



Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

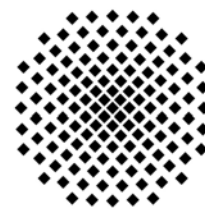
Stuttgart

Synthese und Charakterisierung neuer Übergangsmetallkomplexe

Dilahan Aydin-Cantürk

Dissertation an der Universität Stuttgart

Stuttgart, 2013



Synthese und Charakterisierung neuer Übergangsmetallkomplexe

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dilahan Aydin-Cantürk
aus Kirchheim unter Teck

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h.c. Martin Jansen

Mitberichter: Prof. Dr. Th. Schleid

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Februar 2013

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
2013

„Knowing is not enough, we must apply.

Willing is not enough, we must do”.

B. Lee

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungen	xi
KAPITEL 1	1
Einleitung	1
1.1 Eindimensionale Materialien	1
1.2 „Extended metal atom chains“	2
1.3 Molekulare Drähte im Fokus der Nanowissenschaft	6
1.4 Zielsetzung dieser Arbeit	8
KAPITEL 2	10
Ergebnisse und Diskussion	10
2.1 Heteronuklearer Metallkomplex $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1)	10
2.1.1 Darstellung von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	10
2.1.2 Die Kristallstruktur von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	12
2.1.3 EDX und Massenspektroskopie (MALDI-TOF)	18
2.1.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchung an $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	19
2.1.5 Magnetische Messung an $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	21
2.1.6 Vergleich der $\text{CrCrM}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ -Komplexe (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)	23
2.2 Homonuklearer Metallkomplex $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (2)	24
2.2.1 Darstellung von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$	24
2.2.2 Strukturbeschreibung von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$	26
2.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$	31
2.2.4 Das magnetische Verhalten von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$	33
2.2.5 Untersuchung des Systems $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4 / \text{CuCl}_2$ in nicht-wässriger Lösung	35

2.2.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Rückstand 2B	37
2.3	Oxo-verbrückter Eisenkomplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (3)	40
2.3.1	Versuche zur Darstellung von linearen dreikernigen Eisenkomplexen	40
2.3.2	Kristallstruktur von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$	41
2.3.3	Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie (EPR) an 3	48
2.3.4	Das magnetische Verhalten von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$	49
2.4	Weitere Verbindungen	52
2.4.1	Dichlorodi(2,2'-dipyridylsulfid)eisen(II) (4)	52
2.4.2	Der Komplex Dichloro(2,2'-dipyridyldisulfid)eisen(II) (5)	57
 KAPITEL 3		 62
Experimenteller Teil		62
3.1	Apparaturen und präparative Arbeitstechniken	62
3.1.1	Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre	62
3.1.2	Trocknen von Lösungsmittel	62
3.1.3	Synthese der Vorstufen	63
3.2	Analysemethoden	64
3.2.1	Röntgendiffraktometrie	64
3.2.2	Schwingungsspektroskopie	66
3.2.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	67
3.2.4	Magnetische Messungen und Elektronenspinresonanz (EPR)	68
3.2.5	Massenspektrometrie	68
3.2.6	Verwendete Programme	69
3.3	Synthesen	70
3.3.1	Allgemeine Darstellungsvorschrift für $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$	70
3.3.2	Darstellung von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	70
3.3.3	Darstellung von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$	71
3.3.4	Darstellung von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$	72
3.3.5	Darstellung von $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$	73

3.3.6	Darstellung von $\text{Fe}(\text{dpds})\text{Cl}_2$	74
KAPITEL 4		75
Zusammenfassung		75
KAPITEL 5		78
Abstract		78
Literatur		81
ANHANG A		92
Anhang		92
A.1	Kristallographische Daten	92
A.1.1	$\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1)	92
A.1.2	$[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (2)	101
A.1.3	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (3)	110
A.1.4	$\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$ (4)	115
A.1.5	$\text{Fe}(\text{dpds})\text{Cl}_2$ (5)	119
A.2	Spektroskopische Daten	123
A.2.1	$\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1)	123
A.2.2	$[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (2)	124
A.2.3	$\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ (3)	125
A.2.4	$\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$ (4)	126
A.2.5	$\text{Fe}(\text{dpds})\text{Cl}_2$ (5)	127
A.3	Auswertung der magnetischen Messungen	128
A.3.1	$\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1)	128
A.3.2	$[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (2)	129
A.3.3	Diamagnetische Korrektur an $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1)	130
A.3.4	Diamagnetische Korrektur an $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (2)	131

A.3.5	Diamagnetische Korrektur an $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ (3)	132
ANHANG B		133
Publikationen		133
B.1	Artikel	133
ANHANG C		134
Dank		134
ANHANG D		137
Lebenslauf		137

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1: Stapel aus quadratisch-planaren $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{n-}$ - Komplexen mit überlappenden d_z^2 -Orbitalen (aus Lit. [13] entnommen). 2
- Abbildung 1.2: Ausschnitt aus der endlosen Kationenkette in $[\{\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_4\}(\text{BF}_4)_{1.5}]_\infty$. Rh (blau), N (weiß), C (rot). (aus Lit. [13] entnommen). 4
- Abbildung 1.3: 1) Homometallische EMACs, 2) Heterometallische EMACs:
a) Typ II, b) Typ I, c) Typ III. 5
- Abbildung 1.4: a) Schematische Darstellung eines Einzelmolekül-Transistors. (Lit. [1])
b) Prinzip der Rastertunnel-Mikroskopie an fünfkernigen Metallkomplexen der Zusammensetzung $\text{M}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2$, ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}$; $\text{tpda}^- = \text{Tripyridyldiamid}$). (Lit. [2]). 7
- Abbildung 1.5: a) Schematische Darstellung der Kristallisationsansätze durch die Interdiffusions-Methode, b) Überschichtung zweier Phasen. 9
- Abbildung 2.1: Synthese von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. 10
- Abbildung 2.2: Synthese von $\text{CrCrFe}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. 11
- Abbildung 2.3: Molekülstruktur von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. 14
- Abbildung 2.4: Elementarzelle von **1**. Orientierungsfehlordnung innerhalb der Metallkette wird durch weiße und schwarze Kugelsphären für die jeweiligen Orientierungen gezeigt. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. 15
- Abbildung 2.5: Orientierungsfehlordnung in $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. 16
- Abbildung 2.6: Koordinationsumgebung des Ni^{2+} in $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, nur eine Orientierung ist gezeigt. 16
- Abbildung 2.7: ORTEP-Plot des $[\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]$ entlang der Cl–Cr–Cr–Ni–Cl-Achse (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). C (grau), H (weiß), N (dunkelblau), Cl (gelb). 17
- Abbildung 2.8: Massenspektrum von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. 18
- Abbildung 2.9: Raman-Spektrum ($180\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) von **1**. Die charakteristischen Banden der Komponenten sind farblich hervorgehoben. 19

Abbildung 2.10: IR-Spektrum (3500–300 cm ⁻¹) von 1 . Die charakteristische Bande der symmetrischen Cr–Cl-Valenzschwingung ist farblich hervorgehoben.	20
Abbildung 2.11: χ -T- bzw. $1/\chi$ -T- Diagramm bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.	22
Abbildung 2.12: χ -T- bzw. $1/\chi$ -T- Diagramm bei einer Feldstärke von 1 Tesla.	22
Abbildung 2.13: Allgemeiner Syntheseweg zu heterometallischen Kettenverbindungen nach <i>Berry et al.</i> [73] a) Synthese von CrCrM(dpa) ₄ Cl ₂ (M = Fe(II), Co(II) und dpa ⁻ = 2,2'-Dipyridylamid). b) Synthese von MoMoCo(dpa) ₄ Cl ₂ (dpa ⁻ = 2,2'-Dipyridylamid).	25
Abbildung 2.14: Molekülstruktur von [Cr ₃ (dpa) ₄ Cl ₂] \cdot [CuCl ₂]. ORTEP-Plot des [Cr ₃ (dpa) ₄ Cl ₂] \cdot [CuCl ₂] senkrecht zur Cl–Cr–Cr–Cr–Cl-Achse. (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).	28
Abbildung 2.15: Orientierungsfehlordnung in [Cr ₃ (dpa) ₄ Cl ₂] \cdot [CuCl ₂].	29
Abbildung 2.16: Ausschnitt aus der [Cr ₃ (dpa) ₄ Cl ₂] ⁺ -Baueinheit: Koordinationsumgebung des Cr ³⁺ in 2, Cr ³⁺ -Ion (pink), Cr ²⁺ -Ion aus (Cr ₂) ⁴⁺ -Einheit (grün), N (blau), Cl (gelb).	30
Abbildung 2.17: ORTEP-Plot des [Cr ₃ (dpa) ₄ Cl ₂] ⁺ -Kations entlang der Cl–Cr–Cr–Cr–Cl-Achse (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). C (grau), H (weiß), N (dunkelblau), Cl (gelb), Cu (orange).	30
Abbildung 2.18: IR-Spektrum (3500–400 cm ⁻¹) von 2 . Die charakteristische Bande der asymmetrischen Cu–Cl-Valenzschwingung ist farblich hervorgehoben.	32
Abbildung 2.19: Raman-Spektrum (180–2000 cm ⁻¹) von 2 .	32
Abbildung 2.20: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität und ihres Inversen von 2 gegen die Temperatur bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.	33
Abbildung 2.21: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität und ihres Inversen von 2 gegen die Temperatur bei einer Feldstärke von 1 Tesla.	34
Abbildung 2.22: IR-Spektrum (3500–400 cm ⁻¹) des Rückstands 2B . Die charakteristische Bande der asymmetrischen Cu–Cl-Valenzschwingung ist farblich hervorgehoben.	37

Abbildung 2.23: Raman-Spektrum ($200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$) von Rückstand 2B . Die charakteristischen Banden der Komponenten sind farblich hervorgehoben.	38
Abbildung 2.24: Beobachtetes Pulverdiffraktogramm von Rückstand 2B (schwarz), Intensitätsanpassung nach LeBail (rot) und die Reflexlagen des Rückstands 2B (grün). Darunter: Differenzkurve zwischen berechnetem und beobachtetem Profil (blau).	39
Abbildung 2.25: Elementarzelle von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$. Fe (hellgrün), O (rot), Cl (gelb), N (blau), C (grau). H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.	43
Abbildung 2.26: Molekülstruktur von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$. (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Fe(hellgrün), O(rot), Cl(gelb), N(dunkelblau), C(grau), H(weiß).	43
Abbildung 2.27: Ausschnitt aus $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$: Koordinationsumgebung der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen.	45
Abbildung 2.28: IR-Spektrum ($3500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$.	46
Abbildung 2.29: Raman-Spektrum ($50\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$.	46
Abbildung 2.30: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$.	47
Abbildung 2.31: EPR-Spektrum von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ bei 20 K, gemessen mit einer Frequenz von 9,475 GHz.	48
Abbildung 2.32: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} von 3 , gemessen bei Feldstärken von 0,1 T (schwarz), 1 T (rot) und 7 T (blau).	49
Abbildung 2.33: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität und ihres Inversen von 3 gegen die Temperatur bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.	50
Abbildung 2.34: χ_M -T- / T- Diagramm bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla und der vergrößerte Bereich zwischen 0 und 14 K.	51
Abbildung 2.35: Elementarzelle von $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$. Fe (hellgrün), Cl (gelb), N (blau), S (braun), C (grau). H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.	54

Abbildung 2.36: Molekülstruktur von $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$. Fe (hellgrün), Cl (gelb), C (grau), N (blau), S (braun), H (weiß).	54
Abbildung 2.37: Raman-Spektrum ($45\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) von $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$.	55
Abbildung 2.38: IR-Spektrum ($3500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) von $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$.	56
Abbildung 2.39: Blick (010). Fe (hellgrün), Cl (gelb), N (blau), S (braun), C (grau).	58
Abbildung 2.40: Molekülstruktur von $\text{Fe}(\text{dpds})\text{Cl}_2$: C (grau), H (weiß).	59
Abbildung 2.41: Raman-Spektrum ($500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$) von $\text{Fe}(\text{dpds})\text{Cl}_2$.	61
Abbildung 2.42: IR-Spektrum ($3500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) von $\text{Fe}(\text{dpds})\text{Cl}_2$.	61
Abbildung 2.43: Curie-Weiss-Fit der mag. Daten von 1 bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.	128
Abbildung 2.44: Curie Weiss-Fit der mag. Daten von 1 bei einer Feldstärke von 1 Tesla.	128
Abbildung 2.45: Curie Weiss-Fit der mag. Daten von 2 bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.	129
Abbildung 2.46: Curie Weiss-Fit der mag. Daten von 2 bei einer Feldstärke von 1 Tesla.	129

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 1 . (vollständige Daten siehe Anhang A.1.1).	12
Tabelle 2.2:	Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in 1 . (Standardabweichungen in Klammern).	14
Tabelle 2.3:	Vergleich der Bindungslängen in CrCrM(dpa) ₄ Cl ₂ -Komplexen (M = Mn, Fe, Co, Zn).	23
Tabelle 2.4:	Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 2 . (vollständige Daten siehe Anhang A.1.2).	26
Tabelle 2.5:	Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in 2 mit Standardabweichungen in Klammern.	29
Tabelle 2.6:	Lösungsmittel und ihre Daten bezüglich der Permittivität	35
Tabelle 2.7:	Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 2 und 2B .	39
Tabelle 2.8:	Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 3 . (vollständige Daten siehe Anhang A.1.3).	42
Tabelle 2.9:	Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in 3 mit Standardabweichungen in Klammern.	47
Tabelle 2.10:	Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 4 . (vollständige Daten siehe Anhang A.1.4).	53
Tabelle 2.11:	Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in 4 mit Standardabweichungen in Klammern.	53
Tabelle 2.12:	Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 5 . (vollständige Daten siehe Anhang A.1.5).	57
Tabelle 2.13:	Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in 5 mit Standardabweichungen in Klammern.	59
Tabelle 2.14:	Verwendete Lösungsmittel	65

Tabelle A.1:	Atomkoordinaten und U_{eq} von $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (1)	93
Tabelle A.2:	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für 1 .	96
Tabelle A.3:	Wasserstoffatomkoordinaten und U_{eq} von 1 .	99
Tabelle A.4:	Atomkoordinaten und U_{eq} von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ (2)	102
Tabelle A.5:	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für 2 .	105
Tabelle A.6:	Wasserstoffatomkoordinaten und U_{eq} von 2 .	108
Tabelle A.7:	Atomkoordinaten und U_{eq} von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ (3)	111
Tabelle A.8:	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für 3 .	112
Tabelle A.9:	Wasserstoffatomkoordinaten und U_{eq} von 3 .	114
Tabelle A.10:	Atomkoordinaten und U_{eq} von $\text{Fe(dps)}_2\text{Cl}_2$ (4)	116
Tabelle A.11:	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für 4 .	117
Tabelle A.12:	Wasserstoffatomkoordinaten und U_{eq} von 4 .	118
Tabelle A.13:	Atomkoordinaten und U_{eq} von Fe(dpds)Cl_2 (5)	120
Tabelle A.14:	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für 5 .	121
Tabelle A.15:	Wasserstoffatomkoordinaten und U_{eq} von 5 .	122
Tabelle A.16:	Spektroskopische Daten von 1 .	123
Tabelle A.17:	Spektroskopische Daten von 2 .	124
Tabelle A.18:	Spektroskopische Daten von 3 .	125
Tabelle A.19:	Spektroskopische Daten von 4 .	126
Tabelle A.20:	Spektroskopische Daten von 5 .	127
Tabelle A.21:	Diamagnetische Korrektur an $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (1)	131
Tabelle A.22:	Diamagnetische Korrektur an $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ (2)	132
Tabelle A.23:	Diamagnetische Korrektur an $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ (3)	133

Abkürzungen

EMACs	Extended metal atom chains
STM	Scanning Tunneling Microscopy
SMT	Single Molecule Transistor
Hdpa	2,2'-Dipyridylamin
Htpda	Tripyridyldiamin
Htepra	Tetrapyridyltriamin
Hpepta	Pentapyridyltetramin
dps	2,2'-Dipyridylsulfid
dpds	2,2'-Dipyridyldisulfid
GHz	Gigahertz
sof	side occupation factor
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
MALDI-TOF	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanz
RT	Raumtemperatur
FT-IR	Fourier-Transformationsinfrarotspektroskopie
Et ₂ O	Diäthylether
THF	Tetrahydrofuran
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Eindimensionale Materialien

Schon seit Jahrzehnten widmen sich Wissenschaftler der Synthese und der Untersuchung von 1D-Oligomeren und 1D-Polymeren^[1-4]. Ein Hauptgrund für das Interesse ist die Idee, die auf der 1964 von Little^[5] postulierten Excitonentheorie der Supraleitfähigkeit und 1973 den von *Heeger et al.*^[6] beschriebenen supraleitenden Fluktuationen in dem 1D-Metall TTF-TCNQ (TTF = Tetrathiafulvalen, TCNQ = Tetracyanquinodimethan) beruht. Zwischen 1960 und 1980 folgten diverse Arbeiten über Synthese und Eigenschaften von 1D-Materialien, die miteinander direkt wechselwirkende Metallkationen innerhalb einer Hauptkette enthalten^[2, 7]. Der erste entscheidende Fortschritt gelang im Jahre 1969 mit der Herstellung der Krogmann-Salze, benannt nach dem Karlsruher Chemieprofessor *Klaus Krogmann*^[8-11]. Es handelt sich dabei um 1D-Verbindungen, in der quadratisch-planare $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{n-}$ -Ionen im Festkörper säulenförmige Stapel bilden, deren Anordnung auf der Überlappung benachbarter d_z^2 -Orbitale beruht (Abb. 1.1)^[8, 12]. Die partielle Oxidation der Pt^{II} -Verbindungen zu einem gemischtvalenten Zustand führt zu gut leitenden Phasen. So weisen beispielsweise, die als Krogmann-Salze bezeichneten partiell oxidierten Tetracyanoplatinate der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{X}_{0.3} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), metallischen Glanz sowie hohe Leitfähigkeiten auf und gelten bis heute als die ersten synthetischen „Drähte“ aus anorganischen Molekülen.

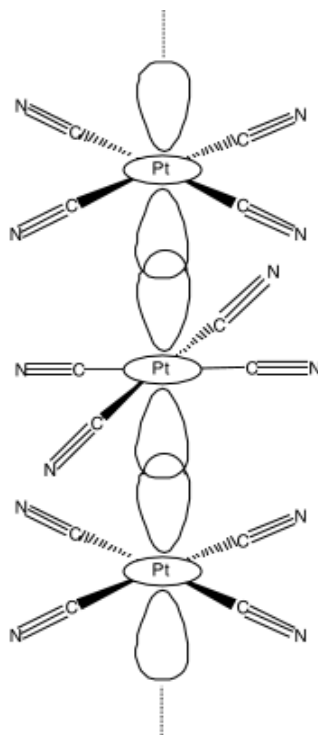


Abbildung 1.1: Stapel aus quadratisch-planaren $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{n-}$ -Komplexen mit überlappenden d_z^2 -Orbitalen (aus Lit. [13] entnommen).

1.2 „Extended metal atom chains“

In den 1990er Jahren berichteten die Arbeitsgruppen um *Cotton* und *Peng* über eine dreikernige Verbindung $\text{Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$, die eine lineare Übergangsmetallatomkette enthält^[13-14]. Jede der beiden Arbeitsgruppen schlug eine andere Struktur vor, interessanterweise traten bei den Tricobaltverbindungen feine Strukturunterschiede auf, sodass sowohl eine symmetrische mit Co-Co-Abstand von 2,317(9) Å als auch eine unsymmetrische Metallkette mit einem Co-Co-Abstand von 2,294(1) und 2,466(1) Å, beobachtet werden konnte^[15]. Diese Uneinigkeit löste eine Kontroverse aus, die jahrelang andauerte, bis schließlich durch quantenmechanische Studien^[16] von *Pantazis*^[17] und *McGrady* gezeigt werden konnte, dass beide Formen *s*- $\text{Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ und *u*- $\text{Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ existieren^[18-20].

Der Begriff „Extended metal atom chains“ wird im Zusammenhang mit homo- und heterometallischen Übergangsmetallkomplexen gebraucht^[21-25]. Sie bestehen aus linearen Ketten mit Übergangsmetallen (z.B. Cr^[26-30], Co^[24], Ni^[25, 31-32] oder Cu^[33-37]), die direkt über Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft sein können und von organischen Liganden umgeben sind^[38-43]. Die Enden der Metallketten werden von anionischen Liganden abgeschlossen wie zum Beispiel Halogeniden (-Cl, -Br) oder Pseudohalogeniden (-CN^[44-45], -SCN^[46]). Seit der Entdeckung des ersten EMACs erschien eine beachtliche Zahl an Arbeiten über Synthese und Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen^[32, 47-50]. Beim Aufbau der EMACs^[51-53] werden Oligopyridinaminliganden^[49, 54-59] verwendet wie beispielsweise 2,2'-Dipyridylamin. Sie zeichnen sich durch mehrere Bindungsstellen in Form von Amin- oder Pyridinstickstoff als koordinationsaktive Gruppe aus. Mit diesem Ansatz konnten durch sequenzielles Einführen von zusätzlichen Bindungsstellen am Liganden, höherkernige Derivate wie lineare M₅-Ketten (M = Ni^[60-61], Cr^[28]; Ligand: N,N'-Bis(α-pyridyl)-2,6-diaminopyridin oder Tripyridyldiamin (H₂tpda)), M₇-Ketten (M = Ni^[62], Cr^[29]; Ligand: Tetrapyridyltriamin (H₃tepra)), M₉-Ketten (M = Ni^[23]; Ligand: Pentapyridyltetramin (H₄pepta)), M₁₀-Ketten (M = Ni^[41]; Ligand: 2,7-Bis-(dipyridyldiamino)-1,8-naphthyridine (H₄bdpdany)) und sogar M₁₁-Ketten (M = Ni^[63]; Ligand: Tetranaphthyridyltriamine (H₃tentra)) realisiert werden. Weiterhin besteht das Interesse an der Verwendung zweikerniger Komplexe mit Metall-Metall-Bindung als Vorstufen zur Darstellung von 1D-Metallketten^[64-65]. Im Jahr 1996 gelang in diesem Zusammenhang der Arbeitsgruppe um *Kim R. Dunbar* die Synthese des $[\{\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_{1.5}\}]_\infty$, die durch elektrochemische Reduktion von $[\{\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{10}\}[\text{BF}_4]_4]$ an einer Platinkathode erhalten wurde^[66-68]. Es ist der erste 1D-Metallkomplex von Rhodium mit einer endlos ausgedehnten gemischtvalenten Metallkette, dass aus einer zweikernigen Vorstufe hergestellt wurde (Abb. 1.2).

Neben der Komplexierung der Metallsalze mit Oligopyridinaminliganden zu homometallischen Komplexen konnte *Berry et al.* zeigen, dass durch Reaktion zweikerniger Komplexe des Typs $M_2(dpa)_4$ ($M = Cr^{[69-71]}$, $W^{[72]}$, $Mo^{[73-75]}$) mit verschiedenen Metallsalzen MCl_2 [$M = Co(II)$, $Mn(II)$, $Zn(II)$], auch heterometallische EMACs isoliert und kristallographisch untersucht werden konnten^[76-78]. Ein Beispiel hierfür stellt der Komplex $CrCrFe(dpa)_4Cl_2$ dar, über den 2007 von *Michael Nippe* und *John F. Berry* berichtet wurde^[79]. Eine Verbindung die, gemäß der Kristallstrukturbestimmung aus einer linearen Metallkette mit diamagnetischen $(Cr_2)^{4+}$ -Dimereinheit und einem pseudo-oktaedrisch koordinierten *high-spin* Fe^{2+} , aufgebaut ist. Bis jetzt konnten drei verschiedene Typen heterometallischer EMACs erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Typ I, in der innerhalb der Kette, ein Metallatom zwischen zwei Metallen gleicher Art, platziert ist^[80], Typ II mit einer Metall-Dimereinheit und einem Heterometall am Ende der Kette und Typ III, in der die Metallkette aus drei verschiedenen Metallatomen zusammengesetzt ist.^[78] In Abbildung 1.3 sind Beispiele dreikerniger EMACs mit unterschiedlicher Verknüpfung, dargestellt.

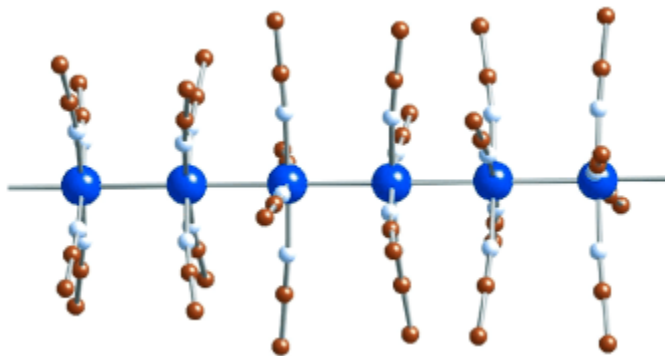


Abbildung 1.2: Ausschnitt aus der endlosen Kationenkette in $[\{Rh(CH_3CN)_4\}(BF_4)_{1.5}]_\infty$. Rh (blau), N (weiß), C (rot). (aus Lit. [13] entnommen).

1.2. EXTENDED METAL ATOM CHAINS

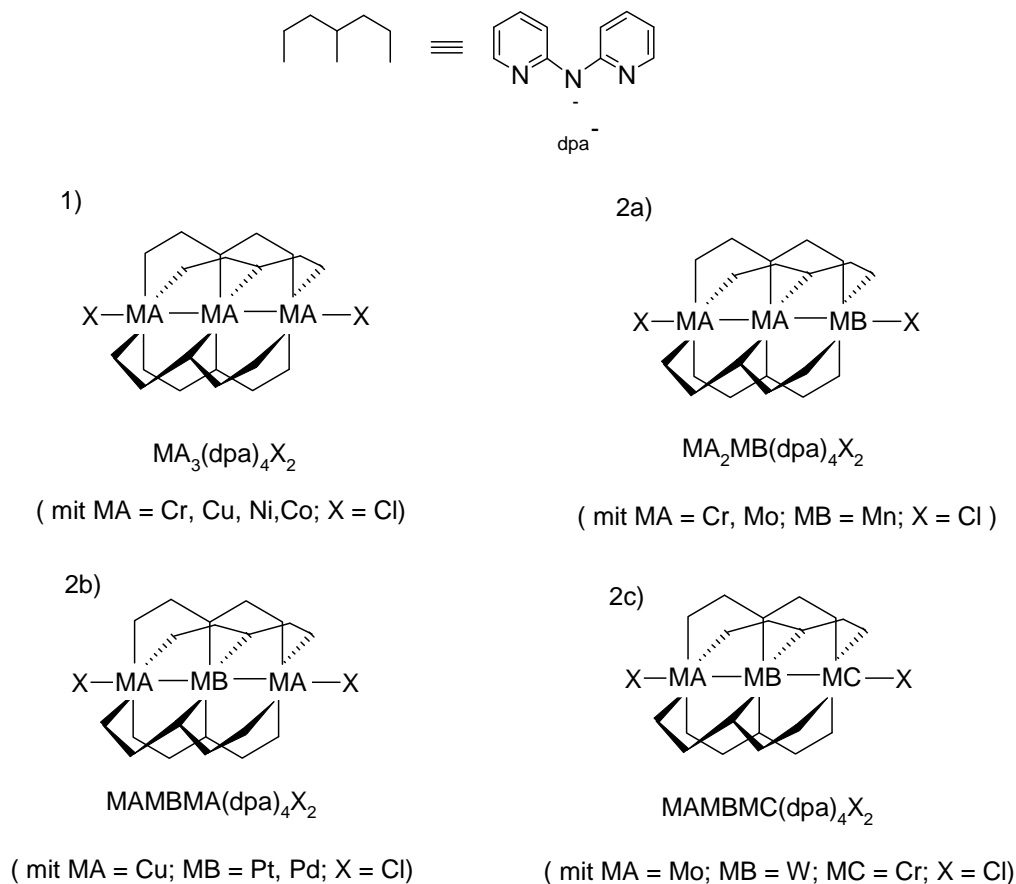


Abbildung 1.3: 1) Homometallische EMACs, 2) Heterometallische EMACs: a) Typ II, b) Typ I, c) Typ III

Mittlerweile sind eine ganze Reihe von Komplexen mit Metallen der ersten Übergangsmetallreihe bekannt^[50]. Beispiele für Typ II sind unter anderem Komplexe wie beispielsweise $\text{CrCrMn}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ und $\text{CrCrZn}(\text{dpa})_4\text{Cl}$, die analog zu $\text{CrCrFe}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ durch Umsetzung von $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ ^[69] mit entsprechenden Metallhalogeniden erhalten wurden. Wie Komplex **1** beinhalten sie eine lineare Metallkette und sind aus einer vierfach gebundenen diamagnetischen $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Dimereinheit und einem paramagnetischen zweiwertigen $3d$ -Metallion mit *high-spin* Konfiguration, aufgebaut^[79]. Innerhalb dieser Komplexverbindungen zeigt die Metallkette eine intrinsische Orientierungsfehlordnung mit zwei kristallographisch unabhängigen Orientierungen^[81].

1.3 Molekulare Drähte im Fokus der Nanowissenschaft

Ein einzelnes Molekül als elektronisches Bauteil: In der Nanotechnologie arbeiten Wissenschaftler gezielt darauf hin, Drähte im molekularen Maßstab herzustellen^[82-85]. Im Jahr 2006 untersuchte *Berry et al.* den Mechanismus des Ladungstransfers mittels eines Einzelmolekül-Transistors (single molecule transistor, SMT)^[86]. Bei SMT's handelt es sich dabei um dreikernige Metallkomplexe wie z.B. $\text{Cu}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ ^[36] und $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ ^[34]. Hierzu wird das Molekül zwischen zwei Gold-Elektroden, der Source- und Gate-Elektrode gebracht (Abb.1.4a). Die Goldelektroden befinden sich auf einem Al_2O_3 -Substrat, das auf einer Gate-Elektrode aus Aluminium, aufgebracht ist. Somit kann der Ladungszustand des Moleküls mittels eines externen Feldes untersucht und ein Elektronentransport durch das Moleküls registriert werden^[87-88]. Die Arbeitsgruppe um *Peng et al.*^[47] untersuchten mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) die Leitfähigkeit einzelner Moleküle wie beispielsweise $\text{Ni}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2$, $\text{Co}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2$ ^[85] und $\text{Cr}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2$ ^[28]. Hierzu wurden die Moleküle in Form einer selbstorganisierten Monoschicht mit Dodecanthiolat (DT) auf einer Goldoberfläche angebracht (Abb. 1.4b). Die Untersuchung erfolgte im Abtasten der Oberfläche mittels einer leitfähigen Metallspitze (STM-Spitze) unter Ausnutzung des Tunneleffekts. Auch wenn EMACs bislang keine kommerziellen Anwendungen finden, zeigen die Untersuchungen, dass sie als Drähte und Schalter vorstellbar sind^[89]. Auf diese Weise konnte die Funktion von elektronischen Bauelementen im Molekülmaßstab nachgewiesen werden, jedoch sind weitere Studien erforderlich, um diese Prozesse vollständig zu verstehen und die Beziehungen zwischen dem molekularen Aufbau und den physikalischen Eigenschaften zu begreifen^[90].

1.3. MOLEKULARE DRÄHTE IM FOKUS DER NANOWISSENSCHAFT

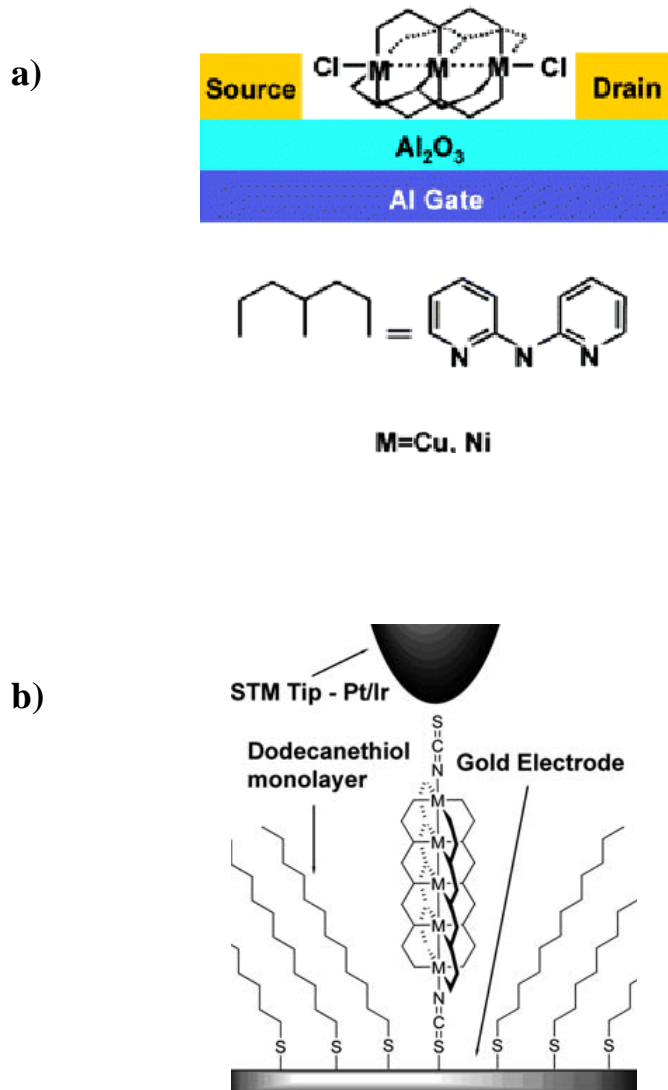


Abbildung 1.4: a) Schematische Darstellung eines Einzelmolekül-Transistors. (Lit. [1]). b) Prinzip der Rastertunnel-Mikroskopie an fünfkernigen Metallkomplexen der Zusammensetzung $\text{M}_5(\text{tpda})_4(\text{NCS})_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}$; $\text{tpda}^- = \text{Tripyridyldiamid}$). (Lit. [2]).

1.4 Zielsetzung dieser Arbeit

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Synthese und Charakterisierung neuer homo- und heteronuklearer Übergangsmetallkomplexe. Zur Realisierung dieser Verbindungen werden Oligopyridinaminliganden wie beispielsweise, 2,2'-Dipyridylamin verwendet. Die Deprotonierung des Amins zur anionischen Form dpa^- und die Umsetzung mit Metallchloriden $\text{M}'\text{X}_2$ ($\text{M}' = \text{Cr(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$; $\text{X} = \text{Cl}$) ist wie in der Literatur beschrieben, eine der Darstellungsmöglichkeiten lineare Metallkomplexe herzustellen^[37]. Des Weiteren werden als Ausgangsverbindung auch zweikernige Komplexe mit Metall-Metall-Bindung wie beispielsweise $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$, eingesetzt. Die Synthese des $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von *Cotton et al.*^[69]. Zur Charakterisierung der erhaltenen Übergangsmetallverbindungen werden neben Methoden wie Röntgenstrukturanalyse, Infrarot- und Ramanspektroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie auch magnetische Messung mittels SQUID und ESR, verwendet. Des Weiteren wurde im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit versucht lineare, homonukleare Komplexe des Eisens aufzubauen. Als Ligand wurden neben, dem eingangs erwähnten 2,2'-Dipyridylamin (dpa) auch schwefelhaltige Liganden wie 2,2'-Dipyridylsulfid (dps)^[91-93] und 2,2'-Dipyridyldisulfid (dpds)^[94] verwendet. Aufgrund der möglichen Koordination sowohl über die Stickstoff- als auch über die Schwefel-Donoren, sind diese Liganden befähigt, verschiedene Bindungsmodifikationen auszubilden. Je nach verwendetem Liganden können so unterschiedliche Verknüpfungen zu interessanten physikalischen Eigenschaften der Komplexe führen. Geeignete Einkristalle der Übergangsmetallkomplexe für die Strukturanalyse wurden unter Anwendung der Diffusionsmethode erhalten. In Abbildung 1.5 ist die Überschichtung mittels der Interdiffusionsmethode schematisch dargestellt.

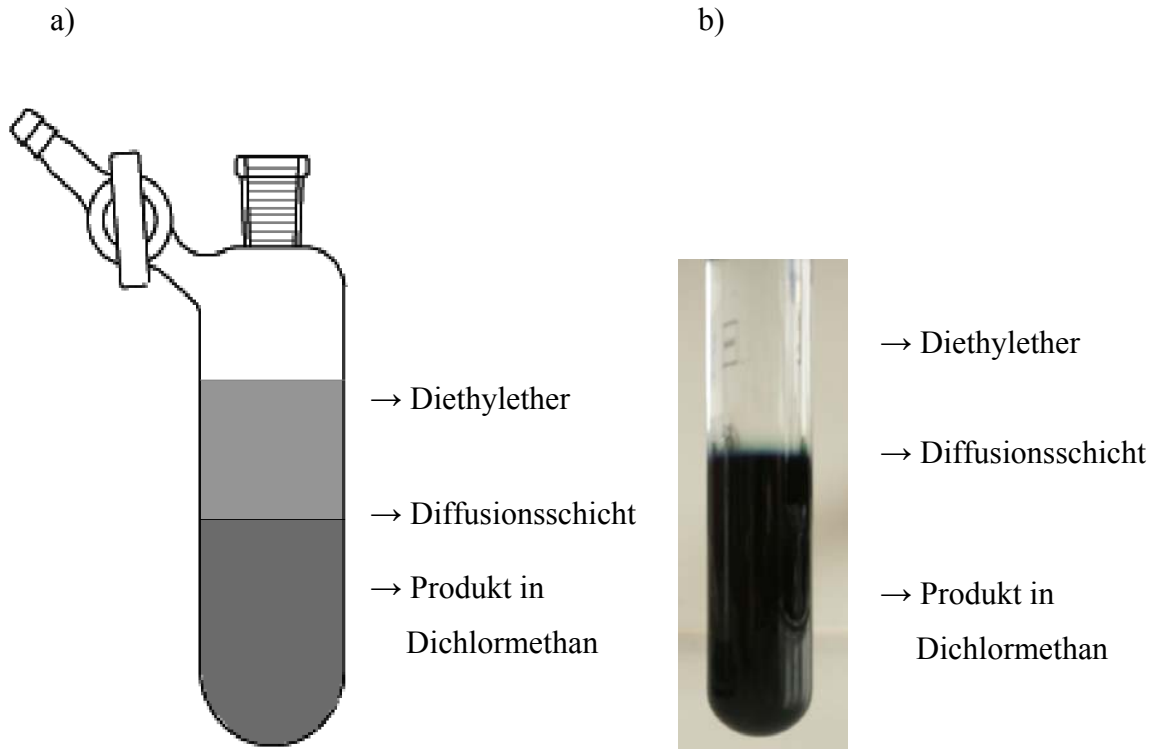


Abbildung 1.5: a) Schematische Darstellung der Kristallisationsansätze durch die Interdiffusions-Methode, b) Überschichtung zweier Phasen.

Kapitel 2

Ergebnisse und Diskussion

2.1 Heterometallischer Komplex $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (1)

2.1.1 Darstellung von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$

Die Synthese von Komplex **1** erfolgt durch Umsetzung von $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ mit wasserfreiem Nickel(II)chlorid in absolutem Tetrahydrofuran (Abb. 2.1). Die Umkristallisation durch Überschichtung einer Dichlormethanolösung mit Diethylether ergibt dunkelblaue, würfelförmige Kristalle (ausführliche Reaktionsdurchführung siehe Abschnitt 3.3.2).

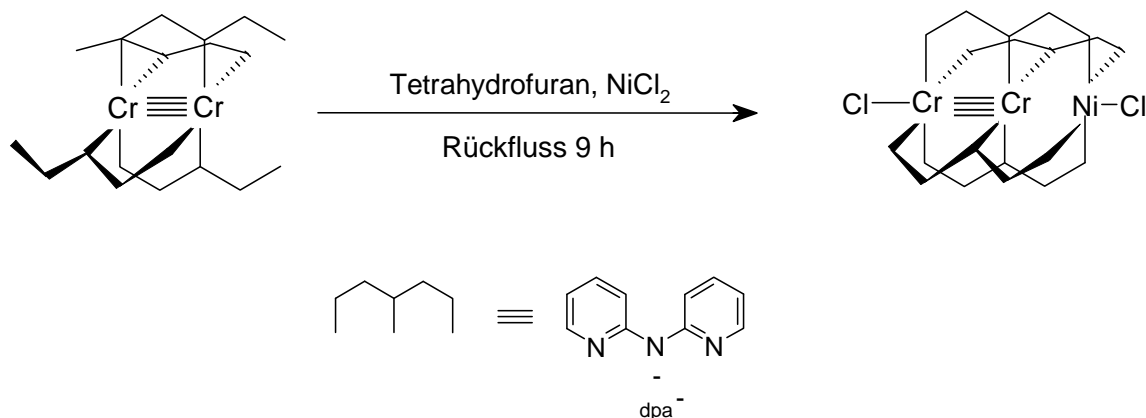


Abbildung 2.1: Synthese von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$.

Im Gegensatz zum analogen $\text{CrCrFe}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ^[79], dargestellt von *Nippe* und *Berry* über eine dreistufige Synthese, erfolgte die Darstellung von Verbindung **1** über eine zweistufige Synthese. Das nach einer Vorschrift von *Cotton et al.*^[69] hergestellte und in der Kälte isolierte $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$, wurde mit einem Überschuss NiCl_2 zu $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ umgesetzt.

2.1. HETEROMETALLISCHER KOMPLEX $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1)

Der Vorteil dieser 2-Schrittsynthese ist, dass das entstandene $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ direkt mit dem Metallhalogenid zum gewünschten Produkt umgesetzt werden kann. Auf diese Weise gelang im Jahr 2008 bzw. 2010 der Arbeitsgruppe um *Berry et al.* die Charakterisierung analoger Verbindungen wie beispielsweise $\text{CrCrCo(dpa)}_4\text{Cl}_2$ ^[73] und $\text{CrCrMn(dpa)}_4\text{Cl}_2$ ^[77]. Abbildung 2.2 zeigt die Synthese von $\text{CrCrFe(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Zuerst wird die Verbindung $\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ ^[95] hergestellt und anschließend mit NaCN zur Reaktion gebracht, um $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ zu erhalten. Die weitere Umsetzung von $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ mit wasserfreiem Eisen(II)chlorid und anschließender Kristallisation in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O}$ führt zu $\text{CrCrFe(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Vorteile der zweistufigen Synthese gegenüber der von *Nippe* und *Berry et al.*^[79] verwendeten Methode bei $\text{CrCrFe(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, sind neben des geringeren Zeitaufwands, das Vermeiden von giftigem NaCN.

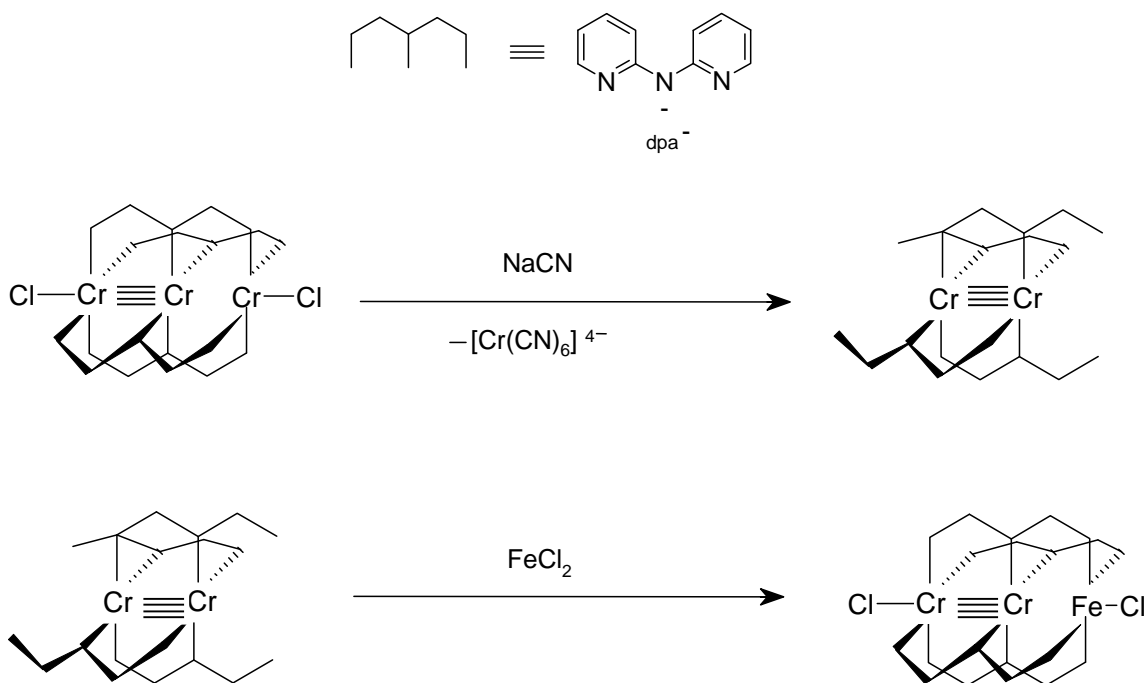


Abbildung 2.2: Synthese von $\text{CrCrFe(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

2.1.2 Die Kristallstruktur von $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$

Die Struktur des neuen, heteronuklearen Metallkomplexes, der Zusammensetzung $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$, konnte mittels Röntgendiffraktometrie an Einkristallen bestimmt werden (Abb. 2.3). Komplex **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tab 2.1). In Abbildung 2.4 wird die Elementarzelle von $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ gezeigt.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **1**.
(vollständige Daten siehe Anhang A.1.1).

Verbindung	$\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{OCl}_2\text{Cr}_2\text{Ni}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
$a / \text{Å}$	15,929(1)
$b / \text{Å}$	15,735(1)
$c / \text{Å}$	16,976(1)
$\beta / ^\circ$	98,228(2)
$V / \text{Å}^3$	4211,0(6)
Z	4
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0421
$\omega R_2 (I > 2\sigma(I))$	0,1065
R_1 (alle Daten)	0,0783
ωR_2 (alle Daten)	0,1292

2.1. HETEROMETALLISCHER KOMPLEX $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (1)

Wie in vielen heteronuklearen Kettenverbindungen des Typs $M_A M_A M_B (\text{dpa})_4 \text{Cl}_2$ ($M_A = \text{Cr}, \text{Mo}$; $M_B = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{dpa}^- = 2,2'$ -dipyridylamid) kann auch in Komplex **1** eine Orientierungsfehlordnung innerhalb der CrCrNi-Kette festgestellt werden. Um dies aufzuklären, wurde die Struktur in den maximalen nicht-isomorphen Untergruppen $P2_1$ und Pc zunächst verfeinert und geprüft, ob es sich um eine racemische Verzwillingung handeln könnte, dabei ergab sich jedoch keine Verbesserung. Die Molekülstruktur kann mit einer Splitposition zwischen Nickel und Chrom an den terminalen Positionen beschrieben werden. Die Verfeinerung wurde derart durchgeführt, dass sich die Besetzungsfaktoren von Chrom und Nickel zu eins addieren. Erst nach der Freigabe der Besetzungsfaktoren (sof) wurde dieses Ergebnis erhalten. Unter Orientierungsfehlordnung versteht man, die statistische Verteilung der Orientierung der Moleküle, bezüglich der $M_A M_A M_B$ -Kette im Kristall. Wie in Abbildung 2.5 zu erkennen ist, nimmt das Molekül zwei Orientierungen, die im Verhältnis 57 zu 43 stehen, ein. Die unsymmetrische Kette besteht aus einem 4-fach gebundenen $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Dimer und einem isolierten pseudo-oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} . Die Kristallstruktur ist aus $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ -Einheiten aufgebaut. Im Molekül beträgt der Cr–Cr ($d_1 = d_2$) Abstand 2,037(2) Å und der Cr–Ni ($d_3 = d_4$) Abstand 2,585(2) Å. Der Abstand zwischen den zwei Chromatomen in der $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Dimereinheit liegt im Bereich von Bindungslängen ($1,996(1) \leq d \leq 2,241(3)$ Å), die charakteristisch für 4-fach gebundene Cr–Cr-Bindungen, vor allem in dreikernigen linearen Metallkomplexen, sind^[50]. Jedes Metallatom ist pseudo-oktaedrisch koordiniert, wobei senkrecht zur Kettenachse jeweils 4 N-Atome der dpa^- -Liganden eine quadratisch-planare Anordnung um das Metall bilden. Die fünften und sechsten Koordinationsstellen werden durch ein Metallatom bzw. durch die axialen einzähnigen Liganden eingenommen (Abb. 2.6). Die Ni–N Bindungsabstände liegen im Bereich von 2,091(3) Å bis 2,127(3) Å und sind im Vergleich zur analogen Verbindung $\text{CrCrFe}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ mit Fe–N-Bindungslängen von 2,128(4) bis 2,161(4) Å kürzer. In Abbildung 2.7 ist die Struktur des $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ entlang der Cl–Cr–Cr–Ni–Cl-Achse als ORTEP-Plot dargestellt. Die Cr^{2+} -Ionen, das Ni^{2+} -Ion und die zwei Cl^- -Ionen entlang der Metallkette sind kollinear angeordnet.

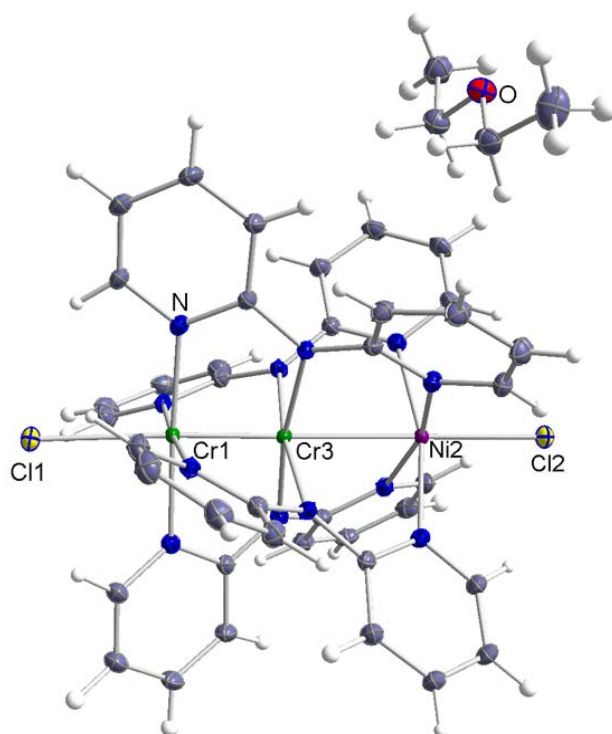

 Abbildung 2.3: Molekülstruktur von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

 Tabelle 2.2: Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in **1**. (Standardabweichungen in Klammern).

Bindung	$d / \text{Å}$	Bindung	Winkel / °
Cr1–Cr3 =	2,037(2)	Cr1–Cr3–Ni2 =	179,4(1)
Cr2–Cr4		Cr2–Cr4–Ni2	
Cr3–Ni2 =	2,585(2)	Cl1–Cr1–Cr3 =	177,9(1)
Cr4–Ni1		Cl1–Ni1–Cr4	
Ni2–Cl2 =	2,360(2)	Cr3–Ni2–Cl2 =	178,8(2)
		Cr4–Cr2–Cl2	
Cr1–Cl1 =	2,545(3)		
Cr1–N(av.) =	2,088(5)		
Cr3–N(av.) =	2,020(3)		
Ni2–N(av.) =	2,115(3)		

2.1. HETEROMETALLISCHER KOMPLEX $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**1**)

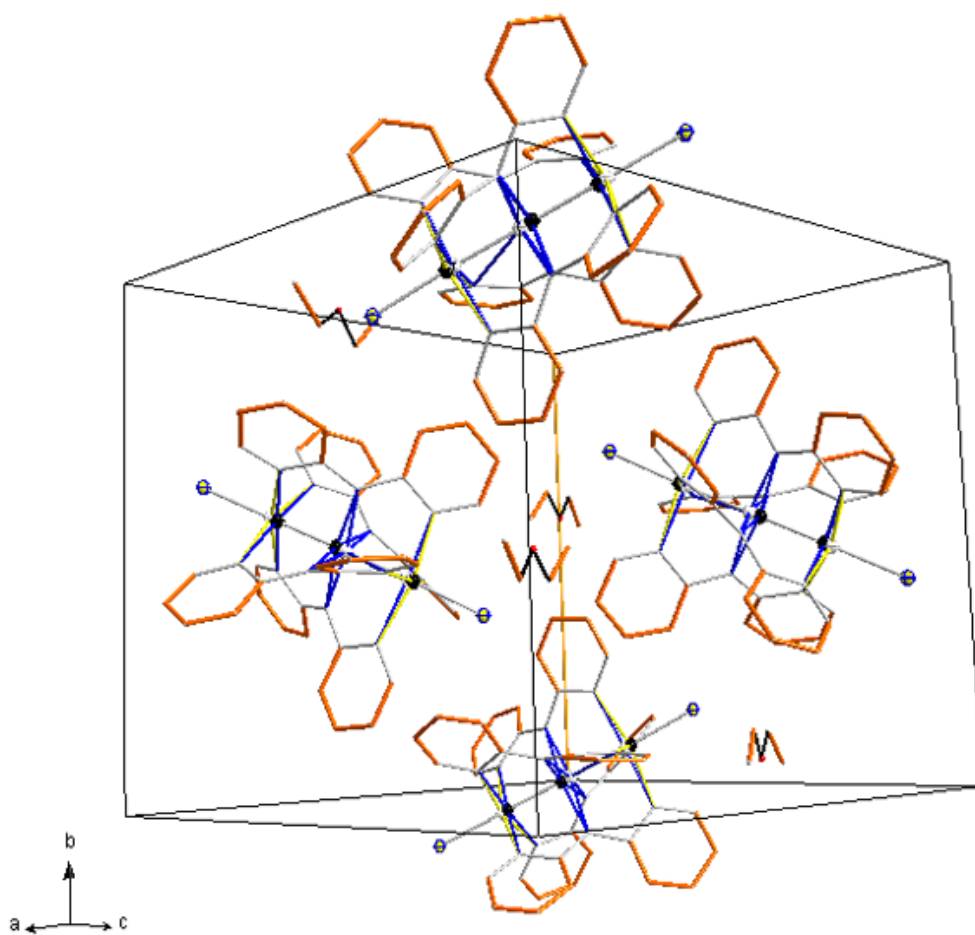


Abbildung 2.4: Elementarzelle von **1**. Orientierungsfehlordnung innerhalb der Metallkette wird durch weiße und schwarze Kugelsphären für die jeweiligen Orientierungen gezeigt. H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

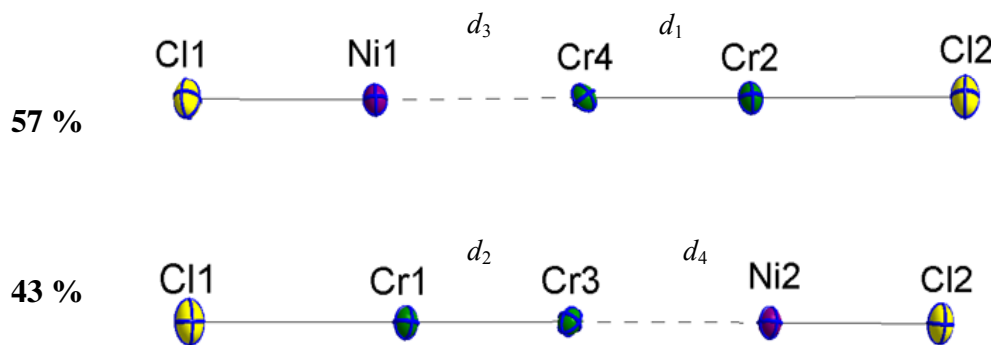


Abbildung 2.5: Orientierungsfehlordnung in $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

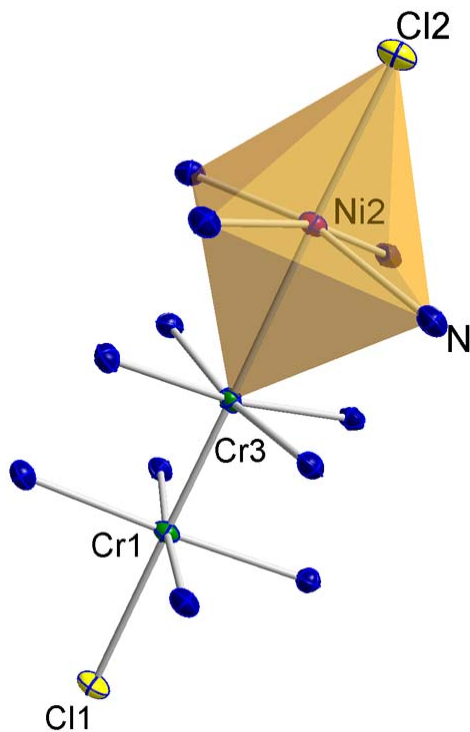


Abbildung 2.6: Koordinationsumgebung des Ni^{2+} in $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, nur eine Orientierung ist gezeigt.

2.1. HETEROMETALLISCHER KOMPLEX $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1)

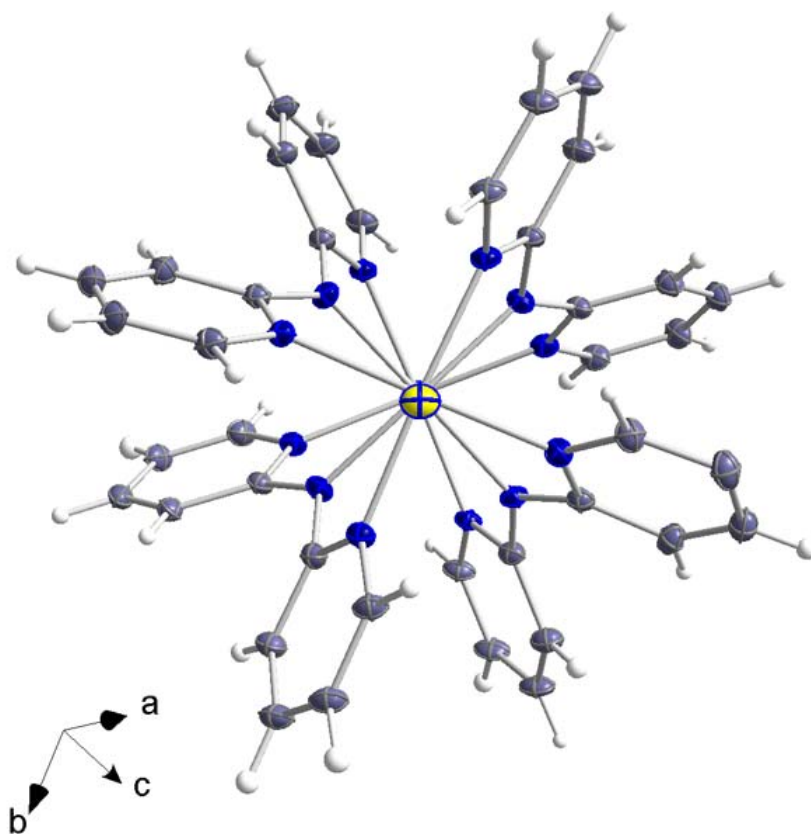


Abbildung 2.7: ORTEP-Plot des $[\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2]$ entlang der Cl–Cr–Cr–Ni–Cl-Achse (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). C (grau), H (weiß), N (dunkelblau), Cl (gelb).

2.1.3 EDX und Massenspektroskopie (MALDI-TOF)

Aufgrund ähnlicher Streufaktoren von Chrom und Nickel, ist die Unterscheidung dieser beiden 3d-Elemente durch Röntgenbeugung erschwert. Folglich wurde zur weiteren Charakterisierung das Nickel/Chrom-Verhältnis mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Massenspektroskopie (MALDI-TOF) überprüft. Das EDX zeigte ein Verhältnis von Cr : Ni = 2 : 1, welches mit der Einkristallstrukturlösung übereinstimmt. Zusätzlich konnten im Massenspektrum (MALDI-TOF), sowohl die charakteristischen Isotopenmuster für $[M - 2Cl]^+$ bei $m/z = 842$ amu, als auch für die Fragmentpeaks $[M - Ni(dpa)Cl_2]^+$ ($m/z = 615$ amu), $[M - Cr(dpa)_2Cl_2]^+$ ($m/z = 450$ amu) und $[M - Cr_2(dpa)_3Cl_2]^+$ ($m/z = 229$ amu) beobachtet werden. Damit wurde nicht nur die Existenz von Ni in der Kette, sondern auch das Verhältnis (Cr/Ni) bestätigt.

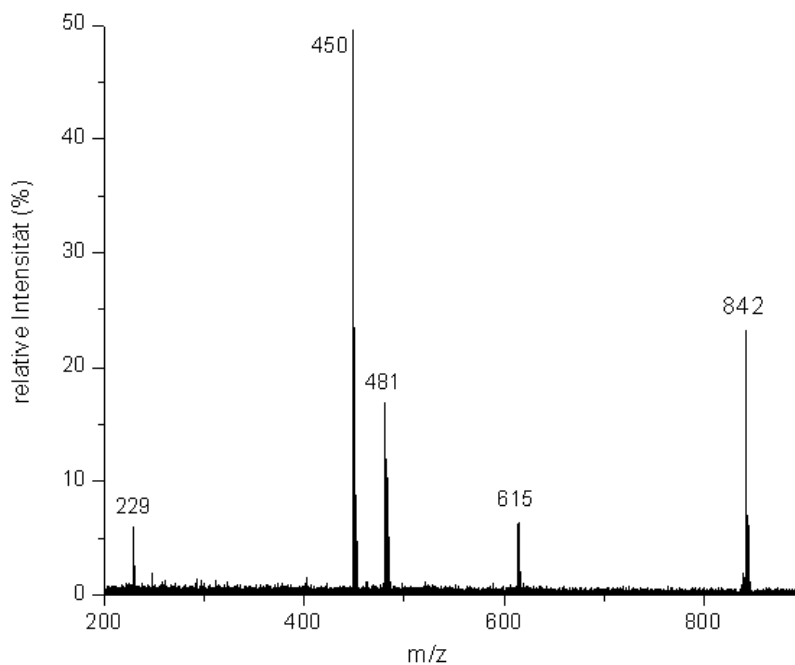


Abbildung 2.8: Massenspektrum von $CrCrNi(dpa)_4Cl_2 \cdot Et_2O$.

2.1.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchung an $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$

Zur weiteren Charakterisierung wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ durchgeführt. In Abbildung 2.9 und 2.10 ist das jeweilige Raman- und Infrarot-Spektrum des heteronuklearen Metallkomplexes **1** dargestellt.

Die dominierenden Schwingungsbanden im *finger-print*-Bereich zwischen 1600 und 600 cm^{-1} , die neben Valenzschwingungen auch Deformationsschwingungen beinhalten, können eindeutig dem deprotonierten Liganden (dpa^-) zugeordnet werden. Sie stimmen mit Schwingungsbanden ähnlicher Metallkomplexe wie beispielsweise $\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$, $\text{Cr}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2$, $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)$ von Peng et al.^[96] überein. Sowohl im Raman- als auch im Infrarot-Spektrum findet man zusätzlich charakteristische Valenzschwingungen der Metall-Metall- und der Metall-Halogen-Bindungen.

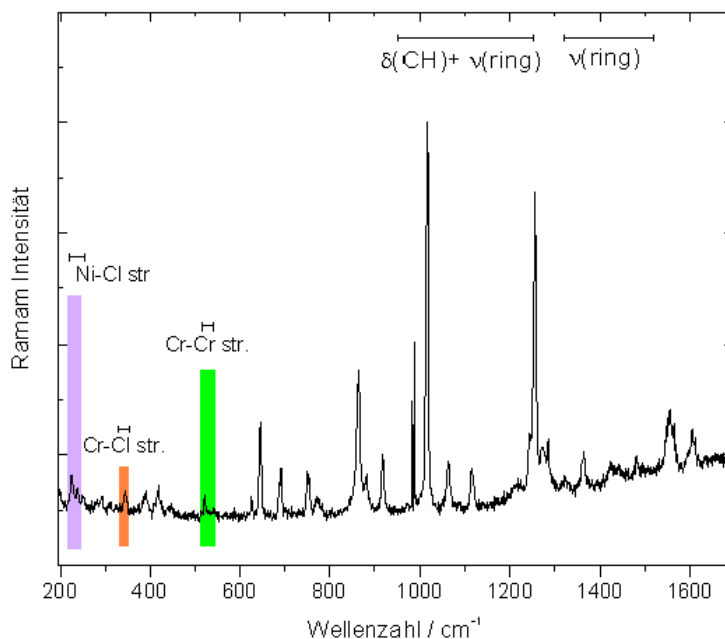


Abbildung 2.9: Raman-Spektrum ($180\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) von **1**. Die charakteristischen Banden der Komponenten sind farblich hervorgehoben.

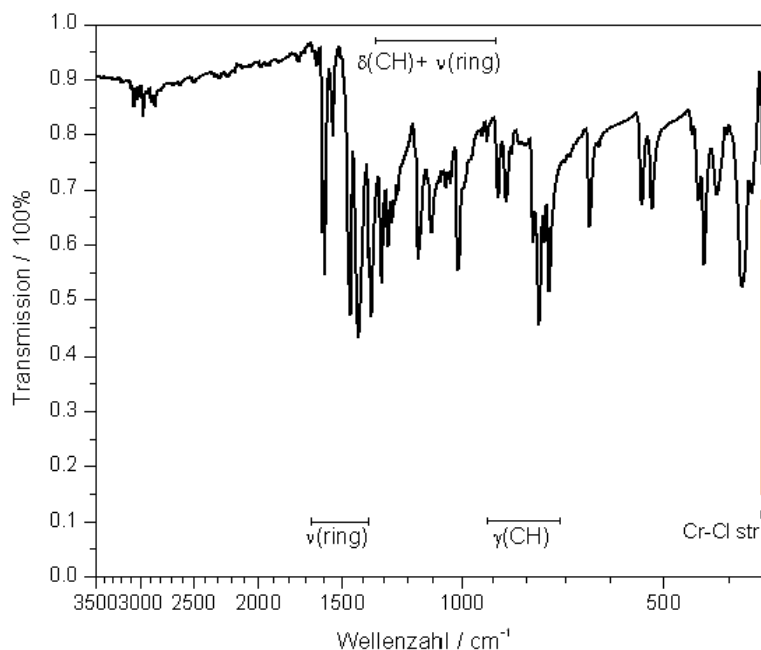


Abbildung 2.10: IR-Spektrum ($3500\text{--}300\text{ cm}^{-1}$) von **1**. Die charakteristische Bande der symmetrischen Cr–Cl-Valenzschwingung ist farblich hervorgehoben.

Im Raman-Spektrum ist bei $\nu_s = 540\text{ cm}^{-1}$ die symmetrische Valenzschwingung der Cr–Cr-Vierfachbindung zu erkennen, die IR-inaktiv ist. Weitere charakteristische Banden bei $\nu_s(\text{Ni–Cl}) = 223\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_s(\text{Cr–Cl}) = 349\text{ cm}^{-1}$ sind den Metall-Halogen-Bindungen zuzuordnen, die im Gegensatz zur symmetrischen Cr–Cr-Schwingung IR-aktiv sind. Im Infrarot-Spektrum wird die Bande bei $\nu_s = 349\text{ cm}^{-1}$ der symmetrischen Valenzschwingung der Cr–Cl-Bindung zugeordnet. Die Wellenzahlen des Raman- und Infrarot-Spektrums und die jeweiligen Zuordnungen zu $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ sind ausführlich im Anhang A.2 in Tabelle A.2.1 zu finden.

2.1.5 Magnetische Messung an CrCrNi(dpa)₄Cl₂·Et₂O

SQUID-Messungen bei 0,1; 1 und 7 Tesla in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K zeigen ein paramagnetisches Verhalten der Verbindung **1**, das sich mit dem *Curie-Weiss*-Gesetz (Gl. 2.1) mit einem temperaturunabhängigen Beitrag von $\chi_0 = 1,61(7) \cdot 10^{-3}$ emu mol⁻¹ bei 0,1 Tesla beschreiben lässt. Die Auswertung der Daten ergibt für die *Weiss*-Konstante Θ einen Wert von $-1,02(4)$ K, was für ein nahezu ideales *Curie*-Verhalten spricht. Bei der Berechnung des magnetischen Moments gemäß Gl. 2.2. ergibt sich ein Wert von $3,22 \mu_B$. Dieser Wert liegt im erwarteten Bereich für oktaedrisch koordinierte *high-spin*-Ni²⁺-Ionen (d^8 , $S = 1$) mit zwei ungepaarten Elektronen. Da die (Cr₂)⁴⁺-Dimereinheit diamagnetisch ist, ist der Paramagnetismus allein auf das Ni²⁺-Ion zurückzuführen. Das magnetische Verhalten spiegelt somit die Molekülstruktur der Verbindung **1** wider. Abbildungen 2.11 und 2.12 zeigen die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität bzw. ihres Inversen von der Temperatur bei Feldstärken von 0,1 und 1 Tesla.

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0 \quad (\text{Gl. 2.1})$$

mit χ_0 = temperaturunabhängiger Korrekturterm

$$\mu^2 = \frac{3k_B C}{\mu_0 N_A \mu_B^2} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

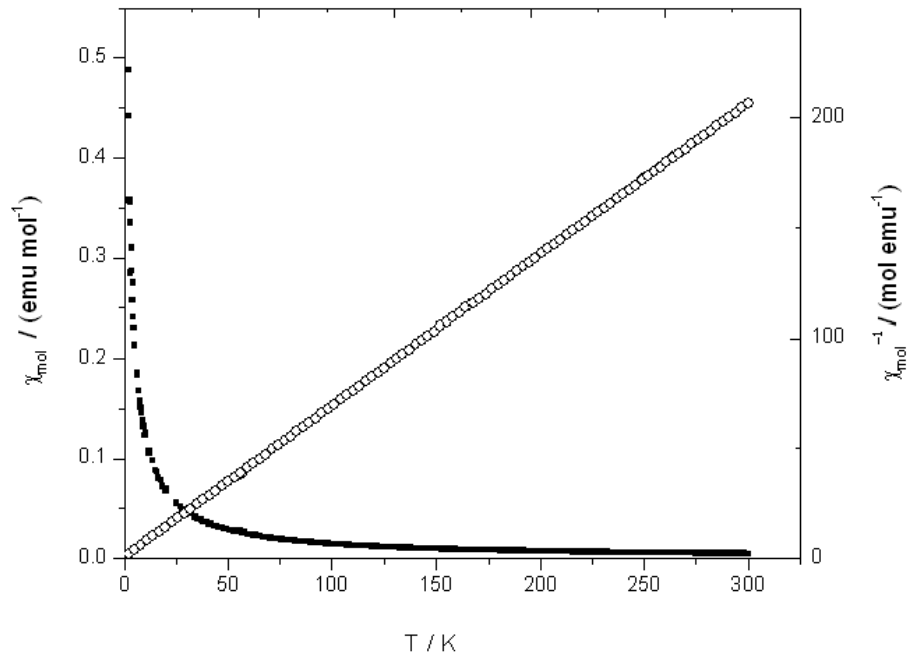


Abbildung 2.11: χ -T- bzw. $1/\chi$ -T- Diagramm bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.

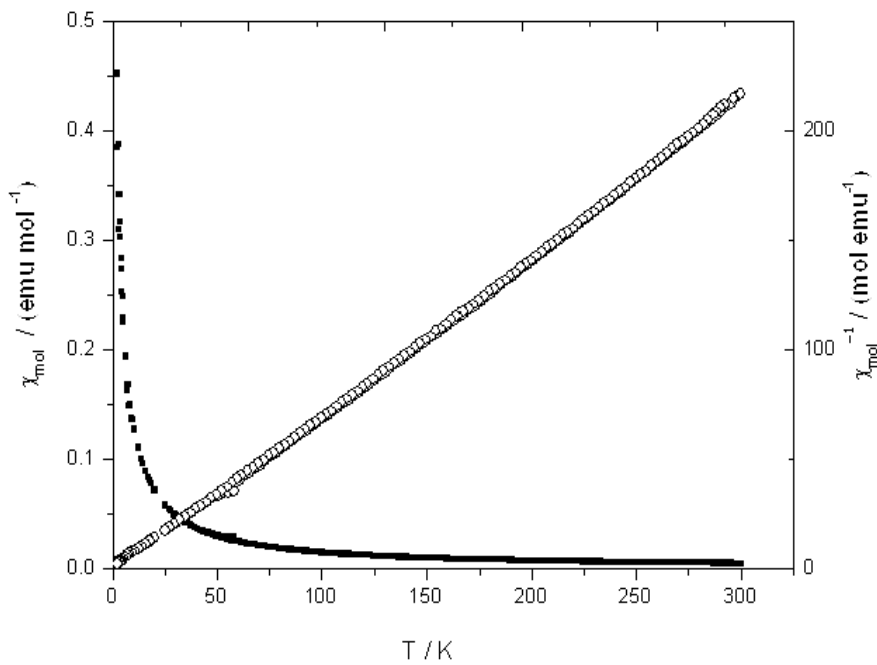


Abbildung 2.12: χ -T- bzw. $1/\chi$ -T- Diagramm bei einer Feldstärke von 1 Tesla.

2.1.6 Vergleich der CrCrM(dpa)₄Cl₂-Komplexe (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)

Vergleicht man CrCrNi(dpa)₄Cl₂·Et₂O (1) mit CrCrM(dpa)₄Cl₂-Komplexen (M = Mn, Fe, Co, Zn), die von *Nippe* und *Berry*^[50] dargestellt wurden, fällt auf, dass sich die Bindungslängen hinsichtlich der M–Cr₂-Abstände deutlich voneinander unterscheiden (Tab. 2.3). Der M–Cr₂-Abstand in **1** mit 2,585(2) Å weist im Vergleich zu den analogen Verbindungen CrCrMn(dpa)₄Cl, CrCrFe(dpa)₄Cl₂, CrCrCo(dpa)₄Cl₂ und CrCrZn(dpa)₄Cl₂ [2,623(5) ≤ *d* ≤ 2,807(4) Å] den kürzesten Abstand auf. Außerdem lässt sich ein Trend innerhalb der Reihe Mn > Fe > Co > Ni beobachten. Die M–Cr₂-Abstände nehmen in Abhängigkeit dieser Reihe signifikant ab. Betrachtet man die Metalle genauer, lässt sich ein Zusammenhang zwischen den Kovalenzradien der Metalle und den Abständen erkennen. Mit der Abnahme der Kovalenzradien in der Mn > Fe > Co > Ni - Reihe, nehmen auch die Bindungslängen in den Metall-„Ligand“-Abständen ab. Wie aus Tabelle 2.3 zu entnehmen ist, setzt sich dieser Trend nicht bis zum Zink fort. Bei weiterer Betrachtung stellt man fest, dass der Kovalenzradius beim Zink erneut größer wird. Die Kovalenzradien erklären sowohl die Abnahme von *d*(M–Cr₂)-Abstandes bis Nickel als auch die erneute Zunahme beim Zink. Der Cr–Cr-Abstand in **1** mit 2,037(2) Å liegt im Bereich von Bindungslängen, die charakteristisch für 4-fach gebundene Cr–Cr-Bindungen, vor allem in dreikernigen linearen Metallkomplexen diesen Typs mit 1,996(1) ≤ *d* ≤ 2,067(5) Å, sind (Tab. 2.3).

Tabelle 2.3: Vergleich der Bindungslängen in CrCrM(dpa)₄Cl₂-Komplexen (M = Mn, Fe, Co, Zn).

Verbindung	Cr-Cr [Å]	M-Cr ₂ [Å]	M-N [Å]	M-Cl [Å]	Quelle
CrCrMn(dpa) ₄ Cl ₂	2,023(4)	2,807(4)	2,197(1)	2,256(1)	[73]
CrCrFe(dpa) ₄ Cl ₂	2,029(2)	2,703(2)	2,153(2)	2,319(2)	[73, 75]
CrCrCo(dpa) ₄ Cl ₂	2,067(5)	2,623(5)	2,125(3)	2,370(1)	[69]
CrCrNi(dpa) ₄ Cl ₂	2,037(2)	2,585(2)	2,117(4)	2,360(2)	diese Arbeit
CrCrZn(dpa) ₄ Cl ₂	1,996(1)	2,773(1)	2,155(2)	2,251(1)	[49]

2.2 Homometallischer Komplex $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ (2)

2.2.1 Darstellung von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$

Der von *Berry et al.*^[79] beschriebene Syntheseweg zu heterometallischen Kettenverbindungen verläuft über zweikernige Komplexe mit vierfach gebundenen Metall-Metallbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_2(\text{dpa})_4$ mit $\text{M} = \text{Cr}(\text{II})$ ^[69], $\text{Mo}(\text{II})$ ^[97] und $\text{dpa}^- = 2,2'$ -Dipyridylamid. Wie in Abbildung 2.13 gezeigt wird, konnte durch Reaktion der Vorstufen mit zweiwertigen Metallsalzen $\text{M}'\text{X}_2$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}$) heterometallische Komplexe wie $\text{CrCrM}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{dpa}^- = 2,2'$ -Dipyridylamid) und $\text{MoMoCo}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ erfolgreich synthetisiert werden. Bereits 2011 wiesen *Nippe* und *Berry* auf den Versuch hin, einen $\text{CrCrCu}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ -Komplex darzustellen^[50]. Genauere Angaben zu Versuchen wurden in ihrer Arbeit allerdings nicht beschrieben. Ziel, in diesem Teil der Arbeit, war die Synthese und Charakterisierung des Komplexes $\text{CrCrCu}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$.

Jedoch führte die Umsetzung von $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ mit wasserfreiem Kupfer(II)chlorid in absolutem Tetrahydrofuran nicht, wie erwartet, zu $\text{CrCrCu}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$, sondern, über eine Redoxreaktion, zu $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ (2). Der Komplex ist aus einer $\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ -Kette, mit *in situ* erzeugtem Cr^{3+} -Ion und einem linearen $[\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}_2]^-$ -Anion aufgebaut. Wie in den Arbeiten von *Cotton et al.*^[98-99] beschrieben, ist zwar die Synthese von Verbindungen mit $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ - Baueinheiten, durch Oxidation dreikerniger Chromkomplexe wie z.B. mit $[\text{FeCp}_2]\text{AlCl}_4$, $[\text{FeCp}_2]\text{FeCl}_4$ und $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ ^[30] bekannt, doch diese *in-situ*-Route zu dreikernigen Chromverbindungen war bislang nicht beschrieben.

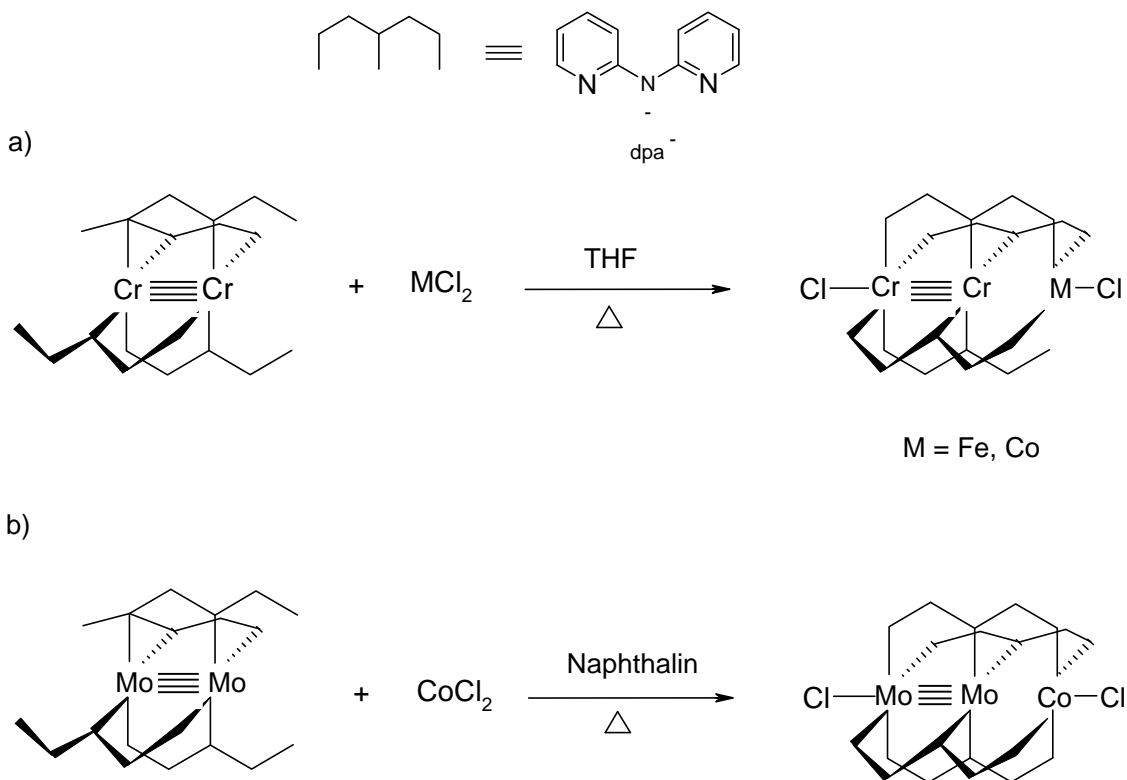


Abbildung 2.13: Allgemeiner Syntheseweg zu heterometallischen Kettenverbindungen nach *Berry et al.* [73] a) Synthese von $\text{CrCrM}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$) und $\text{dpa}^- = 2,2'$ -Dipyridylamid). b) Synthese von $\text{MoMoCo}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ ($\text{dpa}^- = 2,2'$ -Dipyridylamid).

2.2.2 Strukturbeschreibung von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$

$[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pccn* (Nr. 56) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tabelle 2.4: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **2**. (vollständige Daten siehe Anhang A.1.2).

Verbindung	$[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$
Summenformel	$\text{C}_{40} \text{H}_{32} \text{N}_{12} \text{Cl}_4 \text{Cr}_3 \text{Cu}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pccn</i> (56)
Gitterkonstanten	
$a / \text{Å}$	12,469(7)
$b / \text{Å}$	14,873(8)
$c / \text{Å}$	21,848(1)
$V / \text{Å}^3$	4051,7(4)
Z	4
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0651
$\omega R_2 (I > 2\sigma(I))$	0,1696
R_1 (alle Daten)	0,0916
ωR_2 (alle Daten)	0,1855

2.2. HOMOMETALLISCHER KOMPLEX $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+ \cdot [\text{CuCl}_2]^-$ (2)

Die Verbindung ist aus $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ -Kationen und Dichlorocuprat(I)anionen, $[\text{CuCl}_2]^-$, aufgebaut. Die Cr₃-Kette in der $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ -Einheit, besteht wie in Verbindung **1** aus einer 4-fach gebundenen $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Dimereinheit und einem pseudo-oktaedrisch koordinierten Metallion, hier Cr^{3+} . In Abbildung 2.14 wird die Molekülstruktur von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (2) gezeigt. Wie in Komplexen der Zusammensetzung $\text{M}_A\text{M}_A\text{M}_B(\text{dpa})_4\text{X}_2$ ($\text{M}_A = \text{Cr}, \text{Mo}$; $\text{M}_B = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{dpa}^- = 2,2'$ -Dipyridylamid; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-$) zu beobachten ist, weist auch hier die Metallkette eine intrinsische Orientierungsfehlordnung mit zwei kristallographisch unabhängigen Orientierungen, im Verhältnis 49 zu 51 auf (Abb. 2.15). Der Cr–Cr ($d_1 = d_2$) -Abstand in der $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Dimereinheit mit 2,018(2) Å und der Abstand der $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Dimereinheit zum Cr^{3+} ($d_3 = d_4$) mit 2,536(2) Å liegen im erwarteten Bereich für ähnliche Verbindungen mit unsymmetrischen Metallketten^[30]. Jedes Metallatom ist pseudo-oktaedrisch koordiniert, wobei jeweils 4 N-Atome der dpa^- -Liganden, eine quadratisch-planare Anordnung um die Chromatome bilden. Des Weiteren werden die axialen Koordinationsstellen durch ein Metallatom bzw. durch die Halogeniden eingenommen (Abb. 2.16). Der Abstand beider Chromatome (Cr(1)/Cr(3)) zum axialen Chlor beträgt jeweils 2,405(2) Å für Cr(3)–Cl(2) und 2,263(2) Å für Cr(1')–Cl(1'). Die Cu–Cl-Bindungslängen im $[\text{CuCl}_2]^-$ -Anion für Cu–Cl(3) und Cu–Cl(4) mit 2,107(1) Å und 2,114(1) Å sind in guter Übereinstimmung mit denen, welche für Dichlorocuprat(I)-Anionen linearer Anordnung mit Cu–Cl-Abständen $d(\text{Cu}-\text{Cl}) > 2,107(1)$ Å gefunden wurden^[100]. In Abbildung 2.17 ist die Struktur der $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ -Einheit entlang der Cl–Cr–Cr–Cr–Cl-Achse mit der $[\text{CuCl}_2]^-$ -Einheit als ORTEP-Plot dargestellt.

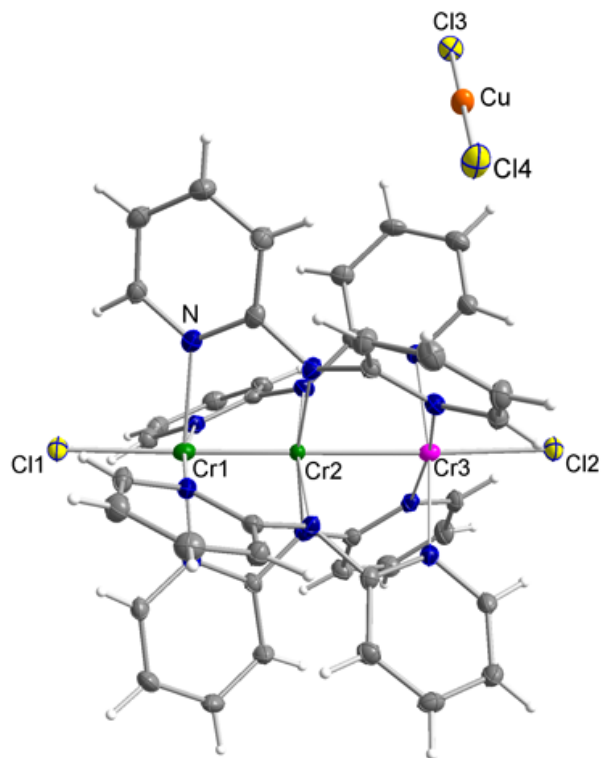


Abbildung 2.14: Molekülstruktur von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$. ORTEP-Plot des $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ senkrecht zur Cl–Cr–Cr–Cr–Cl-Achse. (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

2.2. HOMOMETALLISCHER KOMPLEX $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (2)

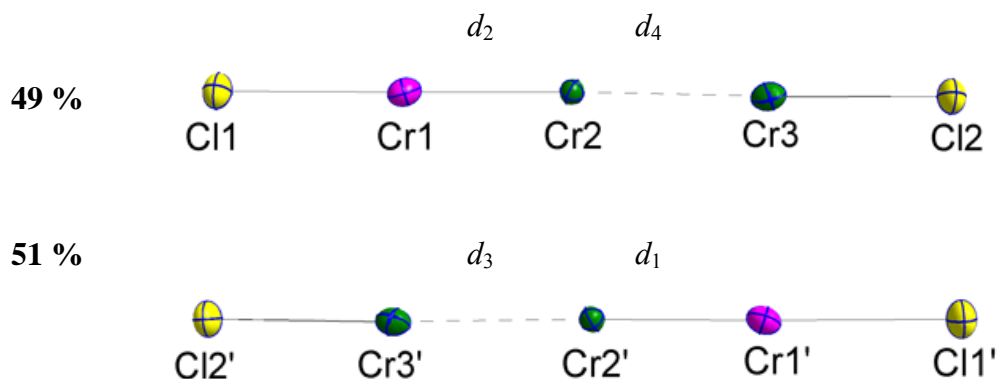


Abbildung 2.15: Orientierungsfehlordnung in $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$.

Tabelle 2.5: Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in **2** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	$d / \text{Å}$	Bindung	Winkel / °
$\text{Cr1}-\text{Cr2} =$	2,018(2)	$\text{Cr1}-\text{Cr2}-\text{Cr3} =$	176,9(1)
$\text{Cr2}'-\text{Cr1}'$		$\text{Cr3}'-\text{Cr2}'-\text{Cr1}'$	
$\text{Cr2}-\text{Cr3} =$	2,536(2)	$\text{Cr2}-\text{Cr1}-\text{Cl2} =$	178,0(1)
$\text{Cr3}'-\text{Cr2}'$		$\text{Cr2}'-\text{Cr1}'-\text{Cl1}'$	
$\text{Cr3}-\text{Cl2} =$	2,405(2)	$\text{Cl3}-\text{Cu}-\text{Cl4} =$	180
$\text{Cr1}-\text{Cl1} =$	2,263(2)		
$\text{Cr1}-\text{N}(\text{av.}) =$	2,10(5)		
$\text{Cr2}-\text{N}(\text{av.}) =$	1,99(3)		
$\text{Cr3}-\text{N}(\text{av.}) =$	2,09(6)		
$\text{Cu}-\text{Cl3} =$	2,114(1)		
$\text{Cu}-\text{Cl4} =$	2,107(1)		

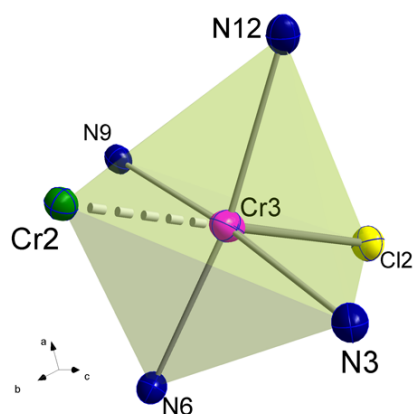


Abbildung 2.16: Ausschnitt aus der $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ -Baueinheit: Koordinationsumgebung des Cr^{3+} in **2**, Cr^{3+} -Ion (pink), Cr^{2+} -Ion aus $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Einheit (grün), N (blau), Cl (gelb).

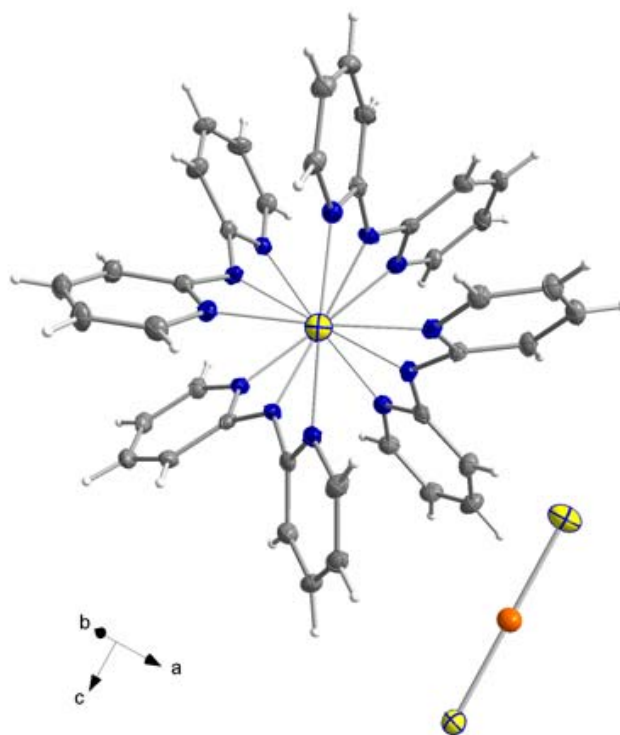


Abbildung 2.17: ORTEP-Plot des $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ -Kations entlang der Cl–Cr–Cr–Cr–Cl-Achse (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). C (grau), H (weiß), N (dunkelblau), Cl (gelb), Cu (orange).

2.2.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$

Um die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse zu bestätigen, wurde von Verbindung $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ sowohl ein Infrarot- als auch ein Raman-Spektrum aufgenommen. In den Abbildungen 2.18 und 2.19 ist das Infrarot-Spektrum und das Raman-Spektrum von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ dargestellt. Im *finger-print*-Bereich zwischen $600 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ liegen intensive Schwingungsbanden des Dipyridylaminliganden, die sehr gut mit Schwingungsspektren ähnlicher Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{dpa}^- = 2,2'$ -Dipyridylamid) übereinstimmen^[96, 101]. Neben Valenz- und Deformationsschwingungen der organischen Liganden werden sowohl im Infrarot-Spektrum als auch im Raman-Spektrum von Verbindung **2** Banden detektiert, die auf die Metall-Metall- und Metall-Halogen-Bindungen hinweisen. Das Infrarot-Spektrum von **2** zeigt zusätzlich eine Bande bei $\nu_{\text{as}} = 426 \text{ cm}^{-1}$, die der asymmetrischen Streckschwingung des $[\text{CuCl}_2]^-$ -Anions zuzuordnen ist. Im Raman-Spektrum ist die symmetrische Streck-schwingung des $[\text{CuCl}_2]^-$ -Anions bei $\nu_{\text{s}} = 304 \text{ cm}^{-1}$, zu erkennen. Die symmetrische Valenzschwingung bei $\nu_{\text{s}} = 549 \text{ cm}^{-1}$ kann der Cr–Cr-Vierfachbindung zugeordnet werden, die IR-inaktiv ist. Sie liegt im Bereich vergleichbarer Cr–Cr-Vierfachbindungen ähnlicher Metallkomplexe^[96]. Ferner zeigt sich im Raman-Spektrum bei $\nu_{\text{s}} = 375 \text{ cm}^{-1}$ die symmetrische Valenzschwingung der Cr–Cl-Bindung und bei $\nu_{\text{s}} = 395 \text{ cm}^{-1}$ die symmetrische Valenzschwingung der Cr–N-Bindung. Eine ausführliche Bandenzuordnung des Infrarot- und Raman-Spektrums von Verbindung $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ ist im Anhang A.2 in Tabelle A.2.2 zu finden.

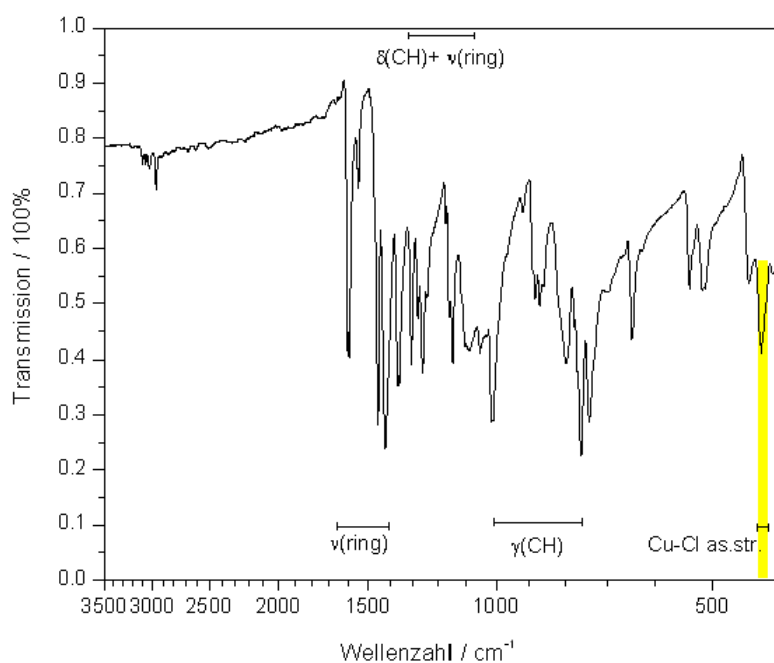


Abbildung 2.18: IR-Spektrum ($3500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) von **2**. Die charakteristische Bande der asymmetrischen Cu–Cl-Valenzschwingung ist farblich hervorgehoben.

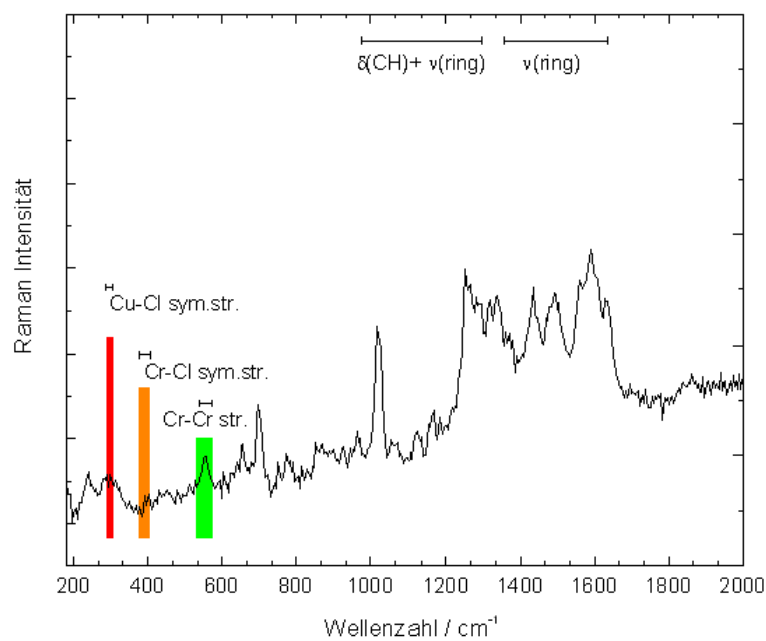


Abbildung 2.19: Raman-Spektrum ($180\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$) von **2**.

2.2.4 Das magnetische Verhalten von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$

Im Folgenden wurde der dreikernige Chromkomplex **2** hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften untersucht. Die magnetische Suszeptibilität χ_{mol} der kristallinen Probe von **2** wurde im Temperaturbereich von 2 bis 300 K bei konstanten Feldstärken von 0,1; 1 und 7 Tesla gemessen. Abbildungen 2.20 und 2.21 zeigen die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität bzw. ihres Inversen von der Temperatur bei einer Feldstärke von 0,1 und 1 Tesla. Die Suszeptibilität folgt im gesamten Temperaturbereich von 2 bis 300 K dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Die Auswertung der Daten bei 0,1 Tesla ergibt für die *Weiss*-Konstante Θ einen Wert von $-0,26(4)$ K und einem temperaturunabhängigen Beitrag von $\chi_0 = 1,02(4)\cdot 10^{-4}$ emu mol $^{-1}$. Für das magnetische Moment errechnet sich ein Wert von $3,57 \mu_B$, der vergleichbar mit magnetischen Momenten ähnlicher $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ -Kationen enthaltenen Metallkomplexen wie beispielsweise $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{THF}$ ($\mu_{\text{eff}} = 3,9 \mu_B$) und $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\text{AlCl}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\mu_{\text{eff}} = 3,8 \mu_B$) von *Berry et al.*^[95], ist.

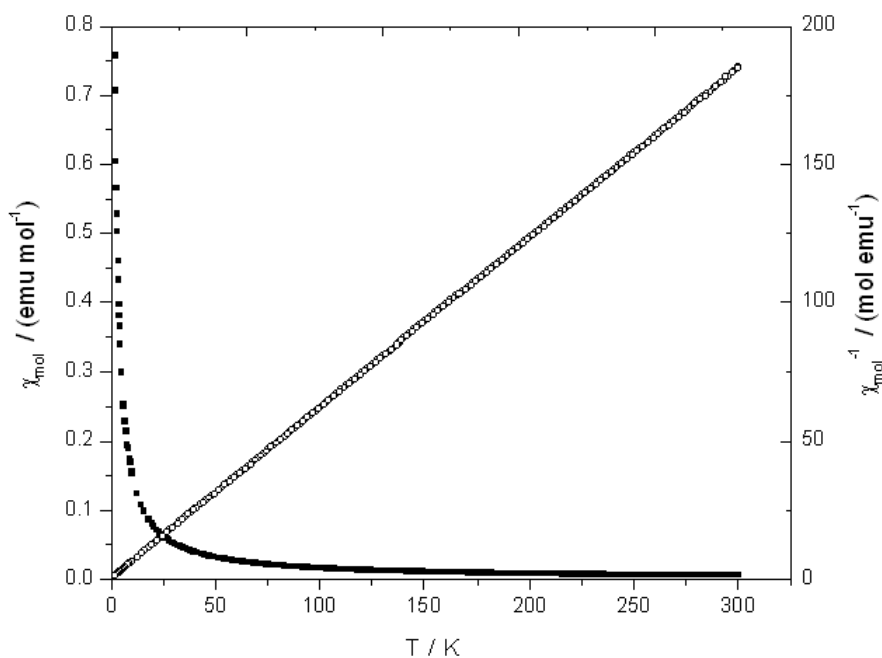


Abbildung 2.20: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität und ihres Inversen von **2** gegen die Temperatur bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.

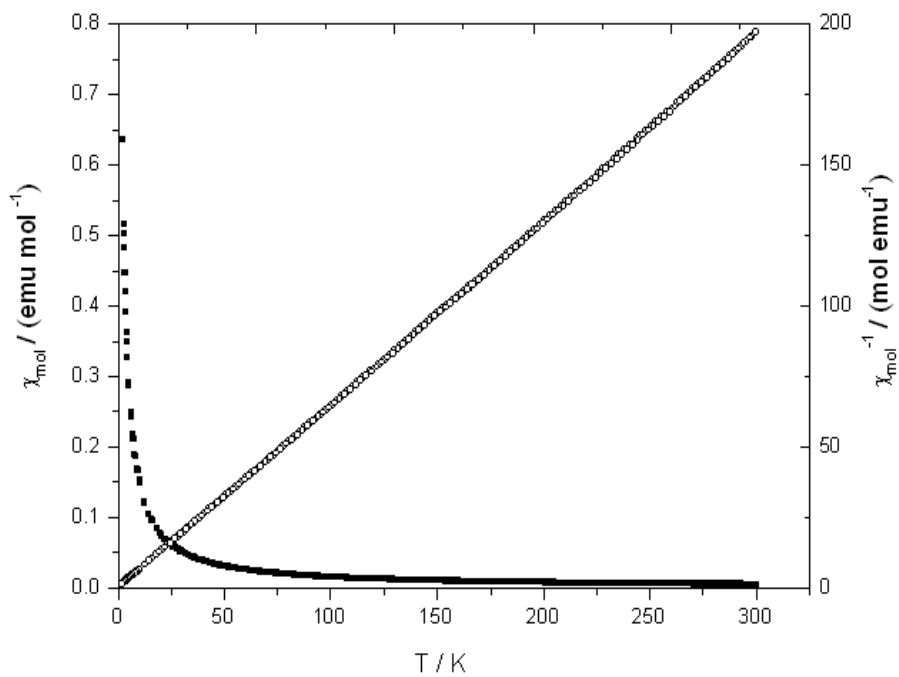


Abbildung 2.21: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität und ihres Inversen von **2** gegen die Temperatur bei einer Feldstärke von 1 Tesla.

2.2.5 Untersuchung des Systems $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4 / \text{CuCl}_2$ in nicht-wässriger Lösung

Weitere Versuche im Rahmen dieser Arbeit, $\text{CrCrCu}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ zu erhalten, erfolgten, indem die Konkurrenzreaktion (Reduktion) des Cu^{2+} zu Cu^+ und Bildung des $[\text{CuCl}_2]^-$ -Anions untersucht werden sollte. Um dies zu erreichen, muss einerseits Cu^{2+} gegenüber der wesentlich stabileren Konfiguration Cu^+ stabilisiert werden und andererseits das gebildete Produkt eine möglichst geringe Löslichkeit im entsprechenden Lösungsmittel aufweisen. Ersteres erzielt man durch eine möglichst hohe Polarität des Lösungsmittels, da Cu^{2+} durch höhere Solvationsenergie bei steigender Polarität gegenüber Cu^+ stabilisiert wird. Die Löslichkeit hingegen wird nicht durch steigende Polarität des Solvens erniedrigt. So stellt die Variation des Lösungsmittels eine Gradwanderung zwischen Stabilisation des Cu^{2+} und der Fällung des festen kristallinen Produktes dar. Als nicht-wässrige Lösungsmittel kamen Acetonitril und *N,N*-Dimethylformamid in Betracht, die größere Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_r = 37,5$ und $\epsilon_r = 37$ aufweisen als das bisher eingesetzte Tetrahydrofuran mit $\epsilon_r = 7,58$. In Tabelle 2.6 sind die Lösungsmittel und ihre relative Permittivität ϵ_r im Vergleich zu Wasser zusammengefasst.

Tabelle 2.6: Lösungsmittel und ihre Daten bezüglich der Permittivität

Lösungsmittel	rel. Permittivität / ϵ_r (bei 25 °C)
H ₂ O	78,39
Acetonitril	37,5
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	37
THF	7,58

Der erste Ansatz war, die Umsetzung von $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ mit einer stöchiometrischen Menge an CuCl_2 bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ in absolutem Acetonitril. Anfänglich wurde bei dieser Temperatur eine Entfärbung des zunächst rötlichen Reaktionsgemischs zu einer erdgrünen Reaktionslösung beobachtet, deren Farbe sich bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von sechs Stunden nicht veränderte. Das Abfiltrieren der erdgrünen Lösung und das Umkristallisieren des zurückbleibenden braunen Rückstands in absolutem Dichlormethan mit Diethylether ergab tiefdunkelblaue, quaderförmige Kristalle. Neben der Einkristallstrukturanalyse, konnte mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie eindeutig belegt werden, dass kein Kupfer in der Probe enthalten war und ausschließlich Chrom als metallische Komponente vorliegt. Als weiteres Lösungsmittel für die Umsetzung von $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ und CuCl_2 wurde *N,N*-Dimethylformamid eingesetzt, in der die Edukte im Vergleich zu den vorherigen Reaktionen, die höchste Löslichkeit aufwiesen. Das anfangs rot-braune Reaktionsgemisch färbte sich bei der Temperatur von $155\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer klaren grünbräunlichen Lösung, deren Farbe sich über einen Zeitraum von sechs Stunden nicht veränderte. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein fester erdgrüner Rückstand zurück. Wie sich innerhalb dieser Versuche zeigte, konnte der Rückstand weder in Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Diethylether noch in Hexan und Toluol gelöst werden, was die Möglichkeiten bezüglich der Umkristallisation einschränkte. Deshalb wurde der Rückstand nochmals in *N,N*-Dimethylformamid erhitzt, heiß abfiltriert und versucht die Lösung zur Kristallisation zu bringen. Auf diese Weise konnten keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Um Näheres über die Produktzusammensetzung zu erfahren, wurden neben Untersuchungsmethoden wie Infrarot- und Ramanspektroskopie auch energiedispersive Röntgenspektroskopie an Rückstand **2B** durchgeführt.

2.2.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Rückstand 2B

Abbildungen 2.22 und 2.23 zeigen jeweils das Infrarot- und Raman-Spektrum des Rückstands **2B**. Im *finger-print*-Bereich findet man dominierende Banden des dpa^- -Liganden, die mit Schwingungsbanden ähnlicher Metallkomplexe wie $\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ sehr gut übereinstimmen^[96]. Die asymmetrische Valenzschwingung der Cu–Cl-Bindung ist im Infrarot-Spektrum bei $\nu_{\text{as}} = 430 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Im Raman-Spektrum erscheint die entsprechende symmetrische Valenzschwingung der Cu–Cl-Bindung bei $\nu_{\text{s}} = 299 \text{ cm}^{-1}$ ^[102]. Die Schwingungsbanden bei $\nu_{\text{s}} = 549 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{s}} = 390 \text{ cm}^{-1}$ deuten auf die Cr–Cr-Vierfachbindung und die Cr–Cl-Bindung, hin. Die EDX-Analyse des pulvrigen Rückstands belegt jedenfalls, dass sowohl Chrom, Chlor und Kupfer in der Probe enthalten sind.

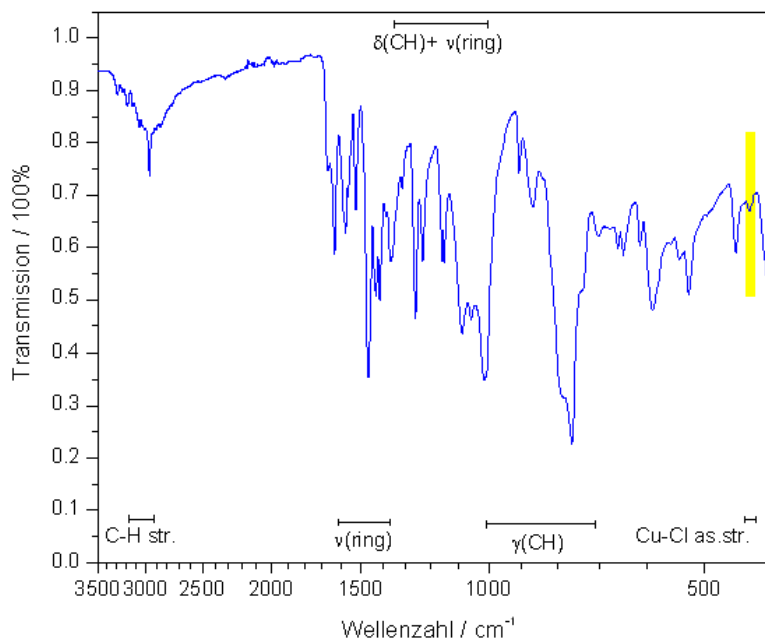


Abbildung 2.22: IR-Spektrum ($3500\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$) des Rückstands **2B**. Die charakteristische Bande der asymmetrischen Cu–Cl-Valenzschwingung ist farblich hervorgehoben.

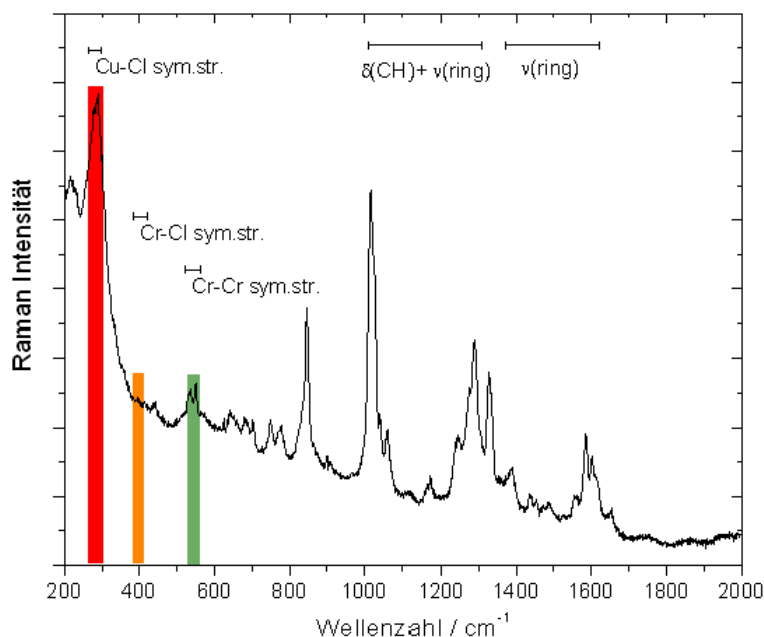


Abbildung 2.23: Raman-Spektrum (200–2000 cm^{-1}) von Rückstand **2B**. Die charakteristischen Banden der Komponenten sind farblich hervorgehoben.

Um die Phasenreinheit bzw. Kristallinität der Probe zu überprüfen, wurde ein Pulverdiffraktogramm des Rückstands **2B** aufgenommen. Die Indizierung des gemessenen Pulverdiffraktogramms ergab eine orthorhombische Elementarzelle in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit den Gitterparametern $a = 31,767(4) \text{ \AA}$, $b = 10,311(1) \text{ \AA}$, $c = 14,666(2) \text{ \AA}$. Leider war die Qualität des Pulverrückstands für eine Strukturlösung unzureichend. Der Vergleich, der aus den röntgenographischen Untersuchung gewonnenen Pulverdaten von **2B** mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ wird in Tabelle 2.7 gezeigt. Die Bestimmung einer genaueren Produktzusammensetzung durch z.B. Elementanalyse war unmöglich, da die Ausbeute sehr gering war. In Abbildung 2.24 wird das Pulverdiffraktogramm mit LeBail-Anpassung gezeigt.

2.2. HOMOMETALLISCHER KOMPLEX $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (**2**)

Tabelle 2.7: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **2** und **2B**.

Verbindung	2	2B
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pccn</i> (56)	<i>Pna</i> ₂₁ (33)
Gitterkonstanten		
<i>a</i> / Å	12,468(5)	31,767(4)
<i>b</i> / Å	14,873(3)	10,311(1)
<i>c</i> / Å	21,848(1)	14,666(2)
<i>V</i> / Å ³	4051,7(4)	4803,8(1)

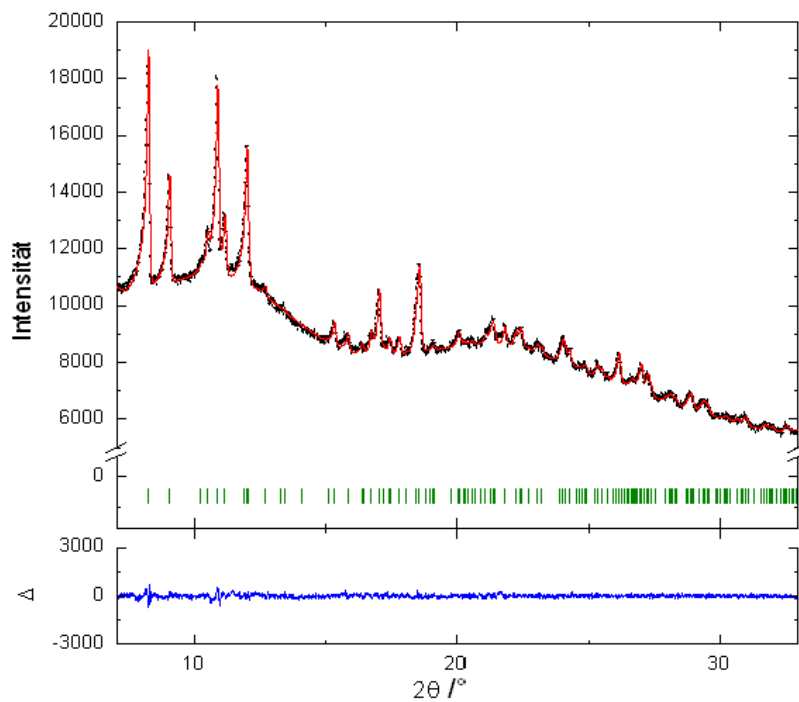


Abbildung 2.24: Beobachtetes Pulverdiffraktogramm von Rückstand **2B** (schwarz), Intensitätsanpassung nach LeBail (rot) und die Reflexlagen des Rückstands **2B** (grün). Darunter: Differenzkurve zwischen berechnetem und beobachtetem Profil (blau).

2.3 Oxo-verbrückter Eisenkomplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (3)

2.3.1 Versuche zur Darstellung von linearen dreikernigen Eisenkomplexen

Bis heute konnten lineare dreikernige Eisenkomplexe der Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ weder kristallographisch charakterisiert noch isoliert werden. Bisher findet sich in der Literatur kein Beispiel für Verbindungen mit drei linear angeordneten Eisenatomen innerhalb einer Metallkette. Motiviert durch eine Reihe von homonuklearen linearen Übergangsmetallkomplexen^[103] wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, Eisenverbindungen dieses linearen Typs darzustellen. Als Ausgangsverbindungen wurden 2,2'-Dipyridylamin (Hdpa), 1,6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether als Base und wasserfreies Eisen(II)-chlorid als Metalledukt verwendet. Die direkte Umsetzung von vier Äquivalenten Hdpa mit drei Äquivalenten wasserfreiem Eisen(II)-chlorid in absolutem Tetrahydrofuran führt nach siebenstündigem Rühren unter Rückfluss zur Bildung eines orange-farbenen Niederschlags. Durch Lösen des Niederschlags in Dichlormethan und Überschichten der Dichlormethanlösung mit Diethylether bilden sich innerhalb einer Woche dunkelbraune, quaderförmige Kristalle. Wie die Einkristallstrukturanalyse zeigt und durch Raman- und Infrarotspektroskopie bestätigt werden kann, erhält man anstatt eines linearen dreikernigen Eisenkomplex mit direkten Eisen-Eisen-Kontakten, eine oxo-verbrückte, vierkernige Eisenverbindung.

Die Reaktion an sich ist ohne weiteres reproduzierbar. Die sauerstoffverbrückte Verbindung wurde bei jedem Synthesversuch erhalten. Die Frage nach dem Sauerstoffeintrag kann bisher nicht befriedigend beantwortet werden. Da jedoch in absolutierten Lösungsmitteln gearbeitet und die Edukte sorgsam unter Schutzgas gehandhabt wurden, so wurde das wasserfreie Eisen(II)-chlorid vom Hersteller in Ampullen geliefert und nur in der Handschuhbox gehandhabt, kann der Sauerstoffeintrag möglicherweise nur über das Methyllithium erfolgt sein.

2.3. OXO-VERBRÜCKTER EISENKOMPLEX $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (3)

Organolithiumverbindungen wie Methyllithium, sind für ihre Reaktivität gegenüber Wasser bekannt und als pyrophor einzustufen. Somit wäre eine plausible Erklärung, dass während der Lagerung der kommerziell erworbenen 1,6 M basischen Lösungen, selbst im Kühlschrank, Feuchtigkeit eingedrungen ist und so durch die partielle Hydrolyse der Organolithiumverbindungen Sauerstoff in die Reaktion eingetragen wurde. Eine weitere Erklärung wäre die Diffusion von Luftsauerstoff während der einwöchigen Kristallisation in die mit Schliff fett und Glasstopfen versiegelten Schlenkrohre. Dieses Beispiel zeigt wieder einmal die Affinität von Eisenverbindungen zu Sauerstoff (Oxophilie).

2.3.2 Kristallstruktur von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$

Sauerstoffverbrückte Eisenkomplexe, mit $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_2]$ -Kernen, sind schon seit Jahrzehnten bekannt und werden vor allem wegen ihren magnetischen Eigenschaften intensiv untersucht^[104-108]. Deswegen sind eine beachtliche Zahl an Arbeiten über Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von diesen sogenannten Schmetterlingsverbindungen mit je zwei Eisen(III)-Körper- und zwei Eisen(III)-Flügelmetallzentren publiziert^[109-112]. So sind diese oxo-verbrückten vierkernigen Eisen(III)-Komplexe sogar in Lehrbüchern für Molekularen Magnetismus^[113-114] beschrieben. Die hier erhaltene Verbindung stellt jedoch eine Besonderheit dar und kann mit den bisher beschriebenen „Schmetterlingsverbindungen“ nur wenig verglichen werden. Der vierkernige Komplex kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe ($P2_1/c$) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 2.25). Die Verfeinerung konnte mit zufriedenstellenden Gütefaktoren und guten Standardabweichungen durchgeführt werden.

Tabelle 2.8: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **3**.
(vollständige Daten siehe Anhang A.1.3).

Verbindung	$\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{40} \text{H}_{32} \text{N}_{12} \text{O}_2 \text{Cl}_2 \text{Fe}_4$
Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten	
$a / \text{Å}$	11,428(1)
$b / \text{Å}$	17,161(2)
$c / \text{Å}$	10,946(1)
$\beta / ^\circ$	116,036(2)
$V / \text{Å}^3$	1928,7(3)
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (Nr.14)
Z	4
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0429
ωR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1038
R_1 (alle Daten)	0,0554
ωR_2 (alle Daten)	0,1115

2.3. OXO-VERBRÜCKTER EISENKOMPLEX $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (3)

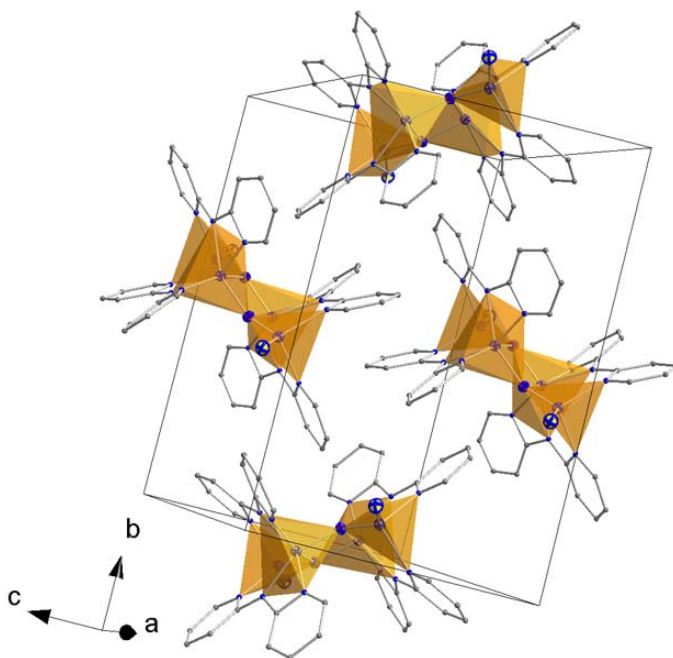


Abbildung 2.25: Elementarzelle von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$. Fe (hellgrün), O (rot), Cl (gelb), N (blau), C (grau). H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

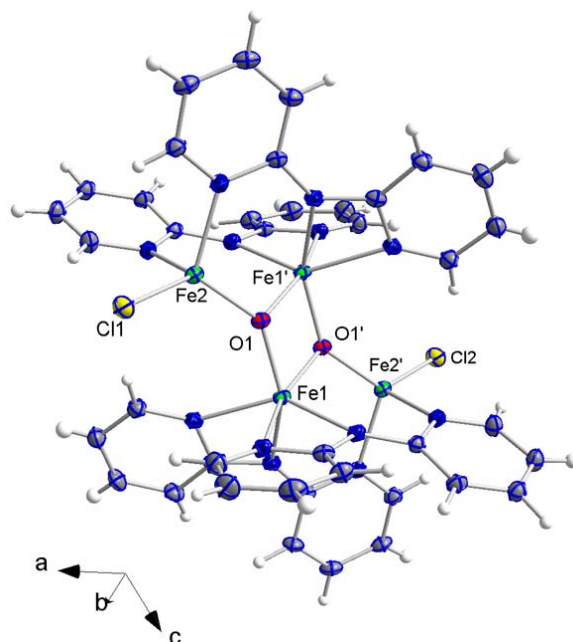


Abbildung 2.26: Molekülstruktur von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$. (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Fe (hellgrün), O (rot), Cl (gelb), N (dunkelblau), C (grau), H (weiß).

Der Kristall ist aus isolierten molekularen $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ -Einheiten aufgebaut (Abb. 2.26). Der neutrale Komplex weist ein Inversionszentrum auf. Zwei $(\mu_3\text{-O})^{2-}$ -Ionen verbrücken jeweils drei der vier Eisenatome $\text{Fe}(1)/\text{Fe}(1')/\text{Fe}(2')$ beziehungsweise $\text{Fe}(2)/\text{Fe}(1)/\text{Fe}(1')$ in einer Dreiecks-Anordnung. Zwei Eisen(III)-Kerne (Körper) sind stark verzerrt oktaedrisch, in Richtung trigonal-antiprismatisch, von 3 N-Atome der dpa^- -Liganden und ein O-Atom koordiniert. Die beiden anderen Eisen(II)-Kationen (Flügel) $\text{Fe}(2)/\text{Fe}(2')$ sind jeweils von zwei N-Atomen der dpa^- -Liganden, einem $(\mu_3\text{-O})$ -Atom ($\text{O}1/\text{O}1'$) und einem axialen einzähnigen Liganden ($\text{Cl}1/\text{Cl}2$) tetraedrisch umgeben (Abb. 2.27). Dies stellt für sich in einem verbrückten, vierkernigen Eisenkomplex, eine noch nicht beschriebene Situation dar. Einfaches Abzählen der negativen Ladungen ($4 \times \text{dpa}^- + 2 \times \text{O}^{2-} + 2 \times \text{Cl}^- = 10$) und Ausgleich durch die Eisenkationen zur Neutralverbindung ergibt, dass das Molekül (zumindest formal) je zwei Eisen(II)- und zwei Eisen(III)-Kationen enthält. Dies erklärt die unterschiedliche Koordination der Metallkationen und konnte (Abschnitt 2.3.3) durch die EPR-Spektroskopie bestätigt werden. Die Verbrückung der Eisenkerne durch Hydroxidationen wird durch Infrarot- und Ramanspektroskopie und die Beobachtung der Fe–O–Fe-Schwingungen^[115-123] ausgeschlossen. Im Infrarot-Spektrum kann die asymmetrische Fe–O–Fe Valenzschwingung als Bande bei 728 cm^{-1} beobachtet werden (Abb. 2.28). Durch Ramanspektroskopie lassen sich die Banden bei 722 cm^{-1} und 528 cm^{-1} der asymmetrischen und symmetrischen Fe–O–Fe Valenzschwingung, sowie bei 100 cm^{-1} der Fe–O–Fe Deformationsschwingung zuordnen (Abb. 2.29). Eine ausführliche Bandenzuordnung des Infrarot- und Raman-Spektrums von Verbindung $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ ist im Anhang A.2.3 zu finden. Die Verbindung kann somit als gemischtvalenter Komplex^[124-125] beschrieben werden und setzt sich aus zwei, wie es sich zwangsläufig aus der vierfachen Koordination ergibt, *high-spin* Eisen(II)-Kernen im Flügel und zwei Eisen(III)-Kernen im Körper zusammen, deren Spinzustand nicht allein aus der Struktur ableitbar ist.

2.3. OXO-VERBRÜCKTER EISENKOMPLEX $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (**3**)

Die Bindungsabstände der Eisen(III)-Atome zu den O-Atomen $[\text{Fe}(1)\text{-O}(1')/\text{Fe}(1')\text{-O}(1)]$ und $[\text{Fe}(1)\text{-O}(1)/\text{Fe}(1')\text{-O}(1')]$ sind mit 1,937(1) Å beziehungsweise 1,927(2) Å annähernd gleich. Hingegen sind die $[\text{Fe}(2)/\text{O}(1)]$ - und $[\text{Fe}(2')/\text{O}(1')]$ -Abstände mit 1,846(2) Å deutlich kürzer. Die Fe–O-Bindungsabstände in **3** sind in guter Übereinstimmung mit denen, welche für oxo-verbrückte vierkernige Eisenkomplexe mit Fe–O-Abständen von $(1,810(4) \leq d \leq 2,118(6) \text{ Å})$ gefunden wurden^[126-127]. Die Bindungswinkel von $\text{Fe}(1)\text{-O}(1)\text{-Fe}(1')$ und $\text{Fe}(1)\text{-O}(1')\text{-Fe}(1')$ betragen $98,06(6)^\circ$. Die Bindungsabstände $\text{Fe}(2)\text{-Cl}(1)$ und $\text{Fe}(2')\text{-Cl}(2)$ mit 2,267(6) Å sind vergleichbar mit Literaturwerten ähnlicher oxo-verbrückter vierkerniger Eisenkomplexe $2,286(3) \leq d \leq 2,337(1) \text{ Å}$.^[105, 110]

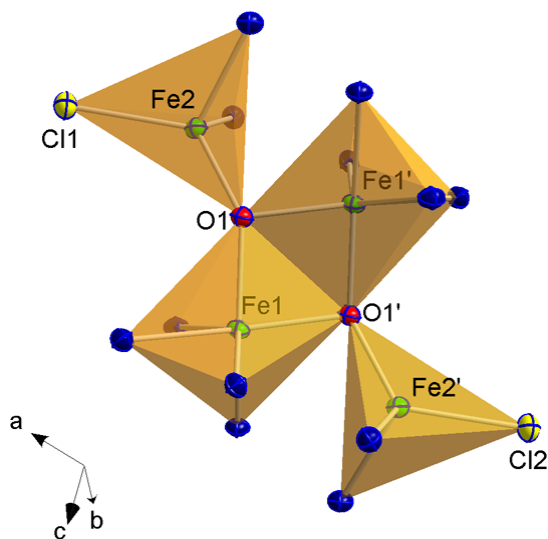


Abbildung 2.27: Ausschnitt aus $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$: Koordinationsumgebung der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen.

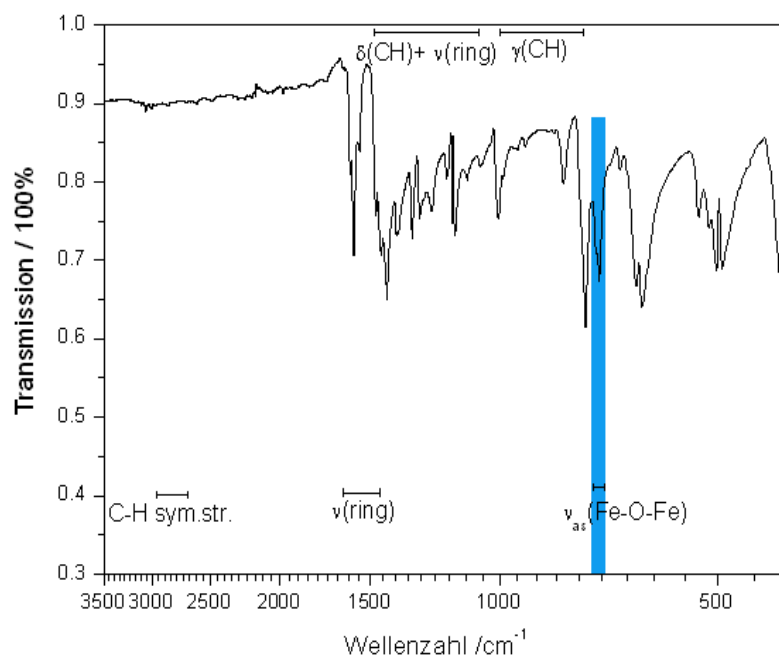


Abbildung 2.28: IR-Spektrum ($3500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$.

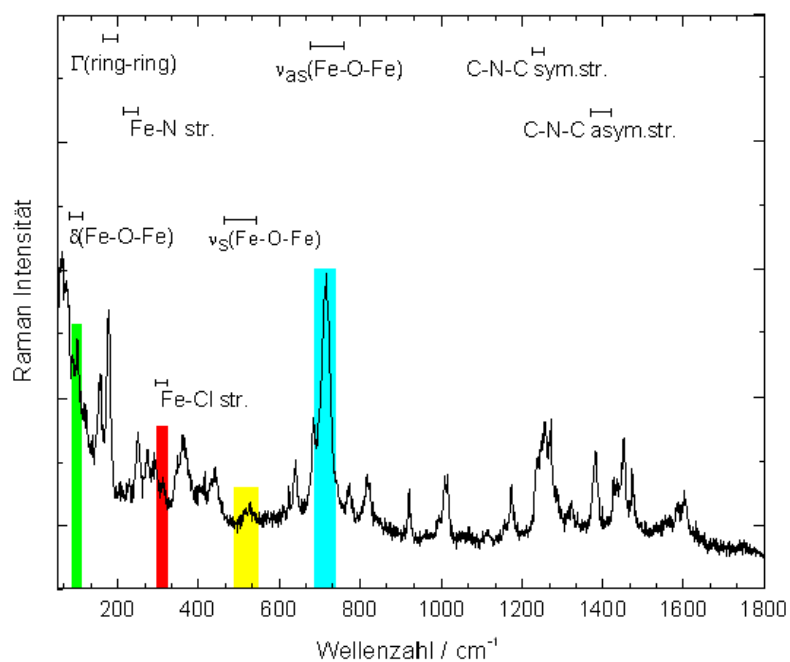


Abbildung 2.29: Raman-Spektrum ($50\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$.

2.3. OXO-VERBRÜCKTER EISENKOMPLEX $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (**3**)

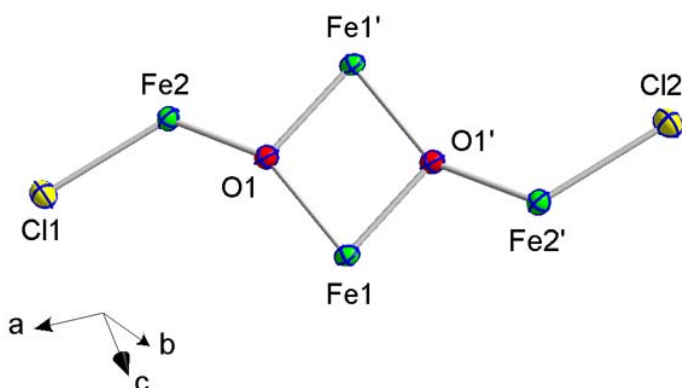


Abbildung 2.30: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$.

Tabelle 2.9: Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in **3** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	$d / \text{Å}$	Bindung	Winkel / °
Fe2–Cl1 =	2,267(6)	O1'–Fe1–O1 =	81,94(6)
Fe2'–Cl2		O1'–Fe1–Fe1' =	41,11(4)
Fe2–O1 =	1,846(2)	O1–Fe1–Fe1' =	40,83(4)
O1'–Fe2'		Fe2–O1–Fe1' =	142,22(8)
O1–Fe1' =	1,937(1)	Fe2–O1–Fe1 =	106,36(6)
O1'–Fe1		Fe1'–O1–Fe1 =	98,06(6)
Fe1'–O1' =	1,927(2)		
Fe1–O1			
Fe2–N3 =	2,010(2)		
Fe2–N5 =	2,110(2)		
Fe1–N6 =	2,123(2)		
Fe1–N4 =	2,175(1)		

2.3.3 Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie (EPR) an **3**

Um die Valenzen der Eisenkerne zu bestätigen wurde bei 20 K ein X-Band EPR-Spektrum aufgenommen. Bei höheren Temperaturen waren nur breite und unaufgelöste Signale zu beobachten. Abbildung 2.31 zeigt das EPR-Spektrum von **3** im festen Zustand.

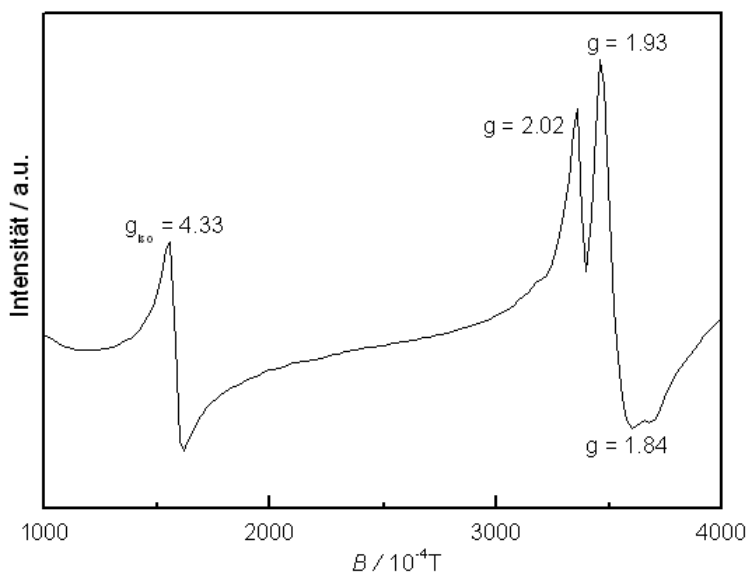


Abbildung 2.31: EPR-Spektrum von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ bei 20 K, gemessen mit einer Frequenz von 9,475 GHz.

Das EPR-Spektrum zeigt zwei unabhängige Resonanzen. Ein Signal mit isotroper Form findet sich bei $g_{iso} = 4,33$, das den paramagnetischen Fe(II)-Kernen zugeordnet werden kann. Bei höherem Feld ist ein anisotropes, rhombisches Signal mit g -Werten von $g_1 = 2,02$; $g_2 = 1,93$; $g_3 = 1,84$; ($g_{av} = 1,931$; $\Delta g = 0,18$) zu beobachten, welches für Fe(III)-Kerne spricht^[128]. Dies bestätigt die Vermutung, dass es sich bei dem Komplex um eine gemischtvalente Verbindung ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$)^[129-132], analog zum Berliner Blau^[114], handelt. Um eine elektronische Kommunikation zwischen den Eisenkernen festzustellen und um diese nach Robin und Day^[133] zu klassifizieren, könnte in weiteren Untersuchungen ein Absorptionsspektrum im nahen Infrarot aufgenommen werden.

2.3.4 Das magnetische Verhalten von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$

Mit der EPR-Messung^[134-136] können die Valenzzustände der Eisenkerne wie aus der Molekülstruktur vermutet, bestätigt werden. Jedoch kann keine Aussage über die Kopplung und Spinzustände der Metallzentren getroffen werden. Hierzu wurde die magnetische Suszeptibilität χ_{mol} der kristallinen Probe von **3** im Temperaturbereich von 2 bis 300 K bei konstanten Feldstärken von 0,1; 1 und 7 Tesla gemessen. Abbildung 2.32 zeigt das effektive magnetische Moment gegen die Temperatur bei den 3 verschiedenen Feldstärken. Dabei wird eine sehr starke Abhängigkeit des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} von der Temperatur beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass bei hohen Feldstärken eine Sättigung auftritt und somit die Daten nicht interpretiert werden können. Im Folgenden werden deshalb nur die Daten behandelt, die bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla erhalten wurden. Die Abnahme des magnetischen Momentes mit der Temperatur kann auf zunehmende antiferromagnetische Kopplungen^[137-142] im Molekül zurückgeführt werden.

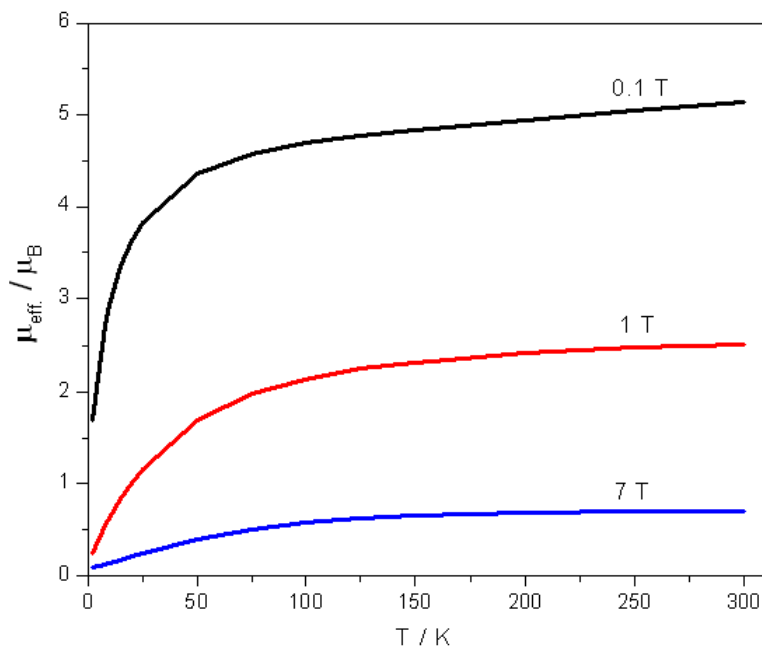


Abbildung 2.32: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} von **3**, gemessen bei Feldstärken von 0,1 T (schwarz), 1 T (rot) und 7 T (blau).

Abbildung 2.33 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität bzw. ihres Inversen von der Temperatur bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla. Das magnetische Verhalten der Verbindung **3** kann über den gesamten Temperaturbereich (2-300 K) nicht durch das *Curie-Weiss*-Gesetz beschreiben werden.

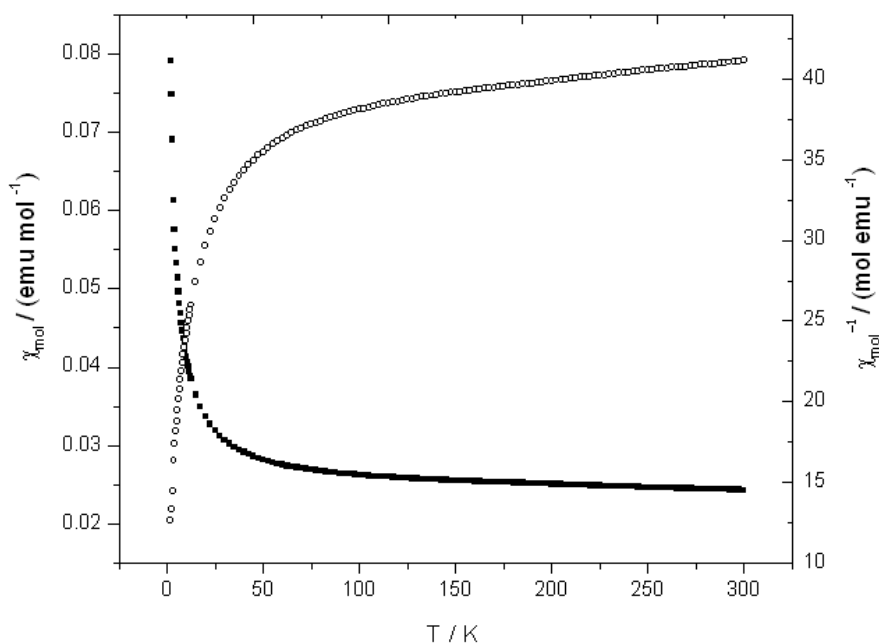


Abbildung 2.33: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität und ihres Inversen von **3** gegen die Temperatur bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.

Bei der Auftragung von χ_M -T gegen T zeigt sich nahezu eine Gerade, was auf einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus^[113] der Verbindung hindeutet (Abb. 2.34). Jedoch wird bei kleinen Temperaturen ein Wert nahe 0 (~ 2 K ungefähr $0,14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) erreicht. Dies lässt auf einen Grundzustand mit $S = 0$ und somit einer vollständigen antiferromagnetischen Kopplung aller Spins innerhalb des Moleküls bei 0 K schließen. Bei 300 K wird ein Wert von $7,17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ verzeichnet und entspricht noch immer einem viel zu geringen Wert von 18 ungepaarten Elektronen. Dies lässt darauf schließen, dass immer noch antiferromagnetische Kopplungen vorhanden sind.

2.3. OXO-VERBRÜCKTER EISENKOMPLEX $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (3)

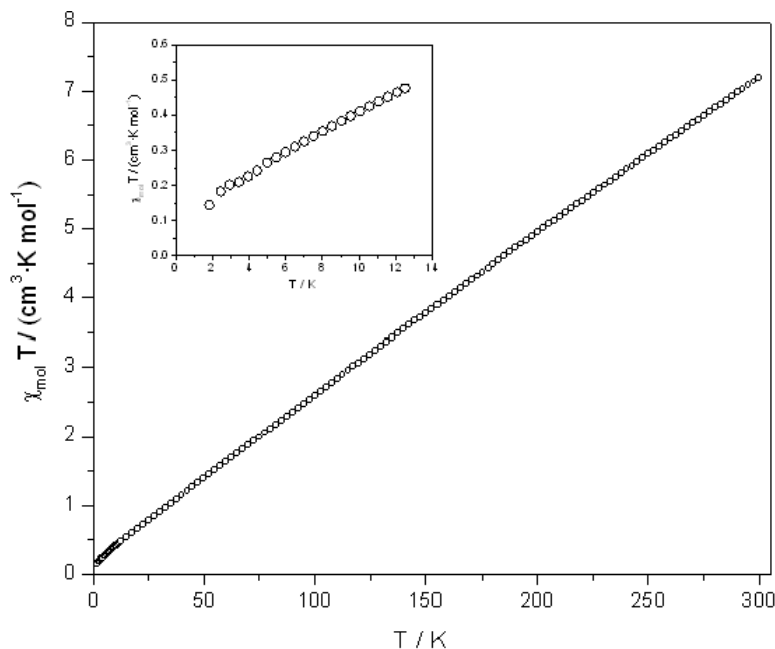


Abbildung 2.34: χ_M -T- / T- Diagramm bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla und der vergrößerte Bereich zwischen 0 und 14 K.

Um eine qualitative Aussage über die Spinzustände der Eisenkerne sowie deren magnetischen Kopplungen in dieser Verbindung bei verschiedenen Temperaturen machen zu können, sind weitere Analysen wie beispielsweise temperaturabhängige Mößbauer-spektroskopie^[143-149] und Messung der magnetischen Suszeptibilität bei Temperaturen über 300 K unbedingt erforderlich.

2.4 Weitere Verbindungen

Des Weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Verbindungen bei Versuchen zur Darstellung von linearen Eisenkomplexen erhalten. Neben der Verwendung von 2,2'-Dipyridylamin^[150-151] konnten durch Umsetzung des Metall(II)halogenid mit 2,2'-Dipyridylsulfid^[152-153] und 2,2'-Dipyridyldisulfid^[154-156] einkernige Eisenverbindungen hergestellt und charakterisiert werden.

2.4.1 Dichlorodi(2,2'-dipyridylsulfid)eisen(II) (4)

Die Umsetzung von vier Äquivalenten 2,2'-Dipyridylsulfid und drei Äquivalenten wasserfreiem Eisen(II)-chlorid in absolutem Tetrahydrofuran führte nach siebenstündigem Rühren unter Rückfluss, zu einer klaren orange-farbenen Reaktionslösung und mit gelben Niederschlag. Durch Umkristallisation des gelben Feststoffs in absolutem Dichlormethan erhält man innerhalb 24 h orange-farbene, quaderförmige Kristalle von **4**.

Strukturbeschreibung

Komplex $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$ (**4**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle aus (Abb. 2.35). Die Kristallstruktur ist aus $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$ -Einheiten aufgebaut, in der das Fe(II)-Ion verzerrt oktaedrisch von 4 N-Atomen der beiden dps-Liganden und zwei Cl-Atomen koordiniert ist (Abb. 2.36). Der Fe–N(1)- und Fe–N(1')-Abstand mit 2,243(4) Å ist signifikant länger als der Fe–N(2)- bzw. Fe–N(2')-Abstand mit 2,223(7) Å. Die Fe–Cl(1)- und Fe–Cl(1')-Bindungslängen betragen 2,430(5) Å. Alle Bindungslängen des aromatischen Rings entsprechen gängigen Literaturwerten für Pyridinderivate^[157-160].

2.4. WEITERE VERBINDUNGEN

Tabelle 2.10: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **4**. (vollständige Daten siehe Anhang A.1.4).

Verbindung	Fe(dps) ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ FeS ₂ Cl ₂
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pbcn</i> (Nr. 60)
<i>a</i> / Å	8,638(1)
<i>b</i> / Å	16,775(2)
<i>c</i> / Å	14,585(2)
<i>V</i> / Å ³	2113,49(5)
<i>Z</i>	4
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0,0432
ω <i>R</i> ₂ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	0,1288
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0643
ω <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0,1463

Tabelle 2.11: Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in **4** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	<i>d</i> / Å	Bindung	Winkel / °
Fe1–N2' =	2,223(7)	N2'–Fe1–N2 =	179,58(1)
Fe1–N2		N2'–Fe1–N1' =	97,63(7)
Fe1–N1' =	2,243(4)	N2–Fe1–N1	
Fe1–N1		N1–Fe1–Cl1' =	87,65(5)
Fe1–Cl1' =	2,430(5)	N1'–Fe1–Cl1	
Fe1–Cl1'		Cl2'–Fe1–Cl1 =	98,95(3)
N–C(av.) =	1,391(3)		
S1–C2 =	1,774(4)		

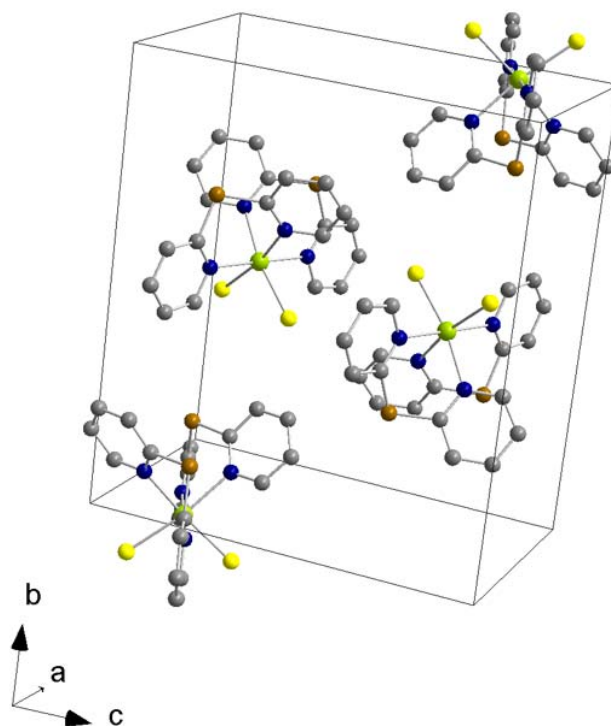


Abbildung 2.35: Elementarzelle von $\text{Fe(dps)}_2\text{Cl}_2$. Fe (hellgrün), Cl (gelb), N (blau), S (braun), C (grau). H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

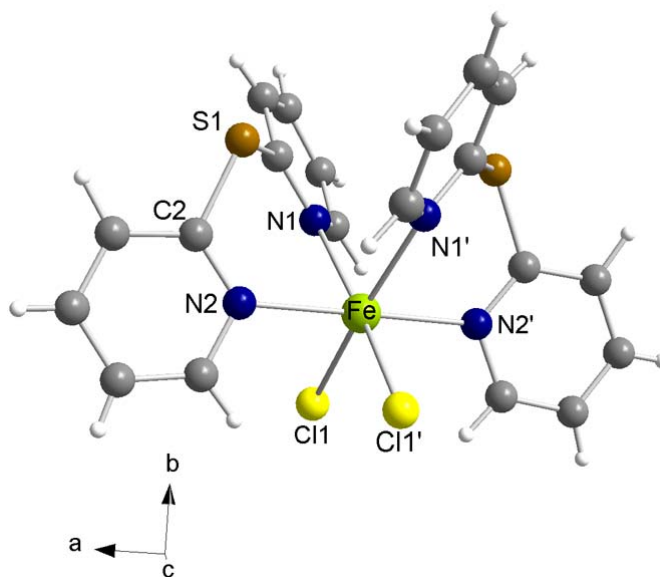


Abbildung 2.36: Molekülstruktur von $\text{Fe(dps)}_2\text{Cl}_2$. Fe (hellgrün), Cl (gelb), C (grau), N (blau), S (braun), H (weiß).

Schwingungsspektroskopische Untersuchung an $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$

Zur weiteren Charakterisierung wurden auch schwingungsspektroskopische Untersuchungen an **4** durchgeführt. In den Abbildungen 2.37 und 2.38 ist das Raman-, und Infrarot-Spektrum des einkernigen Metallkomplexes **4** dargestellt. Im *finger-print*-Bereich zwischen $600 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ liegen intensive Schwingungsbanden wie Valenz-, und Deformationsschwingungen, die eindeutig dem dps-Liganden zugeordnet werden können^[92, 157]. Sowohl im Infrarot- als auch im Raman-Spektrum werden zusätzliche Banden detektiert. Das Raman-Spektrum zeigt bei $\nu_s = 639 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{as} = 725 \text{ cm}^{-1}$ jeweils die symmetrische bzw. asymmetrische Valenzschwingung der C–S–C-Bindung. Ferner zeigt sich im Raman-Spektrum bei $\nu_s = 1094 \text{ cm}^{-1}$ auch die symmetrische Valenzschwingung der C–S-Bindung, die auch im Infrarot-Spektrum bei $\nu_s = 1087 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ist. Weitere charakteristische Banden bei $\nu_s = 246 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_s = 292 \text{ cm}^{-1}$ sind den Fe–N- und Fe–Cl-Bindungen zuzuordnen. Die Wellenzahlen des Raman- und Infrarot-Spektrum und die jeweiligen Zuordnungen zu $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$ sind ausführlich im Anhang A.2 in Tabelle A.2.4 zu finden.

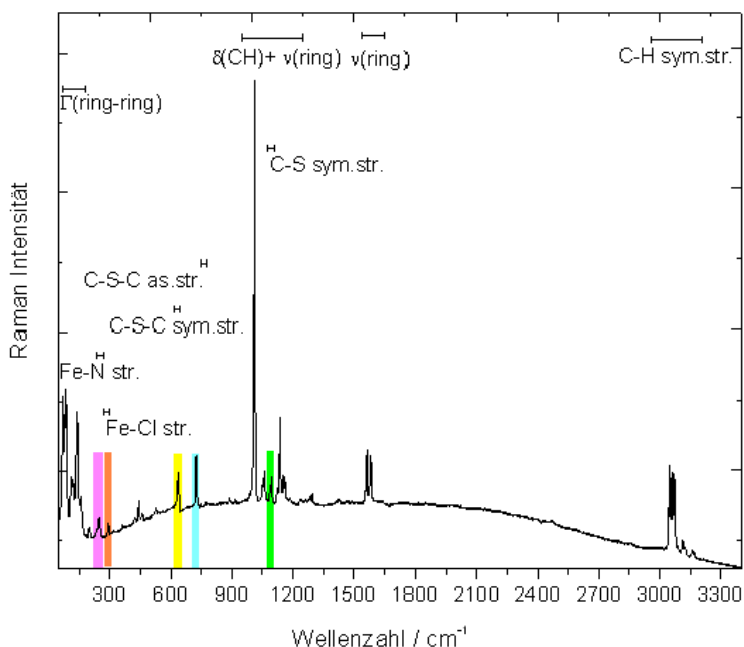


Abbildung 2.37: Raman-Spektrum ($45\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$) von $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$.

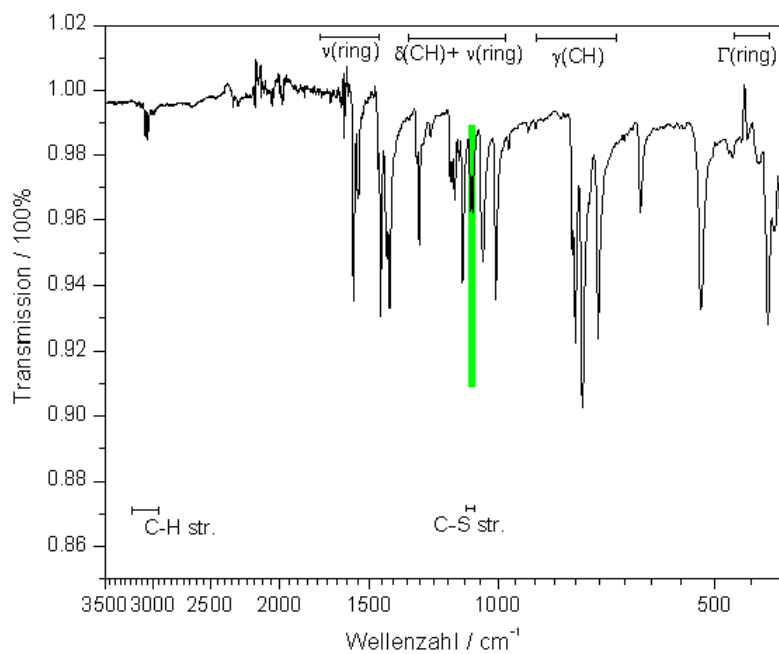


Abbildung 2.38: IR-Spektrum (3500–400 cm⁻¹) von Fe(dps)₂Cl₂.

2.4.2 Der Komplex Dichloro(2,2'-dipyridyldisulfid)eisen(II) (5)

Die Umsetzung von vier Äquivalenten 2,2'-Dipyridyldisulfid und drei Äquivalenten wasserfreiem FeCl₂ in absolutem THF führte nach neunstündigem Rühren unter Rückfluss zu einem Reaktionsgemisch mit orange-farbenen Niederschlag. Durch Umkristallisation des orange-farbenen Feststoffs in absolutem CH₂Cl₂ und Überschichtung mit Et₂O erhält man innerhalb von zwei Tagen orange-farbene, quaderförmige Kristalle.

Strukturbeschreibung

Komplex Fe(dpds)Cl₂ (5) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle aus (Abb. 2.39)

Tabelle 2.12: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 5. (vollständige Daten siehe Anhang A.1.5).

Verbindung	Fe(dpds)Cl ₂
Summenformel	C ₁₀ H ₈ N ₂ FeS ₂ Cl ₂
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a / \text{Å}$	7,786(5)
$b / \text{Å}$	8,152(0)
$c / \text{Å}$	11,905(2)
$\beta / ^\circ$	108,47(3)
$\gamma / ^\circ$	114,12(3)
$V / \text{Å}^3$	637,12(6)
Z	2
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0549
$\omega R_2 (I > 2\sigma(I))$	0,2539
R_1 (alle Daten)	0,0572
ωR_2 (alle Daten)	0,2580

In Komplex $\text{Fe}(\text{dpds})\text{Cl}_2$ ist Eisen(II) verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen des 2,2'-Dipyridyldisulfidliganden und von zwei Chloratomen koordiniert. In Abbildung 2.40 wird die Molekülstruktur von **5** gezeigt. Der Fe–N(1)-Abstand ist mit 2,085(2) Å deutlich kürzer als der Fe–N(2)-Abstand mit 2,126(5) Å. Die Fe–Cl-Abstände (Fe–Cl(1)/Fe–Cl(2)) betragen 2,269(1) Å bzw. 2,271(7) Å. Die Bindungswinkel N(2)–Fe–Cl(1), N(1)–Fe–Cl(2) und Cl(1)–Fe–Cl(2) betragen 101,26(4)°, 100,78(3)° und 125,77(3)° und sind vergleichbar mit Bindungswinkeln in ähnlichen einkernigen Metallkomplexen^[94, 161]. Der S–S-Bindungsabstand mit 2,046(8) Å ist in guter Übereinstimmung mit S–S-Bindungsabständen ($2,026(1) \leq d \leq 2,050(2)$ Å) ähnlicher Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{dpds})\text{X}_2$ (M = Co, Cu, Hg; X = Cl, Br)^[94, 161-162].

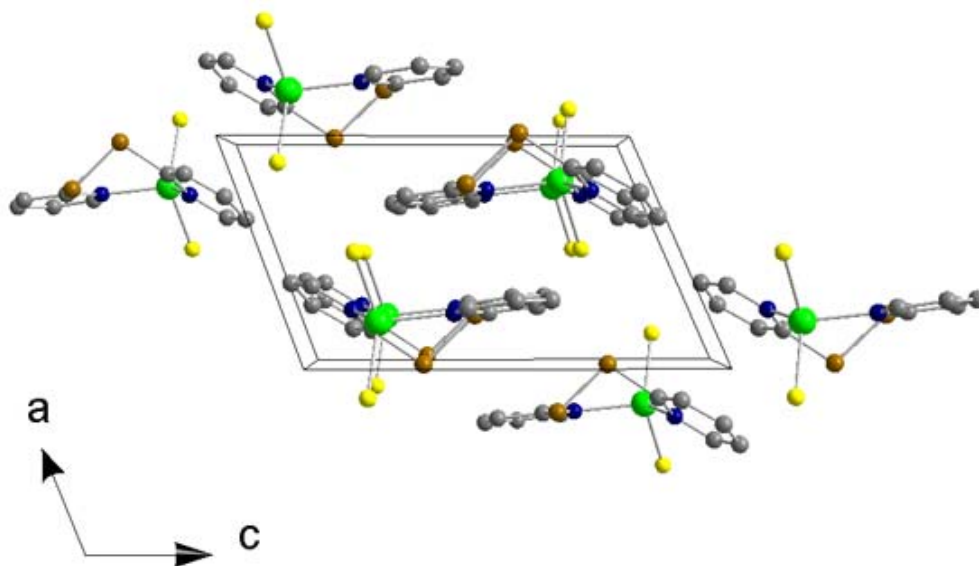


Abbildung 2.39: Blick (010). Fe (hellgrün), Cl (gelb), N (blau), S (braun), C (grau). H-Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.4. WEITERE VERBINDUNGEN

Tabelle 2.13: Charakteristische Bindungslängen / Å und Winkel / ° in **5** mit Standardabweichungen in Klammern.

Bindung	$d / \text{Å}$	Bindung	Winkel / °
Fe1–N2 =	2,126(5)	N1–Fe–N2 =	115,31(4)
Fe1–N1 =	2,085(2)	N1–Fe–Cl1 =	114,49(4)
Fe1–Cl1 =	2,269(1)	N2–Fe–Cl1 =	101,26(4)
Fe1–Cl2 =	2,271(7)	N1–Fe–Cl2 =	100,78(3)
N–C(av.) =	1,344(8)	N2–Fe–Cl2 =	98,87(5)
S1–S2 =	1,774(4)	Cl1–Fe–Cl2 =	125,77(3)
S1–C1 =	1,782(9)		
S2–C4 =	2,046(8)		

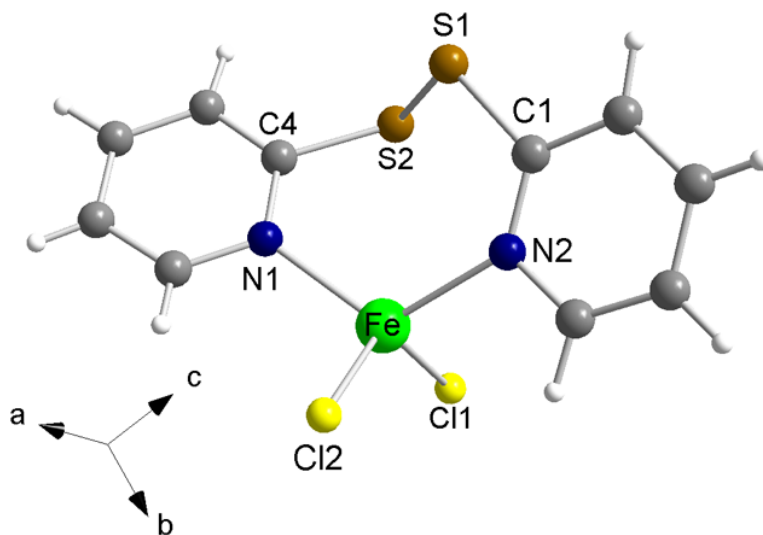


Abbildung 2.40: Molekülstruktur von Fe(dpds)Cl₂. C (grau), H (weiß).

Schwingungsspektroskopische Untersuchung an Fe(dpds)Cl₂

In den Abbildungen 2.41 und 2.42 wird jeweils das Raman- und Infrarot-Spektrum der Verbindung **5** gezeigt. Im *finger-print*-Bereich dominieren Schwingungsbanden des dpds-Liganden, die neben Valenz- auch Deformationsschwingungen beinhalten. Im Raman-Spektrum findet man sechs charakteristische Banden.

Neben der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der C–S–C-Bindung bei $\nu_s = 642 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{as} = 723 \text{ cm}^{-1}$ ist auch die C–S-Schwingung bei $\nu_s = 1095 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Im Infrarot-Spektrum erscheint sie bei $\nu_{as} = 1087 \text{ cm}^{-1}$. Die Valenzschwingungen bei $\nu_s = 240 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_s = 288 \text{ cm}^{-1}$ sind der Metall-Stickstoff- und Metall-Halogen-Bindung zuzuordnen.

Ferner sieht man sowohl im Infrarot-, als auch im Raman-Spektrum zusätzliche Banden bei $\nu_s = 523 \text{ cm}^{-1}$, die der S–S-Valenzschwingung gehören. Diese sind in guter Übereinstimmung mit gängigen Literaturwerten für S–S-Bindungen^[163-164]. Die Wellenzahlen des Raman- und Infrarot-Spektrums und die jeweiligen Zuordnungen zu Verbindung Fe(dpds)Cl₂ sind ausführlich im Anhang A.2 in Tabelle A.2.5 zu finden.

2.4. WEITERE VERBINDUNGEN

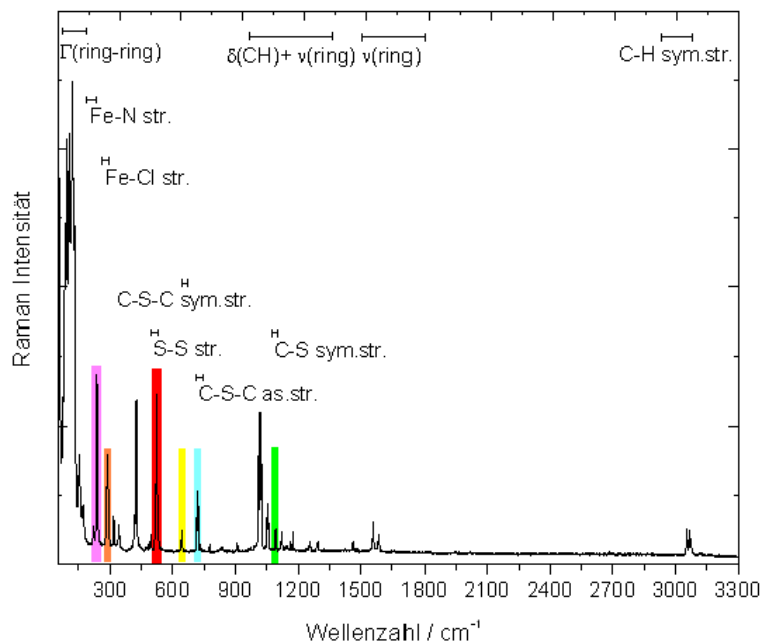


Abbildung 2.41: Raman-Spektrum (500–3300 cm⁻¹) von Fe(dpds)Cl₂.

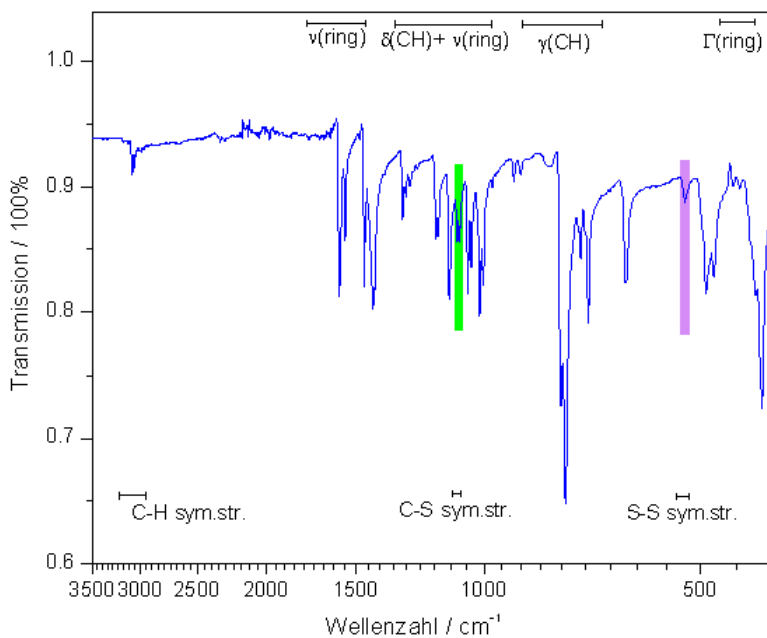


Abbildung 2.42: IR-Spektrum (3500–400 cm⁻¹) von Fe(dpds)Cl₂.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Apparaturen und präparative Arbeitstechniken

3.1.1 Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Alle Synthesen im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden aufgrund luftempfindlicher Substanzen unter Inertbedingungen durchgeführt, um eine Kontamination mit Sauerstoff und Feuchtigkeit zu vermeiden. Es wurde entweder an einer Schutzgasanlage (Schlenk-Technik) oder in einer Glovebox unter Argonatmosphäre (H_2O , $\text{O}_2 < 0,1 \text{ ppm}$, H_2O ; MB 150B-G-II, Firma M. Braun GmbH, München) gearbeitet.

3.1.2 Trocknen von Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel (Fa. Roth, Karlsruhe; Fa. Merck, Darmstadt) wurden vor dem Gebrauch getrocknet und anschließend frisch destilliert. Aprotische Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Diethylether) wurden mit elementarem Natrium und Benzophenon (Fa. Merck, Hohenbrunn) vorgetrocknet, destilliert und anschließend über Natriumdraht gelagert. Protische Lösungsmittel (Methanol, Ethanol) wurden über Molsieb und chlorhaltige Lösungsmittel (Dichlormethan) über Calciumhydrid (Fa. Sigma-Aldrich, Steinheim; Fa. Fluka, Steinheim) getrocknet und ebenfalls destilliert.

3.1.3 Synthese der Vorstufen

Verbindungen wie $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ ^[69] und 2,2'-Dipyridylsulfid^[165] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt und als Ausgangsstoffe für weitere Synthesen verwendet. Weitere Chemikalien wurden auf Bestellung erhalten und soweit nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung direkt verwendet.

Chemikalien	Reinheit	Lieferfirma
2,2'-Dipyridylamin	99%	Aldrich
Chrom(II)chlorid	99,9%	Alfa Aesar
Kupfer(II)chlorid	99,9%	Aldrich
Kupfer(II)bromid	99%	Alfa Aesar
Eisen(II)chlorid	99,5%	Alfa Aesar
Nickel(II)chlorid	98%	Alfa Aesar
Nickel(II)thiocyanat	zur Synthese	Alfa Aesar
Europium(II)chlorid	99,9%	Aldrich
Mangan(II)chlorid	99,9%	Alfa Aesar
Silber(I)fluorid	99%	Acros Organics
Kupfer(I)jodid	98%	Alfa Aesar
2,2'-Dipyridyldisulfid	zur Synthese	Merck
3,3-Dimethyl-1-butin	98%	Acros Organics
1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien	98%	Acros Organics
Methylithium (1.6 M Lösung in Et_2O)	zur Synthese	Acros Organics
n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan)	zur Synthese	Acros Organics
Kaliumbromid	für IR-Spektroskopie	Acros Organics
Naphthalin	zur Synthese	AppliChem

3.2 Analysemethoden

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Röntgenbeugung an Pulvern

Für röntgenographische Untersuchungen an Pulvern wurden zwei Pulverdiffraktometer des Typs STADI-P (Fa. Stoe, Darmstadt) mit Debye-Scherrer (für luftempfindliche Proben) oder Transmissionsgeometrie (für luftunempfindliche Proben) verwendet.

Das Stoe STADI-P Diffraktometer ist mit einem fokussierenden Germaniumeinkristallmonochromator und einer Kupferanode mit Cu-K_{α1} ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) ausgerüstet. Das Gerät besitzt zwei Detektoren, PSD1 (Position Sensitive Detector, Winkelbereich 35° , Auflösung $\Delta 2\theta = 0,15^\circ$) und PSD2 (Winkelbereich 6° , Auflösung $\Delta 2\theta = 0,08^\circ$). Das PSD2 wurde für Präzisionsmessungen mit elementarem Silicium als externer Standard für die Korrektur der Messdaten verwendet. Für kurze Messungen wurde der PSD1 eingesetzt. Sowie die Aufnahme als auch die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte durch die Stoe-STADI-P-Software^[166] und Topas^[167].

Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Aufnahme der Einkristalldatensätze erfolgte mit einem Bruker-AXS-Smart-APEX II-Diffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å). Es wurden stets ω -Scans durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm Bruker Suite^[168] und die semiempirische Absorptionskorrektur der Rohdaten wurde unter Verwendung des Programms SADABS^[169] vorgenommen. Zur Strukturlösung wurden Direkte Methoden angewandt. Mit dem Programmpaket SHELXL-97^[170] erfolgte die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Zur Visualisierung der Kristallstrukturen wurde das Programm DIAMOND^[171] verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Umkristallisation der Übergangsmetallkomplexe in Lösung, durch die sogenannte Interdiffusionsmethode. Die zu kristallisierende Substanz (Rohprodukt) wurde in einem geeigneten Lösungsmittel A gelöst und mit einem anderen Lösungsmittel B überschichtet. In Tabelle 2.14 sind die verwendeten Lösungsmittel aufgelistet. Die Überschichtungen wurden bei 20 °C gelagert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter strömendem Argon aus dem Schlenkgefäß mittels einer Spritze abgezogen. Anschließend wurden die Kristalle in einer Petrischale mit einem Tropfen getrockneten inerten Öl (FOMBLIN YR1800, Perfluorpolyetheröl 1,92 g/ml, Stockpunkt -20°C) gebracht, unter dem sie dann ausgesucht und mit Hilfe einer Nylonschlaufe (MicroMountsTM, MITeGen, Ithaca, USA) zum Diffraktometer transportiert wurden.

Tabelle 2.14: Verwendete Lösungsmittel

Verwendete Lösungsmittel	
Tetrahydrofuran	Hexan
Dichlormethan	Methanol
Diethylether	Toluol
Acetonitril	Dimethylsulfoxid

3.2.2 Schwingungsspektroskopie

Infrarotspektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem IFS 113v-Spektrometer der Firma Bruker bzw. einem Spectrum Two FT-IR-Spektrometer (Fa. Perkin Elmer, USA) aufgenommen. Für die Infrarotspektroskopie am FT-IR-Spektrometer des Typs IFS 113v wurden 1–2 mg der zu untersuchenden Probe mit 300 mg vorgetrocknetem KBr (99+%, f.d. Infrarotspektroskopie, Aldrich) vermörsert und in einer hydraulischen Presse bei 0,8 GPa (10 t Last) zu Tabletten (Durchmesser 13 mm) gepresst. Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Proben wurde die Präparation in der Glovebox durchgeführt und anschließend in einem Exsikkator unter Argon zum Spektrometer mit evakuierbarer Probenkammer transportiert. Die Aufnahme und Auswertung der Daten wurde mit dem Programm OPUS-NT^[172] durchgeführt. Infrarot-Spektren wurden im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} gemessen. Zusätzlich stand das FT-IR-Spektrometer Spectrum Two (Fa. PerkinElmer, Inc.) zur Verfügung, welches in einer Handschuhbox untergebracht war und so eine direkte Vermessung von luftempfindlichen Verbindungen im abgeschwächten Totalreflexions-Modus (ATR) zuließ. Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Spectrum^[173]. Gemessen wurde im Bereich 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ (standard).

Ramanspektroskopie

Die Aufnahmen der Raman-Spektren wurden mit einem Mikroskop-Laser Raman-Spektrometer des Typs Labram der Firma Jobin Yvon V010 mit einer Auflösung von 3 cm^{-1} und bei einer Anregungswelle von 532,07 nm (Diodenlaser) aufgenommen. Je nach Probemenge oder Kristallgröße wurden die Proben in Markröhrchen (Glas) mit unterschiedlichen Durchmessern (0,5 mm; 1,0 mm) eingeschmolzen und zur Messung abgegeben.

3.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Für die Aufnahme von EDX-Spektren wurde ein Rasterelektronenmikroskop XL30 ESEM (Fa. Philips, Eindhoven) mit Wolframfilamenten als Kathodenmaterial (Beschleunigungsspannung: 25 kV) verwendet. Das Gerät war zusätzlich mit einem EDX-System (Fa. EDAX, Traunstein-Neuhof) inklusive S-UTW-Si(Li)-Detektor ausgestattet. Die Datenauswertung erfolgte über das Programmsystem *Phoenix* (Fa. EDAX, Traunstein-Neudorf). Als Probenträger dienten leitfähige Kohlenstoffhaftaufkleber, welche selbst auf einem Aluminiumträger aufgeklebt wurden. Die Probenvorbereitung luftempfindlicher Substanzen fand, wenn nicht anders vermerkt, in der Glovebox statt, wobei zu deren Überführung in das Rasterelektronenmikroskop eine Transferschleuse diente. Die Aufnahme wurde unter Hochvakuum und bei einem Druck von $< 10^{-5}$ mbar durchgeführt. Durch das EDX wurde das Verhältnis der Schweratome (Cr, Fe, Ni, Cl) in den Verbindungen untersucht.

3.2.4 Magnetische Messungen und Elektronenspinresonanz (EPR)

Messungen der magnetischen Suszeptibilität pulverförmiger Proben wie $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1), $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (2) und $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ (3) wurden an einem SQUID Magnetometer der Firma Quantum Design (MPMS-XL) durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte in der Glovebox. Es wurden 10 bis 20 mg der homogenisierten Probe in Probenrohre aus Suprasil-Quarzglas gefüllt. Anschließend wurden die mit Substanz befüllten Probenrohre an der Schutzgasanlage unter Heliumatmosphäre (400 mbar) eingeschmolzen. Die magnetische Suszeptibilität wurde in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K und bei verschiedenen Magnetfeldern (0,1; 1 und 7 Tesla) gemessen. Die weitere Korrektur der Daten, die für die Auswertung benötigt wurde, fand bezüglich des diamagnetischen Anteils der organischen Liganden und der Ionen, mit Hilfe von Inkrementmethoden nach Pascal^[113] statt. (Genauere Angaben zu den standardmäßig durchgeführten diamagnetischen Korrekturen finden sich im Anhang A.3)

EPR-Spektren wurden auf einem Bruker ER040XK Mikrowellen X-Band Spektrometer und einem Bruker BE25 Magnet, ausgerüstet mit einem BH15 field controller, durchgeführt. Das Spektrometer wurde gegen DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl) kalibriert.

3.2.5 Massenspektrometrie

Die Probe $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ wurde an einem Axima Resonance Spektrometer (Shimadzu/Kratos, Columbia, MD) untersucht. Dabei wurde die Probe in Pulverform auf einen Probenträger aus Edelstahl aufgetragen. Für Matrix-unterstützte LDI-Messungen (MALDI-Methode) wurde Graphit als Matrix verwendet.

3.2.6 Verwendete Programme

Neben den bereits bei den Analysemethoden erwähnten speziellen Programmen zur Aufnahme und Auswertung von Messdaten wurden bei der Erstellung dieser Arbeit folgende Programme verwendet.

- *MS-Word*^[174]: Textverarbeitungsprogramm
- *MDL ISIS/Draw* Version 2.5^[175]: Zeichnen von Reaktionsgleichungen und chemischen Formeln.
- *Diamond 3.2c*^[171]: Zeichnen von Molekül- und Kristallstrukturen.
- *Origin8G*^[176]: Erstellen von Diagrammen, Auswerten der magnetischen Daten.
- *Adobe Photoshop CS*^[177]: Verarbeiten von Bildern.
- *Topas 4.2*^[167]: Auswerten von Pulverdiffraktogrammen.
- *Endnote 6.0*^[178]: Literaturverwaltung.

3.3 Synthesen

3.3.1 Allgemeine Darstellungsvorschrift für $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$

Einwaage:	Hdpa	340 mg; 2,0 mmol
	THF	ca. 15 ml
	Methylithium (1,6 M in Et_2O)	2,5 ml
	CrCl_2	240 mg; 1,5 mmol

Die Vorstufe $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ ^[69] wird, der Literatur entsprechend, in absolutem Tetrahydrofuran hergestellt. $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ fällt dabei als kristallines, rötliches Pulver an. Da das Edukt luftempfindlich ist, ist die Einwaage in der Glovebox erforderlich.

3.3.2 Darstellung von $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Einwaage:	$\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$	100 mg; 0,12 mmol
	NiCl_2	24 mg; 0,18 mmol
	THF	ca. 10 ml

Durchführung:

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden $\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ und wasserfreies NiCl_2 in absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die vorliegende Mischung wird 9 h unter Rühren zum Sieden gebracht. Das rot-braune Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeengt.

Der braune Rückstand wird in ca. 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst, abfiltriert und die klare braune Dichlormethanolösung mit ca. 8 ml Diethylether überschichtet. Nach 24 h kristallisieren tiefrote, quaderförmige Kristalle aus. Ausbeute: 11,2 mg; 9,4 %. EDX: Verhältnis Cr : Cl : Ni = 2 : 2 : 1; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 3070 (w), 3027 (w), 2964 (w), 2881 (w), 2849 (w), 1604 (s), 1594 (s), 1548 (m), 1469 (s), 1459 (s), 1429 (s), 1371 (m), 1363 (m), 1312 (m), 1283 (m), 1246 (vw), 1157 (m), 1107 (w), 1056 (vw), 1013 (m), 884 (w), 860 (w), 786 (m), 767 (m), 752 (w), 741 (m), 646 (w), 540 (w), 520 (w), 435 (w), 415 (w) cm^{-1} .

3.3.3 Darstellung von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$

Einwaage:	$\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$	100 mg; 0,12 mmol
	CuCl_2	25 mg; 0,18 mmol
	THF	ca. 12 ml

Durchführung:

$\text{Cr}_2(\text{dpa})_4$ und wasserfreies CuCl_2 werden in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler in absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Nach 7 h Rühren unter Rückfluss wird der dunkelbraune Niederschlag von der überstehenden Lösung abfiltriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt und der verbleibende grün-braune Feststoff in ca. 6 ml Dichlormethan gelöst. Die Überschichtung der Dichlormethanolösung mit ca. 6 ml Diethylether ergibt nach 24 h tiefbraune, quaderförmige Kristalle. Ausbeute: 23,8 mg; 15 %. EDX: Verhältnis Cl : Cr : Cu = 4 : 3 : 1; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3096 (m), 3065 (m), 3028 (m), 2963 (m), 1604 (s), 1597 (s), 1547 (m), 1454 (s), 1422 (s), 1363 (s), 1307 (m), 1280 (m), 1260.32 (m), 1242 (w), 1170 (vw), 1150 (m), 1105 (m), 1049 (w), 1015 (m), 918 (w), 882 (m), 870 (m), 798 (m), 760 (s), 741 (s), 645 (m), 537 (m), 515 (m), 443 (m), 426 (s) cm^{-1} .

3.3.4 Darstellung von $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$

Einwaage:	2,2'-Dipyridylamin	548 mg; 3,2 mmol
	THF	ca. 35 ml
	Methylithium (1,6 M in Et_2O)	2 ml
	FeCl_2	304 mg; 2,4 mmol

Durchführung:

In einem Dreihalskolben werden 2,2'-Dipyridylamin in ca. 35 ml getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht (Isopropanol/Trockeneis). Anschließend wird die entsprechende Menge an Methylithium mittels einer Spritze im Argongegenstrom in die Reaktionslösung getropft. Zunächst bildet sich eine weiße trübe Reaktionsmischung, die dann auf Raumtemperatur gebracht und noch weitere 2 h gerührt wird. Danach wird das Gemisch mittels einer Kanüle im Argonstrom in einen mit Eisen(II)chlorid gefüllten Rundkolben überführt und 7 h unter Rückfluss gerührt. Es wird eine Entfärbung des orange-farbenen Reaktionsgemischs zu tiefbraun beobachtet. Die Farbe ändert sich nicht bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von sieben Stunden. Bei Raumtemperatur wird der ausgefallene orange-farbene Niederschlag von der überstehenden braunen Lösung abfiltriert und zweimal mit jeweils mit 15 ml absolutem Tetrahydrofuran und Diethylether gewaschen. Schließlich wird der orange-farbene Feststoff in 30 ml Dichlormethan gelöst und mit 20 ml absolutem Diethylether überschichtet. Innerhalb einer Woche erhält man dunkelbraune, quaderförmige Kristalle. Ausbeute: 17,2 mg; 2,1 %. EDX: Verhältnis Fe : Cl = 4 : 2; FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3108$ (vw), 3067 (m), 3014 (w), 2966 (vw), 1601 (w), 1583 (s), 1552 (w), 1477 (w), 1457 (w), 1424 (s), 1377 (m), 1313.85 (m), 1284 (m), 1235 (m), 1177 (w), 1151 (s), 1064 (w), 1004 (s), 988 (w), 950 (w), 922 (w), 815 (m), 761 (m), 729 (m), 647 (s), 636 (s), 532 (m), 516 (m), 502 (m), 491 (m), 409 (s) cm^{-1} .

3.3.5 Darstellung von $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$

Einwaage:	2,2'-Dipyridylsulfid	1,45 ml; 10,4 mmol
	FeCl_2	100 mg; 7,8 mmol
	THF	ca. 20 ml

Durchführung:

In einem Zweihalskolben wird Eisen(II)chlorid in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die entsprechende Menge an 2,2'-Dipyridylsulfid wird mittels einer Spritze im Argongegenstrom zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird zunächst 7 h unter Rückfluss und weiter über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren der Reaktionslösung bleibt ein gelber Feststoff zurück, der in 12 ml absolutem Dichlormethan gelöst wird. Innerhalb von 24 h erhält man durch Überschichtung der Dichlormethanphase mit absolutem Diethylether orange-farbene, quaderförmige Kristalle. Ausbeute: 11,3 mg; 1 %. EDX: Verhältnis Cl : Fe = 2 : 1; FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3162$ (w), 3115 (w), 3073 (m), 3053 (m), 2960 (m), 2331 (w), 2284 (w), 2170 (w), 2118 (w), 2050 (w), 1988 (w), 1889 (w), 1651 (w), 1629 (w), 1580 (s), 1558 (s), 1451 (s), 1421 (s), 1407 (s), 1279 (s), 1256 (s), 1234 (w), 1159 (w), 1147 (w), 1131 (w), 1121 (s), 1082 (s), 1045 (s), 1005 (s), 967 (w), 906 (w), 863 (m), 789 (m), 779 (s), 722 (s), 635 (w), 617 (w), 592 (w), 548 (m), 522 (s), 497 (w), 483 (w), 449 (w), 441 (w), 423 (s), 404 (w) cm^{-1} .

3.3.6 Darstellung von Fe(dpds)Cl₂

Einwaage:	2,2'-Dipyridyldisulfid	880 mg; 4 mmol
	FeCl ₂	380 mg; 3 mmol
	THF	ca. 50 ml

Durchführung:

2,2'-Dipyridyldisulfid und wasserfreies Eisen(II)chlorid werden in ca. 50 ml absolutem Tetrahydrofuran, vorgelegt und unter Rückfluss 9 h gerührt. Nach weiteren zwei-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das orangefarbene Reaktionsgemisch ab-filtriert und der orange-farbene Rückstand einmal mit 12 ml absolutem Tetrahydrofuran nachgewaschen. Der orange-farbene Feststoff wird in 35 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit 25 ml absolutem Diethylether überschichtet. Innerhalb von 2 Tagen kristallisieren orange-farbene, quaderförmige Kristalle aus. Ausbeute: 13,1 mg; 3,9 %. EDX: Verhältnis Cl : Fe = 2 : 1; FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3114$ (w), 3077 (m), 3051 (m), 3040 (m), 2989 (m), 2324 (w), 2287 (w), 2258 (w), 2191 (w), 2164 (w), 2147 (w), 2132 (w), 2122 (w), 2105 (w), 2071 (w), 2050 (w), 2023 (w), 2009 (m), 1987 (w), 1981 (m), 1945 (w), 1919 (w), 1893 (w), 1879 (w), 1866 (w), 1847 (w), 1806 (w), 1748 (w), 1689 (w), 1662 (w), 1628 (w), 1586 (s), 1555 (s), 1463 (s), 1423 (s), 1413 (s), 1292 (s), 1292 (s), 1278 (w), 1262 (m), 1247 (w), 1234 (s), 1132 (s), 1118 (s), 1091 (s), 1082 (s), 1052 (w), 1041 (s), 1014 (s), 1001 (s), 974 (m), 907 (m), 888 (m), 811 (m), 783 (m), 772 (s), 733 (s), 716 (w), 634 (s), 525 (m), 491 (s), 477 (s), 450 (w), 439 (w), 420 (w), 411 (s) cm⁻¹.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich hauptsächlich mit der Synthese und Charakterisierung von mehrkernigen linearen Metallkomplexen, die ausschließlich Übergangsmetalle enthalten. Neben linearen Metallkomplexen wurden oxo-verbrückte und schwefelhaltige einkernige Verbindungen des Eisens untersucht.

Es wurden 5 neue Übergangsmetallkomplexe synthetisiert und charakterisiert, darunter auch zwei einkernige und ein vierkerniger Eisenkomplex, die bei Versuchen zur Darstellung von linearen Metallkomplexen entstanden sind.

Die neue heterometallische Kettenverbindung $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (**1**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 15,929(1)$, $b = 15,735(1)$, $c = 16,976(1)$ Å, $\beta = 98,228(2)^\circ$, $V = 4211,0(6)$ Å³, $Z = 4$. Die Suszeptibilität folgt im Temperaturbereich zwischen 2 bis 300 K dem *Curie-Weiss*-Gesetz mit einer *Weiss*-Konstante Θ von $-1,02(4)$ K und einem temperaturunabhängigen Beitrag von $\chi_0 = 1,61(7)\cdot 10^{-3}$ emu mol⁻¹ (0,1 Tesla). Das beobachtete effektive magnetische Moment μ_{eff} von $3,22 \mu_B$ liegt im erwarteten Bereich pseudo-oktaedrisch, *high-spin*-koordinierter Ni²⁺-Ionen (d^8 , $S = 1$) mit zwei ungepaarten Elektronen.

Der homometallische Komplex $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ (**2**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pccn$ (Nr. 56) mit $a = 12,469(7)$, $b = 14,873(8)$, $c = 21,848(1)$ Å. $V = 4051,7(4)$ Å³, $Z = 4$. Die Kristallstruktur ist aus diskreten $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ -Kationen und Dichlorocuprat(I)anionen, $[\text{CuCl}_2]^-$ aufgebaut. Wie Komplex **1**, zeigt auch **2** im gesamten Temperaturbereich von 2 bis 300 K annähernd idealen *Curie*-Paramagnetismus mit einer *Weiss*-Konstante Θ von $-0,26(4)$ K und einem effektiven magnetischen Moment μ_{eff} von $3,57 \mu_B$, welches mit Werten, beobachtet für oktaedrisch-koordinierte Cr³⁺-Kationen (d^3 , $S = 3/2$) mit drei ungepaarten Elektronen, vergleichbar ist.

Wie es in vielen Verbindungen dieses Typs vorkommt, beinhalten die Komplexe **1** und **2** eine lineare unsymmetrische Metallkette, die aus einer vierfach gebundenen diamagnetischen $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Dimereinheit und einem paramagnetischen $3d$ -Metallion mit *high-spin*-Konfiguration (Ni^{2+} bzw. Cr^{3+}), aufgebaut ist. Die Kristallstrukturen beider Komplexe weisen eine intrinsische Orientierungsfehlordnung mit zwei kristallographisch unabhängigen Orientierungen auf. Der kürzere Cr–Cr-Abstand in der $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Dimereinheit und der Abstand des $(\text{Cr}_2)^{4+}$ zum isolierten Metallatom beträgt 2,037(2) Å und 2,585(2) Å in **1** bzw. 2,018(2) Å und 2,536(2) Å in **2**. Jedes Metallatom ist pseudo-oktaedrisch koordiniert, wobei jeweils 4 N-Atome der dpa^- -Liganden, eine quadratisch-planare Anordnung um die Metallatome bilden. Ferner werden die axialen Koordinationsstellen durch ein Metallatom bzw. durch die einzähligen Chloratome eingenommen. Die kurzen Abstände zwischen den zwei Chromatomen in der $(\text{Cr}_2)^{4+}$ -Dimereinheit liegen im Bereich von Bindungslängen ($1,996(1) \leq d \leq 2,067(3)$ Å), für 4-fach gebundene Cr–Cr-Bindungen, vor allem in dreikernigen linearen Metallkomplexen.

Der gemischtvalente vierkernige Eisenkomplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (**3**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14) mit den Gitterparametern $a = 11,428(1)$, $b = 17,161(2)$ $c = 10,946(1)$ Å, $\beta = 116,036(2)^\circ$, $V = 1928,7(3)$ Å³, $Z = 4$.

Die Kristallstruktur von **3** beinhaltet einen $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-O})_2]^{6+}$ -Kern, bestehend aus zwei Fe(II)- und Fe(III)-Ionen in einer „Schmetterlingsanordnung“. Zwei $(\mu_3\text{-O})^{2-}$ -Ionen verbrücken jeweils drei der vier Eisenatome in einer Dreiecks-Anordnung. Jedes der zwei Eisen(III)-Atome ist pseudo-oktaedrisch koordiniert. Die Eisen(II)-Atome befinden sich hingegen in einer tetraedrischen Koordinationsumgebung und formen die „Flügel“ des „Schmetterlings“. Das magnetische Verhalten von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (**3**) lässt sich nicht mit dem *Curie-Weiss*-Gesetz beschreiben. Das Ergebnis der magnetischen Messung liefert Hinweise auf antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen vier Eisenzentren und deutet auf einen diamagnetischen $S = 0$ Grundzustand hin.

Die Daten der EPR-Messung erlauben Aussagen über das Vorhandensein von zwei- und dreiwertigen Eisen in **3**, welches das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse bestätigt. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit die Kristallstrukturen der folgenden zwei Verbindungen, die bei Versuchen von linearen dreikernigen Eisenkomplexen entstanden sind, charakterisiert:

Dichlorodi(2,2'-dipyridylsulfid)eisen(II) (**4**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60) mit den Gitterparametern $a = 8,638(1)$, $b = 16,775(2)$, $c = 14,585(2)$ Å, $V = 2113,49(5)$ Å³, $Z = 4$. Die Kristallstruktur der einkernigen Verbindung **4** ist aus $\text{Fe}(\text{dps})_2\text{Cl}_2$ -Einheiten aufgebaut, in der das Fe(II)-Ion pseudo-oktaedrisch von 4 N-Atomen der beiden 2,2'-Dipyridylsulfidliganden (dps) und zwei Chloratomen koordiniert ist.

Dichloro(2,2'-dipyridyldisulfid)eisen(II) (**5**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 7,787(4)$, $b = 8,152(5)$, $c = 11,905(7)$ Å, $\alpha = 93,829(1)^\circ$, $\beta = 108,471(1)^\circ$, $\gamma = 114,123(1)^\circ$, $V = 637,12(6)$ Å³, $Z = 2$. Das Eisen(II)atom in **5** ist verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen des 2,2'-Dipyridyldisulfidliganden (dpds) und von zwei Chloratomen koordiniert.

Kapitel 5

Abstract

This work mainly deals with the synthesis and the investigation of linear polynuclear metal compounds that contain transition metals, exclusively. In addition to linear metal complexes, oxo-bridged and sulfur-containing mononuclear compounds of iron, have been examined.

Five new transition metal compounds have been synthesized and characterized, among them also two mononuclear and one oxo-bridged tetranuclear iron complex, which have been produced.

The new heterometallic chain compound $\text{CrCrNi}(\text{dpa})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**1**) crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ (no. 14) with $a = 15.929(1)$, $b = 15.735(1)$, $c = 16.976(1)$ Å, $\beta = 98.228(2)^\circ$, $V = 4211.0(6)$ Å³, $Z = 4$. Within the whole temperature range between 2 and 300 K, the magnetic behavior of **1** follows the *Curie Weiss* law with $\Theta = -1.02(4)$ K and $\chi_0 = 1.61(7) \cdot 10^{-3}$ emu mol⁻¹ (0.1 Tesla). The obtained effective magnetic moment μ_{eff} of $3.22 \mu_B$ lies in the range of expected values for pseudo-octahedrally, *high-spin* coordinated Ni²⁺ ions (d^8 , $S = 1$) with two unpaired electrons.

The homometallic compound $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (**2**) crystallizes in the orthorhombic space group $Pccn$ (no. 56) with $a = 12.469(7)$, $b = 14.873(8)$, $c = 21.848(1)$ Å, $V = 4051.7(4)$ Å³, $Z = 4$. The crystal structure is composed of discrete $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ cations and $[\text{CuCl}_2]^-$ anions. As complex **1**, **2** also shows in the whole temperature range almost ideal paramagnetic *Curie*-behavior with a *Weiss* constant Θ of $-0.26(4)$ K) and an effective magnetic moment μ_{eff} of $3.57 \mu_B$, which is comparable to those found for similar $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]^+$ -containing compounds, observed for pseudo-octahedrally coordinated Cr³⁺ cations (d^3 , $S = 3/2$) with three unpaired electrons.

As often found in this family of compounds, complex **1** and **2** exhibit a linear unsymmetrical metal chain comprising quadruple-bonded diamagnetic $(\text{Cr}_2)^{4+}$ dimers and a pseudo-octahedrally coordinated, paramagnetic $3d$ metal ion with *high-spin* configuration Ni^{2+} and Cr^{3+} , respectively. Crystal structures of both complexes show an intrinsic orientational disorder of the metal chain with two crystallographically independent orientations. The assigned shorter Cr–Cr distances in the dimer $(\text{Cr}_2)^{4+}$ and the distances of $(\text{Cr}_2)^{4+}$ to the isolated metal atom are 2.037(2) and 2.585(2) Å in **1** and 2.018(2) and 2.536(2) Å in **2**. Each of the metal atom is pseudo-octahedrally coordinated with four nitrogen atoms of the 2,2'-dipyridylamide ligands, forming a square-planar coordination geometry around the metal atoms, the monodentate axial chlorine atom and the $(\text{Cr}_2)^{4+}$ dimer. The short distance between the two chromium atoms in the $(\text{Cr}_2)^{4+}$ dimer lies in the range of bond lengths ($1.996(1) \leq d \leq 2.067(3)$ Å), typically found for Cr–Cr quadruple bonds, especially within trimetallic metal complexes.

The mixed valence tetranuclear iron complex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (**3**) crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ (no. 14) with $a = 11.428(1)$, $b = 17.161(2)$, $c = 10.946(1)$ Å, $\beta = 116.036(2)^\circ$, $V = 1928.7(3)$ Å³, $Z = 4$.

The crystal structure of **3** contains the $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-O})_2]^{6+}$ core comprising two Fe(II) and two Fe(III) ions in a “butterfly” disposition. Two $(\mu_3\text{-O})^{2-}$ ions bridge three of the four iron atoms in a triangular configuration. The Fe(III) atoms are pseudo-octahedrally coordinated and occupy the “hinge” sites and each Fe(II) atoms, which are tetrahedrally coordinated, form the “wings” of the “butterfly”. The magnetic behavior of complex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (**3**) can not be described with the *Curie Weiss* law. The result of the magnetic measurement indicates an antiferromagnetic interaction between the iron centres with diamagnetic $S = 0$ ground state. The data of the EPR measurement allows to clearly show the presence of Fe(II) and Fe(III) in **3**, which confirms the result of the single crystal structure analysis.

Additionally, the crystal structures of the following two compounds, which have been produced during synthesis of linear trinuclear iron complexes, have been characterized:

Dichlorodi(2,2'-dipyridylsulfide)iron(II) (**4**) crystallizes in the orthorhombic space group *Pbcn* (no. 60) with $a = 8.638(1)$, $b = 16.775(2)$, $c = 14.585(2)$ Å, $V = 2113.49(5)$ Å³, $Z = 4$. The crystal structure of the mononuclear compound **4** is built of Fe(dps)₂Cl₂ molecules, in which the Fe(II) atom is pseudo-octahedrally coordinated with four nitrogen atoms of the 2,2'-dipyridylsulfide (dps) ligands and two chlorine atoms.

Dichloro(2,2'-dipyridyldisulfide)iron(II) (**5**) crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ (no. 2) with $a = 7.787(4)$, $b = 8.152(5)$, $c = 11.905(7)$ Å, $\alpha = 93.829(1)^\circ$, $\beta = 108.471(1)^\circ$, $\gamma = 114.123(1)^\circ$, $V = 637.12(6)$ Å³, $Z = 2$. The Fe(II) atom in **5** is distorted tetrahedrally coordinated with two nitrogen atoms of the 2,2'-dipyridyldisulfide ligand (dpds) and two chlorine atoms.

Literatur

- [1] T. J. Marks, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, 313, 594.
- [2] I. D. Brown, W. R. Daters, R. J. Gillepsie, *Extended Linear Chain Compounds, Vol. 3*, Plenum, New York, **1982**.
- [3] P. Delhaes, S. Flandrois, J. Amiell, G. Keryer, E. Toreilles, J. M. Fabre, L. Giral, C. S. Jacobsen, K. Bechgaard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, 313, 467.
- [4] J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, Orlando, USA, **1987**, 8.
- [5] W. A. Little, *Phys. Rev.* **1964**, 134, A1416.
- [6] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125-1132.
- [7] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 20, 1.
- [8] K. Krogmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 10.
- [9] K. Krogmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 358, 97.
- [10] K. Krogmann, H. D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 358, 67.
- [11] R. Mattes, K. Krogmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 332, 247.
- [12] J. M. Williams, *Adv. Inorg. Chem.* **1983**, 26, 235.
- [13] E.-C. Yang, M.-C. Cheng, M.-S. Tsai, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2377-2378.
- [14] F. A. Cotton, L. M. Daniels, Jordan, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10377.
- [15] R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1256.
- [16] N. Benbellat, M.-M. Rohmer, M. Benard, *Chem. Commun.* **2001**, 22, 2368.
- [17] D. A. Pantazis, J. E. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4128.
- [18] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 19, 3327.
- [19] R. D. Poulsen, J. Overgaard, A. Schulman, C. Østergaard, C. A. Murillo, M. A. Spackman, B. B. Iversen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7580.

- [20] M.-M. Rohmer, A. Strich, M. Bénard, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9126.
- [21] J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4425.
- [22] J. F. Berry, F. A. Cotton, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 3847.
- [23] S.-M. Peng, C.-C. Wang, Y.-L. Jang, Y.-H. Chen, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, M.-K. Leung, *J. Magn. Magn. Mat.* **2000**, *209*, 80.
- [24] S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 56.
- [25] C.-H. Cheng, R.-D. Hung, W.-Z. Wang, S.-M. Peng, I. C. Chen, *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 466.
- [26] H. Li, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Mol. Struct.* **2004**, *707*, 179.
- [27] F. A. Cotton, P. Lei, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *349*, 173.
- [28] H.-C. Chang, J.-T. Li, C.-C. Wang, T.-W. Lin, H.-C. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *8*, 1243.
- [29] Y.-H. Chen, C.-C. Lee, C.-C. Wang, G.-H. Lee, S.-Y. Lai, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1999**, *17*, 1667.
- [30] R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 748.
- [31] R. Clérac, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual, X. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2655.
- [32] F. A. Cotton, H. Chao, Z. Li, C. A. Murillo, Q. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1412.
- [33] L.-P. Wu, P. Field, T. Morrissey, C. Murphy, P. Nagle, B. Hathaway, C. Simmons, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, *12*, 3835.
- [34] J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2418.
- [35] S. Youngme, N. Chaichit, C. Pakawatchai, S. Booncoon, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1279.
- [36] J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2002**, *42*, 377.

- [37] G. J. Pyrka, M. El-Mekki, A. A. Pinkerton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 2, 84.
- [38] R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, R.-R. Wang, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2007**, 11, 1121.
- [39] R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-H. Chien, C.-H. Jiang, C.-L. Chiu, C.-Y. Yeh, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 14, 2110.
- [40] Z. Tabookht, C. de Graaf, X. Lopez, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 498.
- [41] J.-H. Kuo, T.-B. Tsao, G.-H. Lee, H.-W. Lee, C.-Y. Yeh, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 13, 2025.
- [42] J. F. Berry, F. A. Cotton, C. S. Fewox, T. Lu, C. A. Murillo, X. Wang, *Dalton Trans.* **2004**, 15, 2297.
- [43] I. P.-C. Liu, M. Bénard, H. Hasanov, I. W. P. Chen, W.-H. Tseng, M.-D. Fu, M.-M. Rohmer, C.-h. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8667.
- [44] K.-N. Shih, M.-J. Huang, H.-C. Lu, M.-D. Fu, C.-K. Kuo, G.-C. Huang, G.-H. Lee, C.-h. Chen, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1338.
- [45] J. F. Berry, F. Albert Cotton, C. A. Murillo, *Dalton Trans.* **2003**, 19, 3015.
- [46] M.-C. Cheng, I. P.-C. Liu, C.-H. Hsu, G.-H. Lee, C.-h. Chen, S.-M. Peng, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 3166.
- [47] I. W. P. Chen, M.-D. Fu, W.-H. Tseng, J.-Y. Yu, S.-H. Wu, C.-J. Ku, C.-h. Chen, S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6244.
- [48] J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3212.
- [49] C. D. Burbridge, D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc. A.* **1967**, 694.
- [50] M. Nippe, E. Bill, J. F. Berry, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7650.
- [51] C.-Y. Yeh, Y.-L. Chiang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4096.
- [52] C.-Y. Yeh, C.-H. Chou, K.-C. Pan, C.-C. Wang, G.-H. Lee, Y. O. Su, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 13, 2670.
- [53] W.-Z. Wang, R. H. Ismayilov, G.-H. Lee, I. P.-C. Liu, C.-Y. Yeh, S.-M. Peng, *Dalton Trans.* **2007**, 8, 830.

- [54] M.-h. Yang, C.-C. Chou, H.-C. Lee, G.-H. Lee, M.-k. Leung, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1997**, 23, 2279.
- [55] F. Albert Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan Iv, C. A. Murillo, *Polyhedron* **1998**, 17, 23, 589.
- [56] F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan Iv, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 297, 6.
- [57] A. B. Gaspar, G. Agustí, V. Martínez, M. C. Muñoz, G. Levchenko, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, 358, 4089.
- [58] F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, 18, 423.
- [59] R. Fandos, C. Hernández, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4828.
- [60] C.-C. Wang, W.-C. Lo, C.-C. Chou, G.-H. Lee, J.-M. Chen, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4059.
- [61] S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 57.
- [62] S.-Y. Lai, T.-W. Lin, Y.-H. Chen, C.-C. Wang, G.-H. Lee, M.-h. Yang, M.-k. Leung, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 121, 250.
- [63] R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, S.-A. Hua, Y. Song, M.-M. Rohmer, M. Bénard, S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2045-2048.
- [64] F. A. Cotton, in: *Multiple Bonds Between Metal Atoms* (Eds.: F. A. Cotton, R. A. Walton), Clarendon, Oxford, **1993**, 2.
- [65] G.-C. Huang, M. Bénard, M.-M. Rohmer, L.-A. Li, M.-J. Chiu, C.-Y. Yeh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 11, 1767.
- [66] G. M. Finniss, E. Canadell, C. Campana, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, 35, 2772.
- [67] G. M. Finniss, E. Canadell, C. Campana, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2946.
- [68] M. E. Prater, L. E. Pence, R. Clérac, G. M. Finniss, C. Campana, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, E. Canadell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8005.

- [69] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, I. Pascual, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6856.
- [70] Y. Turov, J. F. Berry, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8153.
- [71] J. J. H. Edema, S. Gambarotta, P. Van der Sluis, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3782.
- [72] J. L. Eglin, L. T. Smith, R. J. Staples, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *351*, 217.
- [73] M. Nippe, E. Victor, J. F. Berry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *36*, 5569.
- [74] Y.-C. Tsai, H.-Z. Chen, C.-C. Chang, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534.
- [75] F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4810.
- [76] F. Albert Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan Iv, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1997**, *17*, 1673.
- [77] M. Nippe, J. Wang, E. Bill, H. Hope, N. S. Dalal, J. F. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14261.
- [78] M. Nippe, G. H. Timmer, J. F. Berry, *Chem. Commun.* **2009**, *29*, 4357.
- [79] M. Nippe, J. F. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12684.
- [80] I. P.-C. Liu, G.-H. Lee, S.-M. Peng, M. Bénard, M.-M. Rohmer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9602.
- [81] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*; B. G. Teubner: Stuttgart, Wiesbaden, **2005**.
- [82] T.-W. Tsai, Q.-R. Huang, S.-M. Peng, B.-Y. Jin, *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*, 3641.
- [83] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556.
- [84] J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, T. Lu, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3534.
- [85] Y.-M. Huang, S.-H. Lai, S. J. Lee, I. C. Chen, C. L. Huang, S.-M. Peng, W.-Z. Wang, *J. Phys. Chem. C.* **2011**, *115*, 2454.
- [86] D.-H. Chae, J. F. Berry, S. Jung, F. A. Cotton, C. A. Murillo, Z. Yao, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 165.

- [87] S.-Y. Lin, I. W. P. Chen, C.-h. Chen, M.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh, T.-W. Lin, Y.-H. Chen, S.-M. Peng, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *108*, 959.
- [88] L.-Y. Hsu, Q.-R. Huang, B.-Y. Jin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10538.
- [89] J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3595.
- [90] J. F. Berry, F. A. Cotton, C. A. Murillo, B. K. Roberts, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2277.
- [91] R. Driver, W. Walker, *Austr. J. Chem.* **1968**, *21*, 331.
- [92] G. Bruno, F. Nicolo, S. Lo Schiavo, M. S. Sinicropi, G. Tresoldi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1995**, *1*, 17.
- [93] W. M. Teles, M. V. Marinho, M. I. Yoshida, N. L. Speziali, K. Krambrock, C. B. Pinheiro, N. M. Pinhal, A. A. Leitão, F. C. Machado, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4613.
- [94] J. Pickardt, C. L. von, R. Steudel, M. Borowski, S. Beck, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* **2005**, *60B*, 373.
- [95] J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, B. K. Roberts, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7082.
- [96] C.-J. Hsiao, S.-H. Lai, I. C. Chen, W.-Z. Wang, S.-M. Peng, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13528.
- [97] M.-C. Suen, Y.-H. Wang, Y.-F. Hsu, C.-W. Yeh, J.-D. Chen, J.-C. Wang, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2913.
- [98] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 1.
- [99] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, I. Pascual, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10223.
- [100] Z.-M. Rao, Q.-H. Wang, H.-X. Guo, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m637.
- [101] S.-H. Lai, C.-J. Hsiao, J.-W. Ling, W.-Z. Wang, S.-M. Peng, I. C. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *456*, 181.
- [102] G. Bowmaker, L. Brockliss, R. Whiting, *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 29.

- [103] Tabookht, X. López, C. de Graaf, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2028.
- [104] A. K. Boudalis, N. Lalioti, G. A. Spyroulias, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Bousseksou, V. Tangoulis, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6474.
- [105] T. C. Stamatatos, A. K. Boudalis, Y. Sanakis, C. P. Raptopoulou, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7372.
- [106] P. Cortes, A. M. Atria, M. T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr.* **2006**, *C62*, m297.
- [107] W. H. Armstrong, M. E. Roth, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6318.
- [108] L. Wu, M. Pressprich, P. Coppens, M. J. DeMarco, *Acta Crystallogr.* **1993**, *C49*, 1255.
- [109] S. G. Baca, I. G. Filippova, T. D. Keene, O. Botezat, I. L. Malaestean, H. Stoeckli-Evans, V. C. Kravtsov, I. Chumacov, S.-X. Liu, S. Decurtins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *3*, 356.
- [110] C. Gkioni, A. K. Boudalis, Y. Sanakis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3221.
- [111] A. K. Boudalis, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 1345.
- [112] V. Rabe, W. Frey, A. Baro, S. Laschat, M. Bauer, H. Bertagnolli, S. Rajagopalan, T. Asthalter, E. Roduner, H. Dilger, T. Glaser, D. Schnieders, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *31*, 4660.
- [113] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **2009**.
- [114] E. Wiberg, A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [115] J. L. Que, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1160.
- [116] B. G. Fox, J. Shanklin, J. Ai, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, *Biochem.* **1994**, *33*, 12776.
- [117] J. D. Cohen, S. Payne, K. S. Hagen, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2960.

- [118] H. Zheng, Y. Zang, Y. Dong, V. G. Young, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2226.
- [119] E. C. Wilkinson, Y. Dong, Y. Zang, H. Fujii, R. Fraczkiewicz, G. Fraczkiewicz, R. S. Czernuszewicz, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 955.
- [120] J. Sanders-Loehr, W. D. Wheeler, A. K. Shiemke, B. A. Averill, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8084.
- [121] R. S. Czernuszewicz, J. E. Sheats, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2063.
- [122] P. Gomez-Romero, E. H. Witten, W. M. Reiff, G. Backes, J. Sanders-Loehr, G. B. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9039.
- [123] R. C. Holz, T. E. Elgren, L. L. Pearce, J. H. Zhang, C. J. O'Connor, L. Que, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5844.
- [124] R. G. Raptis, I. P. Georgakaki, D. C. R. Hockless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1632.
- [125] J. Glerup, K. Michelsen, N. Arulsamy, D. J. Hodgson, *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, *274*, 155.
- [126] S. K. Dutta, M. Ghosh, P. Biswas, U. Florke, C. Saal, W. Haase, K. Nag, *New Journal of Chemistry* **2007**, *31*, 93.
- [127] M. Sutradhar, L. M. Carrella, E. Rentschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *27*, 4273.
- [128] A. Draksharapu, Q. Li, G. Roelfes, W. R. Browne, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13180.
- [129] R. W. Saalfrank, S. Trummer, H. Krautscheid, V. Schünemann, A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler, J. Daub, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2350.
- [130] P. Poganiuch, S. Liu, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4645.
- [131] U. Bossek, H. Hummel, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2885.
- [132] R. A. Reynolds, W. R. Dunham, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1232.
- [133] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1968**, *10*, 247.

- [134] A. K. Boudalis, J. M. Clemente-Juan, F. o. Dahan, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, B. Donnadiou, Y. Sanakis, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11314.
- [135] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4660.
- [136] Y. Dong, L. Que, Jr., K. Kauffmann, E. Muenck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11377.
- [137] H. Zhou, H.-b. Duan, H. Zhang, X.-M. Ren, *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 1816.
- [138] M. D. Godbole, O. Roubeau, A. M. Mills, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6713.
- [139] K. Mason, I. A. Gass, F. J. White, G. S. Papaefstathiou, E. K. Brechin, P. A. Tasker, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2875.
- [140] Y.-L. Miao, J.-L. Liu, Z.-J. Lin, Y.-C. Ou, J.-D. Leng, M.-L. Tong, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4893.
- [141] M. Wriedt, C. Näther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1061.
- [142] A. R. Fout, D. J. Xiao, Q. Zhao, T. D. Harris, E. R. King, E. V. Eames, S.-L. Zheng, T. A. Betley, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10290.
- [143] A. K. Boudalis, R. E. Aston, S. J. Smith, R. E. Mirams, M. J. Riley, G. Schenk, A. G. Blackman, L. R. Hanton, L. R. Gahan, *Dalton Trans.* **2007**, 5132.
- [144] A. M. Ako, V. Mereacre, Y. Lan, W. Wernsdorfer, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2009**, *49*, 1.
- [145] Y. Dong, H. Fujii, M. P. Hendrich, R. A. Leising, G. Pan, C. R. Randall, E. C. Wilkinson, Y. Zang, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2778.
- [146] D. Lupu, D. Barb, G. Filoti, M. Morariu, D. Tarină, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2803.
- [147] E.-M. Schnöckelborg, M. M. Khusniyarov, B. de Bruin, F. Hartl, T. Langer, M. Eul, S. Schulz, R. Pöttgen, R. Wolf, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6719.
- [148] E. A. Gutkina, V. M. Trukhan, C. G. Pierpont, S. Mkoyan, V. V. Strelets, E. Nordlander, A. A. Shteinman, *Dalton Trans.* **2006**, *3*, 492.

- [149] Y. Zang, Y. Dong, L. Que, K. Kauffmann, E. Muenck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1169.
- [150] W. R. McWhinnie, R. C. Poller, M. Thevarasa, *J. Chem. Soc. A.* **1967**, 1671.
- [151] D. Bose, G. Mostafa, H.-K. Fun, B. K. Ghosh, *Polyhedron* **2005**, *24*, 747.
- [152] M. Wriedt, I. Jess, C. Nather, *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, m315.
- [153] R. J. Anderson, P. J. Steel, *Acta Crystallogr.* **1998**, *C54*, 223.
- [154] S. Moosun, S. J. Laulloo, M. G. Bhowon, *J. Sulfur Chem.* **2012**, *1*, 1.
- [155] P. Harding, D. J. Harding, C. Pakawatchai, *Unexpected Formation of a Disulfide from 2-Mercaptopyridine and Co(II)*, **2011**, 3.
- [156] S. R. Ismaylova, Z. V. Matsulevich, G. N. Borisova, A. V. Borisov, V. N. Khrustalev, *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, m875.
- [157] G. Tresoldi, E. Rotondo, P. Piraino, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, *194*, 233.
- [158] G. Bruno, F. Nicolo, G. Tresoldi, S. Lanza, *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m56.
- [159] F. Nicolo, G. Bruno, G. Tresoldi, *Acta Crystallogr.* **1996**, *52*, 2188.
- [160] A. J. Blake, M. W. George, P. Hubberstey, R. L. Garcia, C. Wilson, *Acta Crystallogr.* **2002**, *E58*, m96.
- [161] M. M. Kadooka, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 812.
- [162] I. Kinoshita, L. James Wright, S. Kubo, K. Kimura, A. Sakata, T. Yano, R. Miyamoto, T. Nishioka, K. Isobe, *Dalton Trans.* **2003**, *10*, 1993.
- [163] F. Bardak, A. Atac, M. Kurt, *Spectrochim. Acta. A.* **2009**, *71*, 1896.
- [164] M. M. Kadooka, E. Hilti, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1186.
- [165] C. Chachaty, G. C. Pappalardo, G. Scarlata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1976**, *11*, 1234.
- [166] Stoe&Cie, Darmstadt, Germany **1998**.
- [167] Topas, Version 4.2, Karlsruhe, Germany **2003-2009**.
- [168] Bruker AXS: *SAINTE*, version 2008/3, part of the Bruker Suite; Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA **2008**.
- [169] G. M. Sheldrick, *SADABS – Bruker AXS area detector scaling and absorption*, version 2007/4; University of Göttingen, Göttingen (Germany), **2007**.

- [170] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [171] K. Brandenburg, *Diamond - Visual Crystal Structure Information System, version 3.2c*; Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2009**.
- [172] *OPUS, version 2.03*, Bruker Optik, **1999**.
- [173] *Spectrum, version 10.03.02.0077*, PerkinElmer, Inc., San Jose, USA, **2011**.
- [174] *Microsoft Office Word 2010, Part of Microsoft Office Standard Edition* **2010**.
- [175] *MDL ISISTM/Draw, version 2.5.*, MDL Information System, Inc. **1999-2002**.
- [176] *Origin, version 8.1G*, OriginLab Corporation **1991-2010**.
- [177] *Adobe Photoshop CS2, version 9.0.2*, Adobe Systems Incorporated, San Jose, USA, **2005**.
- [178] *Endnote, version 6.0*, Thomson ISI ResearchSoft, USA, **2002**.

Anhang A

Anhang

A.1 Kristallographische Daten

A.1.1 CrCrNi(dpa)₄Cl₂·Et₂O (1)

Summenformel	C ₄₄ H ₄₂ N ₁₂ OCl ₂ Cr ₂ Ni
Kristall	rote Quader (0,1 × 0,05 × 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)	monoklin, P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten / Å (°)	$a = 15,929(1)$, $b = 15,735(1)$, $c = 16,976(1)$ $\beta = 98,228(2)$
Volumen / Å ³	4211,0(6)
Formeleinheiten	4
Röntgendichte / g cm ⁻³	1,559
Temperatur	100 K
2 θ_{max}	72,78°
<i>hkl</i> -Bereich	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
F(000)	2032
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1,129
Zahl der gemessenen Reflexe	79921
davon symmetrieunabhängig	20440 ($R_{int} = 0,0442$)
Anzahl d. Parameter	699
Restelektronendichte / e·Å ⁻³ (max / min)	2,738 / -0,721
R_1 (I>2 σ (I))	0,0421
ωR_2 (I>2 σ (I))	0,1065
R_1 (alle Daten)	0,0783
ωR_2 (alle Daten)	0,1292
Datenbank	CCDC 808497

Tabelle A.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von $\text{CrCrNi(dpa)}_4\text{Cl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (1). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
Ni1	0,35231(14)	0,91335(15)	0,17137(15)	0,01071(16)
Cr1	0,3429(2)	0,9193(3)	0,1766(3)	0,01071(16)
Ni2	0,13819(16)	1,04682(19)	0,30481(19)	0,01071(16)
Cr2	0,14882(16)	1,04065(18)	0,29993(17)	0,01071(16)
Cr3	0,25320(11)	0,97512(12)	0,23432(11)	0,00966(13)
Cr4	0,23904(8)	0,98475(8)	0,24386(8)	0,00966(13)
Cl1	0,45428(3)	0,84413(3)	0,10826(2)	0,01734(7)
Cl2	0,03546(3)	1,11268(3)	0,37167(2)	0,01767(7)
N1	0,29567(8)	0,80023(8)	0,20582(8)	0,0124(2)
N2	0,17447(8)	0,87436(8)	0,22029(8)	0,0122(2)
N3	0,05958(8)	0,95542(8)	0,24063(8)	0,0130(2)
N4	0,25772(9)	0,92243(8)	0,07119(8)	0,0124(2)
N5	0,18935(9)	1,02623(8)	0,13409(8)	0,0125(2)
N6	0,11777(9)	1,12301(8)	0,20155(8)	0,0129(2)
N7	0,39068(9)	1,03949(8)	0,15544(8)	0,0123(2)
N8	0,31900(8)	1,08497(8)	0,25657(8)	0,0119(2)
N9	0,24227(9)	1,12289(8)	0,35604(8)	0,0130(2)
N10	0,42342(8)	0,92151(8)	0,28462(8)	0,0127(2)
N11	0,30287(8)	0,93148(8)	0,34385(8)	0,0120(2)
N12	0,17740(8)	0,95365(8)	0,39306(8)	0,0124(2)
C1	0,34264(11)	0,72822(10)	0,21331(10)	0,0158(3)
C2	0,31079(12)	0,65021(11)	0,23047(11)	0,0191(3)
C3	0,22569(12)	0,64542(10)	0,24149(11)	0,0186(3)
C4	0,17716(11)	0,71825(10)	0,23645(10)	0,0153(3)

Tabelle A.1: (Fortsetzung)

C5	0,21369(10)	0,79684(9)	0,21936(9)	0,0125(2)
C6	0,08837(10)	0,88401(9)	0,20800(9)	0,0124(2)
C7	0,03138(10)	0,82997(10)	0,16033(10)	0,0150(3)
C8	-0,05415(11)	0,84813(11)	0,14925(10)	0,0168(3)
C9	-0,08306(11)	0,92121(11)	0,18362(11)	0,0187(3)
C10	-0,02418(10)	0,97261(11)	0,22761(10)	0,0164(3)
C11	0,26011(12)	0,86691(10)	0,01091(10)	0,0174(3)
C12	0,19637(13)	0,85889(11)	-0,05269(10)	0,0212(3)
C13	0,12561(13)	0,91124(11)	-0,05479(10)	0,0205(3)
C14	0,12261(11)	0,96992(11)	0,00482(10)	0,0179(3)
C15	0,18986(10)	0,97536(10)	0,06841(9)	0,0131(2)
C16	0,14304(10)	1,09954(10)	0,13143(9)	0,0131(2)
C18	0,07640(13)	1,22401(11)	0,06634(11)	0,0173(3)
C19	0,04819(12)	1,24610(11)	0,13775(11)	0,0206(3)
C20	0,07209(11)	1,19549(10)	0,20347(10)	0,0172(3)
C21	0,44074(11)	1,05414(10)	0,09886(9)	0,0149(3)
C22	0,47819(11)	1,13141(11)	0,08858(10)	0,0174(3)
C23	0,46063(11)	1,19866(11)	0,13724(10)	0,0171(4)
C24	0,40779(11)	1,1859(1)	0,19375(10)	0,0154(3)
C25	0,37358(10)	1,10434(9)	0,20348(9)	0,0119(2)
C26	0,31628(10)	1,12998(9)	0,32530(9)	0,0125(2)
C27	0,38497(11)	1,17561(11)	0,36704(10)	0,0167(3)
C28	0,37611(12)	1,21570(11)	0,43743(10)	0,0191(3)
C31	0,50822(10)	0,92799(11)	0,28715(10)	0,0193(3)
C32	0,56379(11)	0,93241(12)	0,35689(11)	0,0203(3)

Tabelle A.1: (Fortsetzung)

C33	0,53007(11)	0,92861(11)	0,42838(11)	0,0189(3)
C34	0,44355(11)	0,92387(11)	0,42722(10)	0,0165(3)
C35	0,38925(10)	0,92327(9)	0,35382(9)	0,0123(2)
C36	0,25389(10)	0,91342(9)	0,40198(9)	0,0124(2)
C37	0,27466(11)	0,85486(10)	0,46456(10)	0,0165(3)
C38	0,21826(12)	0,83988(11)	0,51778(10)	0,0185(3)
C39	0,13999(12)	0,88055(11)	0,50743(11)	0,0192(3)
C40	0,12204(11)	0,93547(10)	0,44431(10)	0,0164(3)

Tabelle A.2: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **1**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+\dots+2hka^*b^*U_{12}]$. (Standardabweichung in Klammern)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ni1	0,0116(5)	0,0095(3)	0,0117(3)	0,0012(3)	0,0040(3)	-0,0002(2)
Cr1	0,0116(5)	0,0095(3)	0,0117(3)	0,0012(3)	0,0040(3)	-0,0002(2)
Ni2	0,0116(5)	0,0095(3)	0,0117(3)	0,0012(3)	0,0040(3)	-0,0002(2)
Cr2	0,0116(5)	0,0095(3)	0,0117(3)	0,0012(3)	0,0040(3)	-0,0002(2)
Cr3	0,0113(4)	0,0092(3)	0,0090(3)	-0,0010(2)	0,0028(2)	0,0001(2)
Cr4	0,0113(4)	0,0092(3)	0,0090(3)	-0,0010(2)	0,0028(2)	0,0001(2)
Cl1	0,01815(17)	0,01767(16)	0,01793(17)	0,00314(13)	0,00849(13)	-0,00008(13)
Cl2	0,01809(17)	0,01629(16)	0,02042(17)	0,00334(13)	0,00888(13)	0,00083(13)
N1	0,0142(5)	0,0110(5)	0,0124(5)	0,0006(4)	0,0035(4)	-0,0003(4)
N2	0,0122(5)	0,0100(5)	0,0151(5)	-0,0009(4)	0,0041(4)	-0,0014(4)
N3	0,0120(5)	0,0127(5)	0,0147(5)	0,0004(4)	0,0037(4)	0,0009(4)
N4	0,0161(6)	0,0110(5)	0,0104(5)	0,0002(4)	0,0036(4)	-0,0007(4)
N5	0,0151(6)	0,0125(5)	0,0101(5)	0,0029(4)	0,0026(4)	-0,0005(4)
N6	0,0151(6)	0,0110(5)	0,0131(5)	0,0008(4)	0,0038(4)	0,0004(4)
N7	0,0142(5)	0,0127(5)	0,0110(5)	0,0003(4)	0,0048(4)	0,0006(4)
N8	0,0135(5)	0,0114(5)	0,0117(5)	-0,0016(4)	0,0052(4)	-0,0017(4)
N9	0,0161(6)	0,0122(5)	0,0118(5)	0,0005(4)	0,0055(4)	-0,0004(4)
N10	0,0123(5)	0,0131(5)	0,0130(5)	0,0001(4)	0,0031(4)	-0,0007(4)
N11	0,0126(5)	0,0136(5)	0,0105(5)	0,0007(4)	0,0038(4)	0,0015(4)
N12	0,0136(5)	0,0116(5)	0,0129(5)	-0,0006(4)	0,0051(4)	0,0004(4)
C1	0,0186(7)	0,0126(6)	0,0169(7)	0,0031(5)	0,0047(5)	0,0018(5)
C2	0,0237(8)	0,0126(6)	0,0216(8)	0,0037(6)	0,0056(6)	0,0023(5)
C3	0,0253(8)	0,0110(6)	0,0201(7)	0,0000(6)	0,0053(6)	0,0019(5)

Tabelle A.2: (Fortsetzung)

C4	0,0180(7)	0,0123(6)	0,0164(7)	-0,0012(5)	0,0048(5)	0,0014(5)
C5	0,0153(6)	0,0112(6)	0,0114(6)	0,0002(5)	0,0031(5)	-0,0006(5)
C6	0,0137(6)	0,0113(6)	0,0128(6)	-0,0014(5)	0,0040(5)	0,0009(5)
C7	0,0164(7)	0,0137(6)	0,0150(6)	-0,0031(5)	0,0023(5)	-0,0003(5)
C8	0,0156(7)	0,0179(7)	0,0163(7)	-0,0038(5)	0,0006(5)	0,0031(5)
C9	0,0120(6)	0,0205(7)	0,0234(8)	-0,0011(5)	0,0017(5)	0,0049(6)
C10	0,0132(6)	0,0163(6)	0,0202(7)	0,0015(5)	0,0042(5)	0,0022(5)
C11	0,0250(8)	0,0133(6)	0,0143(6)	0,0021(6)	0,0043(6)	-0,0020(5)
C12	0,0339(9)	0,0156(7)	0,0131(7)	-0,0002(6)	-0,0001(6)	-0,0032(5)
C13	0,0275(9)	0,0169(7)	0,0153(7)	-0,0029(6)	-0,0028(6)	-0,0005(5)
C14	0,0181(7)	0,0175(7)	0,0172(7)	0,0007(6)	-0,0004(5)	0,0003(5)
C15	0,0168(6)	0,0114(6)	0,0117(6)	-0,0002(5)	0,0036(5)	0,0007(5)
C16	0,0150(6)	0,0117(6)	0,0129(6)	0,0007(5)	0,0029(5)	0,0000(5)
C17	0,0234(8)	0,0154(6)	0,0135(6)	0,0025(6)	0,0036(6)	0,0024(5)
C18	0,0277(9)	0,0154(7)	0,0184(7)	0,0031(6)	0,0019(6)	0,0043(6)
C19	0,0251(8)	0,0137(6)	0,0231(8)	0,0062(6)	0,0040(6)	0,0018(6)
C20	0,0215(7)	0,0121(6)	0,0190(7)	0,0031(5)	0,0065(6)	-0,0008(5)
C21	0,0182(7)	0,0150(6)	0,0132(6)	0,0008(5)	0,0078(5)	0,0014(5)
C23	0,0210(7)	0,0145(6)	0,0171(7)	-0,0032(5)	0,0072(6)	0,0031(5)
C24	0,0210(7)	0,0113(6)	0,0149(6)	-0,0020(5)	0,0065(5)	-0,0001(5)
C25	0,0142(6)	0,0113(5)	0,0107(6)	-0,0005(5)	0,0040(5)	0,0007(4)
C26	0,0168(6)	0,0098(5)	0,0115(6)	-0,0013(5)	0,0045(5)	0,0001(4)
C27	0,0188(7)	0,0181(7)	0,0139(6)	-0,0044(5)	0,0050(5)	-0,0004(5)

Tabelle A.2: (Fortsetzung)

C28	0,0236(8)	0,0195(7)	0,0145(7)	-0,0069(6)	0,0032(6)	-0,0026(5)
C29	0,0249(8)	0,0204(7)	0,0134(7)	-0,0040(6)	0,0052(6)	-0,0044(6)
C30	0,0213(7)	0,0168(7)	0,0128(6)	-0,0003(6)	0,0073(5)	-0,0017(5)
C31	0,0133(6)	0,0186(7)	0,0179(7)	0,0005(5)	0,0039(5)	-0,0010(5)
C32	0,0136(7)	0,0224(8)	0,0244(8)	0,0006(6)	0,0012(6)	-0,0031(6)
C33	0,0174(7)	0,0192(7)	0,0186(7)	0,0017(6)	-0,0021(6)	-0,0029(6)
C34	0,0182(7)	0,0174(7)	0,0135(6)	0,0012(5)	0,0009(5)	-0,0015(5)
C35	0,0138(6)	0,0104(5)	0,0128(6)	0,0006(5)	0,0026(5)	-0,0004(4)
C36	0,0160(6)	0,0111(5)	0,0107(6)	-0,0006(5)	0,0044(5)	-0,0006(4)
C37	0,0198(7)	0,0151(6)	0,0154(7)	0,0023(5)	0,0053(5)	0,0026(5)
C38	0,0272(8)	0,0152(6)	0,0147(7)	0,0020(6)	0,0086(6)	0,0039(5)
C39	0,0256(8)	0,0168(7)	0,0180(7)	0,0001(6)	0,0126(6)	0,0032(6)
C40	0,0195(7)	0,0140(6)	0,0179(7)	0,0001(5)	0,0096(6)	0,0017(5)
O1	0,0242(6)	0,0180(6)	0,0240(6)	-0,0011(5)	0,0027(5)	0,0006(5)
C91	0,0191(8)	0,0196(7)	0,0314(9)	0,0031(6)	0,0060(7)	0,0037(7)
C92	0,0276(9)	0,0216(8)	0,0254(9)	-0,0036(7)	0,0062(7)	-0,0021(7)
C93	0,0302(10)	0,0304(10)	0,0242(9)	-0,0003(8)	0,0047(7)	0,0000(7)
C94	0,0240(9)	0,0488(13)	0,0245(9)	-0,0001(9)	-0,0018(7)	-0,0063(9)

Tabelle A.3: Wasserstoffatomkoordinaten und isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von **1**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
H1	0,4002(15)	0,7358(16)	0,2047(14)	0,018(6)
H2	0,3473(18)	0,5967(18)	0,2368(16)	0,031(7)
H3	0,2042(17)	0,5888(17)	0,2529(16)	0,028(7)
H4	0,1201(16)	0,7192(16)	0,2438(15)	0,022(6)
H5	0,0550(15)	0,7824(15)	0,1377(14)	0,016(5)
H6	-0,0932(15)	0,8102(15)	0,1172(13)	0,013(5)
H7	-0,1427(19)	0,940(2)	0,1796(17)	0,038(8)
H8	-0,0408(15)	1,0228(16)	0,2508(15)	0,018(6)
H9	0,3110(15)	0,8318(16)	0,0171(14)	0,019(6)
H10	0,2007(17)	0,8228(17)	-0,0969(16)	0,028(7)
H11	0,0770(16)	0,9086(17)	-0,0968(15)	0,023(6)
H12	0,0744(16)	1,0042(17)	0,0023(15)	0,023(6)
H13	0,1492(16)	1,1368(17)	0,0149(15)	0,023(6)
H14	0,0641(17)	1,2547(17)	0,0216(16)	0,026(7)
H15	0,0163(17)	1,2970(18)	0,1452(16)	0,027(7)
H16	0,0575(14)	1,2104(15)	0,2563(13)	0,013(5)
H17	0,4503(15)	1,0043(16)	0,0718(14)	0,016(5)
H18	0,5165(16)	1,1407(17)	0,0482(15)	0,024(6)
H19	0,4826(16)	1,2544(16)	0,1294(15)	0,020(6)
H20	0,3931(16)	1,2300(17)	0,2284(15)	0,024(6)
H21	0,4359(15)	1,1776(15)	0,3495(14)	0,017(6)
H22	0,4241(15)	1,2461(16)	0,4632(14)	0,019(6)

Tabelle A.3: (Fortsetzung)

H23	0,2935(15)	1,2338(15)	0,5173(14)	0,017(6)
H24	0,1820(16)	1,1549(16)	0,4432(15)	0,023(6)
H25	0,5276(14)	0,9289(15)	0,2341(13)	0,012(5)
H26	0,6243(17)	0,9383(17)	0,3574(15)	0,023(6)
H27	0,5675(16)	0,9317(16)	0,4772(15)	0,022(6)
H28	0,4203(15)	0,9234(15)	0,4761(14)	0,015(5)
H29	0,3266(17)	0,8244(17)	0,4693(15)	0,025(6)
H30	0,2312(15)	0,8035(15)	0,5598(14)	0,014(5)
H31	0,0984(17)	0,8672(17)	0,5438(16)	0,027(7)
H32	0,0714(15)	0,9645(15)	0,4354(14)	0,013(5)

A.1.2 [Cr₃(dpa)₄Cl₂][CuCl₂] (2)

Summenformel	C₄₀H₃₂N₁₂Cl₄Cr₃Cu
Kristall	dunkelbraune Quader (0,12 × 0,08 × 0,08 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)	orthorhombisch, <i>Pccn</i> (Nr. 56)
Gitterkonstanten / Å	$a = 12,469(7)$, $b = 14,873(8)$, $c = 21,848(1)$
Volumen / Å ³	4051,7(4)
Formeleinheiten	4
Röntgendichte / g cm ⁻³	1,71
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	70°
<i>hkl</i> -Bereich	$-19 \leq h \leq 19$, $-23 \leq k \leq 23$, $-34 \leq l \leq 34$
F(000)	2100
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1,614
Zahl der gemessenen Reflexe	59579
davon symmetrieunabhängig	8560 ($R_{int} = 0,0649$)
Anzahl d. Parameter	340
Restelektronendichte / e · Å ⁻³ (max / min)	0,86 / -0,69
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0651
ωR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1696
R_1 (alle Daten)	0,0916
ωR_2 (alle Daten)	0,1855
Datenbank	CCDC 884822

Tabelle A.4: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ (2). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
Cr1	0,329(2)	0,112(2)	0,3399(14)	0,01320(10)
Cr2	0,2456(2)	0,26219(14)	0,33823(13)	0,02503(17)
Cr3	0,171(2)	0,387(2)	0,3399(14)	0,01320(10)
Cr4	0,329(2)	0,112(2)	0,3400(14)	0,02503(17)
Cr5	0,2544(2)	0,23770(14)	0,33856(13)	0,01320(10)
Cr6	0,171(2)	0,389(2)	0,3399(14)	0,02503(17)
Cl1	0,41142(5)	-0,02874(4)	0,34398(3)	0,01684(13)
Cl2	0,08855(5)	0,52877(4)	0,34395(3)	0,01969(18)
N1	0,38699(17)	0,14692(14)	0,42672(10)	0,0130(5)
N2	0,25011(17)	0,25003(15)	0,42894(9)	0,0130(4)
N3	0,11293(17)	0,35326(15)	0,42671(10)	0,0129(5)
N4	0,18240(17)	0,06455(14)	0,37615(10)	0,0133(4)
N5	0,10638(17)	0,19342(14)	0,33743(10)	0,0123(4)
N6	0,04041(17)	0,32546(14)	0,29776(10)	0,0126(4)
N7	0,26762(17)	0,09567(14)	0,25146(10)	0,0126(4)
N8	0,24983(18)	0,25004(14)	0,24700(9)	0,0133(4)
N9	0,23231(17)	0,40447(13)	0,25135(10)	0,0123(4)
N10	0,45959(16)	0,17469(14)	0,29761(10)	0,0126(4)
N11	0,39361(17)	0,30679(14)	0,33749(10)	0,0126(4)
N12	0,31743(17)	0,43570(14)	0,37615(10)	0,0123(4)
C1	0,4786(2)	0,11140(19)	0,45023(13)	0,0126(4)
C2	0,5218(2)	0,1385(2)	0,50524(13)	0,0128(4)
C3	0,4701(2)	0,20633(19)	0,53792(12)	0,0146(4)
C4	0,3772(2)	0,24316(19)	0,51486(12)	0,0177(5)

Tabelle A.4: (Fortsetzung)

C5	0,3357(2)	0,21254(17)	0,45896(11)	0,0160(4)
C6	0,1643(2)	0,28779(17)	0,45891(12)	0,0126(4)
C7	0,1224(2)	0,25670(19)	0,51510(12)	0,0171(5)
C8	0,0298(2)	0,2938(2)	0,53792(13)	0,0153(4)
C9	-0,0218(2)	0,36183(19)	0,50526(13)	0,0171(5)
C10	0,0212(2)	0,38858(19)	0,45031(13)	0,0166(5)
C11	0,1751(2)	-0,01362(17)	0,40824(12)	0,0178(5)
C12	0,0797(2)	-0,04738(19)	0,42956(14)	0,0131(4)
C13	-0,0140(2)	0,0005(2)	0,41779(13)	0,0160(5)
C14	-0,0094(2)	0,08027(19)	0,38630(13)	0,0160(5)
C15	0,0910(2)	0,11199(17)	0,36556(11)	0,0162(5)
C16	0,0296(2)	0,23477(17)	0,30201(11)	0,0194(5)
C17	-0,0460(2)	0,18887(19)	0,26596(13)	0,0178(5)
C18	-0,1075(2)	0,23579(19)	0,22486(13)	0,0176(5)
C19	-0,0969(2)	0,32894(19)	0,22088(13)	0,0180(5)
C20	-0,0230(2)	0,37051(18)	0,25765(13)	0,0172(5)
C21	0,2557(2)	0,01279(17)	0,22619(13)	0,0202(5)
C22	0,2182(2)	-0,00210(18)	0,16796(13)	0,0177(5)
C23	0,1879(2)	0,07248(19)	0,13346(13)	0,0188(5)
C24	0,1981(2)	0,15728(18)	0,15813(12)	0,0170(5)
C25	0,2399(2)	0,16907(17)	0,21704(12)	0,0137(4)
C26	0,2600(2)	0,33101(17)	0,21734(11)	0,0135(4)
C27	0,3018(2)	0,34252(18)	0,15814(12)	0,0168(5)
C28	0,3122(2)	0,42749(19)	0,13353(13)	0,0189(5)
C29	0,2818(2)	0,50192(19)	0,16792(13)	0,0190(5)
C30	0,2441(2)	0,48697(17)	0,22607(12)	0,0152(5)

Tabelle A.4: (Fortsetzung)

C31	0,5229(2)	0,12907(18)	0,25774(12)	0,0164(5)
C32	0,4033(2)	-0,32882(19)	0,27941(13)	0,0186(5)
C33	0,3923(2)	-0,23609(19)	0,27521(13)	0,0194(5)
C34	0,5456(2)	0,31134(18)	0,26599(13)	0,0169(5)
C35	0,47048(19)	0,26533(16)	0,30217(11)	0,0132(4)
C36	0,4089(2)	0,38812(17)	0,36559(11)	0,0144(4)
C37	0,5091(2)	0,41985(19)	0,38612(13)	0,0187(5)
C38	0,5136(2)	0,49944(19)	0,41797(14)	0,0213(5)
C39	0,4201(2)	0,54736(19)	0,42944(13)	0,0204(5)
C40	0,3246(2)	0,51366(18)	0,40843(12)	0,0173(5)

Tabelle A.5 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **2**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+\dots+2hka^*b^*U_{12}]$. (Standardabweichung in Klammern).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cr1	0,01462(19)	0,0150(4)	0,0125(2)	-0,0031(2)	-0,00036(15)	0,0003(2)
Cr2	0,0109(4)	0,0093(6)	0,01111(19)	-0,0001(6)	-0,0004(2)	0,0005(7)
Cr3	0,01454(19)	0,0148(10)	0,01285(18)	-0,0033(5)	-0,00009(14)	-0,0003(5)
Cr4	0,01462(19)	0,0150(4)	0,0125(2)	-0,0031(2)	-0,00036(15)	0,0003(2)
Cr5	0,0109(4)	0,0093(6)	0,01111(19)	-0,0001(6)	-0,0004(2)	0,0005(7)
Cr6	0,01454(19)	0,0148(10)	0,01285(18)	-0,0033(5)	-0,00009(14)	-0,0003(5)
Cl1	0,0197(3)	0,0138(3)	0,0202(3)	0,0029(2)	-0,0004(2)	0,0000(2)
Cl2	0,0193(3)	0,0141(3)	0,0211(3)	0,0025(2)	0,0003(2)	0,0000(2)
N1	0,0136(9)	0,0134(9)	0,0142(10)	-0,0013(7)	-0,0009(7)	0,0018(8)
N2	0,0134(9)	0,0169(9)	0,0097(8)	0,0011(8)	0,0005(7)	0,0002(8)
N3	0,014(1)	0,0147(10)	0,0139(10)	-0,0003(8)	0,0005(7)	-0,0026(8)
N4	0,0165(10)	0,0100(9)	0,0149(10)	-0,0011(7)	-0,0002(8)	0,0003(7)
N5	0,0126(9)	0,0132(9)	0,0149(10)	-0,0011(7)	-0,0032(7)	0,0021(8)
N6	0,0134(9)	0,0139(9)	0,0137(10)	0,0007(7)	0,0011(7)	-0,0008(8)
N7	0,0130(9)	0,0111(9)	0,0154(10)	0,0013(7)	0,0009(7)	-0,0004(7)
N8	0,0175(10)	0,0107(8)	0,0113(9)	0,0012(7)	0,0001(7)	-0,0009(8)
N9	0,0141(10)	0,0102(9)	0,0157(10)	0,0009(7)	-0,0026(7)	-0,0005(7)
N10	0,0119(9)	0,0140(9)	0,0145(10)	0,0009(7)	-0,0005(7)	-0,0002(8)
N11	0,0133(10)	0,0131(9)	0,0157(10)	-0,0009(7)	0,0031(8)	-0,0019(8)
N12	0,0172(10)	0,0123(9)	0,0138(10)	0,0000(8)	0,0010(8)	-0,0002(8)

Tabelle A.5: (Fortsetzung)

C1	0,0154(12)	0,0164(11)	0,0221(13)	0,0006(9)	-0,0018(9)	0,0008(10)
C2	0,0149(12)	0,0225(13)	0,0205(13)	-0,0017(10)	-0,0033(10)	0,0046(10)
C3	0,0163(12)	0,0244(13)	0,0141(12)	-0,005(1)	-0,0038(9)	0,0007(10)
C4	0,0174(12)	0,0210(13)	0,0148(11)	-0,0009(10)	0,0008(9)	0,000(1)
C5	0,0131(11)	0,0158(11)	0,0128(11)	-0,0029(9)	0,0014(8)	0,0031(9)
C6	0,0118(11)	0,0150(11)	0,0147(11)	-0,0030(8)	-0,0014(8)	-0,0042(9)
C7	0,0175(12)	0,0199(12)	0,0121(11)	0,0004(10)	-0,0009(9)	0,0001(10)
C8	0,0183(12)	0,0241(13)	0,0156(12)	-0,0054(10)	0,0028(10)	-0,0013(10)
C9	0,0150(12)	0,0217(13)	0,0194(12)	-0,0017(10)	0,0048(9)	-0,0053(10)
C10	0,0164(12)	0,0171(11)	0,0197(12)	0,0003(10)	0,0026(9)	-0,0019(10)
C11	0,0200(12)	0,0125(11)	0,0179(12)	0,0023(9)	-0,0002(10)	0,0022(9)
C12	0,0230(14)	0,0154(12)	0,0235(14)	-0,0016(10)	0,0023(11)	0,0065(10)
C13	0,0181(13)	0,0215(13)	0,0223(13)	-0,0049(10)	0,0025(10)	0,0036(10)
C14	0,0148(12)	0,0188(12)	0,0214(13)	-0,0016(10)	-0,001(1)	0,0021(10)
C15	0,0171(11)	0,0132(10)	0,0129(11)	-0,0014(9)	-0,0019(9)	-0,0007(9)
C16	0,0113(10)	0,0147(11)	0,0145(11)	0,0005(8)	0,0009(8)	0,0009(8)
C17	0,0163(12)	0,0158(12)	0,0204(13)	-0,0009(9)	-0,0035(9)	-0,0003(10)
C18	0,0162(12)	0,0198(13)	0,0190(12)	-0,0008(9)	-0,0048(10)	-0,0036(10)
C19	0,0190(12)	0,0205(13)	0,0182(12)	0,0039(10)	-0,0062(10)	0,0014(10)
C20	0,0160(12)	0,0130(11)	0,0206(13)	0,0029(9)	-0,0001(9)	0,0008(9)
C21	0,0128(11)	0,0134(11)	0,0214(13)	0,0012(9)	-0,0016(9)	-0,0016(9)
C22	0,0180(12)	0,0139(11)	0,0213(13)	0,0007(9)	-0,0009(10)	-0,0032(10)
C23	0,0189(12)	0,0234(13)	0,0142(12)	-0,0017(10)	-0,0013(10)	-0,0046(10)
C24	0,0192(12)	0,0170(12)	0,0146(12)	0,0000(9)	-0,0015(9)	0,0018(9)
C25	0,0140(11)	0,0126(10)	0,0146(11)	0,0005(8)	0,0023(9)	-0,0001(9)

Tabelle A.5: (Fortsetzung)

C26	0,0138(11)	0,0139(10)	0,0128(11)	-0,0003(8)	-0,0032(8)	-0,0002(9)
C27	0,0194(12)	0,0149(12)	0,0161(12)	0,0003(9)	0,0004(9)	-0,0007(9)
C28	0,0184(12)	0,0213(13)	0,0172(13)	-0,0037(10)	0,0023(10)	0,003(1)
C29	0,0197(13)	0,0158(12)	0,0213(13)	-0,0024(10)	0,0001(10)	0,0045(10)
C30	0,0150(11)	0,0109(10)	0,0196(12)	0,0000(9)	0,0021(9)	0,0010(9)
C31	0,0160(11)	0,0139(11)	0,0194(12)	0,0019(9)	0,0008(9)	-0,0020(9)
C32	0,0178(12)	0,0182(12)	0,0199(13)	-0,0024(10)	0,0045(10)	0,0016(10)
C33	0,0169(12)	0,0221(13)	0,0192(12)	-0,0008(10)	0,0045(10)	-0,0038(10)
C34	0,0166(12)	0,0145(12)	0,0196(13)	-0,0018(9)	0,0032(9)	0,0008(9)
C35	0,0112(10)	0,0135(11)	0,0150(11)	-0,0004(8)	0,0009(8)	-0,0012(8)
C36	0,0177(11)	0,0122(10)	0,0134(11)	-0,0016(9)	0,0021(9)	0,0018(9)
C37	0,0150(12)	0,0180(12)	0,0231(13)	-0,0008(9)	0,0029(10)	-0,0018(10)
C38	0,0189(13)	0,0192(13)	0,0260(14)	-0,0036(10)	-0,0043(11)	-0,0018(11)
C39	0,0243(14)	0,0154(12)	0,0214(13)	-0,0015(10)	-0,0012(10)	-0,0052(10)
C40	0,0200(13)	0,0140(11)	0,0179(12)	0,0021(9)	-0,0003(10)	-0,0023(9)
Cu1	0,02250(17)	0,01900(15)	0,02102(17)	-0,00124(13)	-0,00021(13)	0,00013(13)
Cl3	0,0199(3)	0,0219(3)	0,0198(3)	-0,0002(2)	0,0001(2)	-0,0005(2)
Cl4	0,0373(4)	0,0257(3)	0,0204(3)	-0,0055(3)	-0,0003(3)	0,0002(3)

Tabelle A.6: Wasserstoffatomkoordinaten und isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von **2**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
H1	0,506(3)	0,067(2)	0,4252(16)	0,022(9)
H2	0,582(3)	0,116(2)	0,5203(16)	0,025(9)
H3	0,502(3)	0,231(2)	0,5739(16)	0,022(9)
H4	0,340(2)	0,288(2)	0,5333(14)	0,014(8)
H5	0,159(2)	0,211(2)	0,5339(14)	0,014(8)
H6	-0,002(3)	0,270(2)	0,5747(16)	0,020(8)
H7	-0,082(3)	0,387(3)	0,5193(18)	0,036(11)
H8	-0,011(2)	0,429(2)	0,4250(15)	0,015(8)
H9	0,239(3)	-0,045(2)	0,4135(14)	0,016(8)
H10	0,082(3)	-0,098(2)	0,4517(16)	0,025(9)
H11	-0,074(3)	-0,022(2)	0,4310(15)	0,021(9)
H12	-0,069(3)	0,115(2)	0,3794(15)	0,017(8)
H13	-0,048(3)	0,132(3)	0,2682(17)	0,027(9)
H14	-0,154(3)	0,206(2)	0,2008(15)	0,019(8)
H15	-0,138(2)	0,362(2)	0,1940(14)	0,011(7)
H16	-0,011(3)	0,426(2)	0,2555(16)	0,022(9)
H17	0,280(2)	-0,033(2)	0,2519(13)	0,008(7)
H18	0,208(2)	-0,058(2)	0,1532(14)	0,014(8)
H19	0,160(3)	0,064(2)	0,0956(16)	0,023(9)
H20	0,172(3)	0,204(2)	0,1374(15)	0,018(8)
H23	0,294(3)	0,554(2)	0,1531(15)	0,020(8)

Tabelle A.6: (Fortsetzung)

H24	0,224(3)	0,530(2)	0,2501(15)	0,017(8)
H25	0,510(3)	0,070(3)	0,2542(16)	0,029(10)
H26	0,361(2)	-0,362(2)	0,3054(15)	0,016(8)
H27	0,344(3)	-0,203(3)	0,3005(17)	0,031(10)
H28	0,548(3)	0,370(2)	0,2683(16)	0,024(9)
H29	0,569(2)	0,385(2)	0,3797(14)	0,013(7)
H30	0,576(3)	0,520(2)	0,4317(16)	0,024(9)
H31	0,418(3)	0,600(2)	0,4513(16)	0,022(9)
H32	0,260(2)	0,543(2)	0,4148(13)	0,011(7)

A.1.3 [Fe^{II}Fe^{III}(μ_3 -O)(dpa)₂Cl]₂ (3)

Summenformel	C ₄₀ H ₃₂ N ₁₂ O ₂ Fe ₄ Cl ₂
Kristall	orange Quader
Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
Gitterkonstanten / Å (°)	<i>a</i> = 11,428(1), <i>b</i> = 17,161(2), <i>c</i> = 10,946(1) <i>β</i> = 116,036(2)
Volumen / Å ³	1928,7(3)
Formeleinheiten	4
Röntgendichte / g cm ⁻³	1,734
Temperatur	100 K
2 θ_{max}	70°
<i>hkl</i> -Bereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
F(000)	1020
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1,669
Zahl der gemessenen Reflexe	29902
davon symmetrieunabhängig	8056 (<i>R</i> _{int} = 0,0350)
Anzahl d. Parameter	335
Restelektronendichte / e·Å ⁻³ (max / min)	1,366 / -0,5
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0429
ωR_2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,1038
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0554
ωR_2 (alle Daten)	0,1115
Datenbank	-

Tabelle A.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{dpa})_2\text{Cl}]_2$ (3). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
Fe1	0,42041(2)	0,47270(1)	0,86178(3)	0,01248(6)
Fe2	0,69688(3)	0,42237(1)	0,93278(3)	0,01383(6)
Cl3	0,90547(5)	0,38351(3)	1,05804(5)	0,02132(9)
O1	0,59032(13)	0,45372(7)	1,01059(13)	0,0144(2)
N4	0,26879(16)	0,53139(9)	0,68841(16)	0,0164(3)
N5	0,69219(15)	0,50737(9)	0,79146(15)	0,0154(3)
N1	0,40861(15)	0,35783(8)	0,78297(16)	0,0148(3)
N6	0,47569(15)	0,53472(9)	0,72753(15)	0,0143(3)
N2	0,26720(16)	0,39521(9)	0,85789(16)	0,0159(3)
N3	0,60827(15)	0,33522(9)	0,78621(16)	0,0155(3)
C1	0,48194(17)	0,31258(10)	0,73929(17)	0,0144(3)
C2	0,58067(18)	0,54141(10)	0,69937(18)	0,0146(3)
C3	0,35462(18)	0,56749(10)	0,65228(18)	0,0154(3)
C4	0,80115(19)	0,51253(12)	0,7730(2)	0,0194(3)
C5	0,6916(2)	0,57846(11)	0,5636(2)	0,0194(3)
C6	0,5206(2)	0,20870(11)	0,61258(19)	0,0198(3)
C7	0,3129(2)	0,63111(11)	0,56197(19)	0,0193(3)
C8	0,57898(19)	0,57607(11)	0,58102(19)	0,0174(3)
C9	0,16733(19)	0,38879(11)	0,8897(2)	0,0196(3)
C10	0,30078(18)	0,33538(10)	0,79769(18)	0,0157(3)
C11	0,43562(19)	0,24911(11)	0,64882(19)	0,0184(3)
C12	0,6880(2)	0,29583(11)	0,7462(2)	0,0189(3)
C13	0,8061(2)	0,54757(12)	0,6624(2)	0,0207(3)

Tabelle A.7: (Fortsetzung)

C14	0,6496(2)	0,23197(11)	0,6619(2)	0,0202(3)
C15	0,2291(2)	0,26502(11)	0,7690(2)	0,0200(3)
C16	0,0935(2)	0,32192(13)	0,8642(2)	0,0229(4)
C17	0,1439(2)	0,55243(13)	0,6343(2)	0,0226(4)
C18	0,1260(2)	0,25964(12)	0,8031(2)	0,0231(4)
C19	0,1825(2)	0,65180(12)	0,5057(2)	0,0236(4)
C20	0,0947(2)	0,61185(14)	0,5393(2)	0,0256(4)

Tabelle A.8: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **3**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+\dots+2hka*b*U_{12}]$. (Standardabweichung in Klammern).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe1	0,01523(11)	0,01079(10)	0,01181(10)	-0,00011(8)	0,00631(9)	-0,00036(7)
Fe2	0,01561(12)	0,01357(11)	0,01321(11)	0,00083(8)	0,00716(9)	-0,00029(8)
Cl3	0,01719(19)	0,0246(2)	0,01946(19)	0,00387(15)	0,00553(16)	0,00166(15)
O1	0,0166(6)	0,0134(5)	0,0130(5)	0,0001(4)	0,0065(5)	-0,0012(4)
N4	0,0162(7)	0,0184(6)	0,0145(6)	0,0020(5)	0,0066(5)	0,0010(5)
N5	0,0152(6)	0,0162(6)	0,0146(6)	-0,0013(5)	0,0065(5)	0,0004(5)
N1	0,0177(7)	0,0116(6)	0,0158(6)	-0,0005(5)	0,0079(5)	-0,0015(5)
N6	0,0152(6)	0,0143(6)	0,0129(6)	0,0002(5)	0,0056(5)	0,0015(5)
N2	0,0183(7)	0,0132(6)	0,0172(7)	-0,0014(5)	0,0086(6)	-0,0023(5)
C1	0,0181(7)	0,0126(6)	0,0120(6)	0,0010(5)	0,0063(6)	0,0000(5)

Tabelle A.8: (Fortsetzung)

C2	0,0171(7)	0,0139(7)	0,0131(7)	-0,0019(5)	0,0069(6)	-0,0002(5)
C3	0,0175(7)	0,0149(7)	0,0126(7)	0,0011(6)	0,0056(6)	-0,0001(5)
C4	0,0161(8)	0,0216(8)	0,0205(8)	0,0001(6)	0,0079(7)	0,0026(6)
C5	0,0231(9)	0,0201(8)	0,0172(8)	-0,0013(6)	0,0108(7)	0,0015(6)
C6	0,0265(9)	0,0163(7)	0,0148(7)	0,0022(7)	0,0074(7)	-0,0023(6)
C7	0,0227(9)	0,0186(8)	0,0156(7)	0,0038(6)	0,0075(7)	0,0038(6)
C8	0,0202(8)	0,0180(7)	0,0142(7)	0,0005(6)	0,0076(6)	0,0016(6)
C9	0,0180(8)	0,0195(8)	0,0223(8)	-0,0006(6)	0,0098(7)	-0,0027(6)
C10	0,0175(7)	0,0134(7)	0,0141(7)	-0,0003(5)	0,0049(6)	-0,0007(5)
C11	0,0205(8)	0,0158(7)	0,0164(7)	0,0005(6)	0,0058(6)	-0,0033(6)
C12	0,0214(8)	0,0182(7)	0,0194(8)	0,0006(6)	0,0112(7)	-0,0026(6)
C13	0,0204(8)	0,0235(8)	0,0214(8)	-0,0006(7)	0,0122(7)	0,0039(7)
C14	0,0265(9)	0,0180(8)	0,0182(8)	0,0037(7)	0,0117(7)	-0,0018(6)
C15	0,0222(8)	0,0146(7)	0,0226(8)	-0,0027(6)	0,0092(7)	-0,0034(6)
C16	0,0185(8)	0,0239(9)	0,027(1)	-0,0031(7)	0,0105(8)	-0,0014(7)
C17	0,0188(8)	0,0260(9)	0,0219(9)	0,0021(7)	0,0080(7)	0,0018(7)
C18	0,0202(9)	0,0196(8)	0,0274(10)	-0,0050(7)	0,0085(7)	-0,0016(7)
C19	0,0259(9)	0,0232(9)	0,0186(8)	0,0065(7)	0,0070(7)	0,0041(7)
C20	0,0191(9)	0,0312(10)	0,0226(9)	0,0063(8)	0,0055(7)	0,0048(8)

Tabelle A.9: Wasserstoffatomkoordinaten und isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von **3**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
H1	0,018(3)	0,6287(15)	0,508(3)	0,016(6)
H2	0,769(3)	0,3138(16)	0,781(3)	0,019(6)
H3	0,152(3)	0,4311(15)	0,926(3)	0,018(6)
H4	0,083(3)	0,2194(19)	0,790(3)	0,035(8)
H5	0,092(3)	0,5235(17)	0,664(3)	0,024(7)
H6	0,869(3)	0,4898(16)	0,839(3)	0,020(6)
H7	0,689(3)	0,5994(16)	0,477(3)	0,021(7)
H8	0,506(3)	0,5915(15)	0,511(3)	0,020(6)
H9	0,375(3)	0,6637(16)	0,545(3)	0,021(7)
H10	0,347(3)	0,2352(16)	0,611(3)	0,021(7)
H11	0,253(3)	0,2248(16)	0,736(3)	0,021(7)
H12	0,493(3)	0,1667(16)	0,554(3)	0,019(6)
H13	0,711(3)	0,2069(17)	0,645(3)	0,027(7)
H14	0,041(3)	0,3135(19)	0,890(4)	0,040(9)
H15	0,157(3)	0,6946(19)	0,445(3)	0,037(8)
H16	0,882(3)	0,5523(18)	0,659(3)	0,028(7)

A.1.4 Fe(dps)₂Cl₂ (4)

Summenformel	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ FeS ₂ Cl ₂
Kristall	orange-farbene Quader
Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)	orthorhombisch, <i>Pbcn</i> (Nr. 60)
Gitterkonstanten / Å	$a = 8,638(1)$, $b = 16,775(2)$, $c = 14,585(2)$
Volumen / Å ³	2113,49(5)
Formeleinheiten	4
Röntgendichte / g cm ⁻³	1,632
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	61°
<i>hkl</i> -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-23 \leq k \leq 23$, $-20 \leq l \leq 20$
F(000)	1024
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1,18
Zahl der gemessenen Reflexe	29179
davon symmetrieunabhängig	3232 ($R_{int} = 0,0769$)
Anzahl d. Parameter	164
Restelektronendichte / e·Å ⁻³ (max / min)	0,65 / -0,52
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0432
ωR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1288
R_1 (alle Daten)	0,0643
ωR_2 (alle Daten)	0,1436
Datenbank	-

Tabelle A.10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von $\text{Fe(dps)}_2\text{Cl}_2$ (4). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
Fe1	0	0,02920(2)	1/4	0,01236(12)
Cl2	0,09127(7)	-0,06494(3)	0,36455(4)	0,02014(14)
S3	0,24667(9)	0,18935(4)	0,18259(4)	0,03089(19)
C1	-0,0772(3)	0,12761(13)	0,07578(15)	0,0189(4)
N1	-0,1101(2)	0,12603(11)	0,16632(13)	0,0178(4)
N2	0,2293(2)	0,02872(13)	0,18065(13)	0,0207(4)
C2	0,3190(3)	0,09179(18)	0,16344(16)	0,0254(5)
N3	0,1917(3)	0,18722(14)	0,29985(17)	0,0315(5)
C3	-0,1184(3)	0,19042(14)	0,01921(16)	0,0223(5)
C4	0,2355(3)	0,25298(16)	0,35179(18)	0,0265(5)
C5	-0,1962(3)	0,25464(14)	0,05652(17)	0,0265(5)
C8	0,2894(3)	-0,04407(18)	0,16448(18)	0,0284(6)
C7	0,4687(3)	0,0853(3)	0,12829(19)	0,0415(9)
C6	0,5282(3)	0,0108(3)	0,1115(2)	0,0511(11)
C9	0,4381(4)	-0,0546(3)	0,1306(2)	0,0431(9)

Tabelle A.11: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **4**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+\dots+2hka*b*U_{12}]$. (Standardabweichung in Klammern).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe1	0,0125(2)	0,0109(2)	0,0137(2)	0,00000	0,00221(15)	0,00000
Cl2	0,0266(3)	0,0150(2)	0,0188(3)	0,0059(2)	0,0031(2)	0,00362(18)
S3	0,0454(4)	0,0320(4)	0,0153(3)	-0,0230(3)	0,0001(3)	0,0053(2)
C1	0,0257(11)	0,0164(10)	0,0146(10)	0,0016(9)	-0,0012(8)	-0,0024(8)
N1	0,0208(9)	0,0172(9)	0,0154(8)	0,0046(7)	-0,0009(7)	-0,0013(7)
N2	0,0161(9)	0,0314(11)	0,0147(9)	-0,0004(8)	0,0021(7)	-0,0015(8)
C2	0,0186(10)	0,0464(15)	0,0111(9)	-0,0083(10)	-0,0006(8)	0,0024(9)
N3	0,0358(12)	0,0312(12)	0,0276(11)	-0,0097(10)	-0,0055(10)	0,0052(9)
C3	0,0311(12)	0,0192(11)	0,0165(11)	0,0019(9)	-0,0046(9)	0,0001(8)
C4	0,0359(14)	0,0207(12)	0,0230(12)	-0,0138(10)	-0,0085(10)	0,0071(10)
C5	0,0405(14)	0,017(1)	0,0220(12)	0,0073(10)	-0,0074(10)	0,0023(9)
C8	0,0235(12)	0,0403(15)	0,0214(12)	0,0123(11)	0,0018(9)	-0,0016(11)
C7	0,0175(12)	0,089(3)	0,0178(12)	-0,0175(15)	0,0009(9)	0,0015(14)
C6	0,0139(12)	0,119(4)	0,0207(13)	0,0079(16)	0,002(1)	-0,0017(17)
C9	0,0287(15)	0,079(3)	0,0213(13)	0,0297(17)	0,0021(11)	-0,0059(14)

Tabelle A.12: Wasserstoffatomkoordinaten und isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von **4**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
H1	-0,015(3)	0,0851(18)	0,053(2)	0,016(7)
H2	-0,081(4)	0,188(2)	-0,043(3)	0,050(11)
H3	-0,222(4)	0,2998(19)	0,018(2)	0,031(8)
H4	0,531(4)	0,137(2)	0,120(3)	0,046(10)
H5	0,465(4)	-0,103(2)	0,122(3)	0,037(10)
H6	0,291(4)	0,287(2)	0,324(3)	0,045(10)
H7	0,622(4)	0,006(2)	0,091(3)	0,051(11)
H8	0,223(4)	-0,0857(19)	0,180(2)	0,027(8)

A.1.5 Fe(dpds)Cl₂ (5)

Summenformel	C ₁₀ H ₈ N ₂ FeS ₂ Cl ₂
Kristall	orange-farbene Quader
Kristallsystem, Raumgruppe (Nr.)	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten / Å (°)	$a = 7,787(4)$, $b = 8,152(5)$, $c = 11,905(7)$ $\alpha = 93,829(1)$, $\beta = 108,471(1)$, $\gamma = 114,123(1)$
Volumen / Å ³	637,12(6)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte / g cm ⁻³	1,809
Temperatur	293 K
$2\theta_{max}$	70°
hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 13$, $-18 \leq l \leq 19$
F(000)	348
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1,91
Zahl der gemessenen Reflexe	10003
davon symmetrieunabhängig	5173 ($R_{int} = 0,0158$)
Anzahl d. Parameter	191
Restelektronendichte / e·Å ⁻³ (max / min)	4,01 / -5,75
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0549
ωR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,2466
R_1 (alle Daten)	0,0572
ωR_2 (alle Daten)	0,2539
Datenbank	-

Tabelle A.13: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von $\text{Fe}(\text{dpds})\text{Cl}_2$ (5). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
Fe1	0,20044(2)	0,01340(2)	0,21694(1)	0,01280(6)
Cl2	0,49284(3)	0,25487(3)	0,22961(2)	0,01605(6)
Cl1	-0,11817(3)	-0,01889(3)	0,12227(2)	0,01676(6)
S4	0,00545(3)	-0,39062(3)	0,27523(2)	0,01608(7)
S5	0,22021(4)	-0,26760(3)	0,44749(2)	0,01697(7)
N1	0,24448(12)	-0,20831(11)	0,15914(7)	0,01371(13)
N2	0,23600(12)	0,06254(11)	0,40253(7)	0,01463(13)
C1	0,23782(13)	-0,04400(12)	0,48345(8)	0,01427(14)
C2	0,29104(15)	0,30420(14)	0,55802(9)	0,01809(16)
C3	0,26017(15)	0,23360(13)	0,44039(9)	0,01707(15)
C4	0,15229(13)	-0,37357(12)	0,18450(8)	0,01355(14)
C5	0,35757(15)	-0,34750(14)	0,03266(9)	0,01720(15)
C6	0,25913(15)	-0,51746(14)	0,05726(9)	0,01767(16)
C7	0,26428(15)	0,01465(14)	0,60352(8)	0,01733(16)
C8	0,34796(14)	-0,19606(13)	0,08600(8)	0,01599(15)
C9	0,15591(15)	-0,53116(13)	0,13553(8)	0,01614(15)
C10	0,29361(15)	0,19246(15)	0,64101(9)	0,01844(16)

Tabelle A.14: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **5**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^2U_{11}+\dots+2hka*b*U_{12}]$. (Standardabweichung in Klammern).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe1	0,01270(8)	0,01070(8)	0,01457(9)	0,00500(6)	0,00517(6)	0,00219(5)
Cl2	0,01532(11)	0,01288(10)	0,01721(11)	0,00369(8)	0,00647(8)	0,00313(7)
Cl1	0,0134(1)	0,01526(11)	0,01927(11)	0,00586(8)	0,00415(8)	0,00397(8)
S4	0,01351(11)	0,01423(11)	0,01844(11)	0,00384(8)	0,00706(8)	0,00238(8)
S5	0,02065(12)	0,01632(11)	0,01582(11)	0,01033(9)	0,00633(8)	0,00505(8)
N1	0,0134(3)	0,0120(3)	0,0153(3)	0,0055(2)	0,0053(2)	0,0025(2)
N2	0,0157(3)	0,0134(3)	0,0141(3)	0,0059(3)	0,0059(2)	0,0028(2)
C1	0,0131(3)	0,0149(3)	0,0140(3)	0,0061(3)	0,0047(3)	0,0024(3)
C2	0,0187(4)	0,0173(4)	0,0175(4)	0,0083(3)	0,0065(3)	0,0003(3)
C3	0,0195(4)	0,0142(4)	0,0172(4)	0,0072(3)	0,0074(3)	0,0025(3)
C4	0,0124(3)	0,0119(3)	0,0150(3)	0,0050(3)	0,0043(3)	0,0022(3)
C5	0,0165(4)	0,0196(4)	0,0162(3)	0,0095(3)	0,0059(3)	0,0014(3)
C6	0,0183(4)	0,0167(4)	0,0172(4)	0,0099(3)	0,0038(3)	0,0002(3)
C7	0,0167(4)	0,0215(4)	0,0149(3)	0,0095(3)	0,0062(3)	0,0040(3)
C8	0,0152(4)	0,0153(4)	0,0174(3)	0,0065(3)	0,0066(3)	0,0031(3)
C9	0,0173(4)	0,0123(3)	0,0171(3)	0,0071(3)	0,0042(3)	0,0016(3)
C10	0,0173(4)	0,0218(4)	0,0150(3)	0,0090(3)	0,0051(3)	0,0008(3)

Tabelle A.15: Wasserstoffatomkoordinaten und isotrope Auslenkungsfaktoren (\AA^2) von **5**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. (Standardabweichung in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
H1	-0,415(2)	0,0849(17)	-0,07169(11)	0,002(2)
H2	0,069(4)	-0,656(3)	0,154(2)	0,048(6)
H3	-0,252(3)	0,080(2)	0,3467(15)	0,018(4)
H4	0,267(3)	-0,625(3)	0,0196(17)	0,029(4)
H5	0,317(3)	0,238(2)	0,7210(16)	0,022(4)
H6	0,310(3)	0,430(2)	0,5834(16)	0,021(4)
H7	0,431(3)	-0,330(2)	-0,0138(16)	0,025(4)
H8	0,2496(19)	0,3039(17)	0,3743(11)	0,000(2)

A.2 Spektroskopische Daten

A.2.1 CrCrNi(dpa)₄Cl₂·Et₂O (1)

Tabelle A.16: Bandenzuordnungen im IR- und Raman-Spektrum von **1**.

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Zuordnung
1420 - 1670	1410 - 1670	ν (ring)
740 - 1020	740 - 1020	γ (CH)
1020- 1350	1020 - 1350	δ (CH) + ν (ring)
1265	1255	C–N–C sym. str
1370	1370	C–N–C as. str
2850 - 3070		arom. C–H str
620 - 730	620 - 730	Δ (ring)
480- 500	380 - 500	Γ (ring)
	540	Cr–Cr sym. str
349	349	Cr–Cl sym. str
	388	Cr–N sym. str
	235	Ni–N sym. str
	223	Ni–Cl sym. str

A.2.2 $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ (2)

Tabelle A.17: Bandenzuordnungen im IR- und Raman-Spektrum von 2.

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
1420 - 1640	1420 - 1640	ν (ring)
740 - 1020	740 - 1020	γ (CH)
1020- 1360	1020 - 1360	δ (CH) + ν (ring)
426	304	Cu–Cl as. str. axial
1256	1255	C–N–C sym. str
1365	1370	C–N–C as. str
2900 - 3070		arom. C–H. str
620 - 740	620 - 730	Δ (ring)
400- 500	380 - 500	Γ (ring)
	549	Cr–Cr sym. str
	375	Cr–Cl sym. str
	395	Cr–N sym. str

A.2.3 $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ (**3**)Tabelle A.18: Bandenzuordnungen im IR- und Raman-Spektrum von **3**.

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
1420- 1660	1420 - 1650	ν (ring)
740 - 1020	740 - 1020	γ (CH)
1010- 1340	1010 - 1350	δ (CH) + ν (ring)
1256	1255	C–N–C sym. str
1380	1380	C–N–C as. str
2860 - 3080		arom. C–H. str
620 - 730	620 - 730	Δ (ring)
420- 540	410 - 540	Γ (ring)
	285	Fe–Cl sym. str
	247	Fe–N sym. str
	528	ν (Fe–O–Fe) sym. str
728	722	ν (Fe–O–Fe) as. str
	100	δ (Fe–O–Fe) as. str

A.2.4 Fe(dps)₂Cl₂ (4)Tabelle A.19: Bandenzuordnungen im IR- und Raman-Spektrum von **4**

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Zuordnung
1450 - 1650	1450 - 1650	ν (ring)
740 - 1050	740 - 1050	γ (CH)
960 - 1490	960 - 1490	δ (CH) + ν (ring)
	639	C–S–C sym. str
	725	C–S–C as. str
1087	1094	C–S sym. str
3010 - 3090	3030 - 3070	arom. C–H. str
630 - 740	620 - 740	Δ (ring)
420- 540	400 - 520	Γ (ring)
	292	Fe–Cl sym. str
	246	Fe–N sym. str

A.2.5 Fe(dpds)Cl₂ (5)Tabelle A.20: Bandenzuordnungen im IR- und Raman-Spektrum von **5**.

IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Zuordnung
1450 - 1650	1450 - 1650	ν (ring)
740 - 1050	750 - 1050	γ (CH)
960 - 1340	960 - 1340	δ (CH) + ν (ring)
	642	C–S–C sym. str
	723	C–S–C as. str
1087	1095	C–S sym. str
2950 - 3090	2950 - 3090	arom. C–H. str
600 - 685	600 - 685	Δ (ring)
410- 510	410 - 510	Γ (ring)
	288	Fe–Cl sym. str
	240	Fe–N sym. str
523	523	S–S sym. str

A.3 Auswertung der magnetischen Messungen

A.3.1 CrCrNi(dpa)₄Cl₂·Et₂O (1)

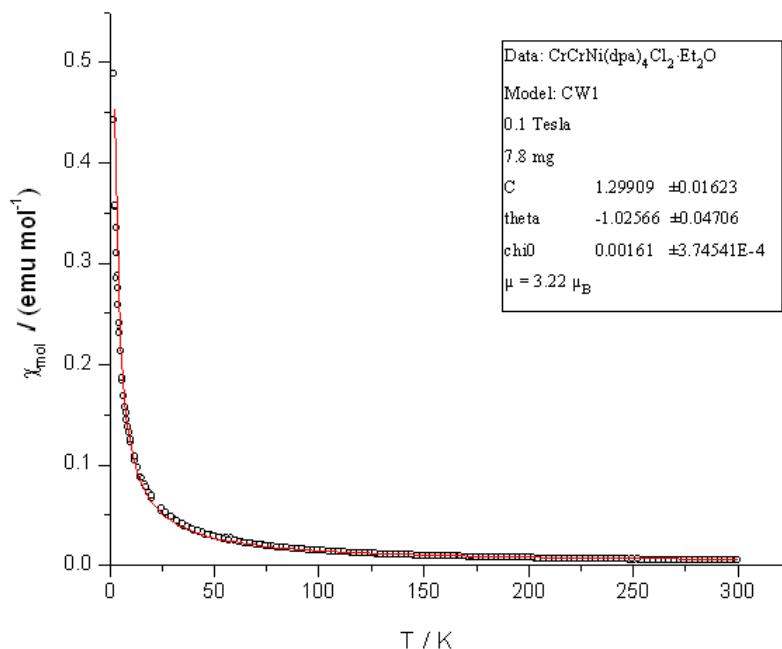


Abbildung 2.43: Curie-Weiss-Fit der mag. Daten von **1** bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.

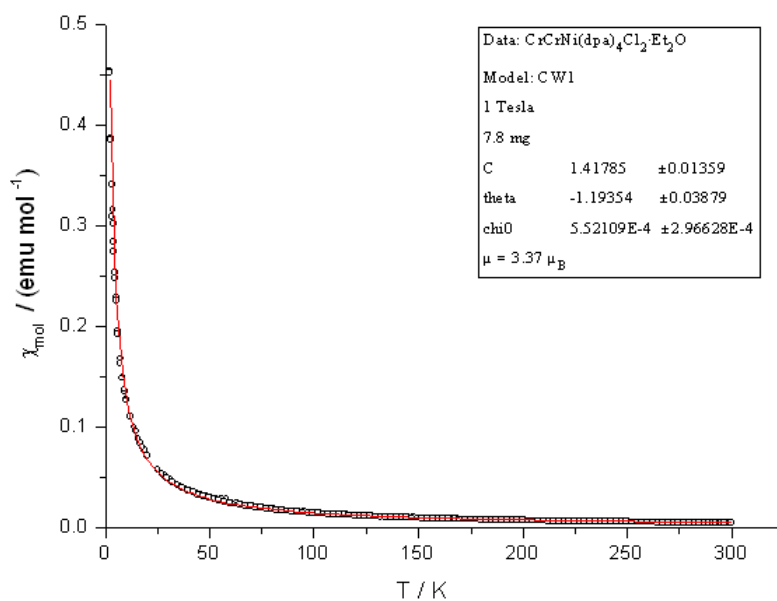


Abbildung 2.44: Curie Weiss-Fit der mag. Daten von **1** bei einer Feldstärke von 1 Tesla.

A.3.2 $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2] \cdot [\text{CuCl}_2]$ (2)

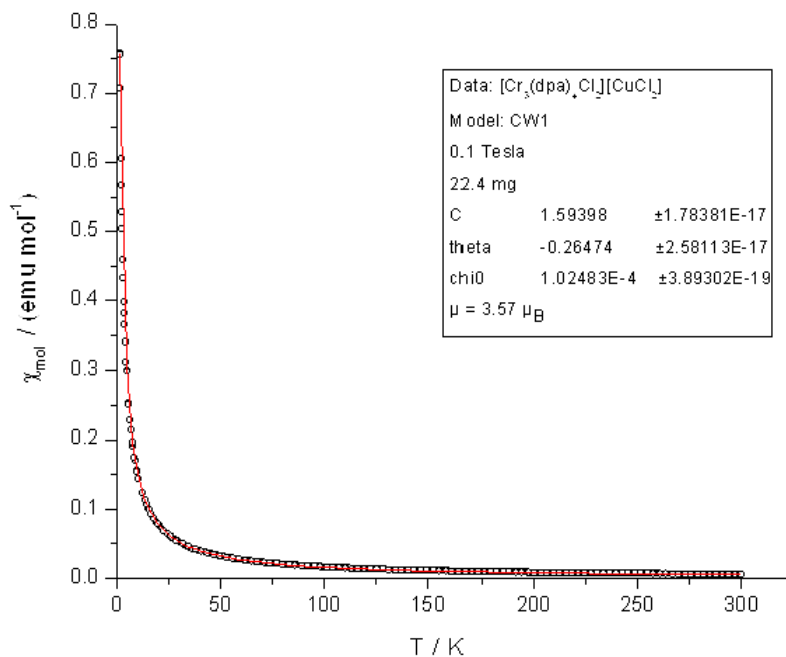


Abbildung 2.45: Curie Weiss-Fit der mag. Daten von **2** bei einer Feldstärke von 0,1 Tesla.

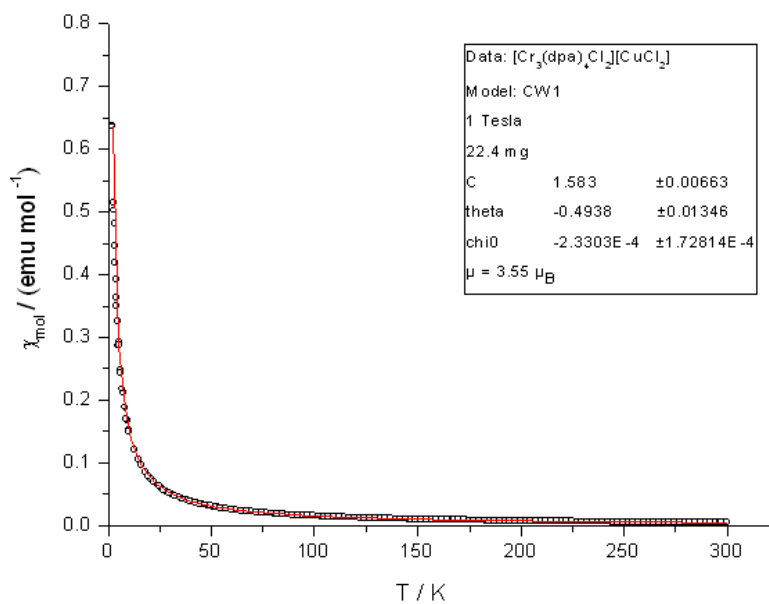


Abbildung 2.46: Curie Weiss-Fit der mag. Daten von **2** bei einer Feldstärke von 1 Tesla.

A.3.3 Diamagnetische Korrektur an CrCrNi(dpa)₄Cl₂·Et₂O (1)

Summenformel: C₄₄ H₄₂ N₁₂ Cr₂ Ni Cl₂ O

Tabelle A.21: Diamagnetische Inkremente der Ionen bzw. Bindungsinkremente (aus Lit. [113] entnommen).

	$\chi_{\text{dia}} / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1}) [\text{SI}]$	$\chi_{\text{dia}} / (\text{emu mol}^{-1}) [\text{CGS}]$	X·[CGS]
Ni ²⁺	- 15 · 10 ⁻¹¹	- 11,91 · 10 ⁻⁶	- 1,19 · 10 ⁻⁵
Cr ²⁺	- 19 · 10 ⁻¹¹	- 15,2 · 10 ⁻⁶	- 3,04 · 10 ⁻⁵
Cl ⁻	- 33 · 10 ⁻¹¹	- 26,4 · 10 ⁻⁶	- 10,56 · 10 ⁻⁵
C–O ₂ ^{a)}	- 2,1 · 10 ⁻¹¹	- 1,8 · 10 ⁻⁶	- 0,18 · 10 ⁻⁵
C ₁ *–H	- 4,5 · 10 ⁻¹¹	- 3,6 · 10 ⁻⁶	- 2,88 · 10 ⁻⁵
C ₂ *–H	- 4,0 · 10 ⁻¹¹	- 3,2 · 10 ⁻⁶	- 7,68 · 10 ⁻⁵
C ₁ –N ₁	- 4,8 · 10 ⁻¹¹	- 3,84 · 10 ⁻⁶	- 6,14 · 10 ⁻⁵
C*–C*	- 3,0 · 10 ⁻¹¹	- 2,4 · 10 ⁻⁶	- 7,68 · 10 ⁻⁵

a) Der Index gibt die Zahl der an das betreffende Atom gebundenen C-Atome an.

“*” bedeutet sp²-Hybridisierung

X = Zahl der Atome und „Gruppen“ [(z. B. hier 2(Cr²⁺))]

$$\chi_{\text{dia}_{\text{tot}}} = 1\chi_{\text{dia}}(\text{Ni}^{2+}) + 2\chi_{\text{dia}}(\text{Cr}^{2+}) + 2\chi_{\text{dia}}(\text{Cl}^-) + 1\chi_{\text{dia}}(\text{C}-\text{O}_2) + 8\chi_{\text{dia}}(\text{C}_1^*-\text{H}) + 24\chi_{\text{dia}}(\text{C}_2^*-\text{H}) + 16\chi_{\text{dia}}(\text{C}_1-\text{N}_1) + 32\chi_{\text{dia}}(\text{C}^*-\text{C}^*)$$

$$\chi_{\text{dia}_{\text{tot}}} = - 3,697 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

A.3.4 Diamagnetische Korrektur an $[\text{Cr}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2]\cdot[\text{CuCl}_2]$ (2)

Summenformel: $\text{C}_{40} \text{H}_{32} \text{N}_{12} \text{Cr}_3 \text{Cu}_1 \text{Cl}_4$

Tabelle A.22: Diamagnetische Inkremente der Ionen bzw. Bindungsinkremente (aus Lit. [113] entnommen).

	$\chi_{\text{dia}} / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1}) [\text{Si}]$	$\chi_{\text{dia}} / (\text{emu mol}^{-1}) [\text{CGS}]$	X·[CGS]
Cr^{2+}	$- 19 \cdot 10^{-11}$	$- 15,2 \cdot 10^{-6}$	$- 3,04 \cdot 10^{-5}$
Cr^{3+}	$- 14 \cdot 10^{-11}$	$- 11,2 \cdot 10^{-6}$	$- 1,11 \cdot 10^{-5}$
Cl^-	$- 33 \cdot 10^{-11}$	$- 26,4 \cdot 10^{-6}$	$- 10,56 \cdot 10^{-5}$
Cu^+	$- 15 \cdot 10^{-11}$	$- 12 \cdot 10^{-6}$	$- 1,2 \cdot 10^{-5}$
C_1^*-H	$- 4,5 \cdot 10^{-11}$	$- 3,6 \cdot 10^{-6}$	$- 2,88 \cdot 10^{-5}$
C_2^*-H	$- 4,0 \cdot 10^{-11}$	$- 3,2 \cdot 10^{-6}$	$- 7,68 \cdot 10^{-5}$
C_1-N_1	$- 4,8 \cdot 10^{-11}$	$- 3,84 \cdot 10^{-6}$	$- 6,14 \cdot 10^{-5}$
C^*-C^*	$- 3,0 \cdot 10^{-11}$	$- 2,4 \cdot 10^{-6}$	$- 7,68 \cdot 10^{-5}$

“*” bedeutet sp^2 -Hybridisierung

X = Zahl der Atome und „Gruppen“ [z. B. hier $2(\text{Cr}^{2+})$]

$$\begin{aligned} \chi_{\text{dia}_{tot}} &= 2\chi_{\text{dia}}(\text{Cr}^{2+}) + 1\chi_{\text{dia}}(\text{Cr}^{3+}) + 4\chi_{\text{dia}}(\text{Cl}^-) + 1\chi_{\text{dia}}(\text{Cu}^+) + 8\chi_{\text{dia}}(\text{C}_1^*-\text{H}) + 24\chi_{\text{dia}}(\text{C}_2^*-\text{H}) \\ &+ 16\chi_{\text{dia}}(\text{C}_1-\text{N}_1) + 32\chi_{\text{dia}}(\text{C}^*-\text{C}^*) \\ \chi_{\text{dia}_{tot}} &= - 3,789 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1} \end{aligned}$$

A.3.5 Diamagnetische Korrektur an $\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$ (3)

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Fe}_4\text{Cl}_2$

Tabelle A.22: Diamagnetische Inkremente der Ionen bzw. Bindungsinkremente (aus Lit. [113] entnommen).

	$\chi_{\text{dia}} / (\text{m}^3 \text{mol}^{-1}) [\text{SI}]$	$\chi_{\text{dia}} / (\text{emu mol}^{-1}) [\text{CGS}]$	X · [CGS]
Fe^{2+}	$- 16 \cdot 10^{-11}$	$- 15,2 \cdot 10^{-6}$	$- 2,56 \cdot 10^{-5}$
Fe^{3+}	$- 13 \cdot 10^{-11}$	$- 11,2 \cdot 10^{-6}$	$- 2,6 \cdot 10^{-5}$
Cl^-	$- 33 \cdot 10^{-11}$	$- 26,4 \cdot 10^{-6}$	$- 2,08 \cdot 10^{-5}$
O^{2-}	$- 15 \cdot 10^{-11}$	$- 12 \cdot 10^{-6}$	$- 2,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_1^*\text{-H}$	$- 4,5 \cdot 10^{-11}$	$- 3,6 \cdot 10^{-6}$	$- 2,88 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2^*\text{-H}$	$- 4,0 \cdot 10^{-11}$	$- 3,2 \cdot 10^{-6}$	$- 7,68 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_1\text{-N}_1$	$- 4,8 \cdot 10^{-11}$	$- 3,84 \cdot 10^{-6}$	$- 6,14 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}^*\text{-C}^*$	$- 3,0 \cdot 10^{-11}$	$- 2,4 \cdot 10^{-6}$	$- 7,68 \cdot 10^{-5}$

“*” bedeutet sp^2 -Hybridisierung

X = Zahl der Atome und „Gruppen“ [z. B. hier $2(\text{Fe}^{2+})$]

$$\chi_{\text{dia}_{\text{tot}}} = 2\chi_{\text{dia}}(\text{Fe}^{2+}) + 2\chi_{\text{dia}}(\text{Fe}^{3+}) + 2\chi_{\text{dia}}(\text{Cl}^-) + 2\chi_{\text{dia}}(\text{O}^{2-}) + 8\chi_{\text{dia}}(\text{C}_1^*\text{-H}) + 24\chi_{\text{dia}}(\text{C}_2^*\text{-H}) + 16\chi_{\text{dia}}(\text{C}_1\text{-N}_1) + 32\chi_{\text{dia}}(\text{C}^*\text{-C}^*)$$

$$\chi_{\text{dia}_{\text{tot}}} = - 3,402 \cdot 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$$

Anhang B

Publikationen

B.1 Artikel

1. D. Aydın-Cantürk, H. Nuss, *Synthesis, Structure Determination, and Magnetic Properties of the New Heterometallic Chain Compound CrCrNi(di-2,2'-pyridylamido)₄Cl₂·Et₂O*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 543-546.
2. D. Aydın-Cantürk, H. Nuss, *Synthesis, Structure Determination, and Magnetic Properties of [Cr₃(dpa)₄Cl₂][CuCl₂], a Compound Comprising a Trinuclear Chain Cation*, *Z. Naturforsch. B*, **2012**, 67b, 759-764.

Anhang C

Dank

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Martin Jansen für die Möglichkeit, die vorliegende Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen, seine wertvollen Anregungen sowie seine motivierende Unterstützung. Weiterhin gilt mein Dank Frau Dr. Hannelore Nuss für die interessante Themenstellung, für die Einkristallstrukturanalysen, für ihre Diskussionsbereitschaft sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Zudem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Anfertigung des Mitberichts und Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Weiteren Dank an:

Herrn Armin Schulz für die Aufnahme der RAMAN-Spektren;

Frau Eva Brücher für die Durchführung der SQUID-Messungen;

Frau Sabine Prill-Diemer und Herrn Dr. Jakob Wilfert für die Durchführung der REM/EDX-Untersuchungen;

Herrn Dr. Ralph Hübner für seine Hilfe bei der Interpretation der EPR-Messungen;

Herrn Wolfgang König für die Aufnahme der Infrarot-Spektren;

Herrn Dr. Reinhard Kremer für die Messung der EPR-Spektren;

Herrn Kammerlander stellvertretend für die Glastechnik, für das Engagement beim Reparieren und Anfertigen der benötigten Glasgeräte;

allen aktuellen und ehemaligen 5D12 Labormitgliedern Herrn Thomas Pilz, Herrn Moritz Stahl, Frau Güliz Cakmak, Frau Sabine Prill-Diemer und Herrn Markus König für die freundliche Aufnahme in das Labor 5D12, die tolle Arbeitsatmosphäre und die gemeinsame, harmonische Zeit.

Für die entgegengebrachte Kameradschaft und nette Arbeitsatmosphäre danke ich Frau Fanny Schurz, Frau Marie Luise Schreiber, Frau Liana Vella-Zarb, Herrn Hasan Cakmak, Frau Katarina Djuris, Herrn Andreas Müller, Herrn Martin Etter und natürlich allen Mitgliedern des Arbeitskreises.

Mein ganz besonderer Dank gilt den wichtigsten Menschen in meinem Leben, meiner Familie - meinen Eltern, meinem Bruder und meinem Mann, für die grenzenlose und uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen und den nötigen Rückhalt, den sie mir im Leben geben. Ich möchte mich hiermit für ihre unausschöpfbare Liebe und für ihre Kraft ganz herzlich bedanken. Danke!

Anhang D

Lebenslauf

Name	Dilahan Cantürk geb. Aydin
Geburtsdatum	09.05.1983
Geburtsort	Kirchheim unter Teck
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulische Ausbildung

1989 – 1993	Freihof-Grundschule, Kirchheim unter Teck
1993 – 1999	Freihof-Realschule, Kirchheim unter Teck
1999 – 2002	Fritz-Ruoff-Schule, Ernährungswissenschaftliches Gymnasium auf dem Säer, Nürtingen
07/2002	Allgemeine Hochschulreife

Praktische Tätigkeiten

07/2002	Krankenpflegedienst, Klinikum Kirchheim unter Teck
03/2003-09/2003	Freiwilliges Soziales Jahr, Klinikum Kirchheim unter Teck
02/2009-07/2009	Studentische Hilfskraft, Institut für Anorganische Chemie, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen

Akademische Ausbildung

09/2003-07/2009	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
-----------------	--

ANHANG D. LEBENS LAUF

- 02/2006 Vordiplom
- 01/2009-07/2009 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Ulrich Nagel, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
Reaktionsmöglichkeiten von 2-[2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-2-oxoethyl]-1H-isoindol-1,3(2H)-dion mit Hydrazin
- 07/2009 Diplom
- seit 08/2009 Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. Dr.h.c. Martin Jansen, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
Synthese und Charakterisierung neuer Übergangsmetallkomplexe

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbstständig angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Stuttgart, den

Dilahan Aydin-Cantürk