

## 7.3 Einzelheiten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

### 7.3.1 Allgemeines

Die Daten wurden auf einem Bruker AXS SMART Diffraktometer gesammelt. Hierzu wurden in drei  $\phi$  Positionen ( $\phi = 0^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $240^\circ$ ) je 600 frames ( $\Delta\omega = 0.3^\circ$ ) belichtet. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

### 7.3.2 Kristallstrukturanalysen von (Decacarbonyl(1,2,5,6-tetrafluorhex-1,5-dien-3-(hexacarbonyl[ $\mu_2$ -(3,4- $\eta^2$ : 3,4- $\eta^2$ -inyl)]dicobalt)diisocyanid)dichrom **8**)

Kristalle vom (*ZZ*)-Isomer **8a** und vom (*EZ*)-Isomer **8b** wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  aus Dichlormethan/Pentan-Lösungen erhalten.

**Tabelle 30:** Kristall- und Strukturdaten von **8a** und **8b**.

	( <i>ZZ</i> )- <b>8a</b>	( <i>EZ</i> )- <b>8b</b>
Summenformel	C <sub>24</sub> Co <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>24</sub> Co <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>16</sub>
Molekulargewicht g mol <sup>-1</sup>	870.12	870.12
Temperatur	193(2) K	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P-1	Pbca
a	10.0587(6) Å	13.6560(10) Å
b	12.0685(7) Å	12.1796(9) Å
c	13.6716(8) Å	36.970(3) Å
$\alpha$	107.4920(10)°	90°
$\beta$	93.9400(10)°	90°
$\gamma$	103.9440(10)°	90°
Zellvolumen	1518.29(15) Å <sup>3</sup>	6149.0(8) Å <sup>3</sup>
Z	2	8
Dichte (berechnet)	1.903 g/cm <sup>3</sup>	1.880 g/cm <sup>3</sup>

Absorptionskoeffizient	1.873 mm <sup>-1</sup>	1.850 mm <sup>-1</sup>
F(000)	848	3392
Kristallgröße	0.46 x 0.30 x 0.29 mm <sup>3</sup>	0.30 x 0.29 x 0.03 mm <sup>3</sup>
$\theta$ -Bereich	1.58 bis 33.29°.	1.85 bis 25.04°.
Index-Bereich	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20	0 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 43
Gemessene Reflexe	21046	51431
Unabhängige Reflexe	10576 [R(int) = 0.0214]	5439 [R(int) = 0.1272]
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Max. und min. Transmission	0.628 and 0.472	0.962 and 0.694
Startkoordinaten	Direkte Methoden (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )	Direkte Methoden (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )
Verfeinerungsmethoden	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )
Daten / Parameter	10576 / 451	5439 / 451
Goodness-of-fit on $F^2$	1.033	1.034
R [ $l > 2\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0288	R <sub>1</sub> = 0.0387
R (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0821	wR <sub>2</sub> = 0.0679
Restelektronendichte (max./min.)	0.820 und - 0.684 eÅ <sup>-3</sup>	0.470 und - 0.400 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 31:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **8a** und **8b**.

	(ZZ)- <b>8a</b>	(EZ)- <b>8b</b>
Co(1)-C(4)	1.9343(11)	1.920(4)
Co(1)-C(3)	1.9777(11)	1.921(4)
Co(1)-Co(2)	2.4714(3)	2.4686(9)
Co(2)-C(4)	1.9804(11)	1.925(5)
Co(2)-C(3)	1.9315(11)	1.956(4)
F-C	1.340(2) – 1.343(2)	1.330(6) – 1.361(5)
C(5)-C(6)	1.338(2)	1.327(6)
C(5)-C(4)	1.429(2)	1.429(6)
C(6)-N(2)	1.354(2)	1.366(6)
C(1)-C(2)	1.341(2)	1.306(6)
C(1)-N(1)	1.354(2)	1.361(6)
N(1)-C(31)	1.173(2)	1.191(6)

C(2)-C(3)	1.423(2)	1.437(6)
N(2)-C(41)	1.173(2)	1.189(6)
C(3)-C(4)	1.362(2)	1.361(6)
C(31)-N(1)-C(1)	167.0(2)	169.9(5)
C(41)-N(2)-C(6)	168.0(2)	170.9(5)
C(4)-C(3)-C(2)	143.1(2)	140.7(5)
C(3)-C(4)-C(5)	141.2(2)	140.8(5)

7.3.3 Kristallstrukturanalyse von Decacarbonyl(1,2,7,8-tetrafluorocta-1,7-(Z)-dien-3,5-(dodecacarbonyl[ $\mu$ -(3,4- $\eta$ : 3,4- $\eta$ : 5,6- $\eta$ : 5,6- $\eta$ -diinyl)]tetracobalt)-diisocyanid)dichrom **10a**

Kristalle vom (ZZ)-Isomer **10a** wurden bei – 30 °C aus Dichlormethan/Pentan-Lösung erhalten.

**Tabelle 32:** Kristall- und Strukturdaten von **10a**.

	(ZZ)- <b>10a</b>
Summenformel	C <sub>32</sub> Co <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>22</sub>
Molekulargewicht g mol <sup>-1</sup>	1180.1
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a	14.011(5) Å
b	11.857(5) Å
c	24.979(5) Å
$\alpha$	90.000(5)°
$\beta$	90.000(5)°
$\gamma$	90.000(5)°
Zellvolumen	4149.7(1.3) Å <sup>3</sup>

Z	4
Dichte (berechnet)	1.889 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.17 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2296
Kristallgröße	0.24 x 0.2 x 0.19 mm <sup>3</sup>
$\theta$ -Bereich	1.85 bis 17.58°
Index-Bereich	- 17 ≤ h ≤ 17, - 14 ≤ k ≤ 14, - 31 ≤ l ≤ 31
Gemessene Reflexe	38402
Unabhängige Reflexe	4243 [R(int) = 0.046]
Absorptionskorrektur	empirisch
Min./Max. Transmission	0.69
Startkoordinaten	Direkte Methoden (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )
Verfeinerungsmethoden	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )
Daten / Parameter	4248 / 298
Goodness-of-fit on $F^2$	2.138
R [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0807
R (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.2799
Restelektronendichte (max./min.)	1.51 und - 1.31 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 33:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **10a**.

	(ZZ)-10a
C-O	1.103(17) - 1.127(14)
C(5)-Cr(2)	1.911(12)
Cr(2)-C(6)	1.939(11)
Co(3)-Co(4)	2.475(2)
Co(3)-C(9)	1.959(9)
Co(3)-C(10)	1.950(8)
Co(4)-C(9)	1.920(9)
Co(4)-C(10)	1.974(9)
F-C	1.330(11) – 1.359(11)
C(7)-C(8)	1.312(13)

C(8)-C(9)	1.478(13)
C(9)-C(10)	1.353(13)
C(10)-C(11)	1.433(17)
C(6)-N(2)	1.170(13)
N(2)-C(7)	1.344(13)
C(6)-N(2)-C(7)	158.7(10)
F(4)-C(7)-C(8)	126.8(9)
F(3)-C(8)-C(9)	113.2(7)
C(7)-C(8)-C(9)	128.6(9)
C(8)-C(9)-C(10)	136.9(9)
C(9)-C(10)-C(11)	142.2(11)

7.3.4 Kristallstrukturanalysen von Pentacarbonyl[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) $\mu_2$ - $\eta^5$ -1-cyclopentadienyl-1,2-difluorethenylisocyanid)eisen(II)]chrom **19** und Decacarbonyl[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) $\mu_2$ - $\eta^5$ -1-cyclopentadienyl-1,1',2,2'-tetrafluorethenylisocyanid)eisen(II)]dichrom **20**

Kristalle vom (*Z*)-Isomer **19a** und vom (*EZ*)-Isomer **20b** wurden bei – 30 °C aus Pentan-Lösungen erhalten.

**Tabelle 34:** Kristall- und Strukturdaten von **19a** und **20b**.

	<i>(Z)</i> - <b>19a</b>	<i>(EZ)</i> - <b>20b</b>
Summenformel	C <sub>18</sub> CrF <sub>2</sub> FeH <sub>9</sub> NO <sub>5</sub>	C <sub>26</sub> Cr <sub>2</sub> F <sub>4</sub> FeH <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>
Molekulargewicht g mol <sup>-1</sup>	465.1	744.2
Temperatur	193(2) K	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a	6.847(2) Å	7.039(3) Å
b	11.385(3) Å	13.782(6) Å

c	12.013(4) Å	14.425(5) Å
$\alpha$	101.03(2) °	83.164(9) °
$\beta$	101.37(3) °	88.991(11) °
$\gamma$	99.62(3) °	87.033(8) °
Zellvolumen	880.54(4) Å <sup>3</sup>	1387.62(19) Å <sup>3</sup>
Z	2	2
Dichte (berechnet)	1.754 g/cm <sup>3</sup>	2.154 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.49 mm <sup>-1</sup>	2.49 mm <sup>-1</sup>
F(000)	464.0	880.0
Kristallgröße	0.63 x 0.1 x 0.05 mm <sup>3</sup>	0.24 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>
$\theta$ -Bereich	1.85 bis 30.55°	1.85 bis 21.91°
Index-Bereich	-9 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 17	-7 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 14, -11 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	11009	6511
Unabhängige Reflexe	5318 [R(int) = 0.0509]	3340 [R(int) = 0.043]
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Min./Max. Transmission	0.79	0.85
Startkoordinaten	Direkte Methoden (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )	Direkte Methoden (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )
Verfeinerungsmethoden	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )
Daten / Parameter	5318 / 253	3340 / 406
Goodness-of-fit on $F^2$	1.006	0.967
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0294	R <sub>1</sub> = 0.050
R (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0843	wR <sub>2</sub> = 0.133
Restelektronendichte (max./min.)	0.66 und - 0.27 eÅ <sup>-3</sup>	0.78 und - 0.79 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 35:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **19a** und **20b**.

	(Z)-19a	(EZ)-20b
Cr(1)-C(6) bzw. Cr(2)-C(26)	1.950(2)	1.936(10)
Cr(1)-C(16)	-	1.926(8)
C(6)-N(1) bzw. C(26)-N(21)	1.162(2)	1.179(10)
C(16)-N(11)	-	1.178(9)
N(1)-C(7) bzw. N(21)-C(27)	1.361(2)	1.350(10)

N(11)-C(17)	-	1.364(10)
C(7)-F(1) bzw. C(27)-F(21)	1.347(2)	1.348(8)
C(17)-F(11)	-	1.364(10)
C(8)-F(2) bzw. C(28)-F(22)	1.353(2)	1.356(8)
C(18)-F(12)	-	1.382(9)
C(7)-C(8) bzw. C(27)-C(28)	1.331(3)	1.310(10)
C(17)-C(18)	-	1.268(11)
C(8)-C(1r) bzw. C(28)-C(1r)	1.444(3)	1.469(11)
C(18)-C(6r)	-	1.476(11)
Cr(1)-C(6)-N(1) bzw. Cr(2)-C(26)-N(21)	176.3(2)	176.2(7)
Cr(1)-C(16)-N(11)	-	178.0(7)
C(6)-N(1)-C(7) bzw. C(26)-N(21)-C(27)	168.7(2)	171.8(8)
C(16)-N(11)-C(17)	-	176.3(8)
N(1)-C(7)-F(1) bzw. N(21)-C(27)-F(21)	125.9(2)	113.5(7)
N(11)-C(17)-F(11)	-	115.9(8)
C(7)-C(8)-C(1r) bzw. C(27)-C(28)-C(1r)	129.5(2)	131.3(8)
C(17)-C(18)-C(6r)	-	129.7(9)
F(2)-C(8)-C(1r) bzw. F(22)-C(28)-C(1r)	115.1(2)	112.2(7)
F(12)-C(18)-C(6r)	-	115.0(7)

### 7.3.5 Kristallstrukturanalyse von Pentacarbonyl[(tricarbonyl)( $\mu_2$ - $\eta^5$ -(Z)-1-cyclopentadienyl-1,2-difluor-ethenylisocyanid)mangan(I)]chrom **27a**

Kristalle vom (Z)-Isomer **27a** wurden bei – 30 °C aus Pentan-Lösung erhalten.

**Tabelle 36:** Kristall- und Strukturdaten von **27a**.

	(Z)- <b>27a</b>
Summenformel	C <sub>16</sub> CrF <sub>2</sub> H <sub>4</sub> MnNO <sub>8</sub>
Molekulargewicht g mol <sup>-1</sup>	483.1
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a	6.509(2) Å
b	14.200(2) Å
c	19.460(4) Å
$\alpha$	87.931(4) °.
$\beta$	80.595(4) °.
$\gamma$	79.607(4) °.
Zellvolumen	1745.63(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.838 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.41 mm <sup>-1</sup>
F(000)	952.0
Kristallgröße	0.35 x 0.2 x 0.05 mm <sup>3</sup>
$\theta$ -Bereich	1.85 bis 25.35°
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 7, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	20469
Unabhängige Reflexe	6310 [R(int) = 0.0830]
Absorptionskorrektur	empirisch
Max. und min. Transmission	0.901 und 0.702
Startkoordinaten	Direkte Methoden (SHELX-97 [232])
Verfeinerungsmethoden	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELX-97 [232])
Daten / Parameter	6310 / 523
Goodness-of-fit on $F^2$	0.998
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0446
R (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0851
Restelektronendichte (max./min.)	0.55 und - 0.57 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 37:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für (Z)-27a

	(Z)-27a
Cr(1)-C(16)	1.927(6)



C(16)-N(1)	1.173(6)
C(17)-N(1)	1.368(6)
F-C	1.336(5) - 1.364(5)
C(17)-C(18)	1.335(7)
C(18)-C(1r)	1.434(7)
C-C(Cp)	1.399(7) - 1.441(7)
Mn-C(Cp)	2.132(5) - 2.156(5)
Mn-C(Carbonyl)	1.791(6) - 1.812(6)
Cr(1)-C(16)-N(1)	176.9(4)
C(16)-N(1)-C(17)	175.9(5)
N(1)-C(17)-C(18)	125.5(5)
N(1)-C(17)-F(1)	113.4(4)
C(1r)-C(18)-F(2)	115.7(4)
C(18)-C(1r)-C(2r)	128.2(5)

### 7.3.6 Kristallstrukturanalyse von Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-pentafluorphenyl)-ethenylisocyanid)chrom **31**

Kristalle vom (*Z*)-Isomer **31a** wurden bei – 30 °C aus einer Petrolether-Lösung erhalten.

**Tabelle 38:** Kristall- und Strukturdaten von **31a**.

	( <i>Z</i> )- <b>31a</b>
Summenformel	C <sub>14</sub> CrF <sub>7</sub> NO <sub>5</sub>
Molekulargewicht g mol <sup>-1</sup>	447.1
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
a	21.851(5) Å

b	6.184(2) Å
c	11.752(4) Å
$\alpha$	90.000(0)°.
$\beta$	98.566(10)°.
$\gamma$	90.000(0)°.
Zellvolumen	1570.2(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.892 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.84 mm <sup>-1</sup>
F(000)	872.0
Kristallgröße	0.3 x 0.27 x 0.03 mm <sup>3</sup>
$\theta$ -Bereich	1.85 bis 26.36°
Index-Bereich	-27 ≤ h ≤ 26, 0 ≤ k ≤ 7, 0 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	3531
Unabhängige Reflexe	3220 [R(int) = 0.000]
Absorptionskorrektur	empirisch
Min./Max. Transmission	0.852
Startkoordinaten	Direkte Methoden (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )
Verfeinerungsmethoden	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELX-97 <sup>[232]</sup> )
Daten / Parameter	3220 / 253
Goodness-of-fit on $F^2$	1.009
R [ $l > 2\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0380
R (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0861
Restelektronendichte (max./min.)	0.51 und - 0.26 eÅ <sup>-3</sup>

**Tabelle 39:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **31a**.

	(Z)- <b>31a</b>
Cr(1)-C(6)	1.924(3)
Cr(1)-C(1-5)	1.899(3) - 1.922(3)
C(6)-N(1)	1.177(4)
N(1)-C(7)	1.352(4)

C(7)-C(8)	1.313(4)
F(1)-C(7)	1.339(4)
F(2)-C(8)	1.350(3)
C(8)-C(9)	1.465(5)
C-C (Pentafluorbenzol)	1.360(5) - 1.394(5)
C-F (Pentafluorbenzol)	1.334(4) - 1.341(4)
C(6)-N(1)-C(7)	174.7(3)
C(9)-C(8)-F(2)	115.4(3)
N(1)-C(7)-F(1)	113.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)	127.3(3)
C(10)-C(9)-C(14)	116.0(3)