lee, J. Morse *Phosphorus, Sulfer, and Silicon* **1995**, 106, 211-225.
- 7 A. Bondi *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- 8 C. Hammill, R. Clark, C. Ross, A. Marshall, J. Schmutz *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5973-5977.
- 9 C. Crocker, R. Goodfellow *J. Chem. Research (S)* **1981**, 38-39.
- 10 T. Drews, D. Rusch, S. Seidel, S. Willemsen, K. Seppelt *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4280-4286.
- 11 G. Anderson, H. Clark, J. Davies *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1636-1639.
- 12 H. Willner, B. Bodenbinder, R. Bröchler, G. Hwang, S. Rettig, J. Trotter, B. von Ahsen, U. Westphal, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 588-602.
- 13 GESTIS-Stoffdatenbank, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank
- 14 T. Appleton, J. Hall, M. Williams *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 139-149.
- 15 P. Story, S. Fahrenholtz *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1716-1717.
- 16 J. Butikofer, E. Kalberer, W. Schuster, D. Roddick *Acta Cryst.* **2004**, C60, m353-m354.
- 17 G. Kickelbick, F. Stöhr, U. Schubert *Acta. Cryst.* **2002**, E58, m387-m388.
- 18 D. Smith, C. Haar, E. Stevens, S. Nolan *Organometallics* **2000**, 19, 1427-1433.
- 19 L. Jánosi, T. Kégl, L. Kollár *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1127-1135 und Zitierungen darin.

-
- 20 D. Peryshkov, A. Popov, S. Strauss *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13902–13913;
S. Strauss, D. Peryshkov, A. Popov, Abstracts of Papers 239th ACS National
Meeting, San Francisco, United States, **2010**.
- 21 D. Peryshkov, M. Lozinsek, R. Friedemann, B. Zemva, K. Seppelt, S. Strauss,
Abstracts of Papers, 242nd ACS National Meeting & Exposition, Denver, United
States, **2011**.
- 22 P. Cortona *Phys. Review B* **1992**, *46*, 2008-2014.
- 23 G. Finch, S. Fordham *Proc. Phys. Soc.* **1936**, *48*, 85-94.
- 24 I. Phillips, R. Ball, R. Cavell *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4038.; J. Fornies, C. Fortuno, R.
Gil, A. Martin *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9534.; F. Neve, A. Crispini, M. Ghedini, G. de
Munno *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 23.
- 25 P. Scherrer *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, *26*, 98-100.
- 26 G. Hwang, C. Wang, M. Bodenbinder, H. Willner, F. Aubke *J. Fluorine Chem.* **1994**,
66, 159-166.
- 27 C. Eaborn, N. Farrell, A. Pidcock *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 289–292.
- 28 A. Syed, E. Stevens, S. Cruz *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3673-3674.
- 29 S. Seidel, K. Seppelt *Science* **2000**, *290*, 117-118.
- 30 R. Küster, K. Seppelt *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 236-240.
- 31 I. Hwang, S. Seidel, K. Seppelt *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4528-4531.
- 32 T. Kottge, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615-619.
- 33 G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen,
Universität Göttingen, **1986**; G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung
von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.
- 34 G. Brauer Hrsg., Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Ferdinand Enke
Verlag Stuttgart, **1981**, 3. Band.
- 35 M. Fild, J. Heinze, W. Krüger *Chemiker-Zeitung* **1977**, *5*, 259-260.