

Radikalverbrückte homodinukleare Übergangsmetallkomplexe mit Spin Crossover-Eigenschaften

Vom Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau zur Verleihung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

DE - 386

Vorgelegt von Niklas Bäsch, M. Sc.

Betreuer der Dissertation: Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 21.02.2023

Mainz 2023

Vom Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau am 01.02.2021 als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. A. Pierik

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Pierik

1. Berichterstatter: Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

2. Berichterstatter: Apl.-Prof. Dr. H. Sitzmann

Die in der vorliegenden Dissertation beschriebenen Experimente wurden während meiner Promotionszeit von Oktober 2017 bis Oktober 2021 im Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau in der Arbeitsgruppe von Prof. H.-J. Krüger, Ph. D. durchgeführt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, Niklas Bäsch, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Übernahme wörtlicher Zitate aus der Literatur sowie die Verwendung der Gedanken anderer Autoren habe ich an den entsprechenden Stellen innerhalb der Arbeit gekennzeichnet. Ich erkläre außerdem, dass die vorliegende Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Mainz, den 09.03.2023

Niklas Bäsch

Danksagungen

Ich danke Herrn *Prof. Hans-Jörg Krüger* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, die Bereitstellung der notwendigen Arbeitsmaterialien, die Finanzierung und seine Hilfestellungen sowohl während der Laborarbeitszeit als auch beim Verfassen dieser Dissertation. Darüber hinaus bedanke ich mich für seine Anpassung des ESR-Spektrums von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (**14**).

Ich bedanke mich bei Herrn *Dr. Harald Kelm* für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen, für die Aufnahme und Anpassung der Mößbauer-Spektren sowie für seine zahlreichen praktischen Ratschläge und Tipps für die präparative und analytische Laborarbeit.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn *Dr. Markus Schmitz* für die Analyse meiner Proben mit dem SQUID-Magnetometer sowie für die Anpassungen der erhaltenen magnetischen Daten. Zudem möchte ich ihm danken für seine Hilfestellungen in der alltäglichen Laborarbeit und die Weitergabe seiner Laborerfahrungen.

Ich danke Frau *Christiane Müller* für die Aufnahme der NMR-Spektren und ihre Ratschläge bezüglich der NMR-Spektroskopie.

Ich bedanke mich bei der *Analytikabteilung der Fachrichtung Organische Chemie* für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ich spreche Herrn *Prof. Dr. Christoph van Wüllen* meinen Dank aus für die Bereitstellung der Server-Kapazitäten zur Durchführung der DFT-Rechnungen.

Ich möchte Frau *Caro Hofmann* meinen Dank ausdrücken für ihre Unterstützung bei der Beschaffung von Chemikalien und Arbeitsmaterialien sowie bezüglich sämtlicher bürokratischer Themen, denen man während der Promotion begegnet.

Ich danke allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Krüger (*Kristin Krämer, Julian Lorenz, Alexander Haag, Emiel Dobbelaar, Dr. Christoph Metzger, Dr. Markus Schmitz, Dr.*

Harald Kelm, Roland Bischoff, Pascal Peter, Daniel Marhöfer, Thomas Frick, Caro Hofmann) für die freundliche und kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Ich bedanke mich bei meinem Vater *Bernd Bäsch* und meiner Freundin *Jennifer Werthmann* für das Korrekturlesen meiner Dissertation.

Großen Dank möchte ich meinen Eltern, *Karin und Bernd Bäsch*, ausdrücken, die mich stets während des Chemiestudiums und der anschließenden Promotion unterstützt haben.

Zum Schluss möchte ich meiner Freundin *Jennifer Werthmann* danken, die seit unserem Kennenlernen eine wichtige Stütze in meinem Leben geworden ist.

Für Jennifer

“An optimist sees an opportunity in every calamity; a pessimist sees a calamity in every opportunity.”

Winston Churchill

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Molekularer Magnetismus.....	3
2.2 Spin Crossover.....	17
3. Motivation.....	32
3.1 Design polynuklearer Metallkomplexe mit SCO-Eigenschaften	32
3.2 Diazapyridinophane als terminale Liganden.....	35
3.3 Redoxaktive Brückenliganden.....	40
3.4 Beeinflussung magnetischer Eigenschaften durch redoxaktive Liganden.....	46
3.5 Verwendung von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin als redoxaktiver Brückenligand	50
4. Zielsetzung	60
5. Ergebnisse	63
5.1 Synthese und Charakterisierung des Brückenliganden	63
5.2 Synthese und Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Übergangsmetallkomplexe mit bptz^-	64
5.2.1 Strukturelle Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und PF_6^-	68
5.2.2 Massenspektrometrische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und PF_6^-	84
5.2.3 UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und PF_6^-	87
5.2.4 IR-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und PF_6^-	99
5.2.5 Elektrochemische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und PF_6^-	105
5.2.6 Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und Zn^{2+}	121
5.2.7 Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und Ni^{2+}	129
5.2.8 Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und Cu^{2+}	142
5.3 Synthese und Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Ru^{2+}	155
5.3.1 Strukturelle Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Ru^{2+} .	157
5.3.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7)	164

5.3.3	ESR-spektroskopische Charakterisierung von von $[\{\text{Ru}(\text{L-N4Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$	(8)	171
5.3.4	Elektrochemische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Ru^{2+}		174
5.3.5	UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Ru^{2+}		180
5.4	Synthese und Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und $\text{Co}^{2+/3+}$		187
5.4.1	Strukturelle Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und $\text{Co}^{2+/3+}$		189
5.4.2	Magnetische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und $\text{Co}^{2+/3+}$		197
5.4.3	ESR-Spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und $\text{Co}^{2+/3+}$		203
5.4.4	UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und Co^{2+}		217
5.5	Synthese und Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Fe^{2+}		221
5.5.1	Strukturelle Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Fe^{2+}		224
5.5.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^0 und Fe^{2+}		235
5.5.3	Magnetische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und Fe^{2+}		247
5.5.4	Mößbauer-spektroskopische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Fe^{2+}		260
5.5.5	ESR-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und Fe^{2+}		272
5.5.6	UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Fe^{2+}		282
6.	Zusammenfassung und Ausblick		290
7.	Experimenteller Teil		305
7.1	Analysengeräte, -programme und -methoden		305
7.2	Ausgangsverbindungen und verwendete Chemikalien		311
7.3	Versuchsvorschriften		312
7.3.1	Synthese der Liganden		312
7.3.2	Synthese der Bis-Chlorido-Vorstufen		326
7.3.3	Synthese der homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe		332
8.	Literatur		397

9.	Lebenslauf	407
10.	Anhang	409
10.1	Abbildungsverzeichnis	409
10.2	Tabellenverzeichnis.....	420
10.3	Synthese und Charakterisierung von bptz	424
10.3.1	Synthese von bptz	424
10.3.2	Spektroskopische Charakterisierung von bptz.....	425
10.3.3	Elektrochemische Charakterisierung von bptz	431
10.4	IR-Spektren.....	435
10.5	ESI-Massenspektren und -simulationen	441
10.6	NMR-Spektren.....	456
10.7	Cyclovoltammogramme.....	463
10.8	Magnetische Daten	466
10.9	ESR-Spektren.....	468
10.10	Mößbauer-Spektren.....	469
10.11	Modifikationen von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$	477
10.12	Ausgewählte experimentelle Bindungslängen von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$ (16a) bei verschiedenen Messtemperaturen.....	478
10.13	Röntgenkristallographische Parameter	479

Abkürzungsverzeichnis

Bezeichnung	Abkürzung
1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentandionat	hfac
1,4,8,11-Tetraoxa-cyclotetradecan	cyclam
1-n-Propyl-tetrazol	ptz
2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan	L-N ₄ R ₂
2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat	tmhd
2,2'-Bibenzimidazol	bbzim
2,2-Bipyrimidin	bpym
2,5-Pyrazindicarboxylat	pn/dc
2,6-Di-(1H-pyrazol-3-yl)pyridin	3-bpp
3,5-Di-tert-butylcatechol	dbc
3,5-Di-tert-butylsemichinonat	dbsq
3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin	bptz
3,6-Di(2-pyridyl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin	H ₂ bptz
3-Diphenyl-1,3-propandionat	dmi
Acenaphten-1,2-diimin	bian
Acetonitril	MeCN
Acetylacetonat	acac
Anodischer Spitzenstrom	<i>i_{pa}</i>
Antiferromagnetisch	AF
Anzahl ungepaarter Elektronen	<i>n</i>
Attenuated total reflection	ATR
Avogadro-Konstante	<i>A</i>
Bahndrehimpuls/-moment	<i>L</i>
Biacetyl-bis-methylimin	bmi
Bipyridin	bpy
Bohrsches Magneton	μ_B
Boltzmann-Konstante	<i>k</i>
Correlation Spectroscopy	COSY
Curie-Konstante	<i>C</i>
Curie-Temperatur	<i>T_C</i>
Cyclopentadienyl	Cp
Density Functional Theory	DFT
Dichte	<i>d</i>
Dimethylsulfoxid	DMSO
effektiver g-Wert	<i>g_{eff}</i>
Effektives magnetisches Moment	μ_{eff}
Elektronenspinresonanz	ESR

Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie	ESI-MS
Energie	E
Externe Magnetfeldstärke	H_0
Ferrocen/Ferrocenium	Fc/Fc+
Feldstärke	H
Ferrimagnetisch	FI
Ferromagnetisch	F
Frequenz	ν
Gesamtdrehimpuls	J
Gesamtspin	S_{ges}
Geschwindigkeit	v
Gramm-Suszeptibilität	χ_g
g-Wert des freien Elektrons	g_e
Gyromagnetische Anomalie	γ_e
Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Operator	H_{HDVV}
Hexaazatrinaphthalin	HAN
High Spin	HS
Heteronuclear Multiple Bond Correlation	HMBC
Heteronuclear Multiple Quantum Coherence	HMQC
Infrarot	IR
Intermediate Spin	IS
Intervalence Charge Transfer	IVCT
Isomershift	δ
Kathodischer Spitzenstrom	i_{pc}
Kernspin	I
Koerzitivfeld	H_c
Konzentration	c
Kopplungskonstante ESR	a
Landé-Faktor	g_j
Ligand to Metal Charge Transfer	LMCT
Ligandenfeldaufspaltung	LFS
Light Induced Excited Spin State Trapping	LIESST
Low Spin	LS
Lowest unoccupied molecular orbital	LUMO
Magnetische Flussdichte	B
Magnetische Spinquantenzahl	m_s
Magnetische Suszeptibilität	χ
Magnetisches Moment	μ
Magnetisierung	M
Metal to Ligand Charge Transfer	MLCT
Metall organic framework	MOF
Molar	M (mol/L)
Molare Masse	M
Molare Suszeptibilität	χ_M
Molarer Extinktionskoeffizient	ϵ

Molecular orbital	MO
N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan	L-N ₄ Me ₂
N,N'-Di-tert-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan	L-N ₄ ^t Bu ₂
N,N'-Bis(pentafluorophenyl)-o-phenylendiamido	pda
N,N'-Bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien	dad
Néel-Temperatur	T_N
Nahes Infrarot	NIR
Nuclear Magnetic Resonance	NMR
Nullfeldaufspaltung in xy-Ebene	E
Nullfeldaufspaltung in z-Richtung	D
Phenanthrolin	phen
Planck Konstante	h
Probe	P
Propionitril	EtCN
Quadrupolaufspaltung	ΔE_Q
Racah-Parameter	B_R
Reeller angepasster g-Wert	$g_{reell,Fit}$
Referenzsubstanz	R
Remanente Magnetisierung	M_r
Rhombizität	E/D
Sättigungsmagnetisierung	M_S
Second-order Doppler shift	δ_{SOD}
Single Molecule Magnet	SMM
Spin	S
Spin Crossover	SCO
Spin-Operator	S_z
Spinpaarungsenergie	P
Spinübergangstemperatur	$T_{1/2}$
Standard Calomel Electrode	SCE
Superconducting Quantum Interference Device	SQUID
Suszeptibilität	χ
Temperatur	T
Temperaturunabhängiger Paramagnetismus	TIP
Terpyridin	tpy
Tetra-2-pyridinylpyrazin	tppz
Tetrabutylammoniumperchlorat	TBAP
Tetrapyridophenazin	tphz
Thenoyl(trifluoro)aceton	tta
Theoretische Linienbreite	$\Delta\nu_{1/2}$
Tris(1-pyrazolyl)methan	tpm
Tris(2-pyridylmethyl)amin	tpa
Wechselwirkungsparameter	J
Weiss-Konstante	θ
Wellenlänge	λ
Zeeman-Operator	H_1

Verbindungsverzeichnis

Verbindung	Nummerierung
$[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(1)
$[\{Zn(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 0.5 Et_2O$	(2)
$[\{Zn(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot Et_2O$	(2a)
$[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(3)
$[\{Ni(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$	(4)
$[\{Ni(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$	(4a)
$[\{Cu(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(5)
$[\{Cu(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 1 EtCN$	(6)
$[\{Cu(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$	(6a)
$[\{Ru(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$	(7)
$[\{Ru(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_5$	(7 ⁺)
$[\{Ru(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(8)
$[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(9)
$[\{Co(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$	(10)
$[\{Co(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_5$	(10 ²⁺)
$[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_5 \cdot 1 MeCN$	(11)
$[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_5 \cdot 3 MeCN$	(11a)
$[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4$	(12)
$[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$	(12a)
$[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$	(13)
$[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 1 MeCN$	(14)
$[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(14a)
$[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_5$	(14 ²⁺)
$[\{Fe(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 3 MeCN$	(15)

$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$	(16)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$	(16a)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$	(17)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$	(18)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$	(19)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot 1 \text{ Et}_2\text{O}$	(19a)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$	(20)

1. Einleitung

Der griechische Philosoph Thales von Milet beschrieb im sechsten Jahrhundert vor Christus als Erster die Anziehungskraft des Magnetits auf Eisen. Seitdem haben die Eigenschaften magnetischer Materialien die Menschheit fasziniert und maßgeblich zum technisch-naturwissenschaftlichen und gesellschaftlichen Fortschritt beigetragen. Heutzutage sind Magnete wichtige Bestandteile unseres Alltags. Die Verwendungsmöglichkeiten reichen von der klassischen Anwendung in Kompassen über magnetomechanische Maschinen mit reibungsfreien Lagern, akustische Bauteile (Lautsprecher, Mikrofone), medizinische Diagnostik (Kernspintomographie), Elektromotoren bis hin zu moderner Datenverarbeitungstechnik (Speicher, Schalter, Sensoren). Auch für analytische Methoden wie die Kern- und Elektronenspinresonanzspektroskopie sowie die Massenspektrometrie sind magnetische Materialien unverzichtbare Bestandteile.^[1]

Lange Zeit lag der Fokus der Forschung auf der Weiterentwicklung von konventionellen Magneten, die aus anorganischen Festkörpern wie Metallen, Legierungen oder Metalloxiden bestehen. Diese haben jedoch den Nachteil, dass ihre Herstellung aufwendig ist, die dafür benötigten Rohstoffe nur bedingt verfügbar sind und sie sich nur begrenzt funktionalisieren lassen. Deshalb werden heutzutage vermehrt magnetische Materialien entwickelt, die auf molekularen Bausteinen mit Übergangsmetallionen basieren. Dabei wird nicht nur versucht, die magnetischen Kenngrößen wie die Sättigungsmagnetisierung und die Stärke des Koerzitivfelds zu optimieren, sondern auch die magnetischen Charakteristika mit anderen, z. B. optischen Eigenschaften zu kombinieren.^[1,2]

Der Charme solcher molekülbasierten Materialien liegt in der Kontrolle der resultierenden physikalischen Eigenschaften durch die sorgfältige Auswahl der molekularen Komponenten. Deren kooperative Wechselwirkungen im Festkörper sind nämlich für die gewünschten magnetischen Eigenschaften verantwortlich.^[3] Um molekulare Schalter und Speichermedien zu realisieren, bedarf es schaltbarer Einzelkomponenten, die eine Bistabilität aufweisen.^[2,4] Molekülklassen, die

eine solche Voraussetzung erfüllen, sind Einzelmolekülmagneten (engl. Single Molecule Magnets, SMMs)^[5] und Spin Crossover(SCO)-Verbindungen.^[2] SMM- und SCO-Verhalten lassen sich durch externe Stimuli wie z.B. Temperatur oder Druck induzieren.^[6,7] Eine Möglichkeit, ein solches magnetisches Verhalten ein- und auszuschalten, liegt in der Verwendung redoxaktiver Brückenliganden. Abhängig von deren Oxidationszustand zeigt der betreffende Metallkomplex die Charakteristika des Spin Crossovers oder Einzelmolekülmagnetismus, sodass man diese Eigenschaften durch Oxidation oder Reduktion des Brückenliganden je nach Bedarf aktivieren oder deaktivieren kann.^[6,8]

Der Schwerpunkt dieser Forschungsarbeit liegt nicht auf der Entwicklung magnetischer Koordinationspolymere, die aus molekularen Vorläuferverbindungen hergestellt werden (molekülbasierter Magnetismus), sondern auf der Untersuchung spinabhängiger Eigenschaften einzelner dinuklearer radikalverbrückter Übergangsmetallkomplexe mit dem Fokus auf deren Spin Crossover-Eigenschaften (Einzelmolekülmagnetismus).^[9] Bevor der dafür verwendete redoxaktive Brückenligand und das restliche Ligandensystem in ausführlicher Form vorgestellt werden, sollen im folgenden Abschnitt zunächst die theoretischen Grundlagen zum molekularen Magnetismus und Spin Crossover-Verhalten erläutert werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Molekularer Magnetismus

Grundsätzlich wechselwirken die Elektronen jeder Substanz mit einem äußeren Magnetfeld der Stärke H_0 . Dabei kann die Feldstärke innerhalb der Substanz, die magnetische Flussdichte B , entweder größer oder kleiner als die des äußeren Felds sein. Die Differenz der Feldstärken entspricht der Magnetisierung M der betreffenden Probe.^[1,10]

$$4\pi M = B - H_0$$

Formel 1

Ist M positiv, so handelt es sich um eine paramagnetische, bei negativem M um eine diamagnetische Substanz. Die Abhängigkeit der molaren, der auf ein Mol bezogenen Magnetisierung vom äußeren Magnetfeld H wird als molare magnetische Suszeptibilität χ bezeichnet.^[10]

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

Formel 2

Bei geringen Feldstärken ist χ vom äußeren Magnetfeld unabhängig, sodass gilt:^[10]

$$M = \chi H$$

Formel 3

Die molare Suszeptibilität einer Substanz setzt sich aus einem positiven paramagnetischen χ^p und einem negativen diamagnetischen Anteil χ^d zusammen:^[1,10]

$$\chi = \chi^P + \chi^D$$

Formel 4

Sofern χ^D dominiert, ist die Substanz diamagnetisch und wird vom äußeren Magnetfeld abgestoßen. Falls χ^P überwiegt, ist diese paramagnetisch und wird vom Feld angezogen.^[1] An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass der Diamagnetismus eine grundlegende Substanzeigenschaft ist, die auch in verdeckter Form in paramagnetischen Materialien vorliegt. Der temperatur- und feldunabhängige Diamagnetismus ist ein Resultat der Wechselwirkung zwischen dem äußeren Magnetfeld und dem, das durch die Bahnbewegung der Elektronen induziert wird und ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzt. Folglich ist es notwendig, gemessene molare Suszeptibilitäten um den diamagnetischen Anteil zu korrigieren.^[1,10] Dabei wird angenommen, dass χ^D eine additive Größe ist und der Summe der einzelnen diamagnetischen atomaren Suszeptibilitäten der Metallionen und der Korrekturterme der diamagnetischen Liganden eines Metallkomplexes entspricht. Diese Korrekturwerte wurden für bestimmte Metallionen und Liganden als Parameter aus gemessenen diamagnetischen Suszeptibilitäten ermittelt und stehen als sogenannte Pascal-Konstanten in tabellarischer Form zur Verfügung. Eine solche Abschätzung der diamagnetischen Korrektur ist nur für niedermolekulare Metallkomplexe möglich, nicht jedoch für makromolekulare Komplexverbindungen wie z. B. Metalloproteine, die nur wenige paramagnetische Metallzentren eingebettet in einer großen diamagnetischen Matrix besitzen. In einem solchen Fall muss die diamagnetische Suszeptibilität direkt bestimmt werden, nachdem die paramagnetischen Metallionen entfernt worden sind.^[10]

Das magnetische Moment μ eines Elektrons resultiert aus seinem Spin S und Bahndrehimpuls L .^[10]

$$\mu = \gamma_e(L + 2S)$$

Formel 5

Dabei steht γ_e für das gyromagnetische Verhältnis des Elektronen-Bahndrehimpulses. Die Drehimpulse und die damit einhergehenden magnetischen Momente unterliegen einer Richtungsquantelung bezüglich einer Achse, deren Orientierung relativ zur Umgebung in

Abwesenheit eines externen Felds zufällig ist. Folglich resultieren unterschiedliche Ausrichtungen der magnetischen Momente bzw. der Drehimpulsvektoren, die energetisch entartet sind. Der Spin und Bahndrehimpuls lassen sich zum Gesamtdrehimpulsvektor J zusammenfassen.^[10]

$$J = S + L$$

Formel 6

Durch Einschalten eines äußeren Magnetfeldes werden die einzelnen Zustände aufgespalten und deren Entartung aufgehoben, wie beispielhaft für die Spinzustände $S = 1$ und 2 in Abbildung 1 gezeigt.^[10]

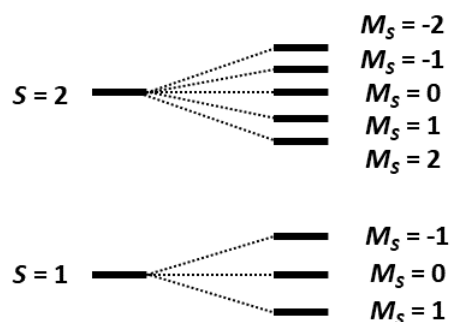


Abbildung 1: Zeeman-Aufspaltung für die Spinzustände $S = 1$ und 2 .^[10]

Die beobachtete Aufspaltung wird als Zeeman-Effekt bezeichnet und mit dem Zeeman-Operator H^1 beschrieben.^[10]

$$H^1 = -g_J \gamma_e J H$$

Formel 7

g_J bezeichnet den Landé-Faktor und kann mittels folgender Formel berechnet werden:^[10]

$$g_J = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

Formel 8

Sofern nur der Spin zum Gesamtdrehimpuls beiträgt, gilt der Landé-Faktor des freien Elektrons ($g = 2.0023$) und der Ausdruck für den Zeeman-Operator mit der Achse z als Feldachse ändert sich zu:^[10]

$$H^1 = -g\gamma_e S_z H$$

Formel 9

Die Eigenwerte des Spinoperators S_z entsprechen $\hbar M_S$. Somit resultiert für die Energien E der durch den Zeeman-Effekt aufgespaltenen Zustände folgende Beziehung:^[10]

$$E = -g\gamma_e \hbar M_S H$$

Formel 10

Das Bohrsche Magneton μ_B ist gleich $\gamma_e \hbar$. Somit folgt als endgültiger Energieausdruck:^[10]

$$E = -g\mu_B M_S H$$

Formel 11

M_S steht dabei für die magnetische Spinquantenzahl der durch das äußere Magnetfeld aufgespaltenen Spinzustände. Deren Besetzung folgt im thermischen Gleichgewicht einer Boltzmann-Verteilung und deren mittlere Energie nimmt mit zunehmender Magnetfeldstärke ab, sodass die beobachtete Aufspaltung größer wird. Als Folge dessen wird eine paramagnetische Probe in einem inhomogenen Magnetfeld solange in Richtung der höheren Feldstärke fliegen, bis der Feldgradient verschwindet oder ein entgegengesetztes Feld zur Wirkung kommt.^[10]

Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität χ^p wird durch das Curie-Gesetz beschrieben, das die Curie-Konstante C enthält:^[1,10]

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Formel 12

Durch Multiplikation mit der Temperatur T wird das sich daraus ergebende Produkt χT temperaturunabhängig. Dessen Zusammenhang mit dem effektiven magnetischen Moment μ_{eff} ist durch folgende Gleichung gegeben:^[10]

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k}{N\mu_B^2}} \sqrt{\chi T}$$

Formel 13

Diese enthält die Boltzmann-Konstante k , die Avogadro-Konstante N und das schon zuvor eingeführte Bohrsche Magneton μ_B .^[10]

Eine graphische Darstellung des idealen Curie-Verhaltens ist in Abbildung 2 gegeben. Dieses gilt jedoch nur für verdünnte Systeme ohne Wechselwirkungen zwischen den einzelnen paramagnetischen Zentren. Sobald diese jedoch miteinander interagieren, werden Abweichungen vom idealen Curie-Verhalten erwartet.^[1,10]

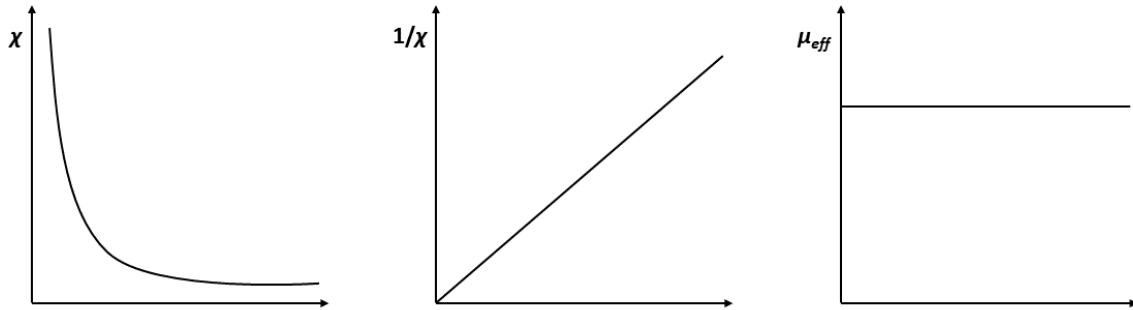


Abbildung 2: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität χ und des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur.^[10]

Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt, beschreibt die magnetische Suszeptibilität einer Substanz deren Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld. Dabei wechselwirkt dieses mit den Gesamtdrehimpulsen und den damit verbundenen magnetischen Momenten der im thermischen Gleichgewicht besetzten Zustände innerhalb der Substanz. Deren Magnetisierung kann wiederum als Folge der Boltzmann-Besetzung der Zeeman-aufgespaltenen Zustände angesehen werden, die zu einer Abnahme der Gesamtenergie des Systems führt. Der Zusammenhang zwischen dieser Energieverringerung und der Magnetisierung wird durch folgenden Ausdruck aus der klassischen Physik deutlich:^[10]

$$M = -\frac{\partial E}{\partial H}$$

Formel 14

M beschreibt hier die molare makroskopische Magnetisierung der Substanz. Um von der makroskopischen in die mikroskopische Sphäre zu gelangen, muss man statt der globalen Energie die einzelnen diskreten Energien der Molekülzustände E_n verwenden, um eine Gleichung für die mikroskopischen magnetischen Momente μ_n zu erhalten:^[10]

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H}$$

Formel 15

Damit kann die molare makroskopische Magnetisierung als Boltzmann-gewichtete Summe der einzelnen molekularen Magnetisierungen dargestellt werden:^[10]

$$M = \frac{N \sum_n -\frac{\partial E_n}{\partial H} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}$$

Formel 16

Durch diverse Umwandlungen und Vereinfachungen, die über den Rahmen dieser zusammenfassenden theoretischen Einleitung hinausgehen und deshalb nicht erläutert werden, erhält man daraus die Van-Vleck-Gleichung:^[10]

$$\chi = \frac{N \sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}$$

Formel 17

Die Van-Vleck-Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ und bildet die Grundlage für die Berechnung der magnetischen Suszeptibilität von Molekülen. Dabei steht $E_n^{(0)}$ für die Energie-Eigenwerte des Systems ohne externes Magnetfeld. $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ sind die Zeeman-Koeffizienten erster und zweiter Ordnung, die mittels einer Störungsrechnung mit dem Zeeman-Operator berechnet werden.^[10]

Bei einem Metallion mit einem Singulett-Grundzustand, das heißt, es liegen nur gepaarte Elektronen vor, sollte $\chi^p = 0$ und die Substanz dementsprechend diamagnetisch sein. Jedoch weist das dreiwertige Co-Ion in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ eine positive paramagnetische Suszeptibilität auf. Verantwortlich dafür ist der temperaturunabhängige Paramagnetismus (engl.: temperature independent paramagnetism, TIP). Dieser resultiert aus der Mischung des diamagnetischen Grundzustands mit angeregten Zuständen, die einen Bahndrehimpuls besitzen. Im Falle des Co^{3+} (I.s.) mischt der $^1\text{A}_{1g}$ -Grundzustand mit dem $^1\text{T}_{1g}$ -angeregten Zustand. Folglich erhält der Grundzustand ein

magnetisches Moment ungleich Null. Die große Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und angeregtem Zustand erlaubt keine thermische Besetzung des Letzteren. Damit lässt sich die Temperaturunabhängigkeit des beobachteten Effekts erklären. Dieser ist zudem ein reiner Bahndrehimpulseffekt, die miteinander mischenden Zustände haben immer den gleichen Spin. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass der TIP sich nicht auf Singulett-Grundzustände beschränkt, sondern in allen paramagnetischen Verbindungen als temperaturunabhängige Komponente der magnetischen Suszeptibilität enthalten ist.^[10]

Die Ausbildung von Metall-Ligand-Bindungen hat keinen direkten Einfluss auf den Spinzustand eines Metallions, jedoch besteht eine Verknüpfung zwischen dem Bahndrehimpuls und den Ligandenfeldtermen. Im Falle des freien Metallions besitzen alle Terme (P, D, F) außer der S-Term einen Bahndrehimpuls und damit ein magnetisches Moment. Durch das Anlegen eines Ligandenfelds wird die Bahnentartung der Terme des Grundzustandes aufgehoben. Ist diese vollständig, wird der Bahnbeitrag zum magnetischen Moment komplett gelöscht (engl.: orbital quenching). Bei unvollständiger Aufhebung bleibt ein Restbahnbeitrag bestehen, der zum magnetischen Moment beiträgt. Im Sinne eines quasiklassischen Bildes lässt sich das Bahnmoment als Folge des Ringstroms der Elektronen verstehen. Ein Ringstrom und damit ein Bahnmoment ist nur dann möglich, wenn die betreffenden Metall-d-Orbitale energetisch entartet sind und sich durch eine Drehung ineinander überführen lassen. Der Ringstrom hat unterschiedliche Umdrehungsrichtungen und somit verschiedene Zustände, die sich in einem äußeren Magnetfeld energetisch unterscheiden. Tabelle 1 zeigt, bei welchen Grundtermen eines oktaedrisch koordinierten Metallions ein Beitrag des Bahnmoments zum magnetischen Gesamtmoment zu erwarten ist (Spin-Bahn-Kopplung erster Ordnung).^[10,11]

Tabelle 1: Auftreten des Bahndrehmoments bei verschiedenen Grundtermen eines oktaedrischen Metallkomplexes.^[10]

Grundterm	Bahndrehmoment
A _{1g} , A _{2g}	Vollständige Löschung durch nicht bahnentarteten Grundzustand
E _g	Vollständige Löschung (außer bei Komplexen mit niedriger Symmetrie)
T _{1g} , T _{2g}	Unvollständige Löschung durch bahnentarteten Grundzustand

Sofern das Bahnmoment vollständig gelöscht wird, trägt nur der Elektronenspin zum magnetischen Moment bei und man spricht vom sogenannten Spin-Only-Fall. In Bezug auf die Van-Vleck-Gleichung müssen dann nur die Zeeman-Koeffizienten erster Ordnung berücksichtigt werden. Durch einige Annahmen und Umformungen ergibt sich daraus das schon eingangs erwähnte Curie-Gesetz (Formel 12):^[10]

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

Formel 18

Folglich gilt für die Curie-Konstante:^[1,10]

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k} S(S+1)$$

Formel 19

Mit Hilfe von Formel 13 erhält man für das effektive magnetische Moment des Spin-Only-Falls mit $g \approx 2$ folgende Ausdrücke:^[10]

$$\mu_{eff} = [g^2 S(S+1)]^{\frac{1}{2}} = [4S(S+1)]^{\frac{1}{2}}$$

Formel 20

$$\mu_{eff} = [n(n+2)]^{\frac{1}{2}}$$

Formel 21

Dabei steht n für die Anzahl ungepaarter Elektronen. Die mit diesen Spin-Only-Formeln berechneten Werte für μ_{eff} stimmen gut mit den experimentellen Daten der Übergangsmetallionen überein. Größere Abweichungen gibt es erwartungsgemäß bei Metallionen mit T_{1g} - und T_{2g} -Grundtermen.^[10]

Bei den bisherigen Betrachtungen dieser theoretischen Einführung in den molekularen Magnetismus wurden die Metallionen als isolierte Spinzentren betrachtet, die nicht miteinander kommunizieren. In der Realität existieren jedoch Wechselwirkungen zwischen den Spinzentren, die entweder inter- oder intramolekularer Natur sind und zu neuen energetisch unterschiedlichen Spinzuständen führen. Deren Energiedifferenz entspricht der Stärke der Kopplung. Diese wird mit dem isotropen Wechselwirkungsparameter J quantifiziert. Wenn beispielsweise zwei Metallionen mit jeweils einem Spin von $S = 1/2$ miteinander wechselwirken (Abbildung 3), existieren zwei potenzielle Grundzustände: Sofern die Spins antiparallel koppeln, resultiert ein diamagnetischer Grundzustand ($S = 0$) und paramagnetischer angeregter Zustand ($S = 1$). Dies wird als antiferromagnetische Kopplung (AF-Kopplung) bezeichnet, deren Austauschparameter negativ ist ($J < 0$). Ist die Situation dagegen umgekehrt mit einer parallelen Ausrichtung der Spins, dann spricht man von einer ferromagnetischen Kopplung (F-Kopplung) mit einem positiven Wechselwirkungsparameter ($J > 0$).^[1,10]

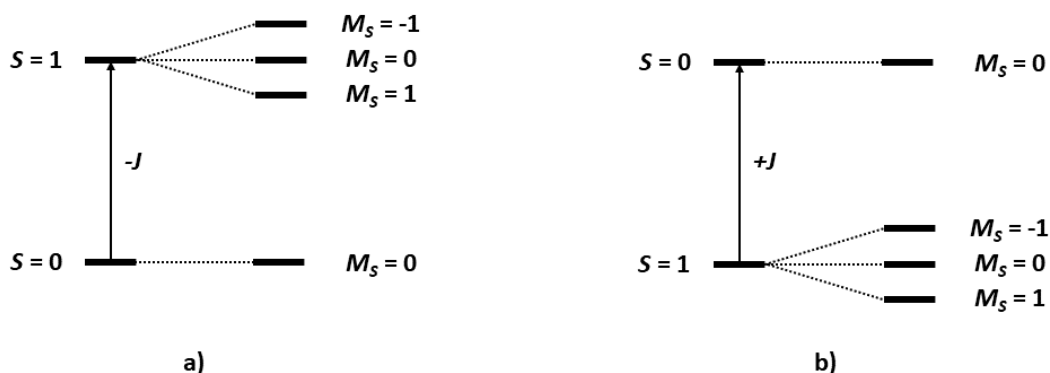


Abbildung 3: Energiediagramm für eine antiferromagnetische (a) und ferromagnetische Kopplung (b) zwischen zwei $S = 1/2$ -Spinzentren mit der Zeeman-Aufspaltung erster Ordnung für den $S = 1$ -Zustand.^[10]

Die Kopplung zwischen zwei Spinzentren gleicher oder unterschiedlicher Multiplizität mit den lokalen Spinoperatoren S_A und S_B kann mit dem Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Operator H_{HDVV} beschrieben werden:^[1,10]

$$H_{HDVV} = -JS_A S_B$$

Formel 22

Voraussetzung für die Anwendung des H_{HDVV} ist jedoch die Abwesenheit eines Bahnbeitrags zum magnetischen Moment. Ein weiterer Nachteil des H_{HDVV} ist, dass er keine Aussagen über den jeweiligen Mechanismus der Kopplung zweier Spinzentren erlaubt. Vielmehr wird J als ein globaler Systemparameter angesehen mit Beiträgen aller Metall- und Ligandorbitale zum magnetischen Austausch.^[10]

Es existieren zwei mögliche Austauschmechanismen: Auf der einen Seite können Metallionen, die kovalent verbunden sind, direkt miteinander wechselwirken. Dies wird als direkter Austausch bezeichnet. Findet der Austausch dagegen nur indirekt über einen Brückenliganden statt, liegt ein sogenannter Superaustausch vor. Letzterer wird in der Realität am häufigsten beobachtet. An einer magnetischen Kopplung partizipieren nur magnetische, das heißt unvollständig besetzte Orbitale. Welche Art der Wechselwirkung vorliegt, hängt von der Symmetrie der beteiligten magnetischen Orbitale ab und wird durch die Goodenough-Kanamori-Regeln beschrieben. In Abbildung 4 sind diesbezüglich vier beispielhafte Kopplungsszenarien dargestellt: Liegen zwei einfach besetzte Metall-d-Orbitale vor, die symmetrisch zueinander und über ein doppelt besetztes Ligand-p-Orbital mit σ -Symmetrie verknüpft sind, dann kommt es zur Ausbildung eines α -Spins im linken und eines β -Spins im rechten Metall-d-Orbital. Die Metallspins sind also antiparallel zueinander ausgerichtet, sodass eine antiferromagnetische Kopplung resultiert. Eine analoge AF-Kopplung wird erhalten durch die Wechselwirkung zweier symmetrischer Metall-d-Orbitale über ein Ligandorbital mit π -Symmetrie. Sind zwei einfach besetzte Metall-d-Orbitale orthogonal zueinander orientiert mit einem doppelt besetzten Ligand-p-Orbital mit σ -Symmetrie dazwischen, dann werden auf beiden Metallseiten α -Spins beobachtet, da das Überlappungsintegral des rechten Metall-d-Orbitals mit dem Ligand-p-Orbital gleich Null ist. Diese parallele Ausrichtung der

Metallspins führt zu einer ferromagnetischen Kopplung. Diese ist jedoch nicht auf die Orthogonalität zweier Metallseiten beschränkt, sondern kann auch auftreten, wenn zwei symmetrische Metall-d-Orbitale über zwei zueinander senkrecht stehende p-Orbitale im Liganden miteinander wechselwirken. Generell können in polynuklearen Verbindungen AF- und F-Kopplungen nebeneinander auftreten, wobei erstere dominieren.^[1,10]

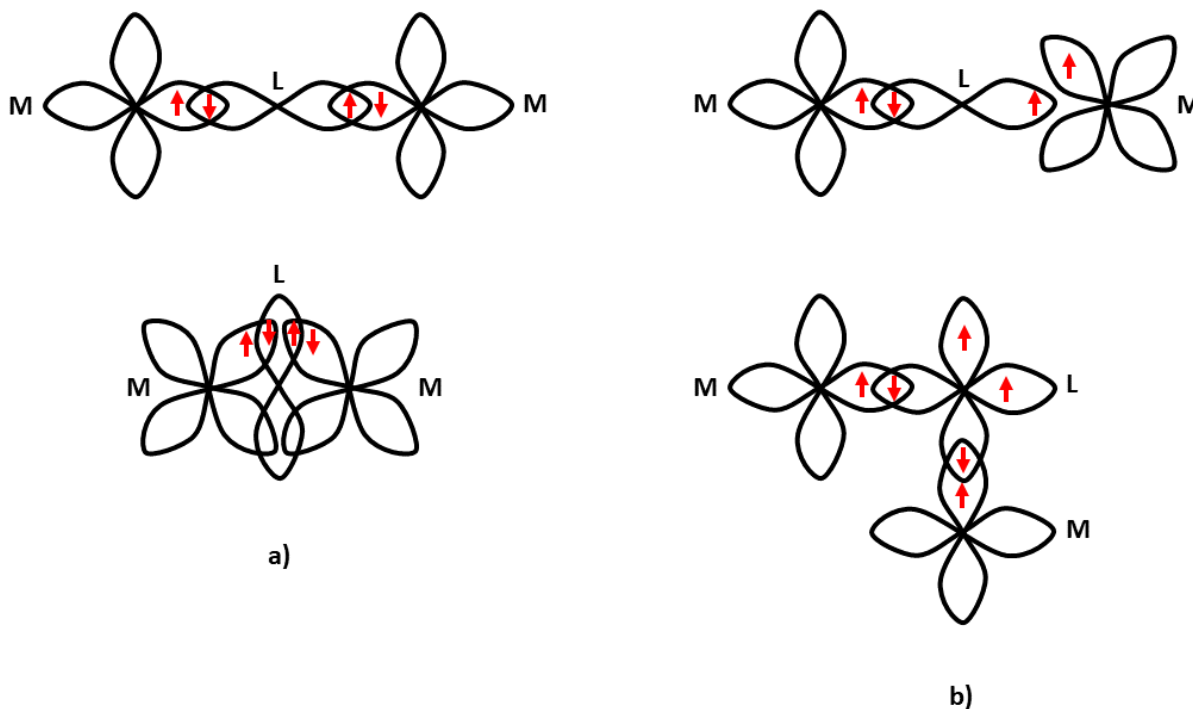


Abbildung 4: magnetische Kopplungsszenarien: a) Antiferromagnetische Kopplung über Ligandorbitale mit σ - oder π -Symmetrie b) Ferromagnetische Kopplung über Ligandorbitale mit σ -Symmetrie oder zwei zueinander orthogonale Ligandorbitale.^[10]

Neben der ferro- und antiferromagnetischen Kopplung existiert noch der ferrimagnetische Austausch (FI-Kopplung). Die Voraussetzungen für dessen Auftreten sind analog zu denen der AF-Kopplung mit dem Unterschied, dass die antiparallelen Spins nun ungleich groß sind, sodass ein Restspin übrigbleibt und der resultierende Grundzustand nicht diamagnetisch ist.^[1]

Alle bisher genannten magnetischen Austauschpfade sind ein Ausdruck der dreidimensionalen magnetischen Ordnung der Spinmomente in der betreffenden Substanz. Eine solche magnetische

Ordnung, hervorgerufen durch die Kooperativität zwischen den einzelnen Spinträgern, ist nur unter einer gewissen Grenztemperatur beobachtbar, unterhalb derer die magnetische Wechselwirkungsenergie größer ist als die kopplungsbrechende thermische Energie. Bei einem Ferromagneten wird diese Grenztemperatur Curie-Temperatur T_C , bei Antiferro- und Ferrimagneten Néel-Temperatur T_N genannt. Unterhalb dieser werden die magnetischen Momente in Ferro- und Ferrimagneten ausgerichtet. Die daraus resultierende Magnetisierung bleibt unterhalb der Grenztemperatur nach Abschalten des externen Magnetfelds erhalten, sofern kein genügend großes Gegenfeld, das sogenannte Koerzitivfeld H_c , angelegt wird. Dieser Hystereseffekt der Magnetisierung wird in der Realität aber durch das Auftreten von Domänen bzw. Weisschen Bezirken abgeschwächt. Dies sind kleine Bereiche, in denen die lokale Magnetisierung zwar gesättigt ist, jedoch können die magnetischen Momente benachbarter Bezirke antiparallel zueinander ausgerichtet sein. In der Folge nimmt die Gesamtmagnetisierung der Substanz in Abhängigkeit vom äußeren Feld stetig ab, sodass nach dessen Abschaltung nur eine remanente Magnetisierung M_r übrigbleibt (Abbildung 5). Diese kann durch das entgegengesetzte Koerzitivfeld komplett ausgelöscht werden. Unterhalb der Grenztemperatur und bei hohen Magnetfeldstärken ist die magnetische Wechselwirkungsenergie in der Größenordnung der thermischen Energie. Dies hat zur Folge, dass die Magnetisierung nicht mehr proportional zur Feldstärke ist und sich einer Sättigungsmagnetisierung M_s annähert.^[1,12] Oberhalb der Grenztemperatur wird ein paramagnetisches Verhalten mit nicht wechselwirkenden Spinzentren beobachtet, deren Orientierungen stochastisch zeitlich variieren. Um den Einflüssen der kooperativen Wechselwirkungen an dieser Stelle Rechnung zu tragen, muss das schon erwähnte Curie-Gesetz (Formel 12) für ein ideales paramagnetisches Verhalten ohne Interaktionen zwischen den Spinträgern um die Weiss-Konstante Θ ergänzt werden:^[1]

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Formel 23

Dabei ist Θ positiv für ferromagnetische und negativ für antiferromagnetische Austauschpfade.^[1]

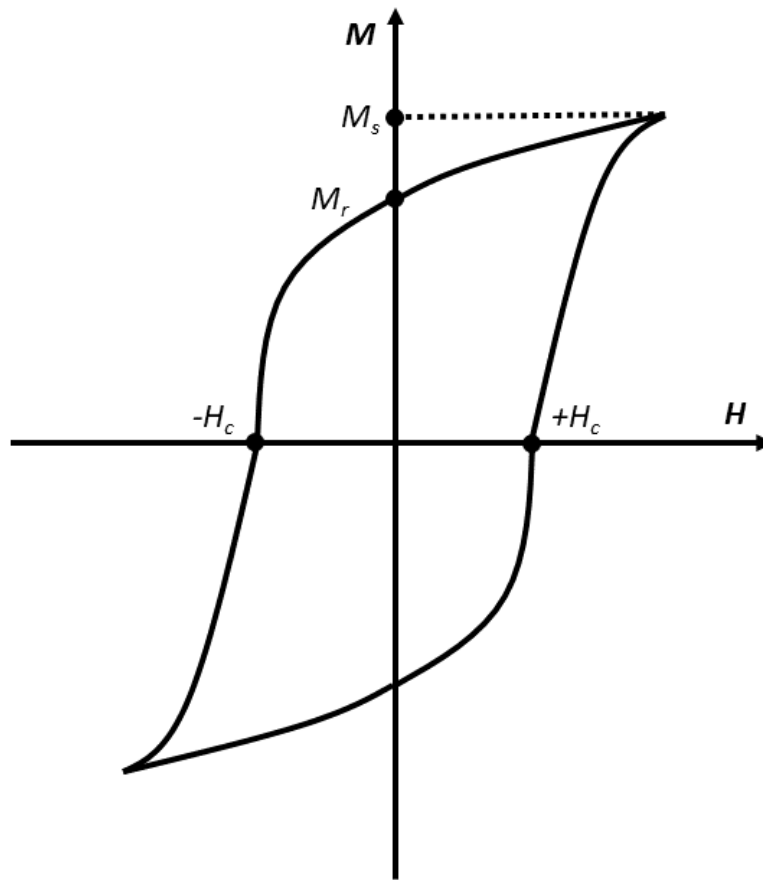


Abbildung 5: Hystereseverhalten eines Ferromagneten unterhalb der Néel-Temperatur.^[13]

2.2 Spin Crossover

Ein besonderes magnetisches Phänomen ist das des Spin Crossovers (SCO). Dieser reversible Spinübergang zwischen der Low Spin (LS)- und High Spin (HS)-Konfiguration eines Metallions^[14] ist prinzipiell möglich bei den 3d-Übergangsmetallionen mit einer d^4 bis d^7 -Elektronenkonfiguration in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung. Die entscheidenden Parameter hierfür sind die Ligandenfeldaufspaltung Δ_O und die Spinpaarungsenergie P .^[10,15] Deren Einflüsse auf das Spin Crossover-Verhalten einer Substanz sollen in diesem Abschnitt anhand des Fe^{2+} -Ions erläutert werden, das von allen 3d-Übergangsmetallionen am häufigsten SCO-Charakteristika aufweist.^[16]

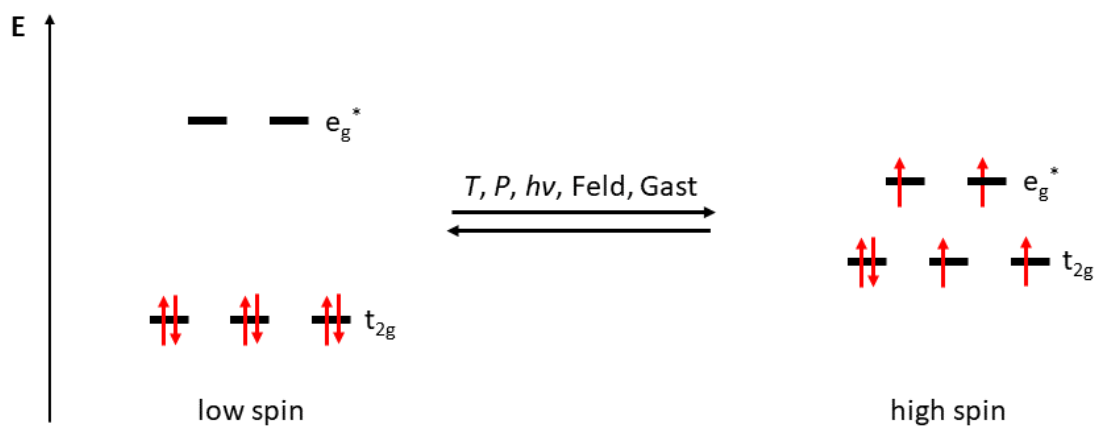


Abbildung 6: Low Spin- und High Spin-Elektronenkonfiguration eines oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} -Ions.

Abbildung 6 zeigt das Spingleichgewicht eines oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} -Ions, das durch externe Stimuli wie Temperatur, Druck, Licht, Gastmoleküle sowie elektrische also auch magnetische Felder auf eine der beiden Seiten verschoben werden kann.^[15,16] Unabhängig von äußeren Einflüssen entscheidet zunächst das Verhältnis der Ligandenfeldaufspaltung, deren Ligandenfeldstärke $10 Dq$ beträgt, zur Spinpaarungsenergie, die aus der Elektron-Elektron-Abstoßung resultiert, darüber, welcher Spinzustand des Metallions vorliegt. Sofern Δ_O deutlich größer als P ist, liegt der Low Spin-Zustand vor, der im Falle des Fe^{2+} -Ions nur gepaarte Elektronen enthält und

somit diamagnetisch ist. Falls P deutlich größer als Δ_O ist, resultiert der paramagnetische High Spin-Zustand mit der maximal erreichbaren Spin-Multiplizität.^[10,15,16]

Gemäß dem Russel-Saunders-Kopplungsschema führt die Abstoßung zwischen den d-Elektronen eines freien Metallions zu verschiedenen Zuständen mit jeweils unterschiedlichen Multiplizitäten $2S + 1$ und Bahndrehmomenten L . Mit dem Termsymbol ^{2S+1}L kann jeder dieser Zustände eindeutig benannt werden. Wenn deren Energien als Funktion des Racah-Parameters B_R der Elektron-Elektron-Abstoßung gegen die Feldstärke eines oktaedrischen Ligandenfelds, ebenfalls mit B_R als Einheit, aufgetragen werden, erhält man ein Tanabe-Sugano-Diagramm, beispielsweise für die d^6 -Elektronenkonfiguration eines oktaedrisch koordinierten Übergangsmetallions.^[16]

Auf der y-Achse sind die Energiezustände des freien Ions aufgetragen, die in Abhängigkeit des oktaedrischen Ligandenfelds aufgespalten werden. Im Falle des freien Fe^{2+} -Ions hat der Grundzustand das Termsymbol 5D . Durch Einschalten eines schwachen Ligandenfelds liegt zunächst der HS-Zustand vor mit 5T_2 als Grundzustand und 5E als angeregten Zustand. Wird nun die Ligandenfeldstärke $10 Dq$ erhöht, bleibt die HS-Konfiguration erhalten, bis der SCO-Punkt erreicht ist, an dem $\Delta_O \approx P$ ist. Danach geht das Metallion in den LS-Zustand über mit 1A_1 als Grundzustand, der seinen Ursprung im angeregten Zustand 1I des freien Ions hat. Durch Anregung der Grundzustände der LS- und HS-Konfiguration mit elektromagnetischer Strahlung erfolgt der Übergang in bestimmte angeregte Zustände. Erlaubt sind alle vertikalen Übergänge, bei denen sich die Spin-Multiplizität nicht ändert. Daraus ergeben sich die jeweils charakteristischen dd-Übergänge für den LS- und HS-Fall, die als Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden können.^[16]

Durch die Besetzung antibindender e_g^* -Orbitale im HS-Zustand sind dessen Metall-Ligand(ML)-Bindungslängen für Fe^{2+} -Komplexe im Schnitt 0.2 \AA größer als die der LS-Konfiguration. Diese signifikante Bindungslängenänderung ist ein wichtiges Charakteristikum eines SCOs. Um die Abhängigkeit der Ligandenfeldstärke und damit des Spinzustands des Metallions von der ML-Bindungslänge zu visualisieren, sei auf das Koordinatendiagramm in Abbildung 7 verwiesen.^[10,15,16]

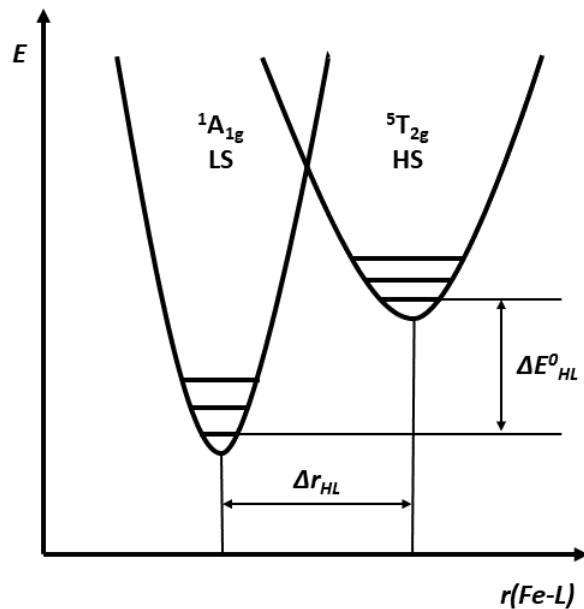


Abbildung 7: Adiabatische Potentialkurven für die Spinzustände des Fe²⁺-Ions.^[16]

Abbildung 7 zeigt die Potentialtöpfe des LS- und HS-Zustands des Fe²⁺-Ions in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate der totalsymmetrischen Streckerschwingung der ML-Bindung. Die Minima der Potentialkurven sind sowohl vertikal (ΔE_{HL}^0) als auch horizontal (Δr_{HL}) gegeneinander verschoben. Die Voraussetzung für einen thermisch induzierten SCO, die häufigste Form des Spinübergangs, ist nun gegeben, wenn die Differenz der Nullpunktenergien zwischen der LS- und HS-Konfiguration ΔE_{HL}^0 im Bereich der thermischen Energie kT liegt. Sofern dies der Fall ist, liegen alle Metallionen bei tiefen Temperaturen im enthalpisch bevorzugten LS-Zustand vor und bei genügend hohen Temperaturen erfolgt der entropiegetriebene Übergang in den HS-Zustand. Die Entropiedifferenz zwischen den zwei elektronischen Konfigurationen setzt sich dabei aus zwei Teilen zusammen: einem größeren elektronischen Beitrag durch die höhere Spin-Multiplizität des HS-Zustandes und einem größeren Schwingungsbeitrag, der aus der Schwächung der ML-Bindungen in der HS-Konfiguration resultiert. Diese lassen sich nämlich leichter zum Schwingen anregen, sodass niedrigere Vibrationsfrequenzen und somit eine größere Dichte an Schwingungszuständen in der Potentialkurve des HS-Metallions vorliegen. Im Allgemeinen überwiegt der vibronische Anteil der Entropieänderung während des SCOs. Die schwächeren ML-Bindungen des HS-Metallions führen auch dazu, dass die entsprechende Potentialkurve flacher ist als die des LS-Zustands. Dieser bleibt

über alle Temperaturen hinweg der quantenmechanische Grundzustand, wohingegen die HS-Konfiguration bei bestimmten Temperaturen der thermodynamisch stabilste Zustand wird.^[10,15,16]

Wie bereits erwähnt, kommt es im Zuge des SCOs zu großen Bindungslängenänderungen und damit zu erheblichen Änderungen der Ligandenfeldstärke $10 Dq$. Das Verhältnis zwischen der jeweiligen Größe des LS- und HS-Ligandenfelds wird durch folgende Formel ausgedrückt:^[16]

$$\frac{10Dq^{LS}}{10Dq^{HS}} = \left(\frac{r_{HS}}{r_{LS}}\right)^n$$

Formel 24

Mit $n = 5 - 6$ und durchschnittlichen ML-Bindungslängen von $r_{LS} = 2.0 \text{ \AA}$ und $r_{HS} = 2.2 \text{ \AA}$ ergibt sich ein Verhältnis von ungefähr 1.75. An dieser Stelle sollte nicht unerwähnt bleiben, dass sich während des SCOs nur die Ligandenfeldstärke signifikant ändert. Die Spinpaarungsenergie verändert sich dagegen nur wenig. Diese ist für den HS-Zustand etwas höher im Vergleich zur LS-Konfiguration bedingt durch den kleineren nephelauxetischen Effekt, der mit den längeren Bindungslängen des HS-Metallions einhergeht. Aus diesem Grunde soll für die folgende quantitative Betrachtung des SCO-Phänomens die Spinpaarungsenergie als nahezu konstant angesehen werden.^[16]

Die Ligandenfeldstärke $10 Dq$ des LS-Zustandes ist substanziell größer, die der HS-Konfiguration substanziell kleiner als die Spinpaarungsenergie P ($10 Dq^{HS} < P < 10 Dq^{LS}$). Wie schon bei der vorherigen Betrachtung des Tanabe-Sugano-Diagramms ist ein SCO nur dann möglich, wenn $10 Dq \approx P$ ist. Dieser SCO-Punkt entspricht dem Schnittpunkt der beiden Potentialtöpfe in Abbildung 7. Es ist möglich, die Differenz der Nullpunktsenergien zwischen der LS- und HS-Konfiguration ΔE_{HL}^0 als Funktion von $10 Dq^{HS}$ bzw. $10 Dq^{LS}$ abzuschätzen. Sofern $10 Dq^{HS} < 10000 \text{ cm}^{-1}$, dann ist $\Delta E_{HL}^0 < 0$ und der HS-Zustand der quantenmechanische Grundzustand und der thermodynamisch stabilste Zustand bei allen Temperaturen. Falls $10 Dq^{LS} > 23000 \text{ cm}^{-1}$, dann ist $\Delta E_{HL}^0 > 2000 \text{ cm}^{-1}$ und der LS-Zustand der quantenmechanische Grundzustand und der thermodynamisch stabilste Zustand bei niedrigen Temperaturen. Der thermische SCO-Bereich erstreckt

sich folglich im Übergangsbereich zwischen LS- und HS-Zustand, in dem $10 Dq^{HS} \approx 11000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$, $10 Dq^{LS} \approx 19000 - 22000 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{HL}^0 \approx 0 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ist.^[16]

Diese abgeschätzten Werte basieren auf einer Spinpaarungsenergie von 15000 cm^{-1} und den SCO-Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-*n*-Propyl-tetrazol). Sie sind jedoch eine gute Näherung für alle potenziellen SCO-Komplexe mit einer FeN_6 -Koordination. Größere Abweichungen ergeben sich für Metallkomplexe mit anderen Koordinationsumgebungen oder Liganden mit starken π -Rückbindungseigenschaften.^[16]

Basierend auf den vorangegangenen Betrachtungen lässt sich feststellen, dass die zwei wichtigsten Konsequenzen des Spin Crossovers die Änderung der ML-Bindungslängen durch die Besetzung antibindender Metall-d-Orbitale und die daraus resultierende Änderung des molekularen Magnetismus sind. Durch den Wechsel vom LS- zum HS-Zustand kommt es zu einem Anstieg des Paramagnetismus und damit zu einer Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität der betreffenden SCO-Verbindung. Diese Eigenschaftsänderungen lassen sich durch eine Vielzahl an experimentellen Methoden nachweisen. Die wohl am häufigsten verwendete Variante ist die Messung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur. Dazu können verschiedene Messinstrumente verwendet werden. Für feste Proben kann, wie im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit geschehen, ein SQUID-Magnetometer (engl. Superconducting Quantum Interference Device) und für flüssige Proben die Evans-NMR-Spektroskopie verwendet werden. Die daraus bestimmte magnetische Suszeptibilität wird in der Regel mit der Temperatur multipliziert und gegen die Messtemperatur graphisch aufgetragen. In Abhängigkeit der jeweiligen Substanzcharakteristika ergeben sich dann unterschiedliche SCO-Kurven, die in Abbildung 8 durch die Auftragung der HS-Fraktion γ_{HS} gegen die Temperatur dargestellt sind. $T_{1/2}$ bezeichnet dabei die Spinübergangstemperatur, bei der die LS- und HS-Fraktionen im Verhältnis 1:1 vorliegen.^[15,16]

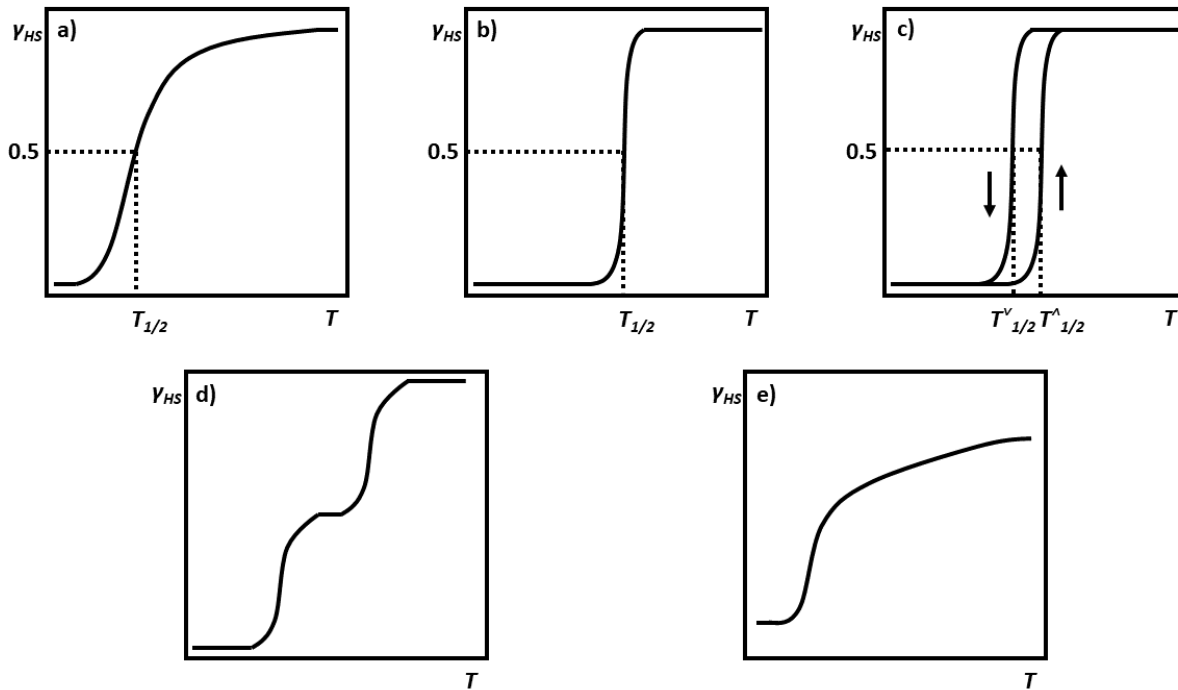


Abbildung 8: SCO-Varianten: a) graduell, b) abrupt, c) mit Hysterese, d) zweistufig, e) unvollständig.^[16]

Maßgebend für den Verlauf des SCOs ist das Ausmaß der Kooperativität innerhalb der betrachteten Substanz. Der Begriff der Kooperativität wurde schon im Abschnitt 2.1 unter dem Gesichtspunkt der unterschiedlichen magnetischen Austauschpfade in Systemen mit mehreren Spinträgern eingeführt. Hier beschreibt die Kooperativität das Ausmaß der Weiterleitung der durch den Spinwechsel bedingten strukturellen Änderungen zwischen den einzelnen Metallkomplexen im Festkörper. In Abhängigkeit von dessen Gittereigenschaften und den daraus resultierenden intermolekularen kooperativen Wechselwirkungen werden teils stark unterschiedliche SCO-Kurven beobachtet: Der graduelle Spin Crossover (Fall a) tritt am häufigsten auf. Er ist das Resultat schwacher kooperativer Wechselwirkungen, die vor allem in flüssigen Systemen vorherrschen, in denen eine Boltzmann-Verteilung der Population der LS- und HS-Energiezustände vorliegt. Diese befinden sich in flüssigen Systemen in einem thermischen Gleichgewicht. Solch ein einfaches Modell gilt jedoch nicht mehr für die komplexen SCO-Vorgänge in Festkörpern. Solche Systeme zeigen oftmals einen abrupten SCO (Fall b), der ein Zeichen starker intermolekularer Austauschpfade ist. Treten besonders starke kooperative Interaktionen auf, kann ein abrupter

Spinübergang mit einer Hystereseerscheinung (Fall c) einhergehen. Ein solches Phänomen ist mit einer kristallographischen Phasenänderung verbunden und führt zu einem bistabilen System. Im Allgemeinen beschreibt Bistabilität die Fähigkeit eines Systems, innerhalb des Ausmaßes einer externen Störung (hier innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs) zwei unterschiedliche elektronische Zustände einnehmen zu können. Wie schon in der Einleitung dieser Dissertation erwähnt, kann eine solche Substanzeigenschaft für elektronische Anwendungen z.B. Speichermedien und Displays verwendet werden, in denen SCO-Verbindungen mit einem einstufigen Hysterese-verknüpften Spinübergang als binäre Schalter fungieren können.^[16,17]

Das wichtigste Charakteristikum einer thermischen Hysterese ist eine langsame magnetische Relaxation, eine verzögerte magnetische Antwort der betreffenden Substanz auf eine Änderung der Umgebungstemperatur. Als Folge bildet sich eine Schleife innerhalb der SCO-Kurve aus, wie in Abbildung 8, Fall c ersichtlich ist. Die SCO-Verbindung besitzt dann beim Erwärmen und Abkühlen jeweils eine unterschiedliche Übergangstemperatur. Im Bereich der Schleife zwischen den beiden Übergangstemperaturen liegt die bereits erwähnte Bistabilität vor. Sie äußert sich dadurch, dass der durch Abkühlen oder Erwärmen erreichte Spinzustand erhalten bleibt, nachdem die SCO-Substanz wieder die Umgebungstemperatur angenommen hat. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass diese im Gebiet der Schleife liegt. Diese langsame magnetische Relaxation (im Englischen als „memory effect“ bezeichnet) der SCO-Verbindungen mit sehr starken kooperativen Wechselwirkungen ist der Hauptunterschied zu gewöhnlichen SCO-Metallkomplexen ohne thermische Hysterese, bei denen eine bestimmte äußere Temperatur gewährleistet werden muss, um einen Spinzustand zu erhalten.^[15,17]

Im Kontext der Materialwissenschaften ist es wünschenswert, dass der SCO-Prozess abrupt, vollständig und reproduzierbar in Verbindung mit einer möglichst breiten Hysterese-Schleife ($\Delta T > 45 \text{ K}$)^[14] im Bereich der Raumtemperatur abläuft. Dies sind die Grundvoraussetzungen für eine mögliche breite Anwendung als molekulare Schalter in elektronischen Alltagsmedien. Falls hierbei die Hysterese-Schleife zu schmal ist, genügen schon geringe Änderungen der Umgebungstemperatur, um den metastabilen Zustand der SCO-Verbindung und damit letztlich die darin gespeicherte binäre Information zu vernichten.^[15,17] Erfüllt eine Substanz die genannten Voraussetzungen, wäre der nächste Schritt die Auftragung der SCO-Verbindung in Form eines dünnen Films

auf einer Oberfläche. Auf dieser müssen die SCO-Eigenschaften in ihrer gewünschten Form für eine technische Anwendung erhalten bleiben. Jedoch ergeben sich häufig Unterschiede zwischen dem SCO-Verhalten einer Verbindung in der Bulkmasse und auf einer Oberfläche. Verantwortlich dafür sind intermolekulare elektronische Wechselwirkungen zwischen den SCO-Molekülen und der Oberfläche. Eine gängige Methode zur Oberflächenauftragung von neutralen mononuklearen Metallkomplexen ist die Vakuum-Sublimation. Diese ist jedoch ungeeignet für geladene polynukleare SCO-Substanzen, da diese während der Sublimation dissoziieren und aggregieren. Stattdessen werden hierfür diverse nasschemische Methoden (z. B. spin coating) angewandt, die jedoch zu einer Kontamination der Oberfläche mit unerwünschten organischen Molekülen führen können.^[2,4]

Wie schon erwähnt, liegt die Ursache der Hysterese in starken kooperativen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen, durch die die mit dem Spinübergang verbundenen intramolekularen strukturellen Änderungen im Festkörper weitergeleitet werden. Kooperative Interaktionen können dabei durch kovalente Bindungen zwischen den SCO-Zentren, durch Wasserstoffbrückenbindungen entweder direkt zwischen den Spinträgern oder indirekt über Anionen oder Lösungsmittel-Moleküle oder durch π - π -Stacking-Wechselwirkungen zwischen aromatischen Liganden benachbarter Metallkomplexe zustande kommen. Ein Hysterese-Verhalten wird am häufigsten bei Fe^{2+} -Ionen beobachtet, da deren intramolekulare strukturelle Veränderungen beim SCO besonders groß sind durch die Besetzung zuvor leerer antibindender e_g^* -Orbitale beim Spinwechsel vom LS- zum HS-Zustand.^[16,18]

Ein mehrstufiger SCO-Prozess (Fall d) kann in polynuklearen Metallkomplexen auftreten. Abbildung 8 zeigt beispielhaft einen zweistufigen SCO einer dinuklearen Verbindung. Eine solche SCO-Kurve ist entweder das Resultat unterschiedlicher Koordinationsumgebungen, in der sich die beiden Metallionen befinden, oder gleicher Ligandensphären, in denen jedoch der Spinübergang des ersten Metallions den gleichzeitigen SCO des zweiten verhindert.^[16] Wenn ein polynuklearer Metallkomplex einen mehrstufigen SCO mit thermischer Hysterese zeigt, dann eignet er sich als potentieller polynärer Schalter, der eine höhere Speicherdichte aufweist als ein gewöhnlicher binärer molekularer Schalter mit einem einstufigen Spinübergang.^[15]

Die letzte SCO-Kurve (Fall e) in Abbildung 8 zeigt einen unvollständigen Spinübergang, bei dem ein gewisser HS-Anteil bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt. Für dieses Phänomen kann es mehrere Gründe geben. Zum einen kann eine Fraktion des Metallkomplexes in einem anderen Kristallgitter, das eine reduzierte Ligandenfeldstärke besitzt oder nicht für die strukturellen Änderungen eines SCO-Prozesses ausgelegt ist, vorliegen. Zum anderen könnte ein kinetischer Effekt ursächlich sein, der die Spinübergangsrate bei tiefen Temperaturen stark verlangsamt. Dieser kann in der Praxis ausgenutzt werden, um einen großen HS-Anteil durch schnelles Einfrieren zu konservieren. Prinzipiell kann bei einem unvollständigen Spinübergang auch ein bestimmter LS-Anteil bei hohen Temperaturen bestehen bleiben. Diese Variante eines nicht vollständigen SCO tritt jedoch nur sehr selten auf, da der HS-Zustand eine größere Dichte an Vibrationszuständen besitzt und zudem bei hohen Temperaturen kinetische Faktoren keine Rolle mehr spielen.^[16]

Neben der Ermittlung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur ist die Mößbauer-Spektroskopie eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden für eisenhaltige SCO-Verbindungen. Diese Spektroskopievariante nutzt den Mößbauer-Effekt, die rückstoßfreie resonante Absorption von γ -Strahlung durch Atomkerne, aus. Dieser ist für mehr als 40 Elemente verifiziert worden, jedoch eignen sich nur 15 davon für praktische Anwendungen. Die dafür limitierenden Faktoren sind die Lebenszeit, die die spätere Linienbreite im Mößbauer-Spektrum bestimmt, und die Energie des angeregten Kernzustands, die einen Einfluss auf die Rückstoßenergie und damit den Resonanzeffekt hat. Zur Untersuchung eisenhaltiger Proben wird die γ -Strahlenabsorption von ^{57}Fe -Kernen ausgenutzt. Bei deren Relaxation in den Grundzustand wird die aufgenommene γ -Strahlung wieder emittiert, die in der Folge weitere ^{57}Fe -Kerne in ähnlicher chemischer Umgebung anregen kann. Abhängig vom Spinzustand des Eisenions zeigen die Mößbauer-Parameter, der Isomershift δ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , jeweils charakteristische Größen. Der Isomershift δ basiert auf der Coulomb-Wechselwirkung des Atomkerns mit der s-Elektronendichte. Da sich der Radius eines Atomkerns mit dessen Anregung ändert, hat die Elektronendichte in Kernnähe einen geringen Einfluss auf die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und angeregten Zustand und damit auf die Resonanzfrequenz der γ -Strahlenabsorption. Während der Mößbauer-Messung wird diese Energieänderung durch Ausnutzung des Doppler-Effekts kompensiert, in dem die Strahlenquelle relativ zur Probe hin- und herbewegt

wird (Abbildung 9). Durch Wahl einer geeigneten Referenzsubstanz R (z. B. Eisenfolie) können nun die unterschiedlichen Bewegungsgeschwindigkeiten v der Strahlungsquelle bei verschiedenen Proben P als Isomerieverschiebung δ ermittelt werden.^[10,16]

$$\delta = \frac{(v_P - v_R)}{v_R}$$

Formel 25

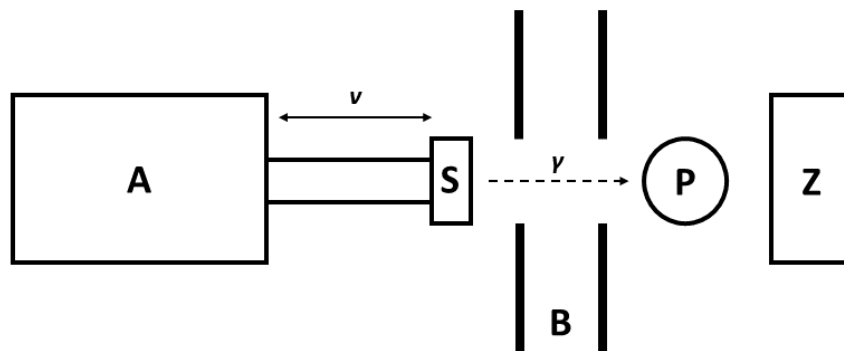


Abbildung 9: schematische Darstellung eines Mößbauer-Experiments (A = Antriebssystem, S = Strahlungsquelle, B = Blendensystem, P = Probe, Z = Zählrohr).^[10]

Dabei ist δ positiv, wenn die Resonanzbedingung durch die Bewegung in Richtung der Probe erreicht wird. Bei entgegengesetzter Richtung ist δ negativ. Durch seine Abhängigkeit von der Wechselwirkung des Atomkerns mit der jeweiligen chemischen Umgebung liefert der Isomershift folglich Informationen über den Oxidations- und Spinzustand des Metallions.^[10,16]

Der ^{57}Fe -Kern hat im angeregten Zustand ein Quadrupolmoment, welches mit einem inhomogenen kernnahen elektrischen Feld wechselwirkt. Dieses wird durch eine asymmetrische Elektronenverteilung in der Valenzschale bzw. den Metall-d-Orbitalen oder in den koordinierten Liganden hervorgerufen. Es liegt entlang der Achse des maximalen elektrischen Feldgradienten quantisiert vor. Das heißt, es sind zwei unterschiedliche Energiezustände möglich, was zu einer Aufspaltung der Absorptionsbande im Mößbauer-Spektrum führt. Diese Quadrupolaufspaltung ΔE_Q

gibt Aufschluss über den Oxidations- und Spinzustand des Metallzentrums und die Molekülstruktur. Im Falle eines Fe^{2+} -Ions in der LS-Konfiguration mit einer symmetrischen Elektronenverteilung liegt keine oder bei geringen Verzerrungen der Molekülgeometrie nur eine sehr kleine Quadrupolaufspaltung vor. Die HS-Variante des Fe^{2+} -Ions mit einer anisotropen Elektronenverteilung weist dagegen eine große Quadrupolaufspaltung auf und zeigt ein charakteristisches Quadrupol-Dublett im Mößbauer-Spektrum. Sofern die LS- und HS-Anteile genügend groß ($> 3\%$) in einer SCO-Probe vorhanden sind und die Relaxationszeit für den Spinübergang länger als das Zeitfenster des Mößbauer-Experiments ist, kann für jeden Spinzustand jeweils ein Subspektrum beobachtet werden. Diese können jedoch in manchen Fällen miteinander überlagern, sodass Computerprogramme herangezogen werden müssen, um die Flächenanteile der LS- und HS-Fractionen in der Probe bestimmen zu können.^[10,15,16]

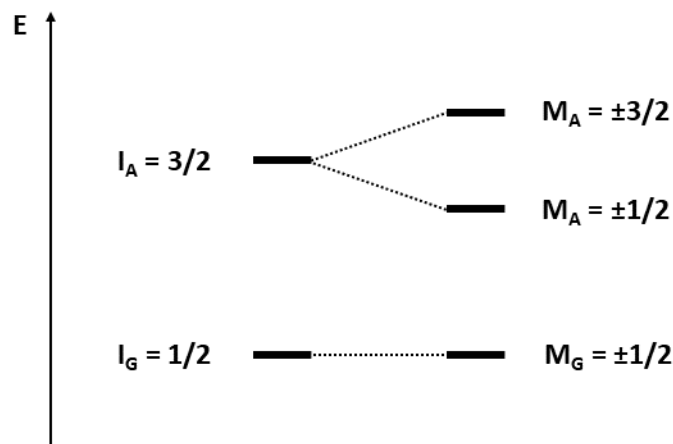


Abbildung 10: Energiediagramm für den Grundzustand I_G und angeregten Zustand I_A eines ^{57}Fe -Kerns. Letzterer zeigt eine Quadrupolaufspaltung in zwei M_A -Zustände.^[10]

I und M in Abbildung 10 stehen jeweils für den Kernspin ohne und mit Quadrupolaufspaltung.^[10]

Nach der Einführung der Messung der magnetischen Suszeptibilität und der Mößbauer-Spektroskopie als eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden für eisenhaltige SCO-Verbindungen

sollen an dieser Stelle noch weitere Analysetechniken zur Ergründung des SCO-Verhaltens kurz vorgestellt werden.

Ein thermischer SCO wird häufig von einem Farbwechsel der betreffenden Substanz begleitet. Dieses Phänomen wird als Thermochromie bezeichnet und äußert sich durch deutliche Änderungen der Absorptionsbanden in Elektronenanregungsspektren.^[16] Fe-LS-Verbindungen zeigen in der Regel stärkere Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und sind somit stärker gefärbt als Fe-HS-Substanzen.^[15,17]

Durch die Besetzung oder Entleerung antibindender e_g^* -Orbitale im Zuge des SCOs kommt es zu einer Schwächung oder Stärkung der ML-Bindungslängen. Dies hat eine Verschiebung charakteristischer Schwingungsbanden in IR-Spektren zur Folge. Dabei befinden sich die ML-Banden im Bereich von 250 bis 500 cm^{-1} . Auch diverse interne Ligandbanden oberhalb von 500 cm^{-1} können durch einen Spinübergang verschoben werden.^[16] Als klassisches Beispiel sei hier der Shift der CN-Schwingung eines NCS-Liganden zu nennen, die in Fe-LS-Komplexen zwischen 2100 cm^{-1} und 2140 cm^{-1} und in Fe-HS-Verbindungen zwischen 2060 cm^{-1} und 2090 cm^{-1} zu finden ist.^[15]

Die Veränderung der Besetzung anti- und nichtbindender Metall-d-Orbitale infolge eines thermischen Spinübergangs hat nicht nur Auswirkungen auf die Schwingungsbanden in IR-Spektren, sondern führt auch zu signifikanten Bindungslängenänderungen. Wie schon im Kontext der Potentialkurven der verschiedenen Fe-Spinzustände (Abbildung 7) erläutert, verändern sich die ML-Bindungslängen in Fe^{2+} -Komplexen während dem SCO im Schnitt um 0.2 Å und das Zellvolumen um 3 % bis 4 %. Weitere strukturelle Veränderungen betreffen den Grad der Verzerrung und die Positionen im Kristallgitter, was zu Phasenübergängen führen kann. Somit kann die Röntgenstrukturanalyse sehr nützlich sein, um wichtige Informationen über den SCO und die Ursprünge vorherrschender inter- und intramolekularer Wechselwirkungen bei einem kooperativen Spinübergang zu erhalten.^[15–17]

Wie schon im Rahmen der verschiedenen SCO-Klassen (Abbildung 8) erwähnt, lassen sich flüssige SCO-Proben mit Hilfe der Evans-NMR-Spektroskopie charakterisieren. Dabei wird die magnetische Suszeptibilität aus der Größe der Verschiebung des Lösungsmittelsignals, gemessen gegen den Standardwert, bestimmt. Diese Verschiebung wird durch die paramagnetischen Zentren

innerhalb des gelösten Metallkomplexes hervorgerufen. Eine weitere Charakterisierungsmethode für feste und gelöste SCO-Substanzen, die sich der magnetischen Resonanz bedient, ist die ESR-Spektroskopie, mit deren Hilfe man den Spinzustand einer paramagnetischen Probe bei verschiedenen Temperaturen bestimmen kann.^[16]

Nachdem das Phänomen des SCOs, dessen potenzielle technologische Anwendungsmöglichkeiten und diverse analytische Techniken zur Erforschung des Spinübergangs beschrieben worden sind, sollen am Ende dieser theoretischen Einleitung noch chemische und physikalische Einflüsse auf das SCO-Verhalten kurz aufgeführt werden.

Zu den chemischen Einflussmöglichkeiten zählen unter anderem die Verwendung unterschiedlicher Liganden oder die Modifikation an bestehenden Ligandsystemen. Durch diese Variationen lassen sich die sterischen und elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Liganden und dem Metallion und damit die Ligandfeldstärke beeinflussen, was eine Steuerung des SCO-Verhaltens ermöglicht.^[14,16,17] Neben den Liganden können auch Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle einen großen Einfluss auf den Spinübergang eines Metallions haben. Eine Modifikation der Art und Menge des Gegenions oder Lösungsmittels kann zu einer drastischen Abänderung der SCO-Art und Verschiebung der Spinübergangstemperatur führen. Grund dafür ist eine Variation der Verteilung der Gitterphononen, hervorgerufen durch die neue Gegenion- oder Lösungsumgebung, die eine veränderte Kristallgeometrie und Stärke der intermolekularen Austauschpfade bewirkt. Solche Effekte lassen sich nur schwer vorhersagen und können somit nicht von einem System auf ein anderes übertragen werden. An dieser Stelle sollten intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen nicht unerwähnt bleiben, da auch diese einen großen Einfluss auf das SCO-Verhalten haben können durch die Bereitstellung der Kommunikation zwischen den einzelnen Spinträgern.^[14,16] Zu guter Letzt ist es möglich mit Hilfe der Konzentration der SCO-Substanz deren Verhalten zu steuern. Diese kann durch Einbettung in eine Matrix, bestehend aus einer isostrukturellen SCO-inaktiven Verbindung, verdünnt werden. Dies erlaubt die Erforschung des Einflusses kooperativer Wechselwirkungen auf den Spinübergang. Denn durch steigende Verdünnung werden die intermolekularen Austauschpfade geschwächt, bis hin zu einem Zustand, der dem in Lösung mit einer Boltzmann-Verteilung der Besetzung der Energiezustände ähnelt.

Mit sinkender Metallkonzentration und damit abfallender Kommunikation zwischen den SCO-Zentren wird also der Spinübergang einen mehr graduellen und weniger abrupten, kooperativen Verlauf annehmen.^[16]

Die physikalischen Einflüsse auf das Spingleichgewicht wurden schon in Abbildung 6 aufgeführt. Durch Druckerhöhung wird die energetische Separierung zwischen den Nullpunktsenergien des HS- und LS-Zustandes (Abbildung 7) vergrößert, sodass Letzterer eine Stabilisierung erfährt und sich der Spinübergangspunkt zu höheren Temperaturen verschiebt. Zudem nimmt die HS-Konfiguration ein größeres Volumen ein und wird dementsprechend durch einen höheren externen Druck benachteiligt. Durch gepulste Laserstrahlung kann das Spingleichgewicht auf die HS-Seite verschoben werden. Die Lebensdauer der daraus resultierenden photo-angeregten HS-Konfiguration wird durch ausreichend tiefe Temperaturen so weit verlängert, dass der betrachtete metastabile Zustand erhalten bleibt bzw. eingefangen wird. Dies wird als LIESST(Light Induced Excited Spin State Trapping)-Effekt bezeichnet. Durch Einstrahlung mit höherer Wellenlänge gelingt bei tiefen Temperaturen die Rückkehr zum thermodynamisch stabileren LS-Zustand (Reverse LIESST-Effekt). Wenn beide Effekte reversibel hintereinander nutzbar sind, kann die betreffende SCO-Verbindung als optischer Schalter in elektronischen Medien eingesetzt werden. Der letzte physikalische Einfluss ist der eines externen magnetischen Felds. Dieses bewirkt ein Absinken der Energiezustände der HS-Konfiguration, sodass diese stabilisiert und der Spinübergangspunkt zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Somit bewirken das Anlegen eines äußeren Magnetfelds und die Erhöhung des Drucks genau gegenläufige Effekte.^[14–16]

Neben den genannten chemischen und physikalischen Einflüssen bildet auch die Probenbeschaffenheit einen wichtigen Einflussfaktor auf die Charakteristika einer SCO-Substanz. Abhängig davon, wie diese synthetisiert, kristallisiert und mechanisch bearbeitet wird (z. B. durch Mörsern), ergeben sich teils drastische Unterschiede in deren SCO-Verhalten. Dieses wird nämlich maßgeblich von der jeweils vorliegenden Kristallmodifikation beeinflusst, die wiederum durch die Kristallisierungsmethode bestimmt wird. So kann es vorkommen, dass der gleiche Metallkomplex in verschiedenen kristallinen Modifikationen vorliegt, die jeweils unterschiedliche Spinübergänge zeigen können. Dieses Phänomen wird als Polymorphismus bezeichnet.^[16]

Im nächsten Kapitel dieser Dissertation, der Motivation, sollen nun die verwendeten Metallionen samt Ligandsystemen mit Beispielen aus der Literatur in ausführlicher Form vorgestellt werden. Dabei liegt der Fokus auf den Vorteilen der Verwendung redoxaktiver Brückenliganden für die Steuerung der magnetischen Eigenschaften polynuklearer Metallkomplexe.

3. Motivation

3.1 Design polynuklearer Metallkomplexe mit SCO-Eigenschaften

Polynukleare SCO-Substanzen können zwei molekulare Eigenschaften wie die magnetische Kopplung zwischen Metallzentren und deren Spinübergang miteinander vereinen. Dies ermöglicht die Erforschung des Einflusses der Kooperativität zwischen den Spinträgern auf die magnetischen Eigenschaften des Gesamtkomplexes.^[19,20] Um solche Zielverbindungen zu generieren, müssen deren molekulare Komponenten so ausgewählt und aufeinander abgestimmt werden, dass ein SCO-Verhalten nicht nur induziert wird, sondern auch reproduzierbar in einer Art und Weise auftritt, dass man es mit den gängigen Analysemethoden sorgsam und vollständig untersuchen kann. Als SCO-fähige Metallionen eignen sich im Allgemeinen die 3d-Übergangsmetallionen mit einer d^4 - bis d^7 -Elektronenkonfiguration in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung. Es existieren keine Beispiele für Metallionen höherer Perioden, da diese eine zu große Ligandenfeldaufspaltung besitzen. Diese nimmt nämlich pro Periode um ca. 50 % zu, sodass die betreffenden Metallionen immer im LS-Zustand vorliegen. Wie schon am Anfang des Abschnitts 2.2 erläutert, zeigt innerhalb der Reihe der 3d-Metallionen Fe^{2+} mit einer d^6 -Elektronenkonfiguration am häufigsten ein SCO-Verhalten, da dessen Ligandenfeldaufspaltung abhängig vom verwendeten Ligandensystem oftmals in der Größenordnung der Spinpaarungsenergie liegt und somit am SCO-Punkt. Daneben gibt es wenige Beispiele für Co^{3+} (d^6), da dieses Metallion in seiner LS-Variante die maximale Ligandenfeldstabilisierungsenergie besitzt und durch die höhere Ladung ein stärkeres Ligandenfeld induziert als Fe^{2+} . Auch Fe^{3+} (d^5) und Co^{2+} (d^7) zeigen SCO-Charakteristika, jedoch seltener als Fe^{2+} . Grund dafür ist die starke Hydrolyseanfälligkeit von HS- Fe^{3+} -Komplexen und die höhere Spinpaarungsenergie des Co^{2+} .^[15,16,18,19] Folglich ist Fe^{2+} das Metallion der Wahl, um polynukleare SCO-Komplexe zu synthetisieren.

Im nächsten Schritt muss ein passendes Ligandensystem ausgewählt werden. Seit der Entdeckung des SCO-Phänomens in den 1930er Jahren^[19] durch *Cambi et al.*^[21] und der ersten Fe(II)-SCO-Verbindung in den 1960er Jahren^[19,22,23] hat sich ein FeN₆-Donorset bewährt. Häufig werden dabei für mononukleare Spezies bidentate Diimin-Liganden (z. B. Phenanthrolin^[22] oder Bipyridin^[23]) verwendet, um Komplexe der Form [Fe(diimin)₂(X)₂] (mit z. B. X = NCS) auszubilden.^[19] Auch mono-^[24], tri-^[25] und hexadentate^[26,27] N-Donor-Liganden eignen sich, um Fe(II)-SCO-Substanzen auszubilden. Dabei kann es vorkommen, dass die betreffenden Liganden in ihrer Grundform noch nicht die kritische Ligandenfeldstärke erreichen, die für den Spinübergang des Fe²⁺-Ions notwendig ist. In diesen Fällen bietet sich eine Modifikation der Liganden durch den Einbau von Substituenten an, um strukturelle oder elektronische Änderungen zu bewirken, die den Spinzustand des Metallions beeinflussen.^[16] Beispielsweise können sterisch anspruchsvolle Substituenten in die Nähe der Donoratome integriert^[28], fünf- statt sechszählige Chelatringe verwendet^[29] oder aromatische heterozyklische durch aliphatische Systeme ersetzt werden, um eine für den SCO ausreichende Ligandenfeldstärke zu induzieren.^[16,19,30]

Das Design polynuklearer SCO-Komplexe gestaltet sich schwieriger und komplexer als das analoger mononuklearer Verbindungen. Grund hierfür ist die gegenseitige Beeinflussung der Ligandenfelder der einzelnen Metallzentren. Für dinukleare Systeme existieren dabei grundsätzlich zwei Struktur motive: Entweder sind die Metallionen schwach über lange, nicht konjugierte Liganden miteinander verknüpft oder es besteht eine starke Kommunikation über konjugierte Brückenliganden via Superaustausch. Um den Einfluss der Kooperativität auf die magnetischen Eigenschaften einer SCO-Verbindung zu ergründen, ist eine starke Interaktion zwischen den Spinzentren unabdingbar, weswegen letztere Variante die bessere Wahl darstellt. Konjugierte Brückenliganden, die zum Superaustausch zwischen zwei Metallionen befähigt sein sollen, müssen mehrzählig sein. In Kombination mit ebenso mehrzähligen Co-Liganden resultieren für eine oktaedrische Koordinationsumgebung der Metallzentren in dinuklearen Komplexverbindungen insgesamt drei Möglichkeiten: Eine bis-unidentate Brücke mit pentadentaten Endliganden, eine bis-bidentate Brücke mit tetradentaten Endliganden und eine bis-tridentate Brücke mit tridentaten Endliganden. Innerhalb dieser Forschungsarbeit wurde ein vierzähliger Co-Ligand und bis-bidentater Brückenligand genutzt. Deren schematische Anordnung ist in Abbildung 11 aufgeführt.^[16]

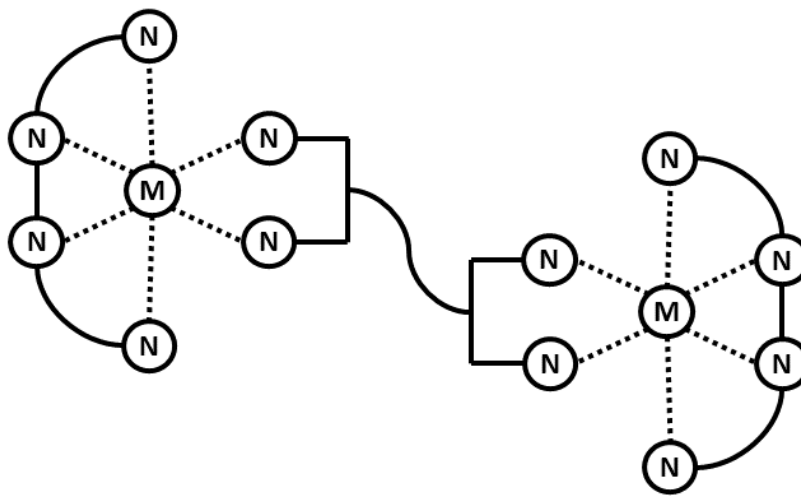


Abbildung 11: Schematische Darstellung eines dinuklearen Metallkomplexes mit einem bis-bidentaten Brückenliganden und zwei tetradentaten Endliganden.

Im nächsten Abschnitt dieses Kapitels sollen nun zunächst die Charakteristika und die sich daraus ergebenden Vorteile des verwendeten tetradentaten Endliganden ausführlich vorgestellt werden.

3.2 Diazapyridinophane als terminale Liganden

Diazapyridinophane gehören zu der Klasse der Tetraazamakrozyklen. Diese unterteilen sich allgemein in zwei Typen: Auf der einen Seite gibt es tetradentate Makrozyklen mit 13 oder mehr Atomen im betreffenden Ring. Dabei bindet dieser in der äquatorialen Ebene an das Metallion, sodass zwei trans-ständige freie Bindungsstellen für weitere einzähnige Liganden resultieren. Die Größe und Beschaffenheit des makrozyklischen Lochs, in dem sich das Metallzentrum befindet, ist essenziell, da die mit dem Spinübergang einhergehenden strukturellen Veränderungen eine genügend große Flexibilität des Makrozyklus verlangen. In trans-oktaedrischen Komplexen ist eine solche jedoch häufig nicht gegeben, sodass diese Verbindungsklasse nur selten SCO-Verhalten zeigt. Um einen Spinübergang trotzdem zu ermöglichen, muss das starke Ligandenfeld des Makrozyklus in der äquatorialen Ebene durch schwache Liganden auf den axialen Positionen kompensiert werden. Beispielsweise kann ein 14-atomiger Makrozyklus wie Cyclam (1,4,8,11-Tetraoxa-cyclotetradecan, 14-Krone-4) oder dessen Derivate (Abbildung 12) mit Thiocyanaten oder Bromiden kombiniert werden. Sofern Fe^{2+} komplexiert wird, zeigen die resultierenden Verbindungen $[\text{Fe}(\text{tet-a})(\text{NCS})_2]^{[31]}$ und $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Br}_2](\text{ClO}_4)^{[32]}$ SCO-Charakteristika.^[33]

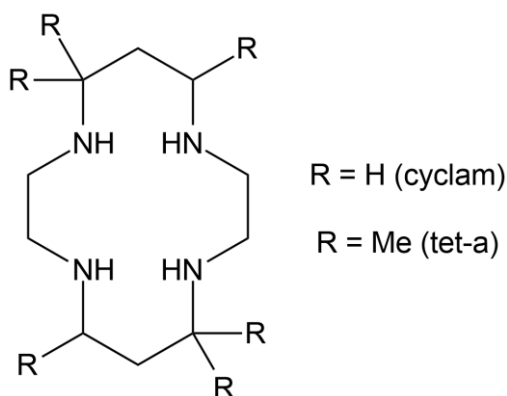


Abbildung 12: Strukturformel des Cyclam-Liganden und seines Methyl-Derivats.

Auf der anderen Seite existieren tetradentate Makrozyklen mit 12 Atomen im Ring, zu denen die eingangs erwähnten Diazapyridinophane gehören. Diese werden während der Koordination an ein Metallion gefaltet und erzeugen damit zwei freie cis-ständige Koordinationsstellen in der

äquatorialen Ebene, die von zwei mono- oder einem bidentaten Liganden besetzt werden können. In den auf diese Weise gebildeten cis-oktaedrischen Komplexen ist die Beschaffenheit des makrozyklischen Lochs nicht so wichtig wie in den trans-Analoga. Stattdessen sind strukturelle Verzerrungen bedingt durch die kleinere Ringgröße und die gegenseitige Beeinflussung der Donoratome hinsichtlich ihrer Bindungseigenschaften, vermittelt durch das Ligandenrückgrat, von signifikanter Bedeutung für die SCO-Eigenschaften des Metallkomplexes.^[33]

Die allgemeine Strukturformel des 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Liganden ($L-N_4R_2$) ist in Abbildung 13 dargestellt. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden dessen Derivate mit Methyl- ($L-N_4Me_2$) und *tert*-Butyl-Substituenten ($L-N_4^tBu_2$) an den Amin-Stickstoffatomen verwendet.

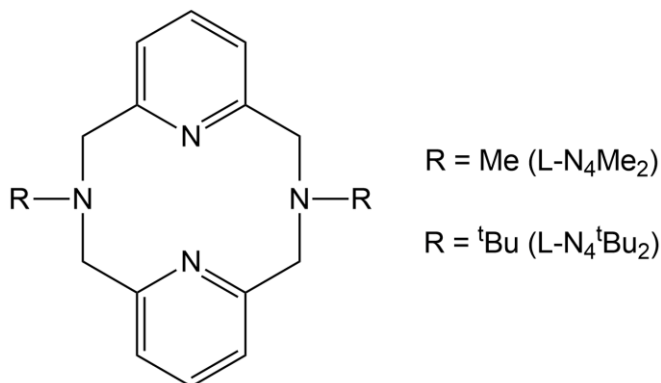


Abbildung 13: Strukturformel des Diazapyridinophan-Liganden mit der Abkürzung des Methyl- und *tert*-Butyl-Derivats.

Wie bereits erwähnt, erzwingen $L-N_4R_2$ -Derivate eine cis-oktaedrische Koordinationsumgebung, innerhalb derer sie eine Faltung entlang der $N_{Amin}-N_{Amin}$ -Achse erfahren. Dabei nehmen die Amin-N-Atome die axialen Positionen ein, während die äquatoriale Ebene von den Pyridin-N-Atomen des Makrozyklus und den Donoratomen der Co-Liganden aufgespannt wird. Durch die Gegenwart der Pyridin-Einheiten ist das Ligandengerüst steif und unflexibel, was in Kombination mit der kleinen Ringgröße des makrozyklischen Liganden zu einer Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfelds führt. Diese wird besonders deutlich durch die signifikante Abweichung des N_{Amin} -Metall- N_{Amin} -Winkels ($144^\circ - 162^\circ$ im Falle von Fe^{2+}) vom idealen Oktaederwinkel (180°). Im Allgemeinen sind die $M-N_{Pyridin}$ -Bindungslängen deutlich kürzer als die zwischen dem Metallion und den Amin-

N-Atomen. Deren Substituenten sind ober- und unterhalb der Co-Liganden lokalisiert. Je größer die Reste an den Amin-N-Atomen sind, desto stärker sind die sterischen Wechselwirkungen mit den Co-Liganden. Im Falle des *tert*-Butyl-Derivats sind die M-N_{Amin}-Bindungslängen signifikant verlängert und das Rückgrat des Liganden ist verdreht. Daraus resultiert eine C₂-Symmetrie für das [M(L-N₄^tBu₂)]-Fragment. Beim Methyl-substituierten Makrozyklus sind die sterischen Wechselwirkungen bedingt durch die kleineren Substituenten an den Amin-N-Atomen geringer, sodass eine C_{2v}-Symmetrie für das [M(L-N₄Me₂)]-Fragment vorliegt. Da der Besetzungsgrad antibindender e_g^{*}-Orbitale in einer oktaedrischen Koordination die Größe der ML-Bindungslängen bestimmt, lassen sich anhand derer Aussagen über den Spinzustand des Metallions treffen. Dieser hängt zudem von dem Ligandenfeld ab, das durch den Makrozyklus induziert wird. Der L-N₄^tBu₂-Ligand generiert eine kleinere Ligandenfeldstärke als das Methyl-Analogon bedingt durch die verlängerten ML-Bindungslängen. Die daraus resultierenden Effekte werden am folgenden Beispiel deutlich: Während [Fe(L-N₄Me₂)(NCS)₂] SCO-Verhalten zeigt, verbleibt der analoge Komplex mit dem *tert*-Butyl-Derivat [Fe(L-N₄^tBu₂)(NCS)₂] über den gesamten Temperaturbereich im HS-Zustand.^[33]

Um mit dem L-N₄^tBu₂-Liganden SCO-Komplexe zu erzeugen, bedarf es genügend starker Co-Liganden, die die Ligandenfeldstärke erhöhen. Gut geeignet dafür sind Diimin-Liganden wie Bipyridin (bipy), Phenanthrolin (phen), Bipyrimidin (bpym) oder Biacetyl-bis-methylimin (bmi) (Abbildung 14).^[33] Innerhalb der Arbeitsgruppe Krüger konnten Graf^[34] und S. Reh^[35] im Rahmen ihrer Forschungsarbeiten mit solchen Diimin-Liganden erfolgreich mononukleare Fe(II)-SCO-Komplexe synthetisieren.

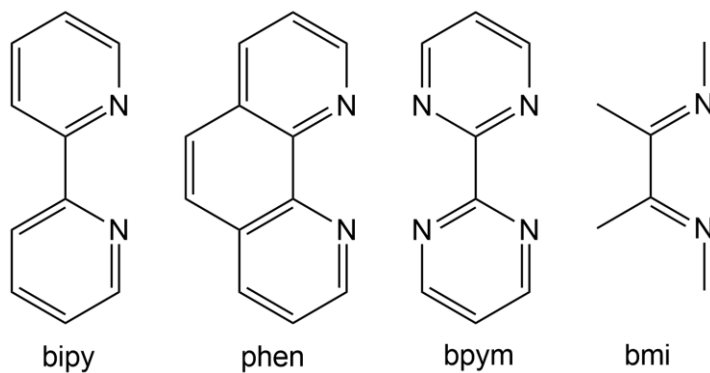


Abbildung 14: Strukturformeln diverser Diimin-Liganden.

Die durch *Graf* synthetisierten mononuklearen Co-Komplexe mit Catechol-Liganden sind ein weiteres Beispiel für den gravierenden Einfluss der Substituenten an den Amin-N-Atomen des Makrozyklus auf den Spinzustand des Metallions und damit auf die magnetischen Eigenschaften des Gesamtmoleküls. Die Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4) \cdot 0.8 \text{ MeCN} \cdot 0.2 \text{ Et}_2\text{O}$ ($\text{dbc}^{2-} = 3,5\text{-Di-tert-butylcatechol}$) mit einem LS-Co(III)-Ion ist diamagnetisch. Durch Verwendung des *tert*-Butyl- statt des Methyl-substituierten Diazapyridinophan-Liganden wird infolge der verlängerten ML-Bindungslängen die Fähigkeit des Makrozyklus, Elektronendichte auf das Metallion zu übertragen, verringert, sodass hohe Metalloxidationsstufen destabilisiert werden. Zudem kommt es zu einer Reduzierung der Ligandenfeldstärke. Als Resultat besitzt die Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})][\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$ ($\text{dbsq}^- = 3,5\text{-Di-tert-butylsemichinon}$), die mit Ausnahme der Wahl des Makrozyklus und Gegenions auf dieselbe Weise synthetisiert worden ist, wie der zuvor genannte Co-Komplex, ein LS-Co(II)-Ion mit einem radikal-anionischen Catechol-Liganden.^[34,36]

$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})][\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$ ist im Gegensatz zu dem Co(III)-Catechol-Analogon paramagnetisch mit einer ferromagnetischen Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron im d_z^2 -Orbital des Metallions und dem im π^* -Orbital des Radikalliganden. Ab 200 K kann ein Spinübergang zum HS-Zustand beobachtet werden. Dieses Beispiel ist insofern bemerkenswert, da es nur wenige oktaedrische Co(II)-SCO-Komplexe in der Literatur gibt.^[34,36] Dieser Umstand wurde schon in Abschnitt 3.1 angesprochen.

Auch das SCO-Verhalten von dinuklearen Fe(II)-Verbindungen mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ als Endliganden, verbündet über diverse bis-bidentate Brückenliganden wie 2,5-Pyrazindicarboxylat (pndc^{2-}) oder 2,2'-Bibenzimidazol (bbzim²⁻) (Abbildung 15), wurde in der Arbeitsgruppe Krüger untersucht.^[33,34]

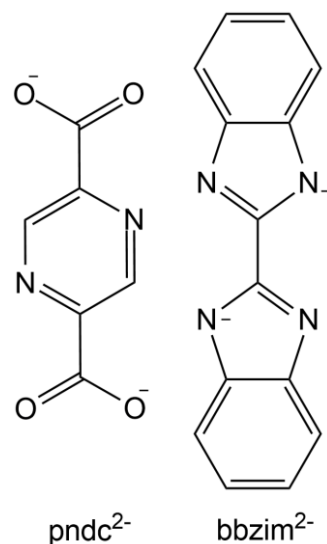


Abbildung 15: Strukturformel des pndc²⁻- und bbzim²⁻-Liganden.

Abhängig von der jeweils vorliegenden Stärke der intramolekularen Kommunikation zwischen den Metallzentren zeigen diese dinuklearen Fe(II)-Komplexe einen graduellen oder abrupten SCO entweder mit einem direkten Übergang vom LS/LS- zum HS/HS-Zustand oder mit einem LS/HS-Zustand zwischen den beiden Extrema. Auch kann dieser als magnetischer Grundzustand vorliegen, wie beispielsweise bei der dinuklearen Fe(II)-Verbindung $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(bbzim)](ClO_4)_2 \cdot 2 EtCN$, die einen abrupten Spinübergang bei 175 K zum HS/HS-Zustand zeigt.^[33,34]

Der Vorteil der in dieser Forschungsarbeit verwendeten Makrozyklen L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ als Endliganden für mono- und polynukleare Metallkomplexe im Vergleich zu anderen etablierten Ligandensystemen wie Bipyridin^[37] liegt in der Vermeidung von Stereoisomeren. Diese erschweren die Reinigung und Auftrennung von Produktgemischen und deren Auftreten wird durch die cis-oktaedrische Koordinationsumgebung, aufgespannt durch das rigide Ligandengerüst der Diazapyridinophane, verhindert.^[33,38] Dies erleichtert die Synthese und Isolierung von analysenreinen Zielverbindungen, die die Ausgangsbasis für eine gründliche und reproduzierbare Studie der kooperativen Wechselwirkungen zwischen Metallzentren und deren Einfluss auf das magnetische Gesamtverhalten des betrachteten Komplexes bilden.

Nachdem die vierzähligen Endliganden eingeführt worden sind, fokussieren sich die folgenden Teile dieses Kapitels zunächst auf eine allgemeine Betrachtung redoxaktiver Liganden, bevor der in dieser Forschungsarbeit verwendete bis-bidentate Brückenligand aus Abbildung 11 vorgestellt wird. Dabei liegt der thematische Schwerpunkt auf der Verwendung paramagnetischer verbrückender Liganden in polynuklearen Metallkomplexen und den Vorteilen des Konzepts der Radikalverbrückung für die Steuerung von magnetischen Eigenschaften wie dem SCO.

3.3 Redoxaktive Brückenliganden

Redoxaktive Brückenliganden werden in der Literatur als „noninnocent“ bezeichnet. Dieser Begriff wurde erstmals von *Jørgensen*^[39] eingeführt und beschreibt die Ambivalenz der Oxidationsstufe von redoxaktiven Molekülen. *Ward* und *McCleverty*^[40] haben dieses Konzept noch genauer definiert und sprechen von einem „noninnocent“-Verhalten, statt dass eine Substanz generell „noninnocent“ sei. Denn redoxaktive Liganden können in Abhängigkeit ihrer Koordinationsumgebung sowohl para- als auch diamagnetisch vorliegen. Diese zwei möglichen Zustände können dabei entweder als delokalisierte Resonanzstrukturen ohne Energiebarriere oder als voneinander getrennte Valenztautomere^[41] vorliegen, die sich in einer Gleichgewichtssituation befinden. Im konkreten Fall von dinuklearen Verbindungen kann ein redoxaktiver Ligand entweder als Radikalbrücke fungieren mit genau definierten Valenzen der einzelnen molekularen Komponenten oder ein gemischtvalentes System etablieren mit delokalisierten Oxidationsstufen.^[42,43]

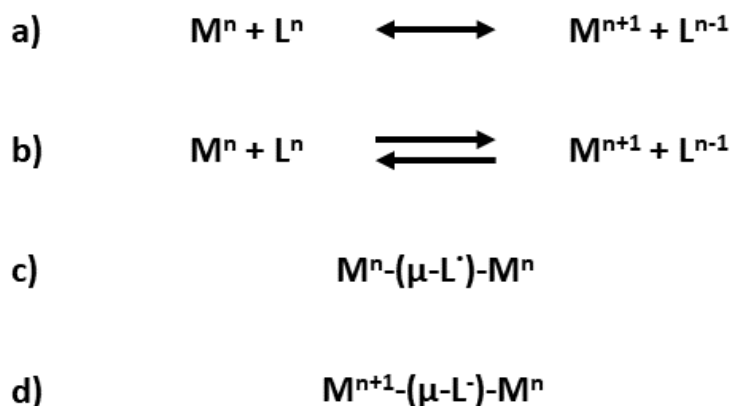


Abbildung 16: Klassifikationen des „noninnocent“-Verhaltens: a) delokalisierte Resonanzstrukturen, b) Valenztautomerie, c) radikalverbrücktes dinukleares System, d) gemischtvalentes System.

Die in Abbildung 16 aufgeführten Typen des „noninnocent“-Verhaltens beziehen sich explizit auf die Redoxchemie der beteiligten Moleküle. Darüber hinaus wird der Begriff „noninnocent“ auch für nichtredoxaktive Moleküle wie z.B. Pincer-Liganden^[44] verwendet, die, durch externe Stimuli angeregt, eine Reaktivität entwickeln, die sich auf das Metallion auswirkt.^[42]

Abbildung 17 zeigt eine schematische Übersicht möglicher Klassen redoxaktiver Liganden. Dabei werden auch die strukturellen Änderungen sichtbar, die mit einem einfachen oder doppelten Elektronentransfer auf den betreffenden Liganden einhergehen.^[42] Der bis-bidentate Brückenligand aus Abbildung 11 lässt sich als Diimin in die Kategorie III einordnen mit $E = NR$ ^[45]. Durch Koordination an ein Metallion bildet sich ein fünfgliedriger Chelatring aus. Dieser ist in Übergangsmetallkomplexen am häufigsten vertreten, unter anderem auch bei Dithiolenen ($E = S$)^[46] und Dicarboxylaten ($E = O$)^[41,47]. Im Allgemeinen wird durch Chelatisierung die Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade reduziert, was eine Erhöhung der Stabilität einer Komplexverbindung zur Folge hat. Entscheidend in diesem Kontext ist die Größe des gebildeten Chelatrings, die einen Einfluss auf die Ringspannung und die Orbitalüberlappung zwischen dem Metallion und Liganden hat.^[43] Wie schon in Abschnitt 3.1 aufgeführt, ist die Verwendung von fünf- statt sechsgliedrigen Chelatringen in einer FeN_6 -Koordinationsumgebung vorteilhaft für das Design von SCO-Verbindungen,

da durch die kleinere Ringgröße die σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit des Liganden reduziert wird, um die für den Spinübergang kritische Ligandenfeldstärke zu erreichen.^[16,30]

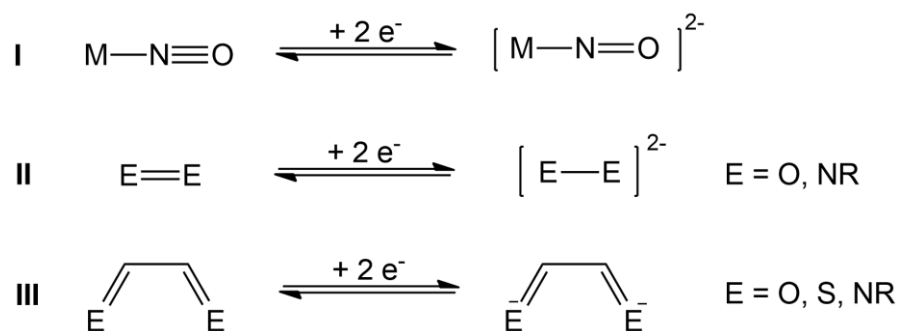


Abbildung 17: Schematische Übersicht möglicher Klassen redoxaktiver Liganden.^[42]

Die Komplexierung eines Metallzentrums mit einem fünfgliedrigen Chelatring ist in Abbildung 18 dargestellt. Neben den bereits skizzierten Klassifikationen des „noninnocent“-Verhaltens (Abbildung 16) werden hier zusätzlich noch die Szenarien einer ligandenzentrierten Reduktion, die zu einem radikalischen Komplex führt, einer metallzentrierten Oxidation, einer Valenztautomerie, einer Resonanzstruktur und eines durch Licht induzierten intramolekularen Elektronentransfers (MLCT-Übergang)^[48], der in einem angeregten Zustand mündet, dargestellt.^[43]

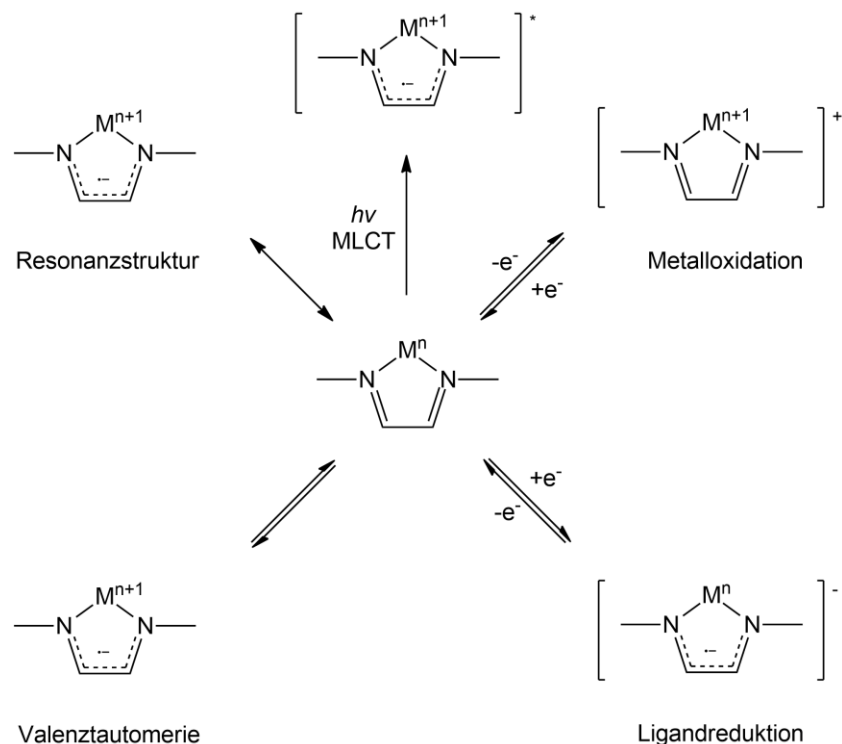


Abbildung 18: Klassifikationen des „noninnocent“-Verhaltens im Falle eines fünfgliedrigen Chelatrings.^[43]

In der Literatur sind bereits zahlreiche redoxaktive Liganden bekannt.^[49] Eine Zusammenfassung der gängigen radikalischen Ligandklassen mit einem N- und/oder O-Donorset ist in Abbildung 19 zu sehen.^[50] Deren Gemeinsamkeit ist ihre Fähigkeit, eine starke Wechselwirkung mit einem Metallion entwickeln zu können. Dies ist der direkten Überlappung zwischen den Metall-d-Orbitalen- und dem Ligand- π^* -Orbital geschuldet. In den meisten polynuklearen Metallverbindungen sind die Spinträger jedoch nur über diamagnetische Liganden miteinander verbunden. Die resultierende indirekte Kopplung über den Superaustausch ist im Vergleich zum direkten Kontakt mit einem radikalischen Liganden nur schwach ausgeprägt.^[51] Paramagnetische Brückenliganden dagegen führen mit ihrem hohen Kopplungsparameter J zu einer großen energetischen Separierung zwischen dem Grundzustand und angeregten Zustand. Zur Veranschaulichung sei der Leser an dieser Stelle auf Abbildung 3 im Kapitel 2.1 verwiesen. Diese starke intramolekulare Wechselwirkung führt beispielsweise im Kontext von Einzelmolekülmagneten zu höheren Grenztemperaturen und unterdrückt Relaxationswege wie den Raman-Prozess oder das Quantentunneln.^[5,49,52] Letzteres ist der Tatsache geschuldet, dass die starke Kopplung wie ein internes magnetisches

Feld wirkt, das die Entartung der Energiezustände innerhalb eines Spinzustandes aufhebt.^[53] Zudem verhindert der große energetische Abstand zwischen dem Grundzustand und angeregten Zustand, dass zusätzliche Relaxationspfade über Spin-angeregte Niveaus beschriftet werden.^[50,54]

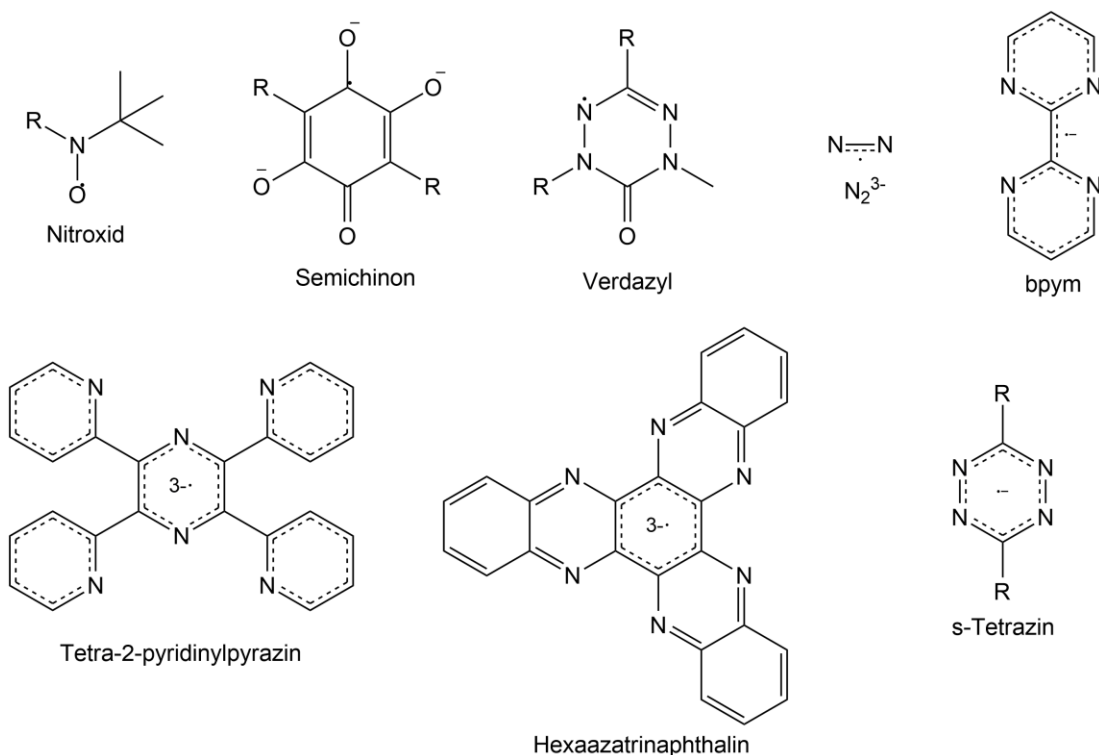


Abbildung 19: Schematische Übersicht der gängigen radikalischen Ligandtypen.^[50]

Nitroxide sind stabile freie Radikale, die sich einfach herstellen lassen und inert unter aeroben Bedingungen sind. Deshalb werden sie häufig für die Synthese von radikalischen Metallkomplexen mit Übergangsmetallionen^[55] und Lanthanoiden^[56] verwendet. Jedoch besitzen Nitroxide bedingt durch die geringe Lewis-Basizität der NO-Einheit nur eine schwach ausgeprägte Koordinationsfähigkeit und es existieren nur wenige Modifikationsmöglichkeiten für diese Ligandklasse.^[50]

Semichinone, die schon im Abschnitt 3.2 im Kontext eines radikalischen Co(II)-SCO-Komplexes erwähnt wurden, entwickeln im Vergleich zu Nitroxiden eine stärkere magnetische Kopplung zu Metallzentren bedingt durch stärkere O-Donoratome und einen geringen energetischen Abstand zwischen den Metall-d- und Ligand-Radikal-Orbitalen.^[57] Zudem lassen sich

elektronenschiebende oder -ziehende Substituenten einführen, um die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Spinträgern zu verstärken oder abzuschwächen.^[50,58]

Verdazyle weisen eine hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser auf, jedoch eine schwächere magnetische Kopplung im Vergleich zu den Semichinonen. Dennoch werden sie aufgrund ihrer Robustheit und einfachen Modifizierbarkeit für das Design von radikalischen 3d- und 4f-Komplexen geschätzt.^[50,59]

$N_2^{3\cdot-}$ ist der kleinste radikalische Brückenligand^[60], hält aber zugleich den bisherigen Rekord für die höchste magnetische Kopplungskonstante ($J = -27 \text{ cm}^{-1}$)^[61] zwischen einem Lanthanoidion und einem Radikal. An diesem Beispiel zeigt sich ein weiterer Vorteil der Verwendung von radikalischen Brückenliganden speziell für Lanthanoid-Einzelmolekülmagneten. Denn die diffusen Orbitale des Radikals können die Kernelektronendichte des Lanthanoids durchdringen und damit die sonst abgeschirmten 4f-Orbitale erreichen. Auf diese Weise wird eine effizientere Orbitalüberlappung und stärkere magnetische Kopplung realisiert als mit diamagnetischen Analoga.^[61,62] Jedoch bietet der $N_2^{3\cdot-}$ -Ligand wenig Spielraum für synthetische Modifikationen, was sein Potenzial für die Entwicklung von polynuklearen Clustern schmälert.^[50]

Auch andere N-basierte radikalische Brückenliganden wie 2,2-Bipyrimidin ($bpym^{\cdot-}$)^[6,63], Tetra-2-pyridinylpyrazin ($tppz^{3\cdot-}$)^[64] und Hexaazatrinaphthalin ($HAN^{3\cdot-}$)^[65] werden genutzt, um radikalverbrückte Metallkomplexe mit hohen magnetischen Kopplungskonstanten zu erzeugen.^[50] Eine außergewöhnlich starke intramolekulare Interaktion entdeckten *Harris* et al. in einem dinuklearen Fe(II)-Komplex mit einem paramagnetischen Azophenin-Liganden ($J > 900 \text{ cm}^{-1}$).^[66]

Damit ein organisches Molekül als redoxaktiver Ligand fungieren kann, muss es eine starke Koordination zu einem Metallion aufbauen können, um eine effektive Überlappung der Metall- und Ligandorbitale und damit eine starke intramolekulare Kommunikation zwischen den Spinträgern zu ermöglichen.^[3,66] Zudem sollte der betreffende Ligand sich leicht reduzieren lassen, indem er viele elektronegative Atome enthält^[67] und eine höchstmögliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons erlaubt.^[68] Ist ein solcher Ligandtyp gefunden, kann dieser neben einer hohen magnetischen Kopplungskonstante auch eine elektrische Leitfähigkeit der betreffenden

Substanz bewirken, deren Stabilität erhöhen^[3] und als Elektronenreservoir in katalytischen Transformationen fungieren.^[69] Darüber hinaus können mit einem redoxaktiven Liganden die magnetischen Charakteristika eines Metallkomplexes^[3,6,8,70] und sonstige physikalischen Eigenschaften einer Substanz^[3,71] gesteuert werden, was im nächsten Abschnitt dieses Kapitels anhand diverser Beispiele aus der Literatur erläutert werden soll.

3.4 Beeinflussung magnetischer Eigenschaften durch redoxaktive Liganden

Die magnetischen Eigenschaften einer Verbindung sind häufig das Resultat der kooperativen Effekte zwischen den einzelnen Spinträgern und lassen sich durch die reversible Aufnahme oder Abgabe von Elektronen durch einen redoxaktiven Liganden steuern. *Ma* et al. konnten dieses Konzept eindrucksvoll anhand dinuklearer Co(II)-Komplexe der Form $[\text{Co}_2(\text{tphz})(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_n$ (tphz = Tetrapyridophenazin, tpy = Terpyridin) demonstrieren. Der redoxaktive Brückenligand tphz entwickelt eine starke Koordination zu den Metallionen und ermöglicht eine hohe Delokalisierung des ungepaarten Elektrons durch ein planares und erweitertes π -System. Somit ist dieser in der Lage, reversibel bis zu zwei Elektronen aufzunehmen. In Abhängigkeit des Oxidationszustandes des Brückenliganden ergeben sich dann jeweils unterschiedliche magnetische Eigenschaften für den dinuklearen Komplex. Mit neutralem tphz ($n = 4$) liegt eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei LS-Co(II)-Ionen vor, die ein SCO-Verhalten zeigen. Durch einfache Reduktion des Brückenliganden ($n = 3$) zeigt sich eine sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei HS-Co(II)-Ionen, die mit einem Einzelmolekülmagnetverhalten einhergeht. Schließlich wird die dinukleare Verbindung durch eine doppelte Ligandreduktion ($n = 2$) diamagnetisch mit einer starken antiferromagnetischen Interaktion zwischen zwei HS-Co(II)-Ionen.^[3]

Auch der analoge Ni(II)-Komplex $[\text{Ni}_2(\text{tphz})(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_n$ von *Ma* et al. offenbart abhängig vom Oxidationszustand des Brückenliganden unterschiedliche intramolekulare magnetische

Wechselwirkungen. Dabei besteht entweder eine schwache antiferromagnetische ($n = 4$, $n = 2$) oder starke ferromagnetische Kopplung ($n = 3$) zwischen den Spinträgern.^[68]

Wang et al. haben einen schaltbaren dinuklearen Einzelmolekülmagneten mit dem bpym-Liganden aus Abbildung 19 entwickelt. Bpym besitzt ein niedrig liegendes π^* -Orbital und lässt sich aufgrund dessen leicht und reversibel reduzieren. Das SMM-Verhalten der tetraedrischen Co(II)-Verbindung $[\{Co(L)\}_2(bpym)]^n$ ($L^- = CH(MeC=NDipp)_2$, $Dipp = 2,6-iPr_2C_6H_3$) kann durch eine einfache Oxidation des dianionischen Brückenliganden ($n = 0$) ein- und durch eine nachfolgende Reduktion der nun radikalischen Spezies ($n = 1$) wieder ausgeschaltet werden.^[6]

In der Literatur existieren noch weitere Beispiele für schaltbare Einzelmolekülmagneten, die mit Hilfe von redoxaktiven Liganden oder Komplexfragmenten gesteuert werden können. Unter anderen haben *Long* et al.^[72], *Mindiola* et al.^[73] und *Layfield* et al.^[74] relevante Beiträge zu diesem Forschungsgebiet beigetragen.

Für den Rahmen dieser Forschungsarbeit relevanter ist die Induktion von Spinübergängen in polynuklearen Metallkomplexen durch die Verwendung redoxaktiver Liganden. *Khusniyarov* et al. konnten in diesem Kontext die Kopplung von einem Elektronentransfer mit einem SCO-Prozess nachweisen. Der dabei verwendete „noninnocent“ α -Diimin-Ligand *N,N'*-Bis(phenyl)-2,3-dimethyl-1,4-diaza-1,3-butadien (dad^0) kann reversibel ein oder zwei Elektronen aufnehmen. Das untersuchte Metallsalz $[Fe(dad)_3][Fe(pda)_2] \cdot Toluol$ ($pda^{2-} = N,N'$ -Bis(pentafluorophenyl)-*o*-phenylendiamido) zeigt anhängig von der Umgebungstemperatur unterschiedliche Spinzustände der Metallionen. Unterhalb von 235 K ist das oktaedrisch koordinierte Fe(II)-Ion des Kations im LS-Zustand und das verzerrt tetraedrisch koordinierte Fe(II)-Ion des Anions in der HS-Konfiguration. Oberhalb von 235 K kommt es zu einem Elektronentransfer vom Metallion des Anions auf einen der dad -Liganden des Kations. Im Zuge dessen wird dieser radikal-anionisch und das betreffende Metallzentrum wird zu einem Intermediate Spin (IS)-Fe(III)-Ion oxidiert. Der seltene IS-Zustand wird hier durch die verzerrte tetraedrische Struktur hervorgerufen, die die Entartung der e - und t_2 -Orbitale aufhebt. Der radikalische dad -Ligand des Kations bewirkt wiederum eine Schwächung des vorherrschenden Ligandenfelds und ermöglicht somit einen Spinübergang des betreffenden Fe(II)-Ions von der LS- zur HS-Konfiguration bei 235 K. Dieser SCO erfolgt abrupt und reversibel

ohne Hysterese. Darüber hinaus führt die Reduktion des *dad*-Liganden zu einer Senkung der Symmetrie des Kations, was eine Aufhebung der Orbitalentartung im oktaedrischen Ligandenfeld und damit eine Favorisierung des HS-Zustandes zur Folge hat. Die Reihenfolge der beteiligten Effekte, Elektronentransfer vor SCO oder umgekehrt, bleibt unklar. Theoretisch sind beide Szenarien denkbar.^[70]

Auch in der Arbeitsgruppe Krüger ist es gelungen, den SCO eines Metallions durch Elektronenaufnahme eines redoxaktiven Liganden, Acenaphten-1,2-diimin (*bian*)^[75], zu induzieren. Dieser Diimin-Ligand, der analog zum vorherigen Beispiel reversibel einfach und zweifach reduziert werden kann, wurden von *Schmitz* et al. verwendet, um den diamagnetischen mononuklearen LS-Fe(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ herzustellen. Mit Hilfe von Cobaltocen kann eine ligandenzentrierte Reduktion adressiert werden, um die radikalische Spezies $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)$ zu generieren. Die Elektronenübertragung auf einen redoxaktiven Liganden hat zwei bezüglich der Ligandenfeldaufspaltung gegenläufige Effekte zur Folge: Auf der einen Seite wird durch die zusätzliche Elektronendichte die σ - und π -Donorfähigkeit des Moleküls verstärkt, was die Ligandenfeldstärke erhöht. Auf der anderen Seite erniedrigt das ungepaarte Elektron die π -Akzeptorfähigkeit des Liganden, sodass das Ligandenfeld geschwächt wird. In Abhängigkeit davon, welcher der Effekte überwiegt, ergeben sich unterschiedliche Auswirkungen auf das magnetische Verhalten einer Substanz. In diesem Fall dominiert die Abnahme der Ligandenfeldaufspaltung, sodass der radikalische Fe-Komplex ein SCO-Verhalten aufweist.^[8,76]

Bis 240 K liegen der radikalische *bian*-Ligand und ein diamagnetisches LS-Fe(II)-Ion vor. Ab 240 K vollzieht sich dessen Spinübergang zum HS-Zustand. Dieser ist jedoch bis zur letzten Messtemperatur von 380 K nicht vollständig abgeschlossen. Der stattfindende SCO wird auch durch Röntgenstrukturanalysen und Mößbauer-Messungen bestätigt. Da sich die Oxidationszustände des *bian*-Liganden reversibel ändern lassen, handelt es sich bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)$ um eine schaltbare SCO-Verbindung. Neben dieser und dem vorherigen Beispiel existieren nur wenige andere Beispiele für radikalische SCO-Komplexe^[77–80] in der Literatur. Diese zeigen häufig nur eine geringe Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem Metallion. Folglich ergeben sich keine signifikanten Einflüsse auf das jeweilige SCO-Verhalten der betreffenden Verbindung. Innerhalb des von *Schmitz* et al. untersuchten Komplexes dagegen herrscht eine starke

Kommunikation zwischen dem Metallzentrum und dem Radikal und somit hat dieses einen großen Einfluss auf die SCO-Charakteristika der Substanz.^[8,76]

Nach der Vorstellung diverser radikalischer Metallkomplexe aus der Literatur und des Konzepts der Steuerung der magnetischen Eigenschaften eines Materials über den Oxidationszustand eines redoxaktiven Liganden soll nun der in Abbildung 11 nur schematisch skizzierte bis-bidentate Brückenligand, der im Rahmen dieser Forschungsarbeit eingesetzt worden ist, in ausführlicher Form vorgestellt werden. Dabei soll dem Leser verdeutlicht werden, warum der folgende Ligand alle bisher genannten Voraussetzungen für den Einsatz als redoxaktiver Brückenligand erfüllt und somit in der Lage sein sollte, mit einem passenden Metallion nicht nur ein SCO-Verhalten zu induzieren, sondern dieses auch gezielt zu steuern.

3.5 Verwendung von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin als redoxaktiver Brückenligand

3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (2,2'-bptz) gehört zu der Klasse der 1,2,4,5-Tetrazine oder auch s-Tetrazine genannt. Durch ihre vier elektronegativen sp^2 -hybridisierten N-Atome besitzen sie ein energetisch niedriges π^* -LUMO und folglich gute Elektronenakzeptor-Eigenschaften. Dadurch eignen sich diese als Synthone im Bereich des „crystal engineering“ für die Ausbildung von Anion- π -Wechselwirkungen^[81] und lassen sich einfach zu stabilen Radikalanionen^[82] reduzieren. Darüber hinaus werden Tetrazine als Dienophile in inversen Diels-Alder-Cycloadditionen^[83] eingesetzt. Abhängig von den Substituenten in der 3- und 6-Position ergeben sich unterschiedliche Lumineszenzeigenschaften^[84], aufgrund derer Tetrazine eine Verwendung in organischen Solarzellen^[85] und als Chromophore in schaltbaren fluoreszierenden Donor-Akzeptor-Systemen^[86] finden. Sind die Substituenten stickstoffreich, entwickeln Tetrazine zudem explosive Eigenschaften.^[67,87] Ein weiteres großes Anwendungsgebiet ist die Polymerchemie, in der sie als Baueinheiten für leitfähige organische Polymere und metallorganische Netzwerke (engl. Metall organic frameworks, MOFs) eingesetzt werden.^[88] Weiterhin werden Tetrazine als Azofarbstoffe^[89] und in der Materialwissenschaft als Antikorrosionsmittel^[90] und Sensoren^[91] genutzt.^[50]

Der erste Vertreter der Tetrazinklasse, 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin, wurde Ende des 19. Jahrhunderts von Adolf Pinner durch die Umsetzung von Benzotrinitril mit Hydrazin hergestellt.^[92] Mit der nach ihm benannten Pinner-Reaktion werden auch heute noch die meisten symmetrisch substituierten Tetrazin-Derivate hergestellt. Dabei wird ein Nitril mit den gewünschten Substituenten (R) mit Hydrazin umgesetzt. Es bildet sich zunächst ein Intermediat, 1,4-Dihydropyridazin, aus, das im zweiten Schritt zum finalen Tetrazin-Liganden oxidiert wird.^[50,93]

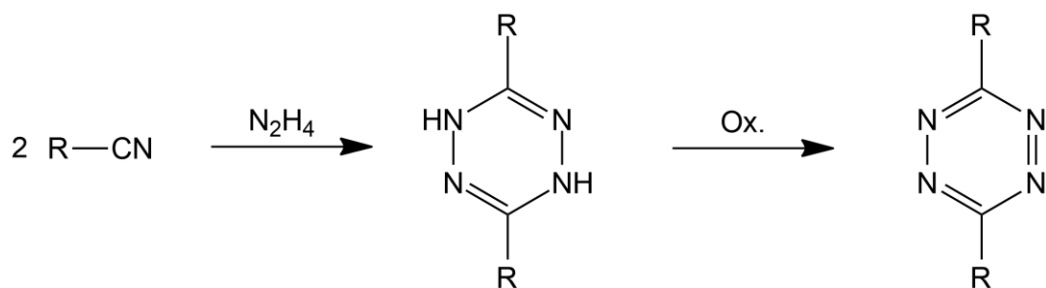


Abbildung 20: Allgemeine Vorgehensweise während der Pinner-Reaktion.

Die Pinner-Reaktion bildet jedoch nur für aromatische Tetrazine einen effektiven Syntheseweg. Für aliphatisch substituierte Derivate ist die in Abbildung 20 dargestellte Vorgehensweise wenig effizient und führt nur zu geringen Ausbeuten.^[50,94] Diese können jedoch durch die Anwendung von solvothermalen Reaktionsbedingungen oder von Aldehyd- statt Nitrilgruppen optimiert werden.^[50,95]

Für die Generierung von asymmetrisch substituierten Tetrazinen muss man von 3,6-Dichloro-1,2,4,5-tetrazin ausgehen. Durch eine nucleophile aromatische Substitution der Chlorreste durch die gewünschten Substituenten kann eine Vielzahl an asymmetrischen Tetrazin-Derivaten synthetisiert werden.^[96] Daneben existieren noch diverse Eintopf-Synthesen für die Herstellung von asymmetrischen und symmetrischen Tetrazin-Molekülen. Beispielsweise verwendet die *Devaraj*-Gruppe^[97] saure Metallkatalysatoren wie Zink- oder Nickelsalze, um ausgehend von Alkyl-Nitrilen asymmetrische Dialkyl-Tetrazine zu generieren, die sonst nur schwer und mit geringen Ausbeuten produziert werden können.^[50]

Wie am Anfang dieses Abschnitts erwähnt, besitzen Tetrazine ein energetisch niedrig liegendes π^* -LUMO und können aufgrund dessen leicht reversibel ein bis zwei Elektronen aufnehmen. Daraus ergeben sich drei mögliche Oxidationszustände in der Tetrazin-Klasse (Abbildung 21): Das aromatische Tetrazin, dessen radikal-anionische Variante und schließlich das Intermediat 1,4-Dihydrotetrazin aus der Pinner-Reaktion (Abbildung 20).^[50]

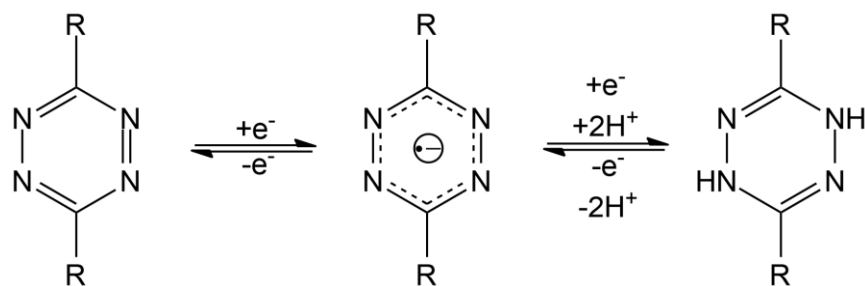


Abbildung 21: Oxidationsstufen der Tetrazinklasse (von links nach rechts: Aromat, Radikalanion, 1,4-Dihydro-Form).

Die Redox Eigenschaften der Tetrazine wurden erstmalig 1963 von *Stone* und *Maki* untersucht. Sie fanden für die reversible Reduktion des aromatischen s-Tetrazins ($R = H$) zur radikal-anionischen Spezies ein Halbstufenpotential von -0.78 V vs. SCE (-0.90 V vs. MCE). Das von ihnen aufgenommene ESR-Spektrum offenbart dabei die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über den gesamten Tetrazinring, das durch die Kopplung mit den H- und N-Kernen ein ESR-Signal mit neun Triplets erzeugt.^[50,98] Seitdem wurden die elektronischen Eigenschaften vieler anderer Vertreter der Tetrazinklasse untersucht.^[99,100] Dabei wurde ersichtlich, dass die elektronenschiebende oder -ziehende Natur der Substituenten und derer funktionellen Gruppen einen großen Einfluss auf das Reduktionspotential der Tetrazine hat.^[84,101] Darüber hinaus zeigte sich, dass bei der zweiten Reduktion eine instabile und eine stabile Spezies entsteht. Die Erstere ist mutmaßlich ein instabiles Dianion, das aufgrund seines stark basischen Charakters sofort mit Wasser oder anderen protischen Verunreinigungen reagiert und somit die zweite stabilere Spezies Dihydro-tetrazin ausbildet, die zum Radikalanion reoxidiert werden kann. Dieser Prozess ist nur dann reversibel, wenn die Reduktion auf chemischem Wege erfolgt. Ist dies der Fall, können Tetrazine als Elektronenreservoir in Akkumulatoren fungieren.^[50,84,102] Die radikal-anionischen Vertreter der Tetrazine sind in Abwesenheit von Protonendonatoren stabil in Lösung, was ihrem elektronenarmen Charakter und der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons geschuldet ist.^[50,84] Eine Auswahl an gängigen Reduktionsmitteln ist in Tabelle 2 gegeben. Der Leser sei an dieser Stelle auf den Review-Artikel von *Connelly* und *Geiger*^[103] verwiesen, der eine umfassendere Übersicht über mögliche Oxidations- und Reduktionsmittel darstellt. Der Einsatz einer chemischen statt elektrochemischen Reduktion ist vorteilhaft, da bei ersterer keine Elektrolyte notwendig sind und somit auch apolare Lösungsmittel verwendet werden können. Des Weiteren kann der chemische

Reduktionsprozess leicht und schnell auf größere Mengen skaliert werden. Die markanteste strukturelle Veränderung während der Reduktion der Tetrazine ist die Verlängerung der NN-Bindung von 1.33 – 1.34 Å in der aromatischen Form zu 1.36 – 1.39 Å im radikal-anionischen Typus.^[50] Dieser wichtige strukturelle Parameter spielt eine große Rolle in der Analyse von Metallkomplexen mit Tetrazin-Liganden.^[104]

Tabelle 2: Gängige Reduktionsmittel mit ihren Reduktionspotentialen (vs. Fc/Fc+) in den jeweiligen Lösungsmitteln.^[50]

Reduktionsmittel	Lösungsmittel	E^0/V
Na	THF	-3.04
Li	NH ₃	-2.64
(Anthracen) ⁻	DME	-2.47
(Benzophenon) ⁻	DMF	-2.17
KC ₈	DMF	-2.04
[CoCp* ₂]	MeCN	-1.91
Hydrazin	DMSO	-0.41

Obwohl s-Tetrazine seit dem Ende des 19. Jahrhunderts bekannt sind, werden sie in der Koordinationschemie erst seit den 1980er Jahren verwendet.^[50] Durch die Pinner-Reaktion und die anderen vorgestellten Synthesemethoden ergibt sich eine enorme strukturelle Vielfalt in der Substanzklasse der Tetrazine. In allen Tetrazinderivaten findet sich das grundlegende Strukturmotiv des 1,2,4,5-Tetrazins wieder. Da im Rahmen dieser Forschungsarbeit das eingangs erwähnte 2,2'-bptz verwendet worden ist, konzentriert sich der folgende Teil dieses Abschnitts nur auf diesen Ligandtyp. Für eine Betrachtung der zahlreichen anderen Varianten des Tetrazins sei der Leser auf die Lektüre diverser Review-Artikel^[50,67,104] aus der Literatur verwiesen.

2,2'-bptz ist in der Koordinationschemie der am häufigsten verwendete Vertreter der Klasse der Tetrazine. Dieser verfügt mit seinen sechs N-Atomen theoretisch über sechs Bindungsstellen, die eine trans- oder cisoidale Koordination von Metallionen ermöglichen. In der Praxis führt dies zur

Ausbildung von mono-, di- oder polynuklearen Metallkomplexen mit einem neutralen oder radikal-anionischen bptz als Brückenliganden.^[67,104]

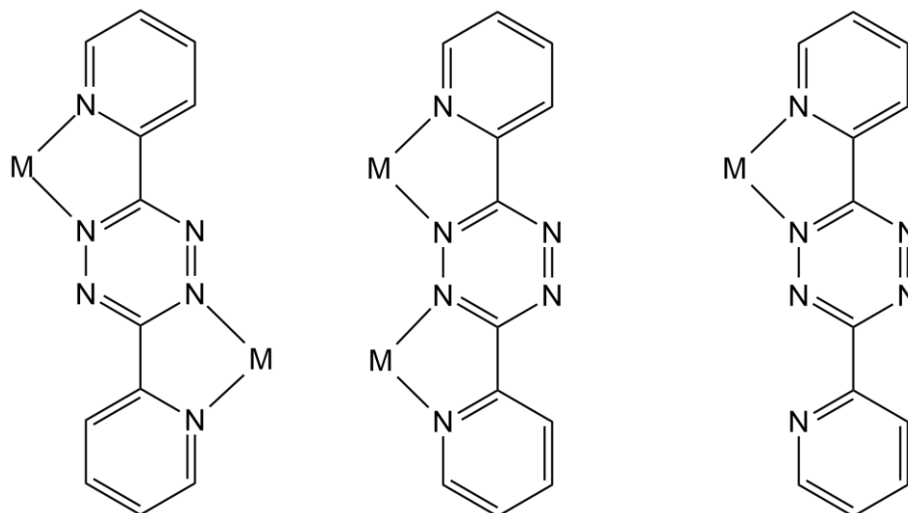


Abbildung 22: Koordinationsmöglichkeiten an den bptz-Liganden (von links nach rechts: dinuklear transoid, dinuklear cisoid, mononuklear).

In der Literatur dominieren homodinukleare bptz-verbrückte Verbindungen. Die meisten davon beinhalten Ru(II)^[105–107]-, Cu(I)^[108,109]- oder Ag(I)^[110]-Zentren. *Kaim* et al. veröffentlichten diesbezüglich 1999 die erste Kristallstruktur eines dinuklearen radikalverbrückten bptz-Komplexes der Form $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2(bptz)](BF_4)$.^[111] Die Kristallstruktur- und ESR-Daten des analogen Cu(I)-Komplexes $[\{Cu(AsPh_3)_2\}_2(bptz)](BF_4)$ ^[112] offenbarten einige Jahre später die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons auf den Tetrazinring. Die Raman-Studie der radikalischen Komplexe $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2(bptz)]^{2+}$ und $[\{Ru(bpy)_2\}_2(bptz)]^{4+}$ ^[113] und die spektroelektrochemische Untersuchung der anionischen Verbindung $[\{Fe(CN)_4\}_2(bptz)]^{3-}$ ^[114] zeigten, dass der bptz-Ligand mit geeigneten Metallionen zur Ausbildung von gemischtvalenten Systemen der Robin-Day-Klasse III^[115] befähigt ist. *Fernández* et al. bewiesen mit der Anti-Krebs-Wirkung der Verbindung $[\{Ru(bpy)_2\}_2(bptz)](OTf)_4$ ^[116] die potenzielle medizinische Anwendbarkeit von bptz-haltigen Komplexen. Ein anderer asymmetrischer Ru(II)-Komplex, $[Cl(tpm)Ru(bptz)Ru(bpy)_2](PF_6)_3$ (tpm = Tris(1-pyrazolyl)methan), ist zur Wasseroxidation befähigt, sodass Metallkomplexe mit bptz auch für katalytische Anwendungen in Frage kommen.^[117] Außerdem zeichnen sich die durch *Dunbar* et al. synthetisierten Dy(III)-Spezies $[\{Dy(tmhd)_3\}_2(bptz)]$ und $[CoCp_2][\{Dy(tmhd)_3\}_2(bptz)]$ ^[118]

(tmhd⁻ = 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat) durch ein SMM-Verhalten aus, was die mögliche Eignung des bptz-Liganden für den Bereich der Einzelmolekülmagnete zeigt.^[67] Neben den oben genannten Metallzentren existieren in der Literatur auch Beispiele für homodinukleare Komplexe mit Fe(II)^[114,119,120], Re(II)^[121] und Ir(III)^[122].

Bis heute repräsentieren die Verbindungen $[\text{Cl}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{bptz})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ ^[123] und $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{bptz})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}](\text{BF}_4)_2$ ^[124] eine der wenigen Beispiele für heterodinukleare bptz-verbundene Metallkomplexe. Auch mononukleare Verbindungen mit bptz sind in der Literatur nicht häufig anzutreffen. Die wenigen Vertreter dieser Gruppe sind beispielsweise $[\text{Cd}(\text{bptz})_2\text{I}_2]$ ^[125] und $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{Me}_2\text{bptz})]$ ^[126], wobei letztere Verbindung das 5-Methyl-Derivat des bptz-Liganden enthält. Im Kontext des mononuklearen Cd-Komplex konnten *Saghatforoush* et al. zudem die strukturelle Vielfalt aufzeigen, die mit der Verwendung von bptz einhergeht. Neben der bereits erwähnten einkernigen Spezies, ausgehend von CdI_2 , konnte er mit anderen Cd-Salzen auch tetranukleare Komplexe (mit CdCl_2 als Edukt) und eindimensionale Koordinationspolymere (mit CdBr_2 als Edukt) generieren.^[125] Eine solche Vielseitigkeit ergibt sich auch im Bereich der Lanthanoiden. Zum Beispiel kombinierten *Faulkner* und *Ward* bptz mit $[\text{Ln}(\text{tta})_3]$ -Fragmenten (tta⁻ = Thenoyl(trifluoro)aceton) und erhielten im Falle von Nd(III) und La(III) mononukleare und mit Gd(III), Er(III) und Yb(III) dinukleare Komplexe.^[67,127]

Für das Feld der polynuklearen bptz-Repräsentanten sind beispielhaft diverse vier-^[128] und fünfkernige^[129] Ni-Verbindungen und molekulare Dreiecke mit Ln (III) und Co(II) aus der *Dunbar*-Gruppe zu nennen. Die radikalischen Komplexe $[\text{Ln}_3(\text{hfac})_6(\text{bptz})_3]$ ^[130] (Ln = Y oder Dy, hfac⁻ = 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentandionat) und $[\text{Co}_3(\text{bptz})_3(\text{dbm})_3] \cdot 2 \text{ Toluol}$ ^[131] (dmi⁻ = 3-Diphenyl-1,3-propandionat) haben jeweils eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den Metallionen und den ungepaarten Elektronen inne. Interessanterweise konnte im Falle des trinuklearen Co-Komplexes durch eine simple Änderung des Lösungsmittels während der Rekristallisation des Rohprodukts die analoge tetranukleare Spezies $[\text{Co}_4(\text{bptz})_4(\text{dbm})_4] \cdot 4 \text{ MeCN}$ ^[131] erhalten werden. Darüber hinaus wird bptz auch als Baustein in Koordinationspolymeren wie eindimensionalen Ketten mit Ag(I)-^[132], Cd(II)-^[133], Hg(II)-^[134] und Zn(II)-Zentren^[135] eingesetzt.^[67]

Wie schon im Kontext der elektrochemischen Eigenschaften der Tetrazinklasse erwähnt, lässt sich anhand der Bindungslängen im Tetrazinring der Oxidationszustand des Liganden bestimmen. Im konkreten Fall des aromatischen 2,2'-bptz sind alle Bindungen mit ca. 1.34 Å nahezu gleich groß.^[113] Durch dessen Reduktion zum Radikalanion (Abbildung 23) werden die NN-Bindungen (+ 0.10 Å) zusammen mit der C3-N4- und C6-N1-Bindung (+ 0.05 Å) verlängert, bis diese schließlich im 1,4-Dihydotetrazin zu Einfachbindungen werden. Die verbleibenden Bindungen C3-N2 und C6-N5 (- 0.06 Å) werden infolge der Reduktion kürzer bis zur Ausbildung von Doppelbindungen im 1,4-Dihydotetrazin.^[111,136,137] Da die Bindungslängenänderung der NN-Bindung am größten ist, ist diese somit der wichtigste strukturelle Parameter in der Redoxchemie des bptz-Liganden.^[104]

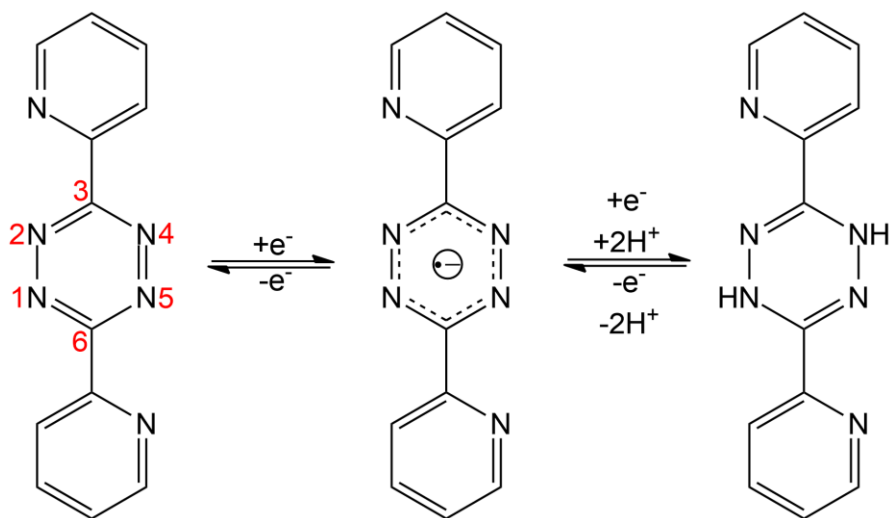


Abbildung 23: Oxidationsstufen des bptz-Liganden mit Nummerierung der Atome des Tetrazinrings (von links nach rechts: Aromat, Radikalanion, 1,4-Dihydro-Form).

Im radikalischen bptz sind der Tetrazinring und die Pyridyleinheiten in einer Ebene, wohingegen es in der 1,4-Dihydrovariante zu einer Biegung entlang der Achse durch die N1- und N4-Atome kommt. Grund dafür ist das Vorhandensein von acht π -Elektronen, die zu einem energetisch ungünstigen antiaromatischen Zustand führen würden, sofern die volle π -Konjugation nicht durch die beschriebene Änderung der Konformation verhindert werden würde.^[104,136,138]

Durch die vier elektronegativen N-Atome im Tetrazinring sind die einzelnen N_{Tetrazin}-Zentren generell schwach basisch^[139], was sie zu schlechten σ -Donoren und guten π -Akzeptoren macht. Die N_{Pyridin}-Atome sind dagegen gute σ -Donoren und nur moderate π -Akzeptoren. Als Folge dessen werden unterschiedlich starke Bindungen zu Metallionen aufgebaut in Abhängigkeit derer elektronischer Struktur und Orbitalbesetzung. Beispielsweise sind in Ni(II)-^[128,129] und Zn(II)-^[140]Komplexen die M-N_{Pyridin}-Bindungen durch eine dominantere σ -Hinbindung kürzer. Eine überwiegende π -Rückbindung führt in Ru(II)-, Cu(I)-, und Re(I)-Verbindungen^[113,123,141] zu kürzeren M-N_{Tetrazin}-Bindungen. Durch Aufnahme eines Elektrons wird der Tetrazinring basischer, sodass die σ -Donorfähigkeit der N_{Tetrazin}-Atome anwächst bei gleichzeitiger Abnahme der π -Akzeptorstärke.^[104] Im Allgemeinen lässt sich bptz in freier und vor allem in an Metallionen koordinierter Form durch ein energetisch niedrig liegendes π^* -MO leicht reduzieren. Dabei liegt die erste reversible Elektronenaufnahme zwischen 0 und -1.3 V (vs. Fc/Fc⁺). Die zweite häufig irreversible Reduktion ist ca. 1 V von der ersten entfernt.^[99,139,142] Radikalverbrückte dinukleare Metallkomplexe mit bptz zeigen bemerkenswert hohe Stabilitätskonstanten ($K > 10^{17}$) im Verhältnis zu anderen vergleichbaren Systemen.^[139] Verantwortlich dafür sind die starken Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb des Tetrazinrings.^[104]

Das niedrige unbesetzte π^* -MO (a_u) des bptz-Liganden (Abbildung 24) ermöglicht starke intramolekulare MM-Wechselwirkungen und somit die Ausbildung der gemischtvalenten Systeme der Robin-Day-Klasse III, die schon als Beispiele im Kontext der homodinuklearen bptz-Komplexe erwähnt worden sind. Diese besitzen hohe Stabilitätskonstanten und IVCT-Übergänge im nahen Infrarotbereich.^[104] Darüber hinaus erlaubt das niedrig liegende π^* -MO niederenergetische elektronische Übergänge. So resultiert die kräftige pinke Farbe des freien bptz-Liganden aus $n\text{-}\pi^*$ -Übergängen im sichtbaren Wellenlängenbereich. Ist dieser an elektronenreiche Metallionen koordiniert, können intensive MLCT-Banden im Bereich höherer Wellenlängen beobachtet werden, die bis in die NIR-Region reichen können.^[143,144] In manchen Fällen sind auch Übergänge in das zweitniedrigste unbesetzte MO (b_{1u})^[139] möglich, sodass es zu einer Überlagerung mehrerer MLCT-Banden kommen kann, die die Auswertung des UV/Vis-Spektrums erschwert. Sofern bptz in seiner radikal-anionischen Form vorliegt, können keine signifikanten Übergänge im UV/Vis- und NIR-Bereich detektiert werden.^[142] Dieser Einfluss der Reduktion des bptz-Liganden auf das Elektronenanregungsspektrum eines Metallkomplexes wird an folgendem Beispiel deutlich: Die

dinukleare Rh(III)-Verbindung $[\{\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cl})_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_2]$ ^[145,146] besitzt die für Tetrazine typische intra-Ligandbande ($n-\pi^*$) bei 550nm, die durch Reduktion des Brückenliganden zu höheren Energien verschoben wird.^[104]

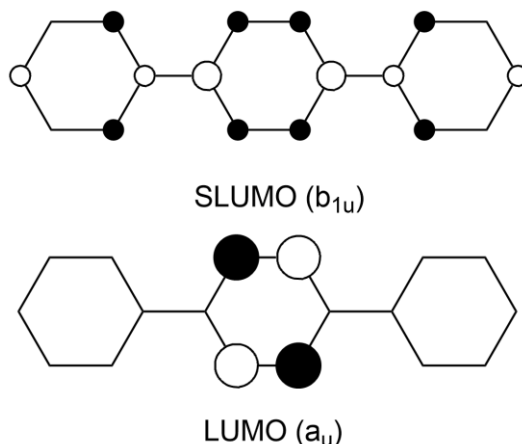


Abbildung 24: Schematische Darstellung des LUMOs und SLUMOs de bptz-Liganden.^[104]

Metallkomplexe mit radikal-anionischem bptz ergeben ungewöhnlich gut aufgelöste ESR-Spektren, da das ungepaarte Elektron des Liganden an den vier N-Zentren des Tetrazinrings lokalisiert ist.^[147] Im Falle des freien radikalischen Liganden oder wenn dieser an zwei diamagnetische Metallionen gebunden ist, liegt eine symmetrische Kopplungssituation vor. Das heißt, die Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und allen vier N-Zentren (^{14}N , $I = 1$) erscheint gleich groß, sodass im ESR-Spektrum ein symmetrisches Neun-Linien-Signal beobachtet wird.^[147–149] Sofern bptz als Brücke zwischen zwei ESR-aktiven Metallionen fungiert, führt die Metallbindung an zwei der vier N-Zentren des Tetrazinrings zu zwei unterschiedlichen Kopplungen und damit zu einem asymmetrischen Kopplungsmuster mit zwei voneinander abweichenden Sets der ^{14}N -Hyperfeinaufspaltung.^[148,149] Dabei ist die Anisotropie des g -Werts in der Regel so klein, dass zur ESR-spektroskopischen Untersuchung von radikalverbrückten dinuklearen Systemen mit den Elementen der zweiten und dritten Reihe der Übergangsmetalle ein Spektrometer mit einem X-Band ausreichend ist.^[142,146,149–151] Bei Verbindungen mit einer größeren Anisotropie, wie zum Beispiel zweikernige Cu(I)-Komplexe^[152], ist jedoch ein Hochfeld-ESR-Spektrometer erforderlich.^[104]

Nach der Lektüre der vorangegangenen ausführlichen Beschreibung der Tetrzinklasse mit dem Fokus auf den Charakteristika des bptz-Liganden sollte dem Leser ersichtlich geworden sein, dass der vorgestellte Ligandtyp alle in Abschnitt 3.3 genannten Voraussetzungen für die Verwendung als redoxaktiver Brückenligand in mono- und polynuklearen Metallkomplexen erfüllt. Durch die sechs elektronegativen N-Atome lässt sich bptz leicht reduzieren. Diese Elektronenaufnahme ist von reversibler Natur^[99,139,142] und ermöglicht damit eine Steuerung der Komplexeigenschaften über den Oxidationszustand des bptz-Liganden.^[145,146] Zudem bewirkt dieser in seiner aromatischen^[114] und radikal-anionischen^[113,131] Form eine starke intramolekulare Kommunikation zwischen den Spinträgern in polynuklearen Systemen.^[50,104] Vor allem dinukleare radikalverbrückte Metallkomplexe mit bptz als Brückenliganden zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus^[104,139] und sind aufgrund dessen gute Kandidaten, um umfangreiche und sorgfältige Untersuchungen der intramolekularen kooperativen Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren in zweikernigen Verbindungen durchzuführen und deren Auswirkungen auf die Komplexeigenschaften zu ergründen. Der Schwerpunkt dieser Forschungsarbeit soll dabei auf den magnetischen Charakteristika, insbesondere ein mögliches SCO-Verhalten liegen, das durch den Oxidationszustand des bptz-Liganden beeinflusst werden könnte. Dass dieser als Brückenligand in homodinuklearen Systemen einen Spinübergang der beteiligten Metallionen bewirken kann, konnten beispielsweise *Batten* et al. zeigen. Die von ihnen synthetisierte Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{tpa})\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_4$ (tpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin) befindet sich zwischen 2 K und 300 K im LS/LS-Zustand. Ab 300 K erfolgt ein breiter Spinübergang, bei dem eines der beiden Fe(II)-Ionen die HS-Konfiguration annimmt.^[119]

Auf Basis der vorangegangenen Betrachtungen dieses Kapitels, die die Vorteile der Verwendung von bptz als redoxaktiven Brücken- und L-N₄Me₂ bzw. L-N₄^tBu₂ als terminalen Endligand erörtert haben, soll nun im Folgenden die Zielsetzung dieser Dissertation formuliert werden.

4. Zielsetzung

Das Ziel dieser Forschungsarbeit war primär die Synthese und Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe unter Ausnutzung von bptz als verbrückenden und L-N₄Me₂ oder L-N₄^tBu₂ als terminalen Liganden.

Auf der einen Seite sollte gezeigt werden, dass mit bptz als radikalischen Brückenliganden eine Reihe von zweikernigen Verbindungen mit den divalenten 3d-Metallionen Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺ einschließlich Ru²⁺ als Vertreter der 4d-Metallionen analog zu den Ergebnissen von *M. Reh*^[13] hergestellt werden kann. Ihm ist es im Rahmen seiner Dissertation erfolgreich gelungen, stabile homodinukleare Metallkomplexe mit den genannten zweiwertigen Metallionen, L-N₄Me₂ und dem Diimin-Liganden 2,2'-Bipyrimidin (bpym)^[153] in seiner radikal-anionischen Form zu synthetisieren. In dieser besitzt bpym, ähnlich wie bptz, ein ungepaartes Elektron, das über die N-Donorzentren delokalisiert vorliegt^[154,155,156] und eine starke intramolekulare Wechselwirkung mit den Metallzentren eingeht, sodass hohe Kopplungskonstanten resultieren.^[6,13,63] Im Vergleich zu bpym lässt sich bptz jedoch bereits mit milderem Reduktionsmitteln reduzieren^[99,139,142,154,155], was die labortechnische Handhabung vereinfacht und konkurrierende Redoxprozesse anderer Metallionen ausschließt. Beispielsweise konnte *M. Reh* durch das zu niedrige Reduktionspotential des bpym-Liganden keine homodinuklearen Cu(II)-Komplexe herstellen, da die Cu²⁺-Ionen stets vor dem bpym-Liganden reduziert worden sind.^[13] Darüber hinaus sollte bptz im Gegensatz zu bpym durch den größeren Abstand zwischen den N_{Amin}-Atomen der Makrozyklen auch die Realisierung von dinuklearen Metallkomplexen mit L-N₄^tBu₂ als sterisch anspruchsvollen terminalen Liganden ermöglichen.

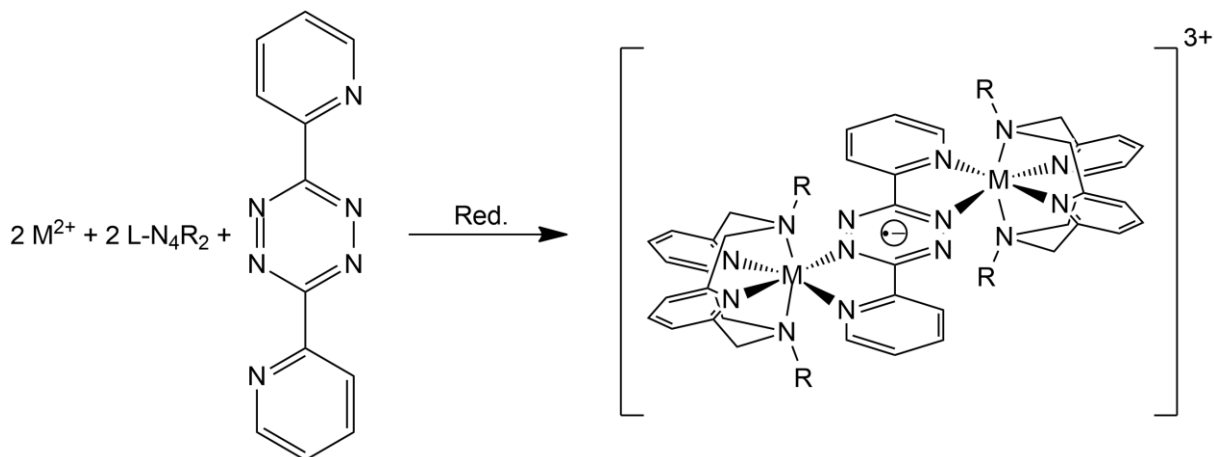


Abbildung 25: Allgemeine Vorgehensweise bei der Synthese der radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe (M = divalentes Metallion; R = ^tBu, Me).

Auf der anderen Seite sollte bewiesen werden, dass über den Oxidationszustand des bptz-Liganden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Komplexe, allen voran ihr SCO-Verhalten, gesteuert werden kann. Wie schon im Abschnitt 3.4 erwähnt, konnte *Schmitz* im Zuge seiner Forschungsarbeiten zeigen, dass die LS-Fe(II)-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ durch die reversible Elektronenaufnahme des bian-Liganden ein SCO-Verhalten entwickelt. Dieses kann durch eine Reoxidation des Diimin-Liganden wieder ausgeschaltet werden.^[8,76] Eine solche schaltbare Fe(II)-SCO-Verbindung sollte auch mit bptz realisiert werden können. Voraussetzung dafür ist, dass die durch die Ligandreduktion induzierte Schwächung der π -Akzeptorfähigkeit des bptz die simultan erfolgende Erhöhung der σ - und π -Donorstärke überwiegt, sodass das Ligandenfeld letztlich abgeschwächt^[8,76] wird und somit der Spinübergang des LS-Fe(II)-Ions ermöglicht werden sollte. Da bptz im Vergleich zu bian die Synthese von zweikernigen Metallkomplexen erlaubt, können *Schmitz'* Studien^[8,76] zu den Auswirkungen der Ligandreduktion auf die Komplexeigenschaften von mono- auf kovalent verbrückte dinukleare Verbindungen ausgeweitet werden. Dies erhöht zwar die Komplexität der untersuchten Systeme, erlaubt jedoch die Ausnutzung von möglichen intramolekularen kooperativen Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallionen.^[15-17] Diese potenziellen Synergieeffekte sind ein Vorteil der angestrebten dinuklearen bptz-verbrückten Zielsubstanzen im Vergleich zu einkernigen Metallkomplexen^[119] und könnten zu einem SCO mit Hysterese-Verhalten führen. Im besten Falle ergibt sich daraus ein „*memory effect*“, der möglicherweise für die Anwendung als molekularer Schalter oder Datenspeicher in

elektronischen Bauteilen ausgenutzt werden könnte.^[15,17,119] Aber auch ohne Hysterese-Verhalten könnte ein wichtiger Beitrag zur Grundlagenforschung geliefert werden, da bisher nur vergleichsweise wenige Beispiele für radikalische SCO-Komplexe in der Literatur existieren (vgl. Abschnitt 3.4).^[77–80]

Im nächsten Kapitel sollen nun die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit erhalten wurden, vorgestellt und diskutiert werden. Dabei soll zunächst auf die Synthese und Charakterisierung des bptz-Liganden eingegangen, bevor die Resultate seiner Komplexierung präsentiert werden.

5. Ergebnisse

5.1 Synthese und Charakterisierung des Brückenliganden

3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz) wurde in einer Pinner-Reaktion^[92] (Abschnitt 3.5) nach einer modifizierten Reaktionsvorschrift in Anlehnung an *Geldard et al.*^[157] und *Bakkali et al.*^[158] hergestellt und in analysenreiner Form erhalten. Eine detaillierte Reaktionsbeschreibung dazu ist im experimentellen Teil dieser Dissertation enthalten (Abschnitt 7.3.1).

Im Anschluss wurde bptz NMR-, IR- und UV/Vis-spektroskopisch sowie elektrochemisch untersucht, obwohl dies in der Literatur bereits mehrfach geschehen ist. Dennoch wurden die erhaltenen Resultate, die dem Anhang dieser Dissertation (Abschnitt 10.3) zu entnehmen sind, den bereits literaturbekannten Charakteristika dieses Liganden gegenübergestellt, um das Gelingen der vorangegangenen Synthese zu verifizieren und eine bessere Vergleichbarkeit der spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften des freien und gebundenen bptz zu gewährleisten. Dazu wurden für beide Varianten dieselben Messapparaturen unter gleichen Bedingungen verwendet. Somit kann im Rahmen der nachfolgenden Charakterisierung von radikalverbrückten dinuklearen Komplexen mit dem bptz-Liganden direkt auf die im Anhang dieser Forschungsarbeit (Abschnitt 10.3) enthaltenen Eigenschaften des ungebundenen Tetrazinliganden zurückgegriffen werden.

Im nächsten Abschnitt folgen nun die in der Zielsetzung dieser Dissertation angestrebten Komplexierungsversuche mit dem bptz-Liganden.

5.2 Synthese und Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Übergangsmetallkomplexe mit bptz⁻

Für das Ziel dieser Forschungsarbeit, die Synthese und Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz als redoxaktiven Brückenligand, wurde im Falle von divalenten Übergangsmetallionen ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ als terminalen Liganden nach der Syntheseroute in Abbildung 26 verfahren. Dabei wurden zunächst das jeweilige Metallchlorid und der Diazapyridinophan-Makrozyklus in äquimolaren Mengen unter Luftausschluss in Methanol gelöst, um das einkernige Intermediat $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^{[159,160]}$ herzustellen. Dieses wurde nicht isoliert, sondern immer nur in-situ generiert, um im nächsten Schritt mit bptz im Verhältnis 2:1 unter Zugabe von Hydrazin als Reduktionsmittel zum gewünschten radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplex umgesetzt zu werden. Im Falle von $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ als Co-Ligand (Abbildung 27) wurde der entsprechende mononukleare Vorläuferkomplex $[\text{M}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]^{[35,159]}$ für jedes Metallion jeweils separat synthetisiert und isoliert. Im nächsten Schritt wurde der Präkursor ebenfalls mit bptz in einer 2:1-Stöchiometrie unter reduktiven Bedingungen zur Reaktion gebracht, um die jeweiligen zweikernigen Zielverbindungen zu realisieren. Beide Reaktionspfade beinhalteten eine Salzmetathese, innerhalb derer die Chloridionen gegen große nicht koordinierende Gegenionen wie PF_6^- getauscht wurden, um eine bessere Kristallisation zu gewährleisten. Die abschließende Aufreinigung gelang über eine Rekristallisation aus MeCN oder EtCN, in das langsam Diethylether hineindiffundiert wurde. Eine vollständige Auflistung aller Verbindungen, die nach den hier beschriebenen Syntheserouten hergestellt werden konnten, befindet sich in Tabelle 3 und Tabelle 4. Die dazugehörigen Reaktionsvorschriften sind im experimentellen Teil dieser Dissertation enthalten (Abschnitt 7.3.3). Alle in den folgenden Tabellen genannten Verbindungen wurden analysenrein erhalten in Ausbeuten von 26 % bis 72 %. Nach der Aufreinigung ergaben sich platten- oder nadelförmige, verschiedenfarbige Einkristalle, die jeweils für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich gewesen sind (mit Ausnahme von **17** und **18**).

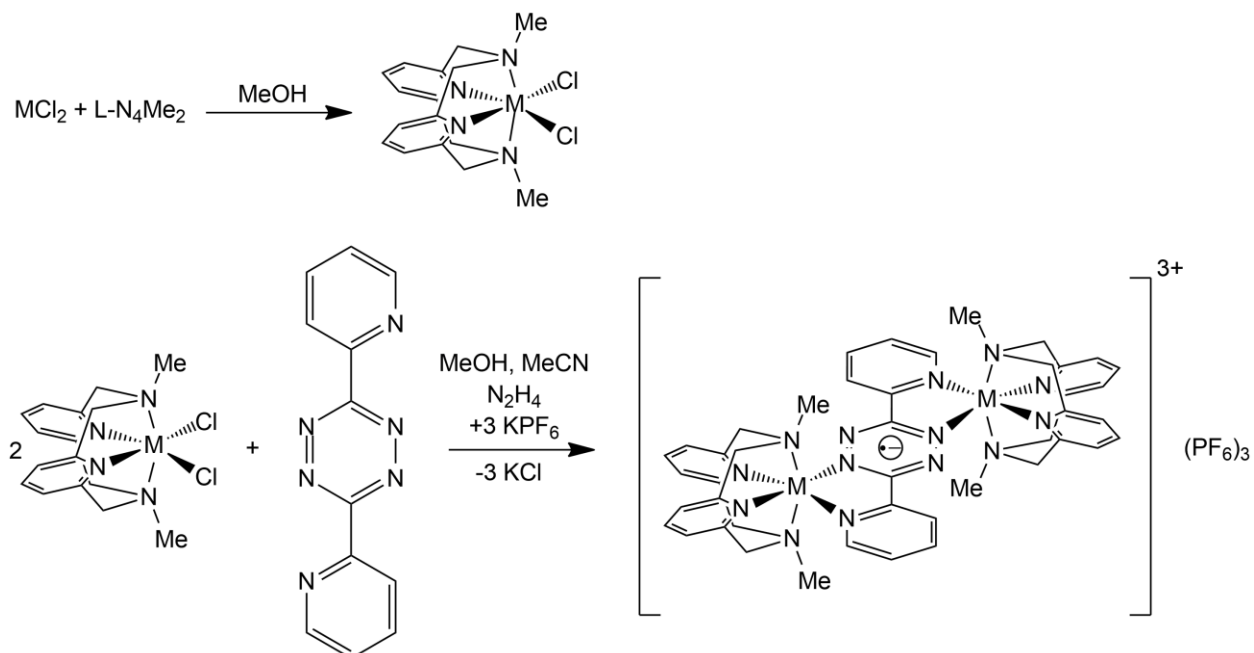


Abbildung 26: Allgemeine Syntheseroute zu den radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) mit $L-N_4Me_2$ als terminaler Ligand.

Tabelle 3: Übersicht der Verbindungen, die nach der Syntheseroute in Abbildung 26 hergestellt worden sind.

Verbindung	Nummerierung	Ausbeute	Kristalline Erscheinung
$[Zn(L-N_4Me_2)_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(1)	26 %	gelbgrüne Platten
$[Ni(L-N_4Me_2)_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(3)	72 %	braune Platten
$[Cu(L-N_4Me_2)_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(5)	35 %	braune Platten
$[Co(L-N_4Me_2)_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$	(9)	72 %	schwarze Platten
$[Fe(L-N_4Me_2)_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 1 MeCN$	(14)	28 %	schwarze Nadeln

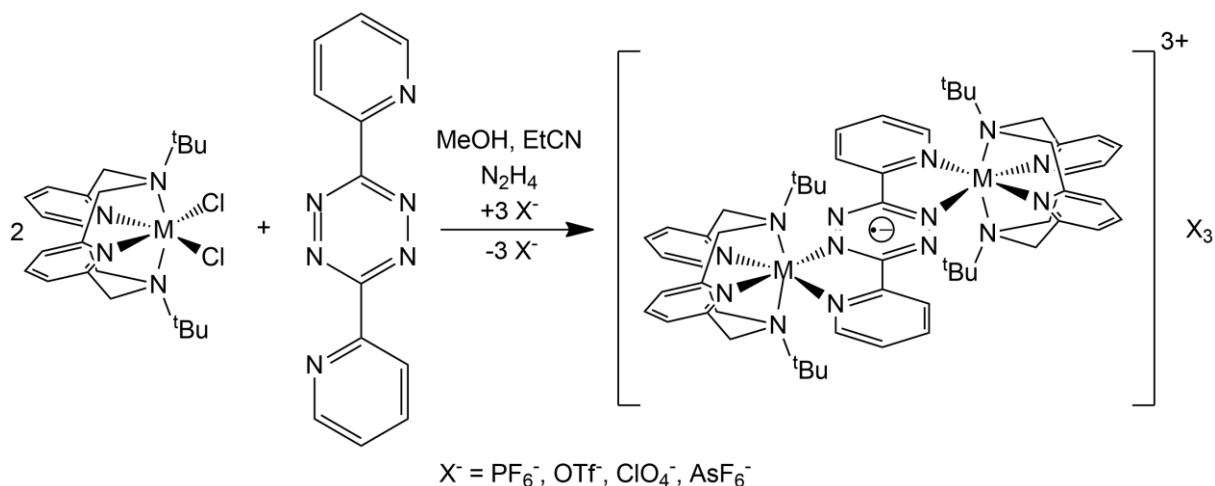


Abbildung 27: Allgemeine Syntheseroute zu den radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ als terminaler Ligand.

Tabelle 4: Übersicht der Verbindungen, die nach der Syntheseroute in Abbildung 27 hergestellt worden sind.

Verbindung	Nummerierung	Ausbeute	Kristalline Erscheinung
$[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$	(2)	41 %	gelbgrüne Platten
$[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$	(4)	41 %	braune Rauten
$[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$	(6)	68 %	braune Platten
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$	(10)	70 %	schwarze Platten
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$	(16)	62 %	schwarze Platten
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$	(17)	59 %	schwarze Platten
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$	(18)	57 %	schwarze Mikrokristalle
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$	(19)	37 %	schwarze Platten

An dieser Stelle sollte der Leser auf den Umstand aufmerksam gemacht werden, dass die nachfolgende Röntgenstruktur von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**2**) ein ganzes Molekül Diethylether pro Komplekxation enthält und somit eine Diskrepanz zu der Zusammensetzung besteht, die sich aus der Elementaranalyse ergibt. Deshalb wird die betreffende Verbindung im Rahmen ihrer strukturellen Charakterisierung mit **2a** betitelt.

Röntgenkristallographisch taugliche Einkristalle der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1$ EtCN (**6**) ergaben sich nur aus einer Kristallisation aus MeCN. Aus diesem Grunde muss die Röntgenstrukturanalyse von **6** isoliert von den anderen Charakterisierungsmethoden betrachtet werden, für die die jeweiligen Proben aus EtCN kristallisiert worden sind. Die Art und Position der im Kristallverband von **6** enthaltenen Lösungsmittelmoleküle konnten nicht eindeutig bestimmt werden, weswegen die unbekanntesten Restelektronendichten herausgerechnet worden sind und die betreffende Cu-Spezies in der strukturellen Charakterisierung mit **6a** bezeichnet wird.

Die dinuklearen Fe-Systeme **14** und **16** zeigten ebenfalls Differenzen zwischen der Elementar- und Röntgenstrukturanalyse. So weist die mittlere Zusammensetzung der betreffenden Kristallmenge ein Molekül Acetonitril bzw. zwei Moleküle Propionitril auf, die zugehörige Röntgenstruktur jedoch zwei Moleküle Acetonitril bzw. vier Moleküle Propionitril und wird dementsprechend mit **14a** bzw. **16a** nummeriert.

In der folgenden strukturellen, massenspektrometrischen, UV/Vis-, IR-spektroskopischen und elektrochemischen Charakterisierung werden jeweils sämtliche radikalverbrückten homodinuklearen Komplexe aus Tabelle 3 und Tabelle 4, die divalente Übergangsmetallionen und PF_6^- als Gegenion enthalten, direkt miteinander verglichen, da sie große strukturelle Ähnlichkeiten zueinander aufweisen und sich jeweils nur durch das Metallzentrum und die Substituenten an den N_{Amin} -Atomen der Makrozyklen unterscheiden. Danach werden für jedes Metallion die restlichen Charakterisierungsmethoden einzeln aufgeführt und deren Resultate diskutiert.

5.2.1 Strukturelle Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und PF₆⁻

Die gemessenen Bindungslängen und -winkel der Verbindungstypen $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ und $[\{M(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) sind in Tabelle 5 aufgeführt. Mit Ausnahme von **10** ist allen Strukturen gemein, dass sie in der Mitte des Tetrazinrings ein Inversionszentrum besitzen, sodass beide Hälften der dinuklearen Verbindung aufgrund des kristallographischen Symmetrieelements identisch sind und auf beiden Seiten gemittelte Bindungsverhältnisse herrschen. Die koordinierten Makrozyklen bedingen, wie in Abschnitt 3.2 erwähnt, eine verzerrte cis-oktaedrische Koordinationsumgebung mit einer Faltung entlang der $N_{Amin}-M-N_{Amin}$ -Bindungsachse und innerhalb derer in der äquatorialen Ebene zwei zueinander cis-ständige Koordinationsstellen freibleiben^[33], die vom $N_{Pyridin}$ -Atom und einem der $N_{Tetrazin}$ -Zentren des Brückenliganden eingenommen werden. Das auf diese Weise aufgespannte Koordinationspolyeder weist in Abhängigkeit der Substituenten am N_{Amin} -Atom eine unterschiedlich starke Verzerrung auf. So weichen die axialen und äquatorialen Bindungswinkel der zweikernigen Systeme mit Methyl-substituierten Makrozyklus mit Werten zwischen 148.7 ° und 161.2 ° bzw. 82.7 ° und 85.6 ° jeweils signifikant von der idealen Oktaedersymmetrie (180 ° bzw. 90 °) ab. Diese Verzerrung wird noch verstärkt durch die Verwendung von ^tButyl-Resten an den N_{Amin} -Atomen des Diazapyridinophan-Liganden. Die im Vergleich zu den Methyl-Resten stärkere sterische Wechselwirkung der ^tButyl-Substituenten mit dem Brückenliganden führt in den homodinuklearen Komplexen mit $L-N_4^tBu_2$ als Co-Liganden zu einer weiteren Abnahme des axialen Bindungswinkels auf Werte zwischen 143.5 ° und 153.9 °. Im Gegensatz dazu wird der äquatoriale Bindungswinkel auf einen Bereich zwischen 87.1 ° und 91.9 ° vergrößert.

Tabelle 5: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen und -winkel bei 150 K des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4R_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ und $R = Me$ oder tBu .

Bindung	Bindungslängen / Å in $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$					Bindungslängen / Å in $\{[M(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$			
	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺
M(1) – N(1)	2.288	2.369	2.175	2.256	2.075	2.397	2.460	2.360	2.176
M(1) – N(3)	2.251	2.306	2.211	2.243	2.072	2.383	2.453	2.366	2.187
M(1) – N(2)	2.095	2.022	2.021	1.934	1.904	2.046	1.979	1.918	1.908
M(1) – N(4)	2.088	2.044	2.010	1.926	1.896	2.061	2.009	1.922	1.903
M(1) – N(5)	2.182	2.047	2.092	1.949	1.964	2.188	2.056	1.974	1.998
M(1) – N(6)	2.038	1.962	2.007	1.892	1.921	2.048	1.968	1.908	1.938
N(6) – N(7)	1.381	1.379	1.386	1.384	1.387	1.384	1.379	1.387	1.395
Winkel	Bindungswinkel / ° in $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$					Bindungswinkel / ° in $\{[M(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$			
	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺
N(1)-M(1)-N(3)	148.7	149.8	153.8	156.2	161.2	143.5	144.5	148.5	153.9
N(2)-M(1)-N(4)	83.5	82.7	84.7	84.4	85.6	87.7	87.1	90.6	91.9
Torsion _{bptz}	12.4	11.0	13.9	1.5	1.3	8.0	6.0	1.9	2.7

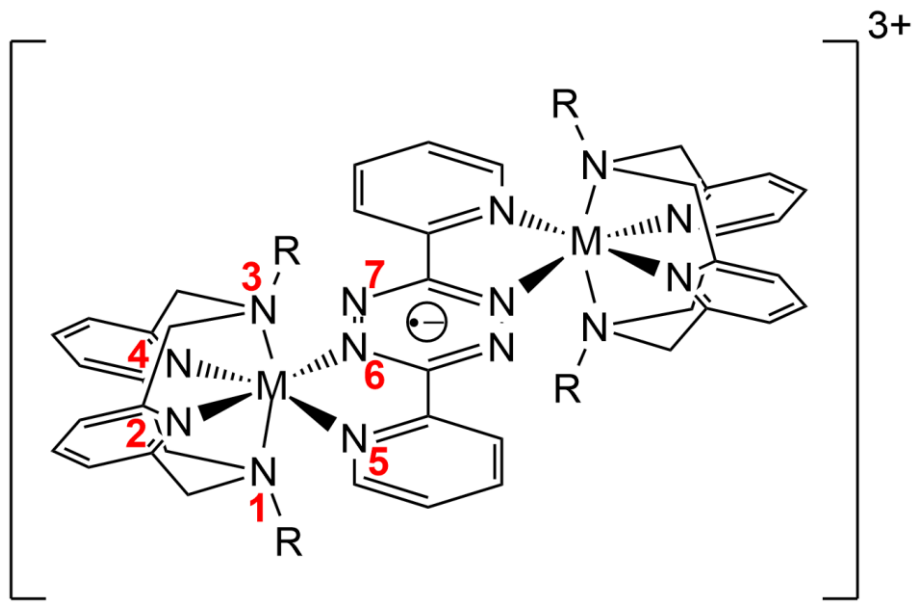


Abbildung 28: Allgemeine Nummerierung der Atome des Komplexkations $[\{M(L-N_4R_2)_2(bptz)\}]^{3+}$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ und $R = Me$ oder tBu .

Die angesprochene Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders manifestiert sich auch in den großen Unterschieden zwischen den axialen und äquatorialen Bindungslängen des jeweiligen divalenten Metallions zu den N-Donoratomen des Diazapyridinophan-Makrozyklus'. So ist die gemittelte $M-N_{Amin}$ -Bindungslänge in den Methyl-substituierten Verbindungen im Durchschnitt um 0.231 \AA größer als die gemittelte $M-N_{Pyridin}$ -Bindungslänge. Im Vergleich dazu resultieren bedingt durch den größeren sterischen Anspruch der t Butyl-Reste in den dazugehörigen homodinuklearen Verbindungen längere axiale Bindungslängen und dadurch mit durchschnittlich 0.380 \AA ein noch größerer Unterschied zu den äquatorialen Bindungslängen. Diese sind zudem kürzer als in den Komplexen mit $L-N_4Me_2$ als terminalen Liganden. Durch den größeren Abstand der N_{Amin} -Atome des Makrozyklus' zum Metallion kann letzteres weiter in die Koordinations-tasche des Diazapyridinophan-Liganden positioniert werden, sodass die Überlappung der σ -Donororbitale der $N_{Pyridin}$ -Atome mit den Metallorbitalen zunimmt und aufgrund dessen die entsprechenden Bindungen stabiler und kürzer werden.^[13]

Die Bindungssituation im Brückenliganden zeigt eindeutig dessen Reduktion auf. Wie schon in Abschnitt 3.5 aufgeführt, wird durch die Besetzung des antibindenden π^* -MOs des Tetrazinrings

mit einem zusätzlichen Elektron die NN-Bindung geschwächt^[104,111] und damit im Mittel um 0.065 Å in den in Tabelle 5 genannten radikalverbrückten zweikernigen Komplexen im Vergleich zum neutralen freien Liganden^[151] verlängert. Auch ein Vergleich mit der charakteristischen NN-Bindungslänge bereits literaturbekannter radikalverbrückter homodinuklearer Substanzen wie beispielsweise $[\text{CoCp}_2][\{\text{Dy}(\text{tmhd})_3\}_2(\text{bptz})]^{[118]}$ oder $(\text{Fc}^*)[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\text{Me}_2\text{bptz})]^{[161]}$ (Tabelle 6) belegt eindeutig die Reduktion des bptz-Liganden in den hier vorgestellten radikal-anionischen zweikernigen Komplexen.

Tabelle 6: Literaturbekannte charakteristische NN-Bindungslängen in radikal-anionischen bptz-verbrückten homodinuklearen Metallkomplexen.

NN-Bindungslänge / Å in $[\text{CoCp}_2][\{\text{Dy}(\text{tmhd})_3\}_2(\text{bptz})]^{[118]}$	NN-Bindungslänge / Å in $(\text{Fc}^*)[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\text{Me}_2\text{bptz})]^{[161]}$
1.379	1.379

Der Torsionswinkel des jeweiligen koordinierten radikal-anionischen Brückenliganden ist stets kleiner als der im freien neutralen bptz (19.9 °)^[162], was wahrscheinlich auf die Bindung an das $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{R}_2)]^{2+}$ -Fragment (R = Me oder ^tBu) zurückzuführen ist. Durch die Koordination der Metallionen, die als Lewis-Säuren fungieren, an den bptz-Liganden wird die Abstoßung der freien Elektronenpaare im Tetrazinring reduziert, sodass das Ausmaß der Verdrillung des Tetrazinrings in Bezug auf die Pyridyl-Einheit verkleinert wird. Diese Verkleinerung des Torsionswinkels steht in Einklang mit bisherigen Literaturergebnissen, die dem Tetrazinring und der Pyridyl-Einheit des koordinierten radikalischen bptz-Liganden eine fast vollständige Co-Planarität zuweisen.^[104] Durch das Inversionszentrum in der Mitte des Tetrazinrings sind beide Komplexhälften identisch, sodass jeweils nur ein gemittelter Torsionswinkel existiert (mit Ausnahme von **10**). Dieser ist in den ^tButyl-substituierten Systemen kleiner als in den Methyl-Analoga (mit Ausnahme der Co- und Fe-Spezies), da durch die stärkeren sterischen Wechselwirkungen der ^tButyl-Gruppen mit dem Brückenliganden die Bindungen des M^{2+} -Ions zu den N-Donoratomen des bptz-Liganden größer werden. Dadurch wächst der Abstand zwischen dem $[\text{M}(\text{L-N}_4^{\text{tBu}})]^{2+}$ -Fragment und dem verbrückenden Liganden, was das Ausmaß seiner Verdrillung reduziert. Durch Koordination des divalenten Metallions an den bptz-Liganden bildet sich ein fünfgliedriger Chelatring aus. Dabei ist

jeweils die Bindung des Metallzentrums zum N_{Pyridin}-Atom des Brückenliganden im Durchschnitt um 0.077 Å länger als die zum N_{Tetrazin}-Donoratom. Letztere ist somit stabiler durch die größere σ -Donorfähigkeit des radikal-anionischen Tetrazinrings im Verhältnis zur neutralen Pyridyl-Einheit des bptz-Liganden.^[104]

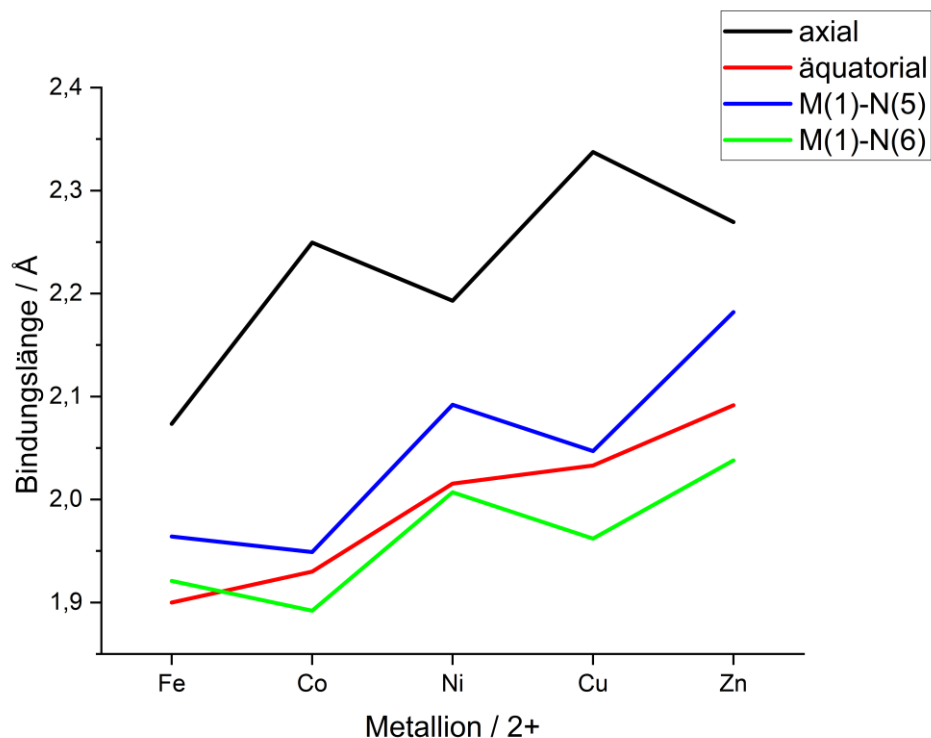


Abbildung 29: Änderung der Bindungslängen in Abhängigkeit des jeweils vorliegenden Metallions für radikalverbrückte Komplexe des Typs $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$). Die axialen und äquatorialen Bindungen zum L-N₄Me₂-Liganden wurden gemittelt.

In Abhängigkeit der jeweiligen Metallionen und deren elektronischer Konfiguration ergeben sich unterschiedliche Bindungsverhältnisse in den radikalverbrückten homodinuklearen Komplexen in Tabelle 5. Die zweikernigen Verbindungen **14a** und **16a** mit Fe^{2+} als Metallzentrum besitzen die kürzesten und damit stabilsten Bindungen zu den N-Donoratomen der Diazapyridinophan-Liganden. Die dabei gemessenen Bindungslängen sind in der Größenordnung entsprechender Werte

vergleichbarer mono-^[33] und dinuklearer^[13] Komplexe, die ein $[M(L-N_4R_2)]^{2+}$ -Fragment aufweisen mit einem LS Fe^{2+} -Ion in oktaedrischer Koordinationsumgebung. Deshalb kann, auch aufgrund des starken Ligandenfelds, das von den sechs N-Donoratomen des terminalen und verbrückenden Liganden erzeugt wird, davon ausgegangen werden, dass in **14a** und **16a** Metallzentren mit der LS-Konfiguration vorliegen. In dieser sind die antibindenden e_g^* -Orbitale unbesetzt, sodass die Bindungen zum Makrozyklus in der axialen und äquatorialen Ebene kürzer und stabiler sind als bei den folgenden dinuklearen Systemen mit besetzten antibindenden Metall-d-Orbitalen.

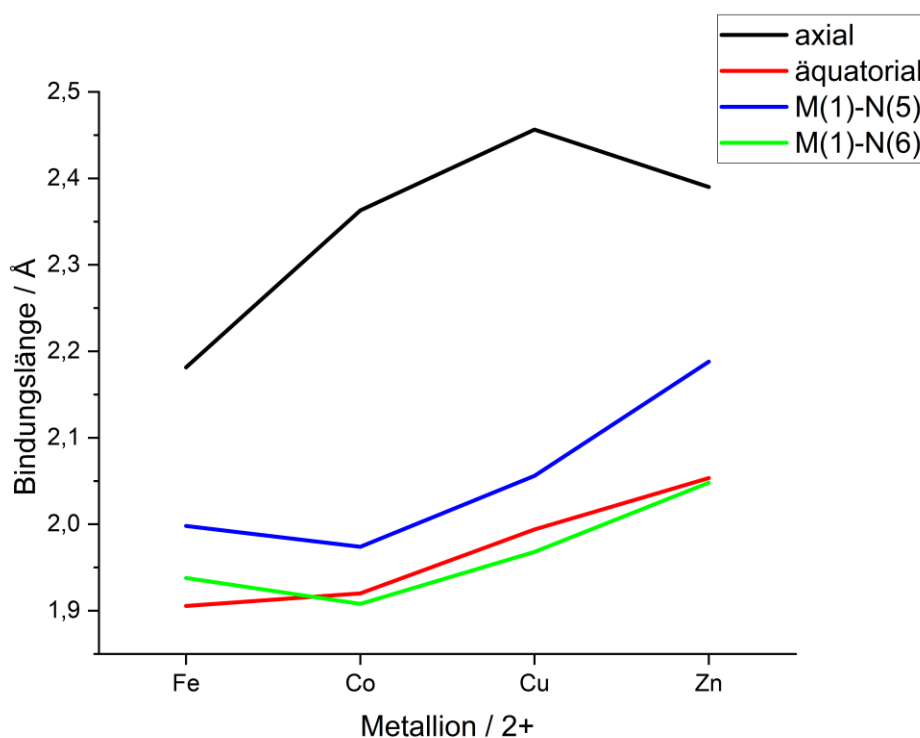


Abbildung 30: Änderung der Bindungslängen in Abhängigkeit des jeweils vorliegenden Metallions für radikalverbrückte Komplexe des Typs $\{[M(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$). Die axialen und äquatorialen Bindungen zum $L-N_4^tBu_2$ -Liganden wurden gemittelt.

Durch sukzessives Befüllen der antibindenden e_g^* -Orbitale werden nun die Bindungslängen der Metallionen zu den N-Donoratomen der Liganden immer größer. Dieser Trend ist jedoch nur eindeutig zu beobachten bei den äquatorialen Bindungen der Metallzentren zu den Diazapyridinophan-Liganden. Bei den restlichen Bindungen ist im Mittel zwar ein Ansteigen zu erkennen,

dies ist jedoch jeweils beim Übergang Co^{2+} zu Ni^{2+} und Cu^{2+} zu Zn^{2+} unterbrochen (Abbildung 29, Abbildung 30).

9 und **10** weisen Co^{2+} als Zentralionen auf. Beim Vergleich mit den Bindungslängen strukturell analoger ein-^[35,36] und zweikerniger^[13] Komplexe aus der Literatur können die Metallzentren von **9** und **10** als LS- Co^{2+} -Ionen klassifiziert werden. Diese besitzen ein ungepaartes Elektron im d_z^2 -Orbital, durch das die axialen Bindungslängen im Vergleich zu den Fe-Systemen besonders stark anwachsen. Als Konsequenz sind die axialen Bindungen beim Co^{2+} -Ion deutlich länger als die äquatorialen, was sich in deren großen Bindungslängenunterschied von 0.320 Å in **9** und 0.443 Å in **10** niederschlägt, der jeweils deutlich über dem jeweiligen Durchschnitt von 0.231 Å in den Methyl- und 0.380 Å in den ^tButyl-substituierten Systemen liegt. Auch die äquatorialen Bindungslängen in **9** und **10** verzeichnen einen leichten Anstieg, da das einfach besetzte d_z^2 -Orbital einen Torus in der xy-Ebene besitzt, der von antibindender Natur und damit bindungsverlängernd ist. Im Gegensatz dazu werden die Bindungen des Co^{2+} zu den N-Donoratomen des bptz-Liganden im Vergleich zu den dinuklearen Fe-Komplexen aufgrund der zunehmenden effektiven Kernladung kürzer.

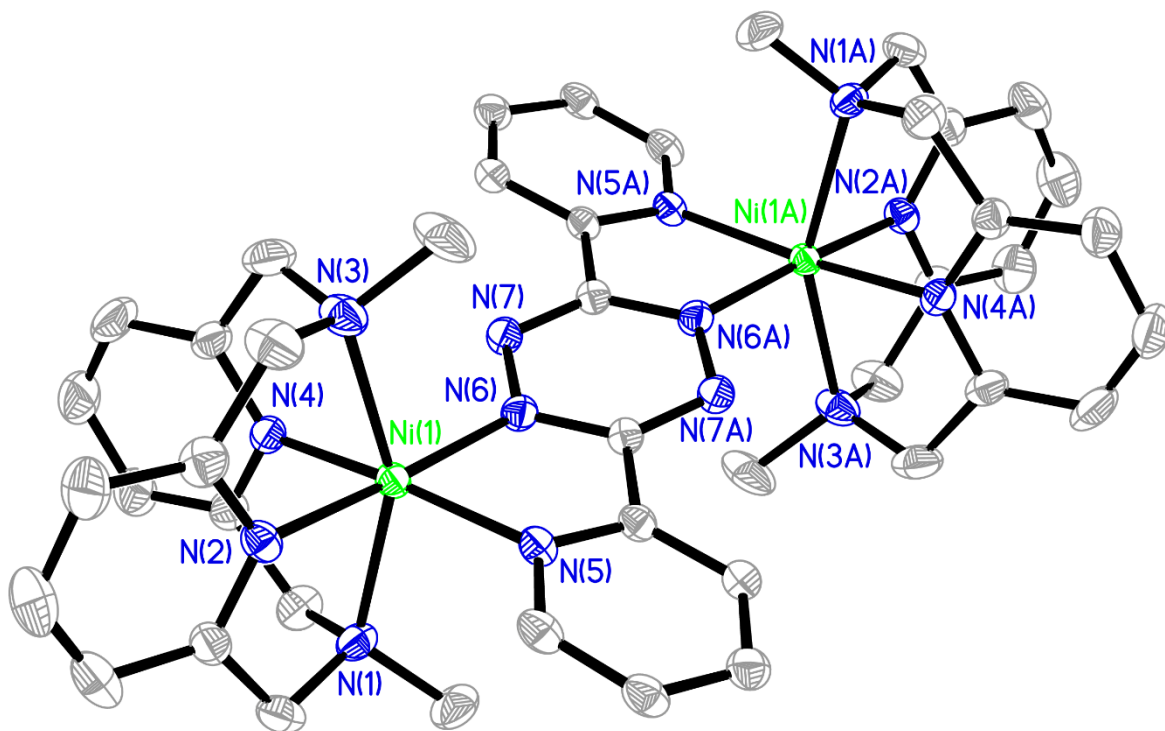


Abbildung 31: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3**) bei 150 K.**

Bei Betrachtung der zweikernigen Ni-Verbindung **3** kann im Verhältnis zu den Co-Systemen ein enormer Anstieg der äquatorialen Bindungslängen zum Makrozyklus und den N-Donorzentren des bptz-Liganden detektiert werden, da nun neben dem d_z^2 -Orbital auch das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital einfach besetzt ist. Im Gegensatz dazu führt die zunehmende effektive Kernladung zu einer Verkürzung der axialen Bindungslängen zu den N_{Amin} -Atomen des Diazapyridinophan-Liganden.

Zwischen den axialen und äquatorialen Bindungslängen zwischen dem Zentralion und den N-Donoratomen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden in **3** herrschen bedingt durch die Verzerrung des Koordinationspolyeders große Unterschiede. So weicht die gemittelte $\text{Ni-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslänge mit 2.193 Å um 0.177 Å von der durchschnittlichen $\text{Ni-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslänge mit 2.016 Å ab. Ein analoges Verhältnis findet sich auch in der mononuklearen Ni-Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ni-N}_{\text{Amin}}$: 2.198 Å, $\text{Ni-N}_{\text{Pyridin}}$: 2.023 Å)^[160] und in dem zu **3** strukturell ähnlichen von *M. Reh* synthetisierten radikalverbrückten homodinuklearen Komplex $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ ($\text{Ni-N}_{\text{Amin}}$:

2.193 Å, Ni-N_{Pyridin}: 2.033 Å)^[13] wieder. In beiden Referenzsubstanzen liegen im Vergleich zu **3** ähnliche axiale und äquatoriale Bindungswinkel und damit ein vergleichbarer Verzerrungsgrad vor.

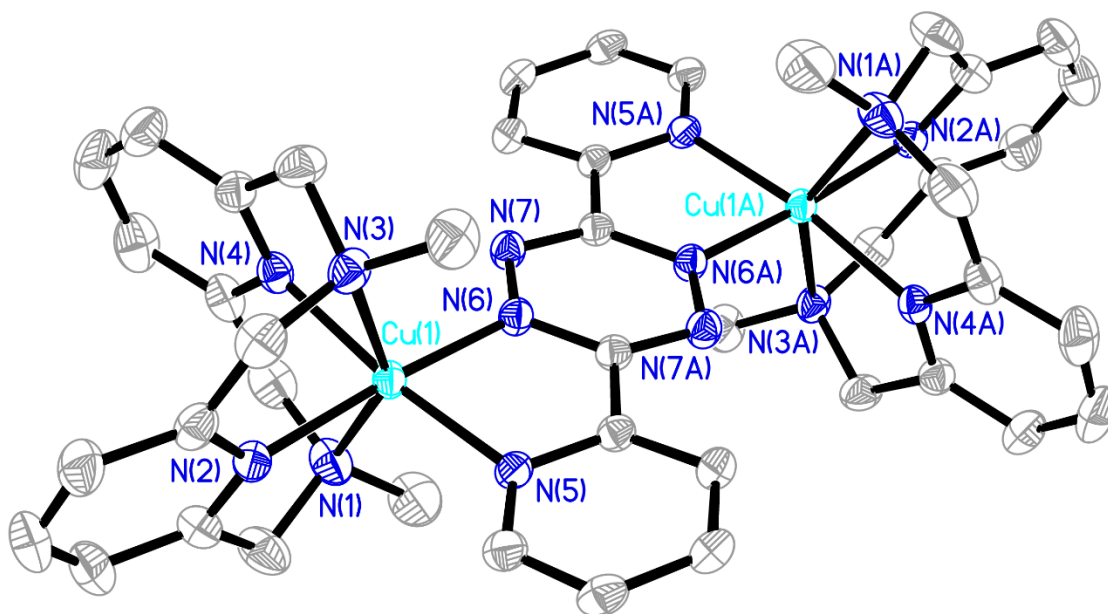


Abbildung 32: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{Cu(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (5**) bei 150 K.**

Die Cu^{2+} -Ionen der Verbindungen **5** und **6a** weisen ein einfach besetztes $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und doppelt besetztes d_{z^2} -Orbital auf. Folglich führt dies analog zu den dinuklearen Co-Komplexen wieder zu einem übermäßigen Anwachsen der M-N_{Amin}-Bindungen, sodass abermals ein großer Unterschied zwischen den axialen und äquatorialen Bindungslängen (0.305 Å in **5**, 0.463 Å in **6**) resultiert, der jeweils über den Durchschnittswerten liegt (0.231 Å in den Methyl- und 0.380 Å in den ^tButyl-substituierten dinuklearen Verbindungen). Auch die von *Krüger* charakterisierte mononukleare Verbindung $[Cu(L-N_4Me_2)Cl_2]$ besitzt deutlich elongiertere axiale Bindungslängen als die anderen Übergangsmetallionen der von *Krüger* vorgestellten einkernigen Verbindungsreihe.^[160] Durch den antibindenden Torus des d_{z^2} -Orbitals in der xy-Ebene kann auch wieder ein Anwachsen

der äquatorialen Bindungslängen zum Diazapyridinophan-Liganden verzeichnet werden, während die größere effektive Kernladung des Cu^{2+} -Ions im Vergleich zum Ni^{2+} eine Verkürzung der Bindungen zu den N-Donoratomen des Brückenliganden bedingt.

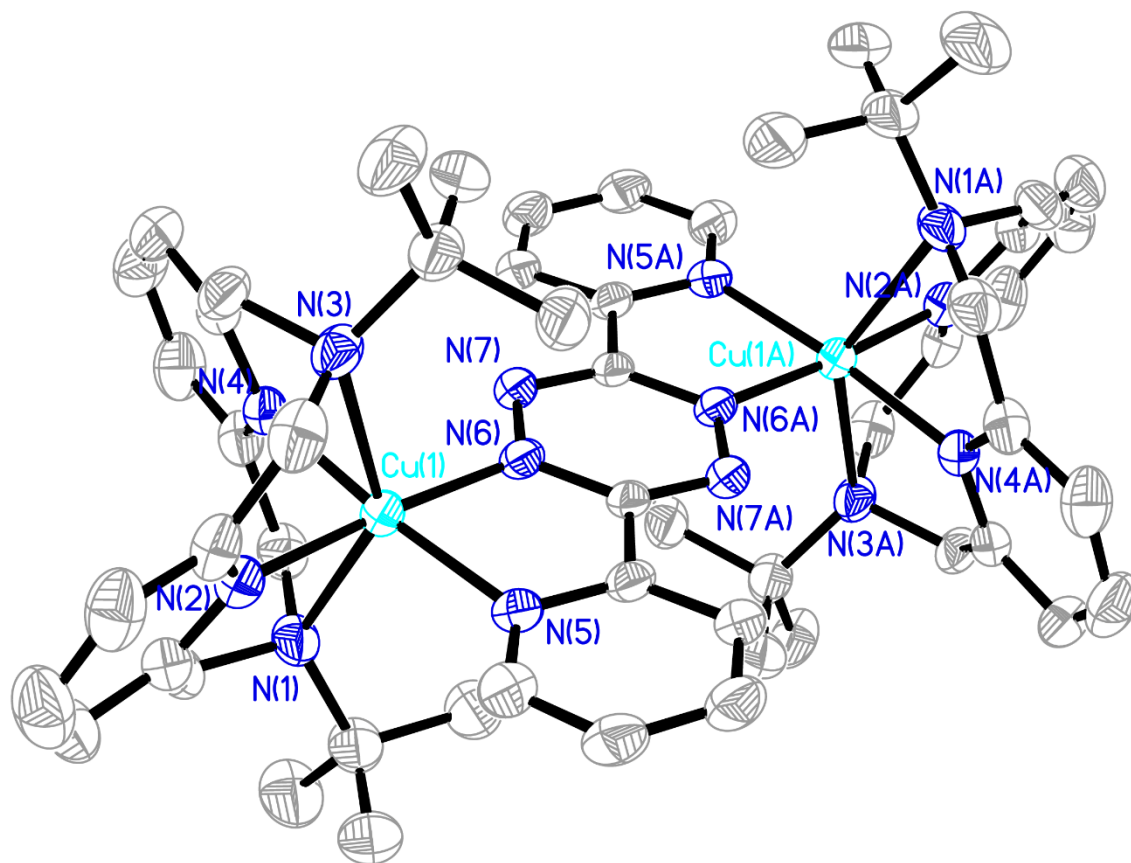


Abbildung 33: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ (6a) bei 150 K.

Analog zum Übergang Co^{2+} - Ni^{2+} zeichnet sich auch derjenige von Cu^{2+} zu Zn^{2+} durch eine Verlängerung sämtlicher äquatorialer Bindungen aus, bedingt durch die vollständige Besetzung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals im Zn^{2+} -Ion. Dieses hat von allen divalenten 3d-Metallionen, die hier diskutiert werden, die höchste effektive Kernladung, die wieder eine Abnahme der M-N_{Amin} -Bindungslänge bewirkt. Auf diese Weise zeigen die Zn-Komplexe **1** und **2a** zwar die größten äquatorialen, nicht jedoch axialen Bindungslängen, trotz der vollständigen Besetzung ihrer d-Orbitale.

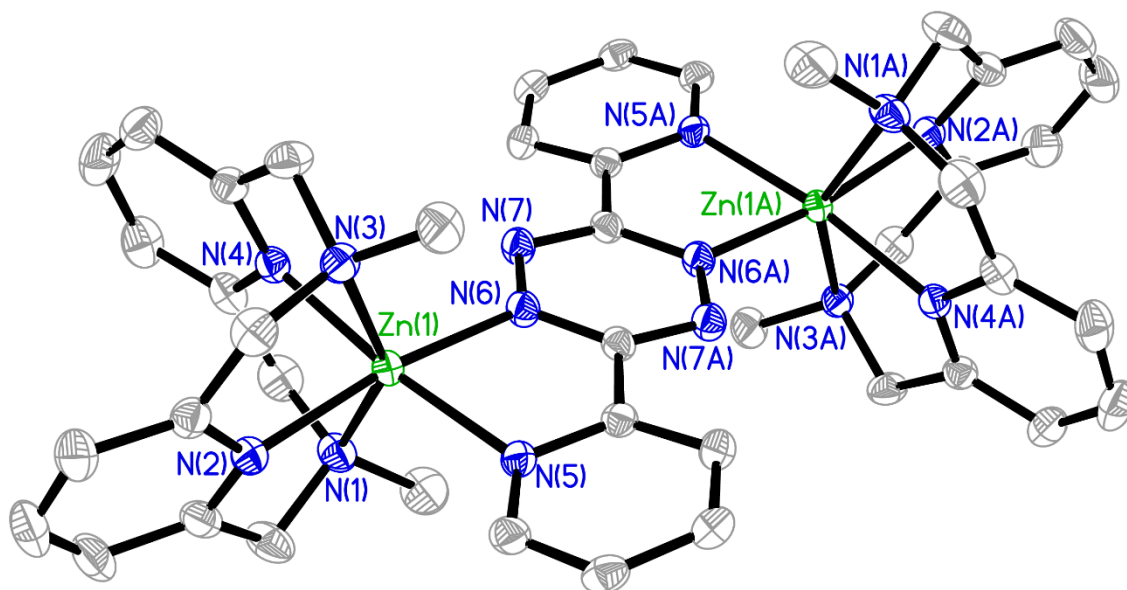


Abbildung 34: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1**) bei 150 K.**

Die angesprochene Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders in **1** und **2a** manifestiert sich, wie schon erwähnt, in den großen Unterschieden zwischen den axialen und äquatorialen Bindungslängen des Zn^{2+} zu den N-Donoratomen des Diazapyridinophan-Makrozyklus'. So ist die gemittelte Zn- N_{Amin} -Bindungslänge in **1** mit 2.270 Å um 0.178 Å größer als die gemittelte Zn- $N_{Pyridin}$ -Bindungslänge mit 2.092 Å. Ein ähnliches Bild findet sich auch in der mononuklearen Vorläuferverbindung $[Zn(L-N_4Me_2)Cl_2]$ von **1** wieder, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit nur in situ hergestellt und nicht isoliert wurde. Deren literaturbekannten gemittelten Bindungslängen ($Zn-N_{Amin} = 2.304$ Å, $Zn-N_{Pyridin} = 2.173$ Å)^[160] sind sogar noch größer als die von **1**. Außerdem weist das Koordinationspolyeder von $[Zn(L-N_4Me_2)Cl_2]$ mit Bindungswinkeln von 144.0 ° und 76.8 ° deutlich stärkere Abweichungen von der idealen Oktaedersymmetrie auf als **1**.^[13,160] Dies ist der Präsenz zweier negativ geladener Chlorid-Liganden geschuldet. Durch diese besitzt das $ZnCl_2$ -Fragment keine positive Überschussladung mehr. Dadurch kann das Metallzentrum in $[Zn(L-N_4Me_2)Cl_2]$ weniger Elektronendichte vom Makrozyklus aufnehmen, sodass die zugehörigen Bindungen länger und schwächer werden. Dieser bindungsverlängernde Effekt durch negativ

geladene Liganden ist in **1** schwächer ausgeprägt, da der dinukleare Komplex nur einen einfach negativ geladenen Brückenliganden trägt.

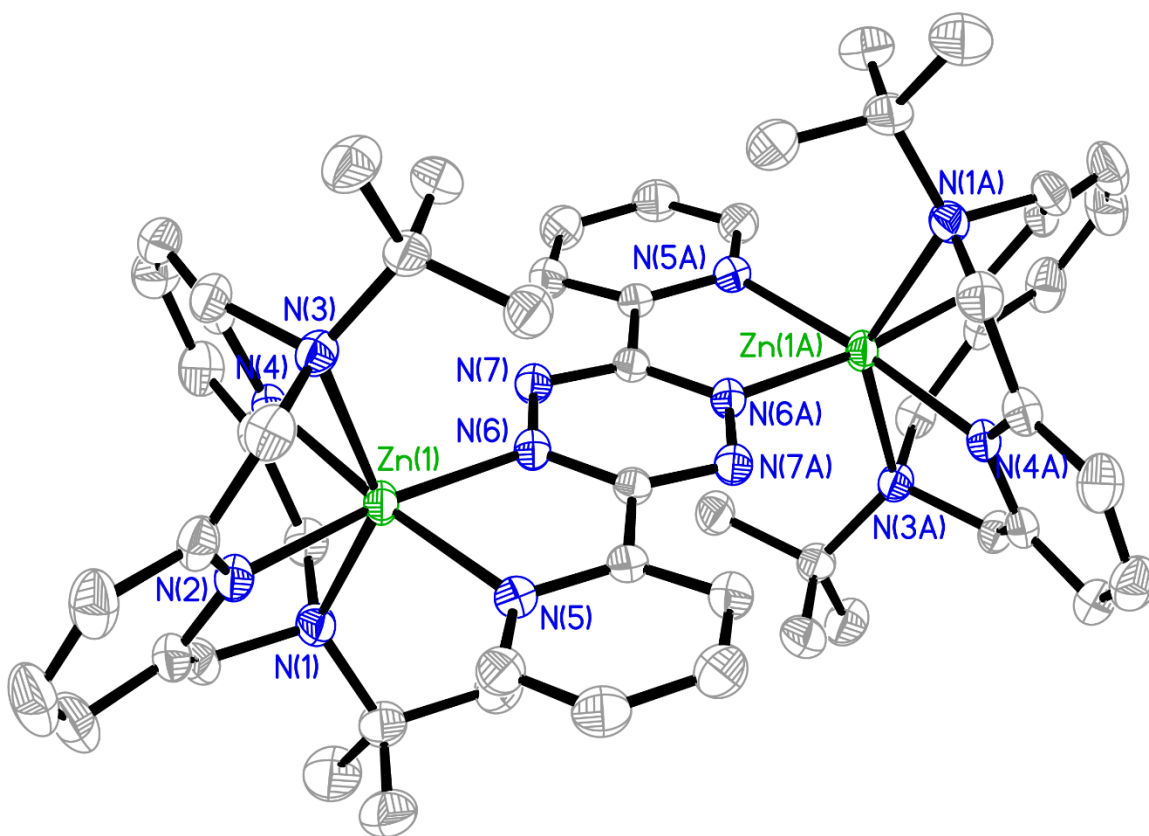


Abbildung 35: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{Zn(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot Et_2O$ (2a**) bei 150 K.**

Beim Vergleich der Bindungslängenänderungen in Abhängigkeit des jeweils verwendeten Metallions für Komplexe des Typs $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) (Abbildung 29) und $[\{M(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) (Abbildung 30) wird der größere Bindungslängenunterschied zwischen den axialen und äquatorialen Bindungen in den ^tButyl-substituierten Systemen deutlich, der, wie bereits erwähnt, dem größeren sterischen Anspruch der ^tButyl-Reste geschuldet ist. Bis auf diese Abweichung folgen die Bindungslängenänderungen in beiden Komplextypen jedoch demselben Trend. An dieser Stelle soll der Leser auf das Fehlen des Ni-Komplexes in der radikalverbrückten homodinuklearen ^tButyl-

Verbindungsreihe aufmerksam gemacht werden. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit ist es nicht gelungen, Einkristalle des Komplexes $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**4**) zu produzieren, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet gewesen wären, sodass eine Diskussion der zugehörigen Bindungslängen entfällt. Nichtsdestotrotz wurde **4** mit anderen analytischen Methoden charakterisiert, wie die nachfolgenden Kapitel noch zeigen werden.

Die Bindungssituation im bereits erwähnten fünfgliedrigen Chelatring, der vom Metallzentrum und den N-Donoratomen des Brückenliganden aufgespannt wird, ist ebenfalls stark abhängig von der Natur des jeweiligen Metallions. So ist dessen Bindung zum $\text{N}_{\text{Pyridin}}$ -Atom des bptz-Liganden zwar durchschnittlich um 0.077 \AA länger als die zum $\text{N}_{\text{Tetrazin}}$ -Atom, jedoch ergibt sich eine große Spanne für die angesprochene Bindungslängendifferenz zwischen den eisenhaltigen Komplexen **14** und **16** mit 0.043 \AA bzw. 0.060 \AA und den Zn-Verbindungen **1** und **2a** mit 0.144 \AA bzw. 0.140 \AA . Alle Bindungen wachsen durch das schrittweise Befüllen der antibindenden e_g^* -Orbitale an, aber jeweils in einem unterschiedlichen Ausmaß. So ist ersichtlich, dass hier die $\text{M-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindung deutlich stärker elongiert wird als diejenige zum Tetrazinring. Dies ist dem Zusammenspiel von σ -Donor- und π -Akzeptorbindungen geschuldet, die abhängig von der Besetzung der Metall-d-Orbitale jeweils unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Im Allgemeinen ist der radikal-anionische Tetrazinring ein stärkerer σ -Donor und schwächerer π -Akzeptor als die neutrale Pyridyl-Einheit des bptz-Liganden (Abschnitt 3.5).^[104] Dies führt zu generell stärkeren und damit kürzeren Bindungen des Metallions zum $\text{N}_{\text{Tetrazin}}$ -Atom. Im Falle des Fe^{2+} -Ions ist in der hier vorliegenden LS-Konfiguration der e_g^* -Orbitalsatz unbesetzt, sodass die von den t_{2g} -Orbitalen ausgehende π -Rückbindung des Metallzentrums zur Pyridin-Einheit des Brückenliganden zu einer vergleichsweise kleinen Differenz zwischen der $\text{M-N}_{\text{Pyridin}}$ - und $\text{M-N}_{\text{Tetrazin}}$ -Bindung in **14** und **16** führt. Dieser Einfluss der π -Rückbindung wird durch die sukzessive Besetzung der e_g^* -Orbitale und die damit einhergehende Bindungsverlängerung zu den N-Donoratomen des bptz-Liganden immer kleiner. Folglich weisen die dinuklearen Zn-Komplexe **1** und **2a** den größten Unterschied zwischen den betrachteten Bindungslängen auf.

Neben den Bindungslängen hat die elektronische Konfiguration des Metallions auch einen signifikanten Einfluss auf die Bindungswinkel (Tabelle 5) und damit den jeweils vorherrschenden Verzerrungsgrad. Die Fe-Komplexe **14** und **16** mit unbesetzten antibindenden e_g^* -Orbitalen weisen

die höchsten axialen und äquatorialen Bindungswinkel auf und kommen somit der idealen Oktaedersymmetrie am nächsten. Zudem ist der niedrige Torsionswinkel ($< 3^\circ$) des Brückenliganden Ausdruck des vergleichsweise niedrigen Verzerrungsgrads in **14** und **16**. Wird nun der e_g^* -Orbitalsatz sukzessiv mit Elektronen befüllt, kommt es zu einer schrittweisen Absenkung der Bindungs- und zu einer allmählichen Zunahme der Torsionswinkel, bis das Höchstmaß an Verzerrung in den dinuklearen Zn-Komplexen **1** und **2a** erreicht wird. Je größer die Bindungslängen des Metallzentrums zu den N-Donoratomen des Brückenliganden und je größer der Unterschied zwischen der Bindungslänge des Metallions zum N_{Tetrazin}-Atom und derjenigen zum N_{Pyridin}-Atom des bptz-Liganden, desto größer wird der Torsionswinkel in den hier diskutierten zweikernigen Systemen.

Auf Basis der Röntgenstrukturdaten der in Tabelle 5 aufgeführten radikalverbrückten homodinuklearen Verbindungen wurden die Bindungslängen der jeweiligen Komplexkationen mittels DFT-Rechnungen bestimmt. Die berechneten Bindungslängen sind im Allgemeinen größer als die experimentell bestimmten, da die Komplexkationen im Rahmen der durchgeführten Geometrieoptimierungen in der Gasphase betrachtet worden sind unter Vernachlässigung von Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen.^[16,163] Somit fehlt der Kristalldruck und die berechneten Bindungen sind im Allgemeinen länger. Insgesamt können jedoch die experimentellen mit den theoretischen Bindungslängen in Einklang gebracht werden, da letztere die in den radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen vorherrschende Bindungssituation korrekt widerspiegeln. So ergeben auch die DFT-Rechnungen, deren Ergebnisse in den nachfolgenden Tabellen exemplarisch für die radikal-anionischen homodinuklearen Zn-, Ni- und Cu-Komplexe aufgeführt sind, deutlich längere axiale als äquatoriale Bindungslängen. Analog zu den experimentell bestimmten Röntgenstrukturen ist auch die theoretische M-N_{Tetrazin}-Bindung durch den stärkeren σ -Donorcharakter des radikal-anionischen Tetrazinrings kürzer als die Bindung des Metallzentrums zum N_{Pyridin}-Atom des Brückenliganden. Im Gegensatz dazu sind jedoch die berechneten NN-Bindungen kürzer als die experimentellen bedingt durch die längeren, errechneten Bindungen des Metallions zum bptz-Liganden. Diese führen zu einer Abschwächung der π -Rückbindung, sodass weniger Elektronendichte vom Metallzentrum in das antibindende π^* -MO des Brückenliganden übertragen wird. In der Folge wird die NN-Bindung im Tetrazinring stabiler und kürzer.

Tabelle 7: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1) und $[\{Zn(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot Et_2O$ (2a) mit den berechneten Bindungslängen des jeweiligen Komplexkations.

Bindung	Experimentelle	Berechnete	Experimentelle	Berechnete
	Bindungslängen / Å in 1	Bindungslängen / Å in 1	Bindungslängen / Å in 2a	Bindungslängen / Å in 2a
Zn(1) – N(1)	2.288	2.353	2.397	2.499
Zn(1) – N(3)	2.251	2.354	2.383	2.497
Zn(1) – N(2)	2.095	2.153	2.046	2.099
Zn(1) – N(4)	2.088	2.130	2.061	2.095
Zn(1) – N(5)	2.182	2.202	2.188	2.241
Zn(1) – N(6)	2.038	2.119	2.048	2.119
N(6) – N(7)	1.381	1.370	1.384	1.369

Auf Grundlage der Geometrieoptimierungen wurde auch die Spindichtevertellung in den einzelnen Komplexkationen berechnet, die jeweils im ESR-spektroskopischen Teil der folgenden Einzelkapitel für jedes Metallion grafisch aufgeführt ist. Dabei wird deutlich, dass in allen Fällen das ungepaarte Elektron, das das π^* -LUMO (a_u) des Brückenliganden besetzt (Abschnitt 3.5, Abbildung 24), an den vier N-Zentren des Tetrazinrings lokalisiert ist. Dies bestätigt vorangegangene Forschungsergebnisse von *Kaim et al.*^[104,147]

Nachdem die strukturellen Eigenschaften der homodinuklearen Verbindungen aus Tabelle 5 miteinander verglichen worden sind, sollen nun deren massenspektrometrischen Charakteristika gegenübergestellt werden.

Tabelle 8: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3).

Bindung	Experimentelle	Berechnete
	Bindungslängen / Å in 3	Bindungslängen / Å in 3
Ni(1) – N(1)	2.175	2.279
Ni(1) – N(3)	2.211	2.279
Ni(1) – N(2)	2.021	2.064
Ni(1) – N(4)	2.010	2.053
Ni(1) – N(5)	2.092	2.132
Ni(1) – N(6)	2.007	2.075
N(6) – N(7)	1.386	1.370

Tabelle 9: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen von $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) und $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ (6a) mit den berechneten Bindungslängen des jeweiligen Komplexkations.

Bindung	Experimentelle	Berechnete	Experimentelle	Berechnete
	Bindungslängen / Å in 5	Bindungslängen / Å in 5	Bindungslängen / Å in 6a	Bindungslängen / Å in 6a
Cu(1) – N(1)	2.369	2.437	2.460	2.584
Cu(1) – N(3)	2.306	2.437	2.453	2.590
Cu(1) – N(2)	2.022	2.075	1.979	2.043
Cu(1) – N(4)	2.044	2.067	2.009	2.032
Cu(1) – N(5)	2.047	2.081	2.056	2.094
Cu(1) – N(6)	1.962	2.030	1.968	2.043
N(6) – N(7)	1.379	1.363	1.379	1.363

5.2.2 Massenspektrometrische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und PF₆⁻

Die radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe dieser Dissertation wurden auch mit Hilfe der Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS) untersucht. Die Probenvorbereitung wurde stets an Luft durchgeführt, auch in den Fällen mit potenziell luftempfindlichen Metallionen wie Fe²⁺ und Co²⁺, was der relativen Beständigkeit der radikal-anionischen dinuklearen Verbindungen in nicht entgasten Lösungsmitteln geschuldet war. Eine aufwendige Probenvorbereitung unter sauerstofffreien Bedingungen war somit nicht notwendig, sofern diese und die anschließende Messung zügig durchgeführt worden sind. Eine Auswahl der erhaltenen Massenpeaks und ihre jeweilige Zuordnung sind in Tabelle 64 enthalten. Eine vollständige Auflistung aller zugewiesener Massenpeaks ist im experimentellen Teil (Abschnitt 7.3.3) für jede einzelne Verbindung gegeben. Die zugehörigen Simulationen der Signale sind im Anhang dieser Dissertation (Abschnitt 10.5) aufgeführt.

Es zeigt sich, dass das Komplexkation $\{[M(L-N_4R_2)]_2(bptz)\}^{3+}$ ($M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$; R = Me, ^tBu) in der Regel den Molekülpeak (100 %) bildet, was die Resultate der Röntgenstrukturanalyse zusätzlich untermauert und die relative Beständigkeit der betrachteten Systeme in Lösung und unter den Bedingungen der Elektrospray-Ionisation belegt. Nur im Falle von **6** liegt die Intensität des radikalverbrückten dinuklearen Komplexkations bei 13 %. Hinsichtlich von **5** und **14** lässt es sich gar nicht detektieren. Daneben können aber auch Zerfallsprodukte des dinuklearen radikalischen Komplexkations beobachtet werden, die in Abbildung 36 dargestellt sind. Dabei handelt es sich um diverse einkernige Komplexe, die immer das Fragment $[M(L-N_4R_2)]^{2+}$ enthalten, an das entweder der bptz-Ligand in seiner neutralen oder radikal-anionischen Form, zwei Lösungsmittelmoleküle oder ein Chlorid-Ion gebunden ist. Auch der protonierte Co-Ligand L-N₄R₂ lässt sich vereinzelt in den Massenspektren wiederfinden. Diese Zerfallsprozesse sind entweder allein den verwendeten Ionisationsbedingungen geschuldet oder sind zusätzlich das Resultat von Gleichgewichtsreaktionen, die mutmaßlich in Lösung vorliegen. Die Massenspektren der einzelnen zweikernigen Metallkomplexe enthalten nicht immer die komplette Bandbreite der möglichen

Zerfallsprodukte. Darüber hinaus schwanken deren Intensitäten im Verhältnis zum Molekülpeak der jeweiligen radikal-anionischen dinuklearen Verbindung in Abhängigkeit vom genutzten Metallion. Die Spanne der Intensitätsverteilung in den Massenspektren der Metallionen Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} ist in Abbildung 27 in den Klammern unterhalb der Zerfallsprodukte angegeben. Von dieser Angabe ausgenommen sind die Massenspektren der Verbindungen **5**, **6** und **14**, innerhalb derer das radikalische Komplekkation $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{R}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ entweder gar nicht vorkommt oder nicht den Molekülpeak bildet. Für **5** lässt sich stattdessen $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})]^+$, für **6** $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bptz})]^{2+}$ und für **14** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ als Hauptspezies verzeichnen.

Tabelle 10: Theoretische und experimentelle Massenpeaks des Komplekkations $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{R}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ mit $\text{M}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} und $\text{R} = \text{Me}$, ^tBu .

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Zn}_2\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_{14}$	300.76	300.80
$[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Zn}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	357.49	357.20
$[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Ni}_2\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_{14}$	296.10	296.20
$[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Ni}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	352.16	352.30
$[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Cu}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	356.16	356.10
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Co}_2\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_{14}$	296.76	296.80
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Co}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	352.82	353.10
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Fe}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	350.83	351.00

Die Position der Massenpeaks stimmt mit einer maximalen Abweichung von $m/z = \pm 0.5$ mit dem Maximum der theoretischen Signale überein. Durch diese Diskrepanz und der teils unzureichenden Auflösung des Massenspektrometers, vor allem in Hinblick der Molekülpeaks, kann nicht immer eine komplette Übereinstimmung der Simulation mit dem experimentellen Massenpeak gewährleistet werden. Zudem verwehren die großen Linienbreiten häufig einen Blick auf die jeweils vorliegende Isotopenverteilung, die für jedes Metall charakteristisch ist.^[164] Nichtsdestotrotz stellte die ESI-Massenspektrometrie ein wichtiges Instrument zur Reaktionskontrolle im Zuge der Synthese der radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe dieser

Forschungsarbeit dar. Deren vorangegangene strukturelle Charakterisierung (Abschnitt 5.2.1) wird durch die hier präsentierten Resultate untermauert.

Nachdem das Verhalten der radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe dieser Dissertation in massenspektrometrischer Hinsicht beschrieben worden ist, erfolgt nun deren UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung.

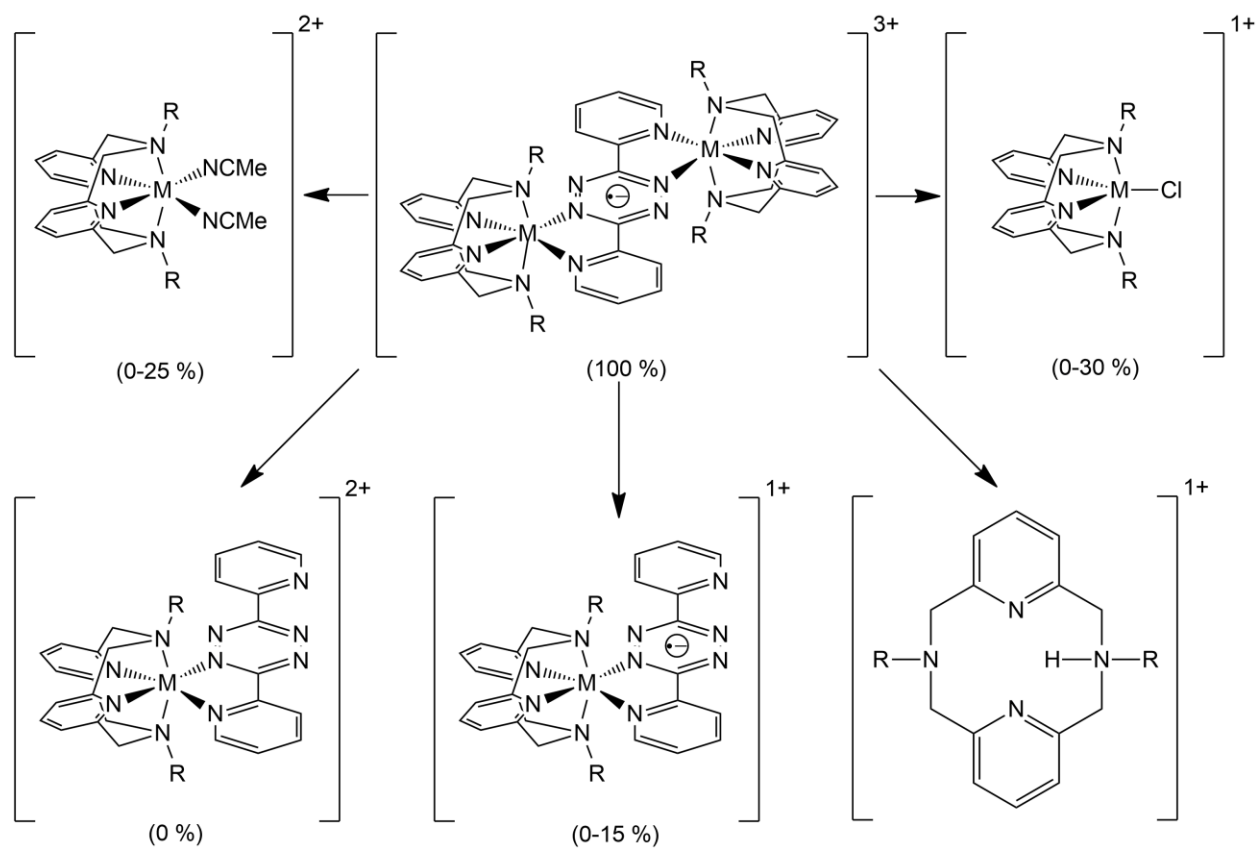


Abbildung 36: Mögliche Zerfallsprodukte der radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe mit $M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ und $R = Me, ^tBu$, die im Zuge der ESI-massenspektrometrischen Untersuchung auftreten können. Die Prozentangabe in Klammern gibt die Intensitätsverteilung wieder für die Massenspektren der Metallionen $Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ und Zn^{2+} .

5.2.3 UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und PF₆⁻

Die Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung der Verbindungstypen $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ und $[\{M(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) in gelöster Form bei Raumtemperatur sind in Abbildung 37 und Abbildung 38 gegenübergestellt. Die sichtbaren Absorptionsbanden sind in den dazugehörigen Tabellen aufgelistet.

Alle radikalischen dinuklearen Komplexe zeigen unabhängig von den verwendeten Metallionen und Substituenten an den Makrozyklen zwei intensive Banden mit Extinktionskoeffizienten größer als $19000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im ultravioletten Wellenlängenbereich, die jeweils noch diverse Schultern aufweisen. Diese Absorptionen sind wahrscheinlich $\pi-\pi^*$ - bzw. $n-\pi^*$ -Übergängen der Pyridin-Funktionen des $L-N_4Me_2$ -^[13,35,160] bzw. des $L-N_4^tBu_2$ -^[34,35] und bptz-Liganden^[113,143,165] zuzuordnen, die sich gegenseitig überlagern und deswegen nicht den einzelnen Komponenten des jeweiligen Metallkomplexes zuordnen lassen.

Darüber hinaus zeichnen sich alle genannten dinuklearen Verbindungen durch eine breite Bande im Bereich von 400 nm bis 500 nm aus. Diese hat möglicherweise ihren Ursprung in dem für den bptz-Liganden charakteristischen $n-\pi^*$ -Übergang im sichtbaren Wellenlängenbereich, der in der freien neutralen Form des Brückenliganden bei 537 nm (Anhang, Abschnitt 10.3.2) liegt und für dessen kräftige pinke Farbe verantwortlich ist. Diese Elektronenanregung in das energetisch niedrige π^* -MO des bptz-Liganden^[104] wird nun durch dessen Reduktion zu höheren Energien verschoben. Dieser hypsochrome Shift wurde schon durch *Kaim* et al. berichtet^[104,109] und anhand der dinuklearen Rh(III)-Verbindung $[\{Rh(C_5Me_5)Cl\}_2(bptz)](PF_6)_2$ ^[145,146] im Abschnitt 3.5 erläutert. In allen aufgeführten UV/Vis-Spektren mit Ausnahme derjenigen der Co-Verbindungen sind außerdem Progressionsbanden des $n-\pi^*$ -Übergangs des radikal-anionischen bptz-Liganden ersichtlich, die sich in Form von Schultern äußern und deren Sichtbarkeit und Intensität in Abhängigkeit der vorliegenden Metallzentren und terminalen Liganden stark variieren.

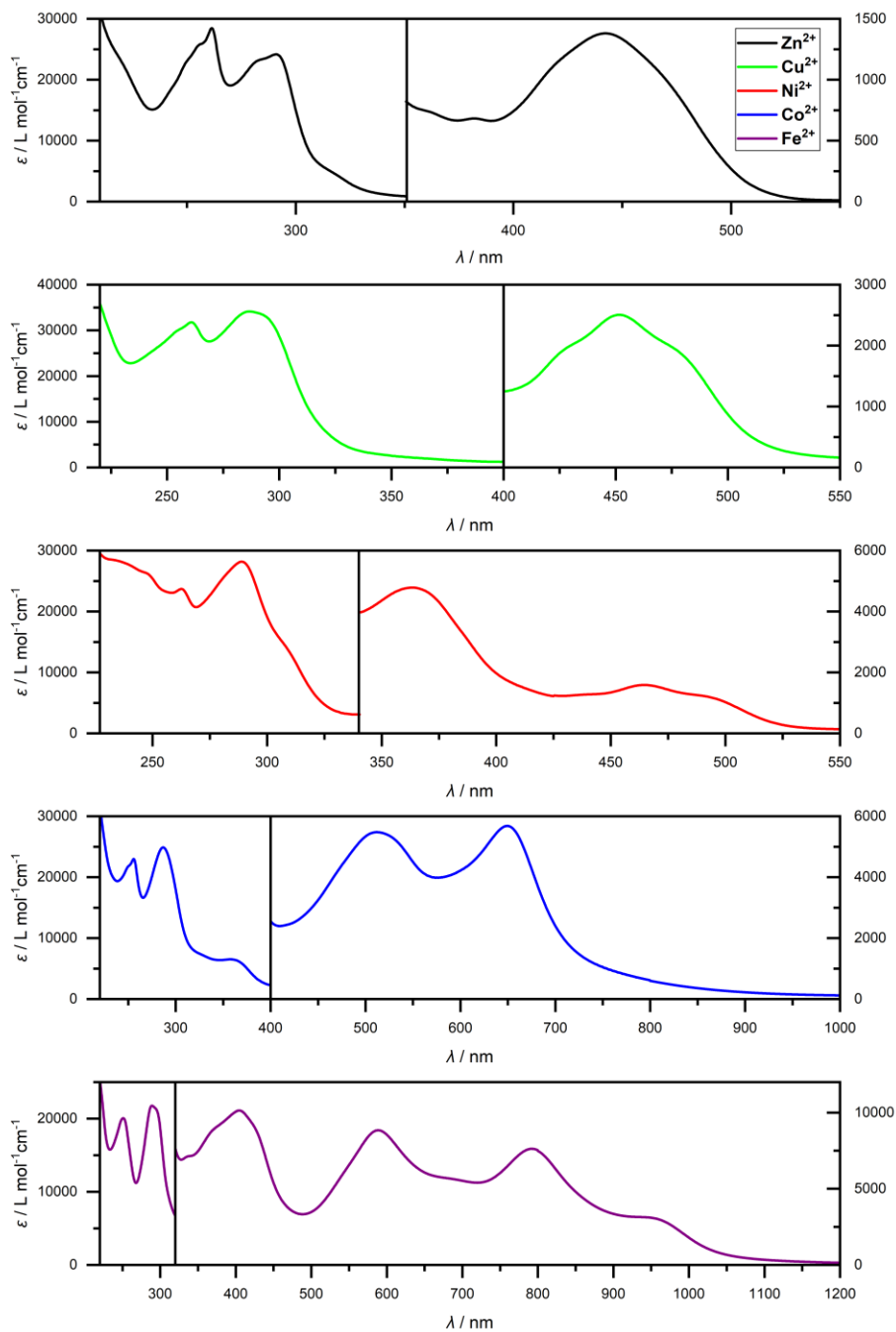


Abbildung 37: Lösungs-UV/Vis-Spektren des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur in MeCN. Die vertikalen Linien markieren die Grenzen zwischen den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen.

Tabelle 11: Sichtbare Absorptionsbanden des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur in MeCN.

Zn ²⁺		Ni ²⁺		Cu ²⁺		Co ²⁺		Fe ²⁺	
λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$
261	28476	263	23699	261	31771	256	22973	251	20065
291	24168	289	28176	287	34131	287	24889	289	21773
363	726	363	4785	452	2506	358	6511	404	10137
382	682	465	1587	617	161	512	5478	589	8841
442	1381	825	92	793	198	650	5683	792	7623
		937	106					939	3141

Es ist erkennbar, dass die Position der für ein Metallzentrum detektierten Banden nicht merklich durch die Wahl des terminalen Liganden, L-N₄Me₂ oder L-N₄^tBu₂, beeinflusst wird. Jedoch ergeben sich für die ^tButyl-substituierten Systeme mit Ausnahme von Fe²⁺ und Ni²⁺ insgesamt höhere molare Extinktionskoeffizienten für sämtliche Übergänge als für die Analoga mit Methyl-Resten am Diazapyridinophan-Liganden bedingt durch die größere Verzerrung, die durch die ^tButyl-Gruppen hervorgerufen wird und die das Laporte-Verbot teilweise aufhebt, sodass zuvor verbotene Elektronenanregungen wahrscheinlicher werden.^[10] Dieser Trend sollte unabhängig vom Metallion bei allen Vergleichen zwischen der Methyl- und ^tButyl-Spezies zu beobachten sein. Jedoch weichen die Fe- und Ni-haltigen Komplexe von dieser Tendenz ab, obwohl auch bei diesen der höhere Verzerrungsgrad der ^tButyl-substituierten Varianten durch die vorangegangene strukturelle Charakterisierung (Abschnitt 5.2.1) eindeutig belegt worden ist. Diese Diskrepanz ist womöglich dem Umstand geschuldet, dass die durchgeführten UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen in gelöster Form erfolgt sind und nicht ausgeschlossen werden kann, dass die radikal-verbrückten homodinuklearen Verbindungstypen dieser Forschungsarbeit in Lösung teilweise dissoziieren und somit die Erkenntnisse der Festkörper-Charakterisierungsmethoden nicht vollständig auf den gelösten Zustand übertragen werden können. Ein Trend, der sich bei Betrachtung der strukturellen Eigenschaften ergibt, muss sich nicht unbedingt in den spektroskopischen Charakteristika wiederfinden lassen.

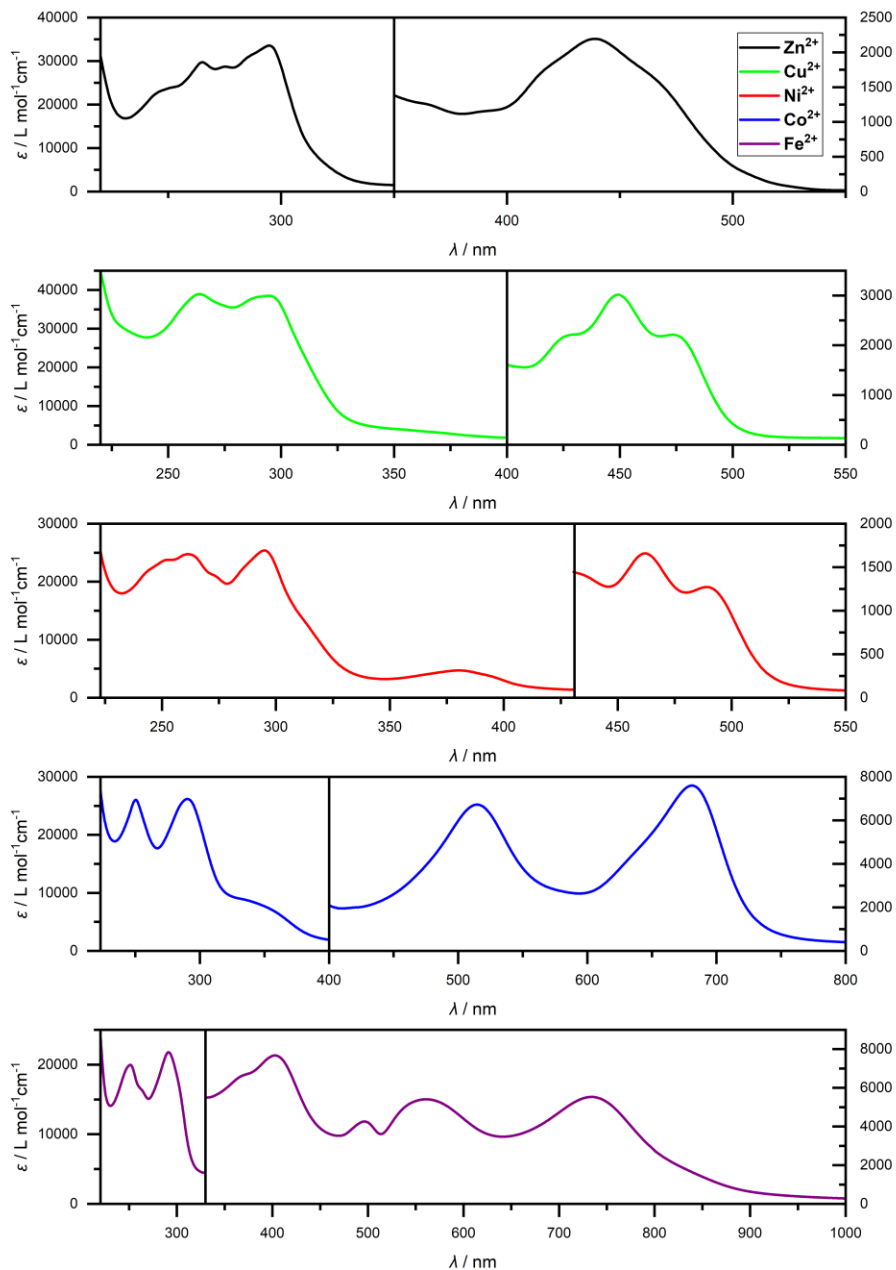


Abbildung 38: Lösungs-UV/Vis-Spektren des Verbindungstyps $[\{M(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ mit $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ bei Raumtemperatur in MeCN. Die vertikalen Linien markieren die Grenzen zwischen den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen.

Tabelle 12: Sichtbare Absorptionsbanden des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur in MeCN.

Zn ²⁺		Ni ²⁺		Cu ²⁺		Co ²⁺		Fe ²⁺	
λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / L mol^{-1}cm^{-1}$
265	29737	253	23773	264	38973	250	26036	251	19964
275	28712	261	24744	294	38537	290	26184	291	21782
295	33564	295	25386	449	3019	337	8687	403	7674
365	1253	380	4703	474	2213	515	6726	496	4261
390	1155	462	1659	708	97	681	7602	561	5408
439	2194	489	1273	781	122			734	5532
		650	66	886	112				
		826	59						
		938	70						
		1104	81						

Der größte Einfluss auf das Erscheinungsbild der hier diskutierten UV/Vis-Spektren ergibt sich durch die Wahl der Metallionen. **1** und **2** enthalten nur diamagnetische Zn²⁺-Ionen mit einer d¹⁰-Elektronenkonfiguration. Folglich können keine Absorptionsbanden mit Metallbeteiligung detektiert werden wie MLCT-, LMCT- oder dd-Übergänge. Somit lassen sich alle ligandzentrierten Banden, vor allem diejenige, die den Radikalcharakter des Brückenliganden widerspiegelt, an dieser Stelle eindeutig identifizieren. Auf diese Weise können die UV/Vis-spektroskopischen Ergebnisse von **1** und **2** als Grundlage für die Interpretation aller folgenden Elektronenanregungsspektren strukturell analoger Komplexe genommen werden, die Metallionen mit unvollständig besetzten d-Orbitalen enthalten, die zu neuen Übergängen mit Metallbeteiligung führen.

M. Reh konnte durch einen Vergleich der UV/Vis-Spektren seiner strukturell ähnlichen radikalverbrückten Verbindung $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2MeCN$ und deren mononuklearen Variante $Zn(L-N_4Me_2)(bpym)(PF_6)_2$ ebenfalls eine Bande bei 450 nm identifizieren, die aus dem radikal-anionischen Charakter des verwendeten Brückenliganden resultiert. Darüber hinaus konnte

er weitere Banden bestimmen, die ihren Ursprung in der Verbrückung zweier Metallzentren durch den bpym-Liganden haben. Außerdem fand er keine Hinweise, die auf eine Dissoziation seiner zweikernigen Zn-Verbindung hindeuten.^[13] Ein analoger Vergleich sowohl für **1** und **2** als auch für die restlichen radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe dieser Forschungsarbeit entfällt, da einkernige Metallkomplexe mit bptz nicht synthetisiert worden sind. Stattdessen wurde das Elektronenanregungsspektrum von **1** konzentrationsabhängig aufgenommen und in Abbildung 39 aufgetragen.

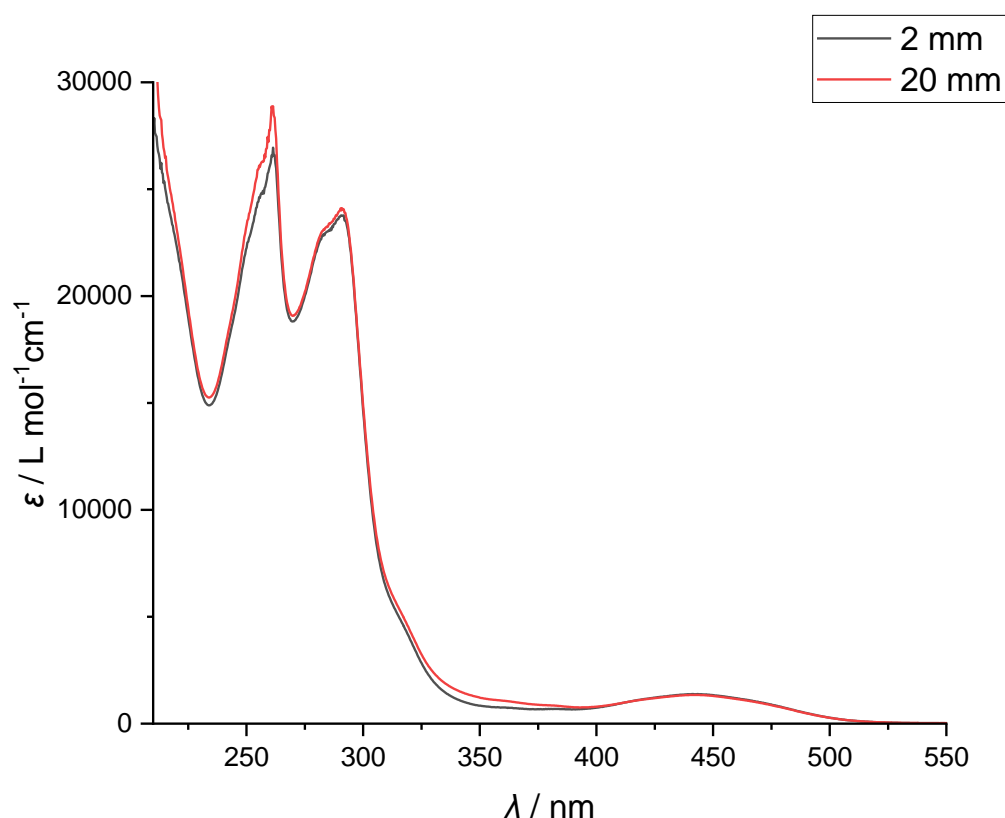


Abbildung 39: Konzentrationsabhängiges Lösungs-UV/Vis-Spektrum von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1**) bei Raumtemperatur in MeCN aufgenommen mit unterschiedlichen Küvettenschichtdicken.**

Die Konzentration der Probe wurde beim Wechsel der Schichtdicke der verwendeten Küvetten von 2 mm auf 20 mm um den Faktor 10 gesenkt. Falls die homodinuklearen radikalverbrückten

Metallkomplexe in Lösung nicht dissoziieren, sollten sich die Extinktionskoeffizienten der homodinuklearen Spezies bei Verdünnung der Probe nicht signifikant verändern. Bei Betrachtung der konzentrationsabhängigen UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung von **1** wird deutlich, dass sämtliche Banden mit Ausnahme der Absorption bei 261 nm nicht signifikant variieren. Diese zeigt einen leichten Intensitätsanstieg, der jedoch kein Beweis für die angenommene Dissoziationsreaktion von **1** darstellt, sondern auch dem Verdünnungsfehler geschuldet sein kann, der bei konzentrationsabhängigen Messungen immer in Betracht gezogen werden muss. Sollte **1** in Lösung wirklich dissoziieren, würden die einkernigen Spaltungsprodukte kleinere Extinktionskoeffizienten als die dinukleare Spezies aufweisen^[13,159,160], sodass die Signalintensität bei sinkender Konzentration und damit mutmaßlich zunehmender Verlagerung des Gleichgewichts auf die Seite der mononuklearen Dissoziationsprodukte abnehmen müsste. Der Trend in Abbildung 39 weist jedoch eine genau gegensätzliche Richtung auf, weswegen die durchgeführte konzentrationsabhängige UV/Vis-Messung von **1** keinen Hinweis auf mögliche Spaltungsprodukte der dinuklearen Zn-Verbindung liefert. Dies bedeutet, dass entweder kein Lösungsgleichgewicht existiert oder im gewählten Konzentrationsbereich eine Seite des Gleichgewichts stark bevorzugt ist und deshalb keine Veränderungen beobachtet werden können.

Wenn nun ausgehend vom Zn^{2+} -Ion die Metall-d-Orbitale sukzessiv entleert werden, sollten neue Absorptionsbanden mit Metallbeteiligung wie MLCT-, LMCT- oder dd-Übergänge auftauchen. Die Natur und energetische Lage dieser zusätzlichen Signale werden dabei maßgeblich von der jeweils vorliegenden elektronischen Konfiguration bestimmt sein.

Die dinuklearen Systeme **5** und **6** mit Cu^{2+} -Zentren mit einer d^9 -Elektronenkonfiguration offenbaren keine intensiven Übergänge oberhalb von 500 nm und verhalten sich damit wie strukturell ähnliche Cu-haltige homodinukleare Komplexe mit radikal-anionischen Tetrazinliganden aus der Literatur.^[104,109] Es ist auffällig, dass beim direkten Vergleich der Zn- und Cu-Systeme Letztergenannte augenscheinlich keine neuen Absorptionen unter 500 nm aufweisen, obwohl CT-Übergänge zwischen den Cu^{2+} -Zentren und den Liganden zu erwarten sind. Sehr wahrscheinlich werden diese von den intensiven, bereits diskutierten ligandzentrierten Absorptionen überlagert. Im Bereich hoher Wellenlängen lässt sich für **5** und **6** jeweils eine schwache Bandenstruktur mit

einem molaren Extinktionskoeffizienten im Bereich zwischen $100 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $200 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ausmachen (Abbildung 40). Dieses Signalgebilde könnte eine der zwei möglichen dd-Banden eines verzerrt oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ions enthalten. Dabei handelt es sich um den spinerlaubten Übergang ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$. Dieser erscheint im Bereich von 800 nm mit einem literaturbekannten molaren Extinktionskoeffizienten von $40 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[160] Durch die tetragonale Verzerrung der Cu^{2+} -Zentren, die bereits innerhalb der vorangegangenen strukturellen Charakterisierung von **5** und **6** diskutiert worden ist, ist zudem ein weiterer spinerlaubter dd-Übergang vom vollbesetzten d_z^2 -Orbital in das halbgefüllte $d_{x^2-y^2}$ -Orbital möglich. Dieser äußert sich in der Nähe von 1400 nm mit einem literaturbekannten molaren Extinktionskoeffizienten von $8 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[160] Aufgrund seiner äußerst schwachen Intensität wird dieser dd-Übergang in den UV/Vis-Spektren von **5** und **6** von der intensiveren Bandenstruktur zwischen 600 nm und 1000 nm überlagert.

Im Falle der zweikernigen Ni-Spezies mit einer d^8 -Elektronenkonfiguration findet sich bei 363 nm ($4785 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) für **3** und 380 nm ($4703 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) für **4** je eine breite Bande, die aufgrund der Höhe des molaren Extinktionskoeffizienten einem CT-Übergang zugeordnet werden könnte, wobei nicht eindeutig ist, ob der Makrozyklus oder der Brückenligand daran beteiligt ist. Vergleichskomplexe wie $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[166] und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[160] zeigen jeweils in diesem Bereich eine ähnlich CT-Bande, sodass der Verdacht auf den terminalen Liganden in **3** und **4** fällt. Jedoch lassen sich diese nur bedingt mit den mononuklearen Beispielkomplexen vergleichen, sodass die aufgestellte Hypothese einer weiteren Überprüfung bedarf. **3** und **4** weisen zudem analog zu den Cu-Verbindungen eine ausgeprägte Absorptionsstruktur im Bereich zwischen 600 nm und 1500 nm auf (Abbildung 40). Dabei könnte es sich um dd-Banden der Ni^{2+} -Ionen handeln, die in einer oktaedrischen Koordination drei spinerlaubte (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$) und zwei spinverbotene Übergänge (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$) zeigen können. Jedoch sollten diese nur eine schwache Intensität aufweisen mit literaturbekannten molaren Extinktionskoeffizienten von weniger als $30 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[13,160,167] Allerdings sind die Extinktionskoeffizienten der betreffenden Signale in den UV/Vis-Spektren von **3** und **4** größer als $60 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sodass es fraglich ist, ob es sich dabei wirklich ausschließlich um dd-Übergänge der Ni^{2+} -Zentren handelt. Wahrscheinlicher ist, dass diese, wie auch bei den Cu-Komplexen, von intensiveren unbekanntem Banden überlagert werden. Eine ähnliche Beobachtung konnte *M. Reh* bei der UV/Vis-

spektroskopischen Charakterisierung der radikalverbrückten homodinuklearen Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ machen, deren dd-Übergänge von intensiveren Banden mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als $200 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ überlagert worden sind. *M. Reh* konnte diese Signale internen Übergängen des radikal-anionischen bpym-Liganden zuweisen. Des Weiteren konnte er anhand des mononuklearen Komplexes $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ das Ausmaß der Intensität der dd-Banden des Ni^{2+} -Ions im bpym-kordinierten Zustand ($< 30 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) detektieren, um deren Überlagerung im zweikernigen System zu untermauern.^[13] Eine analoge Beweiskette ist im Falle von sowohl **3** und **4** als auch **5** und **6** nicht möglich aufgrund des Fehlens von entsprechenden mononuklearen Varianten der betreffenden zweikernigen Komplexe.

Die radikalverbrückten homodinuklearen Komplexe **9** und **10** mit LS- Co^{2+} (d^7) als Zentralionen zeichnen sich neben den bereits diskutierten ligandzentrierten Übergängen durch zwei sehr intensive CT-Banden aus, die im Bereich um 500 nm und 650 nm jeweils mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als $5000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ lokalisiert sind. Dabei kann es sich sowohl um MLCT- als auch LMCT-Übergänge handeln, bedingt durch die potenzielle Oxidier- und Reduzierbarkeit der Co^{2+} -Zentren und den energetisch niedrig liegenden π^* -Orbitalen der Liganden.^[35,76,104,139] Außerdem zeichnen sich **9** und **10** durch eine besonders starke hypsochrome Verschiebung des bereits erwähnten, für den radikal-anionischen bptz-Liganden charakteristischen $n-\pi^*$ -Übergangs^[104,109] aus. Diese Verschiebung in Richtung niedrigerer Wellenlängen ist im Vergleich zu den anderen radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexen dieser Dissertation mit 358 nm bei **9** und 337 nm als Schulter bei **10** am stärksten ausgeprägt. Das tetragonal verzerrt oktaedrisch koordinierte LS- Co^{2+} -Ion sollte zudem insgesamt drei dd-Banden aufweisen, darunter zwei spinerlaubte (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{1g}$, ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$) und ein spinverbotener Übergang (${}^2E_g \rightarrow {}^4T_{1g}$), wie der Vergleich mit den UV/Vis-Daten literaturbekannter LS- Co^{2+} -Verbindungen zeigt.^[35,168] Jedoch sind die Intensitäten der CT-Banden von **9** und **10** so stark, dass sämtliche dd-Absorptionen überlagert werden und somit in den entsprechenden UV/Vis-Spektren nicht zu detektieren sind. Eine ähnliche Beobachtung konnte auch *S. Reh* im Rahmen ihrer UV/Vis-spektroskopischen Charakterisierung des LS- Co^{2+} -Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ machen, dessen dd-Übergänge ebenfalls von deutlich intensiveren CT-Absorptionen überdeckt werden, sodass Erstgenannte maximal nur als schwache Schultern wahrgenommen werden.^[35]

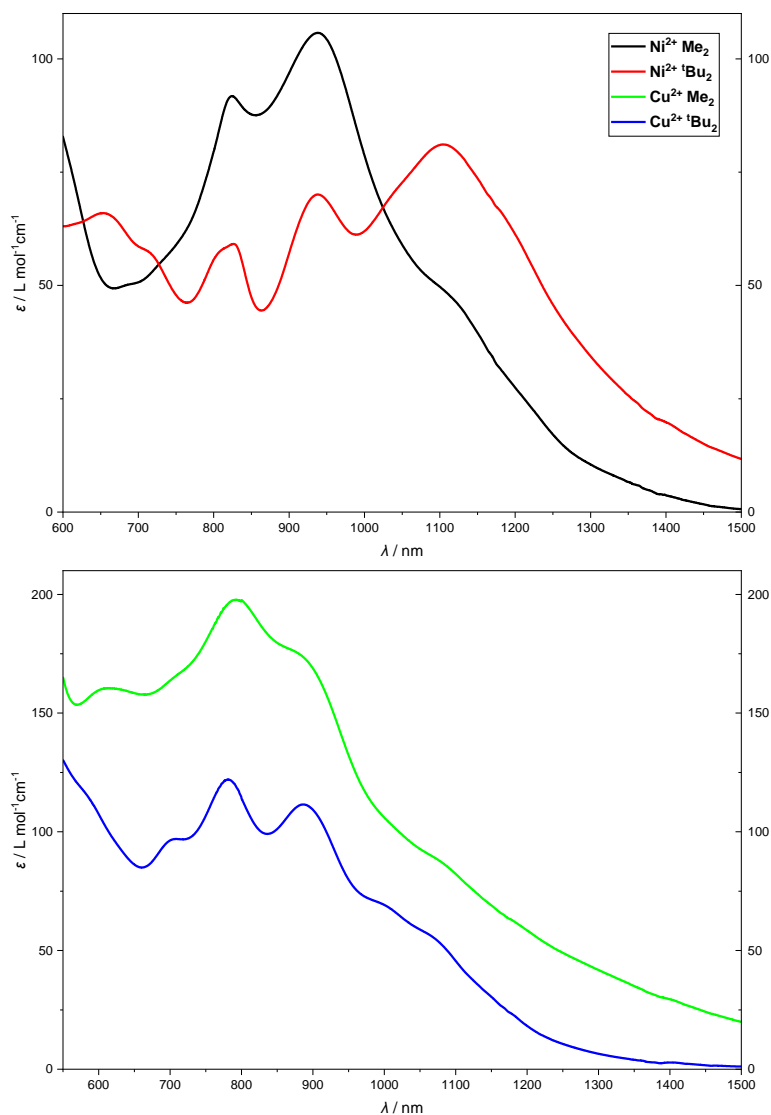


Abbildung 40: Lösungs-UV/Vis-Spektren im Bereich höherer Wellenlängen des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4R_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ mit $M = \text{Ni}^{2+}$, Cu^{2+} und $R = \text{Me}$ oder ^tBu bei Raumtemperatur in MeCN.

Bei Betrachtung der UV/Vis-spektroskopischen Resultate der zweikernigen Verbindungen **14** und **16** mit LS-Fe²⁺-Zentren (d⁶) lässt sich neben den bereits aufgeführten ligandzentrierten Banden im ultravioletten Wellenlängenbereich wieder der für den radikal-anionischen bptz-Liganden charakteristische $n-\pi^*$ -Übergang ausmachen, der aber mit 404 nm für **14** und 403 nm für **16** im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der anderen zweikernigen Verbindungen am zweit

stärksten in Richtung niedrigerer Wellenlänge verschoben ist.^[104,109] Darüber hinaus können sehr intensive MLCT-Übergänge im Bereich zwischen 500 nm und 1000 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als $3000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ beobachtet werden. Die Klassifizierung dieser Signale als einen Elektronentransfer vom Metallion auf die Liganden basiert auf der leichten Oxidierbarkeit der Fe^{2+} -Zentren und der energetisch niedrigen Position der π^* -Ligandorbitale.^[35,104,139] Für ein oktaedrisch koordiniertes Fe^{2+} -Ion in der LS-Konfiguration werden vier dd-Übergänge erwartet, darunter zwei spinerlaubte (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$, ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$) sowie zwei spinverbotene (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$, ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$), mit molaren Extinktionskoeffizienten kleiner als $50 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[159,167] Diese Absorptionen werden jedoch in den gezeigten UV/Vis-Spektren von **14** und **16** durch die bereits erwähnten intensiven MLCT-Banden überlagert und können dadurch nicht detektiert werden. Der durch *M. Glöckle* charakterisierte radikalverbrückte dinukleare Komplex $(\text{NEt}_4)_5[\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}_2(\text{bptz})]$ mit LS- Fe^{2+} -Ionen offenbart ebenso wie **14** und **16** sehr starke MLCT-Banden zwischen 490 nm und 800 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als $5000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, die jedweden dd-Übergang verdecken.^[114,120] Dies untermauert die Interpretation der UV/Vis-spektroskopischen Resultate einschließlich der Klassifizierung der beobachteten Signale der hier gezeigten homodinuklearen Komplexe.

Wie schon erwähnt, führt die Reduktion des Brückenliganden generell zu einer Blauverschiebung des für den bptz-Liganden typischen $n-\pi^*$ -Übergangs.^[104,109] Das Ausmaß dieser hypsochromen Verschiebung ist wiederum von der zusätzlichen Elektronendichte am verbrückenden Liganden abhängig, die durch die π -Rückbindung vom Metallion auf den Brückenliganden zustande kommt. Je ausgeprägter die π -Rückbindung, desto mehr ist die Markerbande des bptz-Liganden in Richtung niedrigerer Wellenlängen verschoben. In Abbildung 41 ist die Position der Markerbande für jedes Metallion aufgetragen. Es ergibt sich, dass die bptz-Bande für die Co-Spezies im Durchschnitt um 6645 cm^{-1} und für die Fe-Komplexe durchschnittlich um 2625 cm^{-1} im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der restlichen Verbindungen hypsochrom verschoben sind. Durch Hinzunahme der Bindungslängen, die bereits im Rahmen der vorangegangenen strukturellen Charakterisierung (Abschnitt 5.2.1) der radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe dieser Forschungsarbeit diskutiert worden sind, lässt sich diese Beobachtung erklären: Das verzerrt oktaedrisch koordinierte LS- Fe^{2+} -Ion in **14** und **16** besitzt leere antibindende e_g^* -Orbitale, das LS-

Co^{2+} in **9** und **10** nur ein Elektron im antibindenden d_z^2 -Orbital, sodass in beiden Fällen im Vergleich zu den restlichen Metallionen kürzere Bindungen zum Brückenliganden resultieren (vgl. Tabelle 5) und somit eine effizientere Überlappung der Metall- und Ligandorbitale stattfinden kann. Als Folge dessen ist eine starke π -Rückbindung vom Metallzentrum zum Brückenliganden möglich.

Nach der Gegenüberstellung der UV/Vis-spektroskopischen Charakteristika der Verbindungsreihe aus Tabelle 5 sollen nun deren IR-spektroskopischen Eigenschaften ergründet werden.

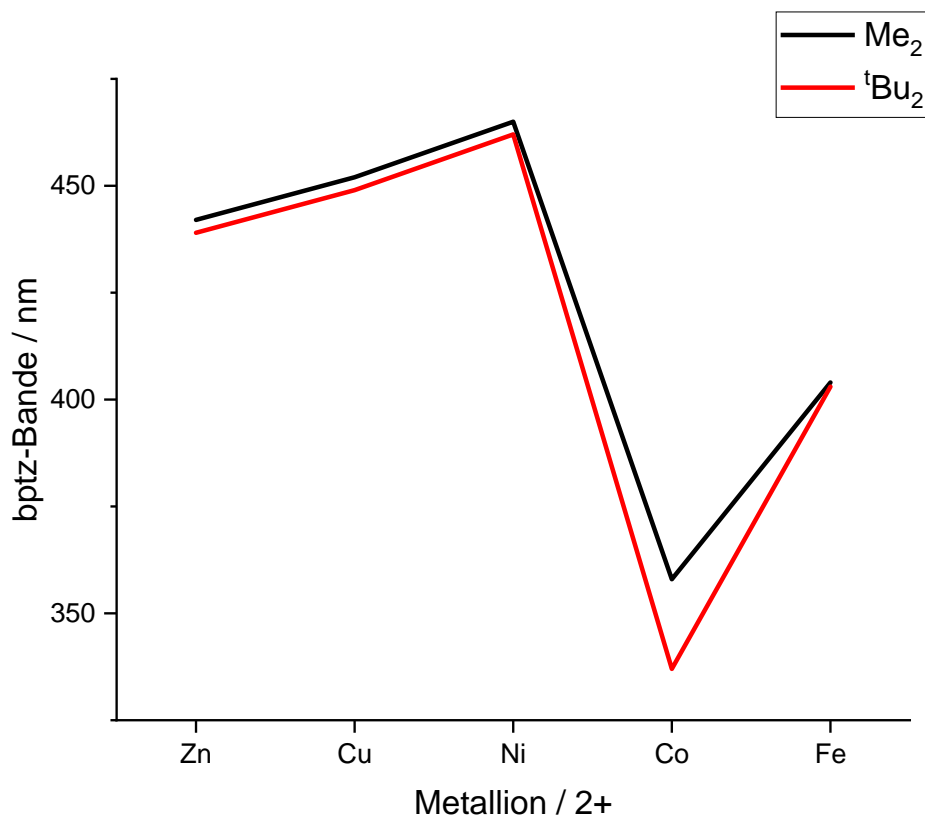


Abbildung 41: Position der für den bptz-Liganden charakteristischen Marker-Bande in Abhängigkeit des jeweiligen Metallions.

5.2.4 IR-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und PF_6^-

Die Resultate der IR-spektroskopischen Untersuchung der radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe dieser Dissertation sind im Folgenden grafisch dargestellt. Die jeweils zugehörigen Tabellen beinhalten eine Auflistung der IR-Banden eines jeden Komplexes, die sich den integrierten Liganden und Gegenionen zuordnen lassen.

Da alle Verbindungen das gleiche Gegenion PF_6^- aufweisen, sind dessen charakteristische Signale^[169] im Bereich von 841 cm^{-1} bis 825 cm^{-1} und 554 cm^{-1} bis 558 cm^{-1} in jedem IR-Spektrum deutlich sichtbar.

Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass alle in diesem Abschnitt gezeigten IR-Spektren sehr ähnlich zueinander sind, was den vielen strukturellen Gemeinsamkeiten (vgl. Abschnitt 5.2.1) der hier diskutierten Verbindungsreihe geschuldet ist.

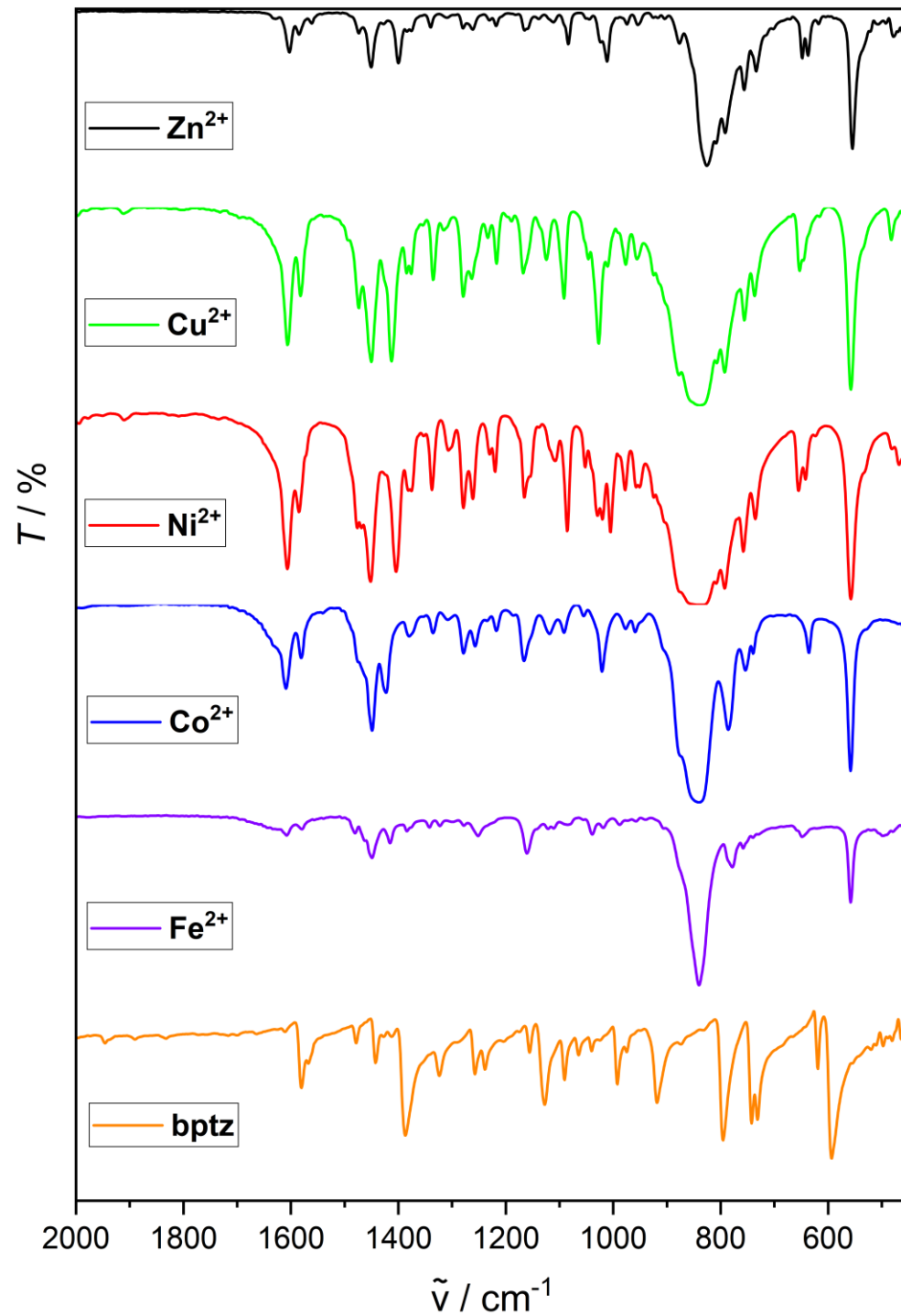


Abbildung 42: Vergleich der IR-Spektren des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ mit dem des freien bptz-Liganden bei Raumtemperatur.

Tabelle 13: IR-Banden des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur.

Metallion	ν / cm^{-1}			
	bptz	L-N ₄ Me ₂	bptz / L-N ₄ Me ₂	PF ₆ ⁻
Zn²⁺ (ATR)	1561	1603	1585	825
	1139	1473		554
	1044	1450		
	792			
Cu²⁺ (KBr)	1124	1606	1582	839
	1092	1473		557
	977	1450		
	793	1376		
Ni²⁺ (KBr)	1108	1606		833
	1086	1451		557
	1005	1376		
	793			
Co²⁺ (KBr)	1423	1609	1580	841
	1257	1449		558
	1092	1380		
	977			
	786			
Fe²⁺ (KBr)	1252	1607	1579	840
	1085	1480		558
	1039	1449		
	988	1384		

Alle Verbindungen beinhalten den Diazapyridinophan-Liganden in seiner methylierten oder ^tButyl-substituierten Variante. Dementsprechend sind auch die typischen IR-Banden des verzerrt oktaedrisch koordinierten Makrozyklus bei etwa 1606 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹ und 1380 cm⁻¹ zu detektieren.^[13,34–36,159,160] Die aliphatischen C-H-Valenzschwingungen der Methyl- und ^tButyl-Gruppen im Bereich von 3000 cm⁻¹ sind ebenfalls ersichtlich, jedoch beschränken sich die hier präsentierten IR-Spektren auf den relevanteren Wellenzahlenbereich unterhalb von 2000 cm⁻¹. Zudem sollte nicht unerwähnt bleiben, dass stellenweise die Schwingungsbanden der co-kristallisierten Lösungsmittel (MeCN, EtCN) bei ca. 2250 cm⁻¹ sichtbar sind.^[169] Die vollständigen IR-Spektren der radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe sind im Anhang dieser Dissertation (Abschnitt 10.4) enthalten.

Durch Hinzunahme der IR-spektroskopischen Charakterisierung des freien bptz-Liganden (vgl. Anhang, Abschnitt 10.3.2) ist nun ein Vergleich mit den Signalen seiner verbrückenden radikal-anionischen Form möglich. Die aromatischen Ringschwingungen finden sich bei etwa 1580 cm⁻¹, 1442 cm⁻¹ und 1387 cm⁻¹ wieder, wobei diese partiell mit den Ringschwingungen der Diazapyridinophan-Liganden überlagern, sodass eine eindeutige Zuweisung schwierig ist. Auch die aromatischen C-H-Deformationsschwingungen im Bereich von 1130 cm⁻¹, 1090 cm⁻¹ und 790 cm⁻¹ lassen sich erneut detektieren. Gleiches gilt für die Ringschwingung der Pyridyl-Einheiten bei ca. 990 cm⁻¹. Insgesamt lassen sich mit der genutzten Messmethode keine reduktions- und koordinationsbedingten signifikanten Änderungen der Schwingungsbanden des bptz-Liganden feststellen. Dies ist wahrscheinlich den intensiven Gegenionbanden in den IR-Spektren geschuldet, die potenzielle Intensitätsänderungen der bptz-Banden, die durch die Koordination und Reduktion des Tetrazinliganden zustande kommen, überlagern. Die Auswertung und Zuordnung der beobachteten IR-Banden des verbrückenden radikalischen bptz-Liganden stehen in Übereinstimmung mit bekannten Literaturergebnissen.^[113,170–172]

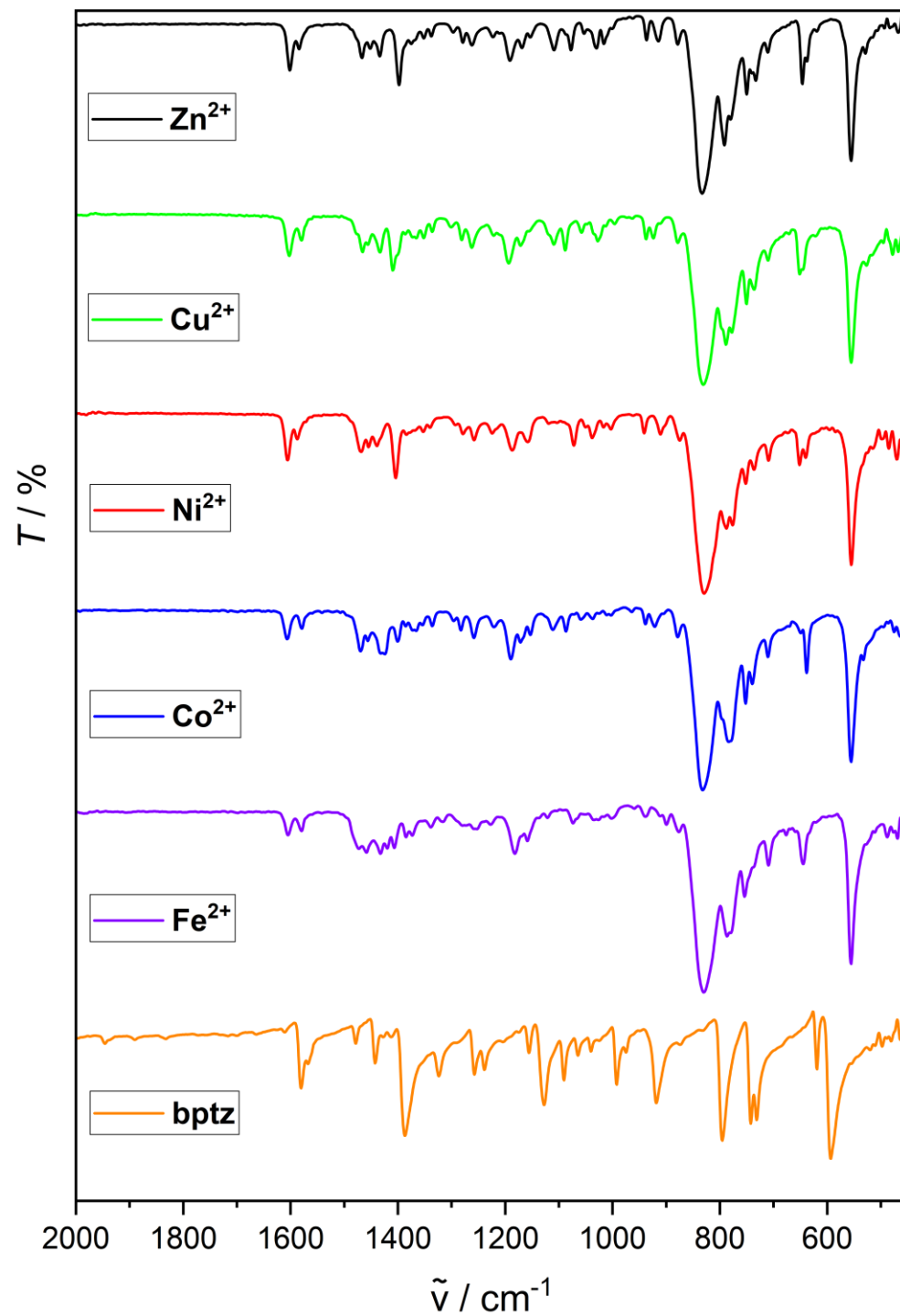


Abbildung 43: Vergleich der IR-Spektren des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ mit dem des freien bptz-Liganden bei Raumtemperatur.

Tabelle 14: IR-Banden des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur.

Metallion	ν / cm^{-1}			
	bptz	L-N ₄ ^t Bu ₂	bptz / L-N ₄ ^t Bu ₂	PF ₆ ⁻
Zn²⁺ (ATR)	1153	1602	1584	833
	792	1467	1434	555
			1375	
Ni²⁺ (ATR)	1258	1605	1588	829
	1158	1469	1440	555
	1103	1404		
	1038			
	1003			
	788			
Cu²⁺ (ATR)	1089	1603	1579	831
	789	1466	1434	555
		1410		
Co²⁺ (ATR)	1456	1606	1579	832
	1424	1469		555
	1386	1400		
	1258			
	1153			
	1087			
	784			
Fe²⁺ (ATR)	1459	1604	1579	830
	1385	1473	1433	555
	1253	1407	1373	
	1159			
	787			

5.2.5 Elektrochemische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und PF_6^-

Die Resultate der elektrochemischen Charakterisierung der Verbindungstypen $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ und $[\{\text{M}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), aufgenommen bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung vs. SCE, sind in den folgenden Abbildungen und Tabellen gegenübergestellt.

Die Cyclovoltammogramme aller radikalverbrückter homodinuklearer Komplexe dieser Dissertation zeigen jeweils die Oxidation bzw. Reduktion des monoanionischen radikalischen bptz^- -Liganden zu dessen neutraler bzw. dianionischer Form. Laut *Kaim* et al. erfolgt die Reduktion von bptz^- zum dianionischen Liganden bei einem 1 – 1.5 V negativeren Potential als die Reduktion des neutralen bptz zu dessen monoanionischer Form und soll von irreversibler Natur sein.^[139,142] Somit sind diese charakteristischen Signale durch eine definierte Potentialdifferenz zueinander korreliert und können aufgrund dessen in sämtlichen Cyclovoltammogrammen identifiziert werden, was die Zuordnung der übrigen Oxidations- und Reduktionswellen zu den einzelnen molekularen Komponenten der hier diskutierten radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe erleichtert. Die genaue Position der Elektronenaufnahme und -abgabe des bptz -Liganden im Cyclovoltammogramm ist dabei abhängig vom jeweiligen Metallion und von den Substituenten an den Diazapyridinophan-Liganden. Insgesamt lässt sich eine deutliche Verschiebung des Halbstufenpotentials für die erste Reduktion des freien bptz -Liganden von -0.792 V (vgl. Anhang, Abschnitt 10.3.3) auf Potentiale größer als -0.112 V feststellen. Ein solch starker positiver Shift des Halbstufenpotentials durch die Koordination von Diimin-Liganden an elektrophile Metallionen, durch die die Elektronendichte im Ligand reduziert wird, wurde schon durch *Kaim* et al. berichtet^[121,139,173] und kann durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt werden. Die Erhöhung des Reduktionspotentials von bptz durch dessen Komplexierung ist dafür verantwortlich, dass bereits ein schwaches Reduktionsmittel wie Hydrazin ($E^0 = -0.41$ V in DMSO vs. Fc/Fc^+)^[103], das für sämtliche Synthesen unter reduktiven Bedingungen in dieser Forschungsarbeit verwendet wurde, dazu in der Lage ist, ein Elektron auf den Brückenliganden mit einem niedrigerem Halbstufenpotential für die erste Reduktion ($E_{1/2} = -0.792$ V in MeCN vs. SCE) zu übertragen.

Bei der Gegenüberstellung der Cyclovoltammogramme gleicher Metallionen, aber mit unterschiedlichen Substituenten an den Makrozyklen wird mit Ausnahme der Reduktionsseite der Cu- und Co-Komplexe eine positive Verschiebung der Oxidations- und Reduktionswelle des bptz-Liganden und der Metallionen ersichtlich. Durch den größeren sterischen Anspruch der ^tButyl-Gruppen werden die N_{Amin}-Atome des Makrozyklus vom Metallzentrum räumlich weiter entfernt, so dass die Überlappung der σ -Orbitale abnimmt, was zu einer Reduktion der Elektronendichte am Zentralion führt. Dadurch wird dessen π -Rückbindung zum Brückenliganden geschwächt, sodass auch dieser eine geringere Elektronendichte aufweist. In der Folge lassen sich sowohl die Metallionen als auch der bptz-Ligand einerseits schwerer oxidieren, andererseits leichter reduzieren, was sich in den beobachteten positiven Verschiebungen der jeweiligen Halbstufenpotentiale äußert.

Auf der Oxidationsseite zeigt sich für die radikalverbrückten dinuklearen Komplexe mit den Zentralionen Ni²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺ jeweils eine irreversible erste Oxidation (mit Ausnahme der Verbindung **4**), gefolgt von einem Reduktionsschritt im Umkehrstrom. Dies ist ein Indiz für die dissoziative Natur des betrachteten Oxidationsprozesses, durch den der radikalalanionische bptz-Ligand oxidiert wird. Die dabei entstehende bptz⁰-verbrückte Spezies ist jedoch instabil und dissoziiert. Die möglichen gebildeten Zerfallsprodukte sind in Abbildung 44 aufgeführt, wovon eines anschließend im Umkehrstrom reduziert wird.

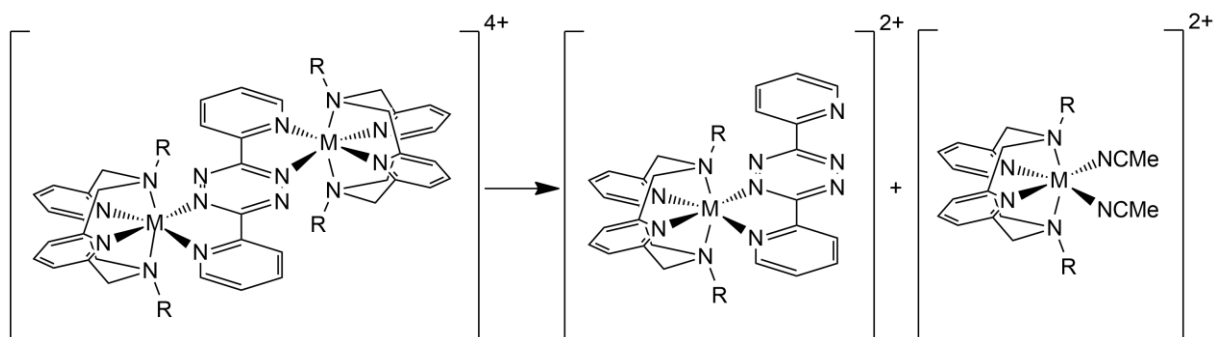


Abbildung 44: Mögliche Zerfallsprodukte der irreversiblen ersten Oxidation des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4R_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ und $R = Me, ^tBu$.

Beim Vergleich der Zerfallsprodukte in Abbildung 44 wird deutlich, dass dasjenige mit neutralem bptz-Ligand reduziert wird, da dieses deutlich leichter Elektronen aufnehmen kann^[139,142] als die Komponenten des Lösungsmittelkomplexes, der erst bei deutlich negativeren Potentialen (< -1.0 V) reduziert wird.^[35,166]

Auch die jeweils erste Oxidation der durch *M. Reh* ebenfalls elektrochemisch untersuchten radikalverbrückten homodinuklearen Komplexe $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bpym)](ClO_4)_3$ mit $M = Fe^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} ist irreversibel und wurde der Oxidation des radikalanionischen bpym-Liganden zugeordnet. Ebenfalls konnte ein zu Abbildung 44 analoger Dissoziationsprozess mit einer nachfolgenden Reduktion des mononuklearen bpym-haltigen Komplexes im Umkehrstrom nachgewiesen werden durch einen Vergleich mit der cyclovoltammetrischen Untersuchung der isolierten einkernigen Spezies.^[13] Da im Zuge dieser Dissertation die mononuklearen Varianten der hier präsentierten radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe nicht synthetisiert werden konnten, ist eine solche Beweiskette an dieser Stelle nicht möglich. Nichtsdestotrotz unterstützen die elektrochemischen Resultate von *M. Reh* die Richtigkeit der vorangegangenen Diskussion der ersten Oxidationsprozesse der zweikernigen Systeme mit Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} als Zentralionen.

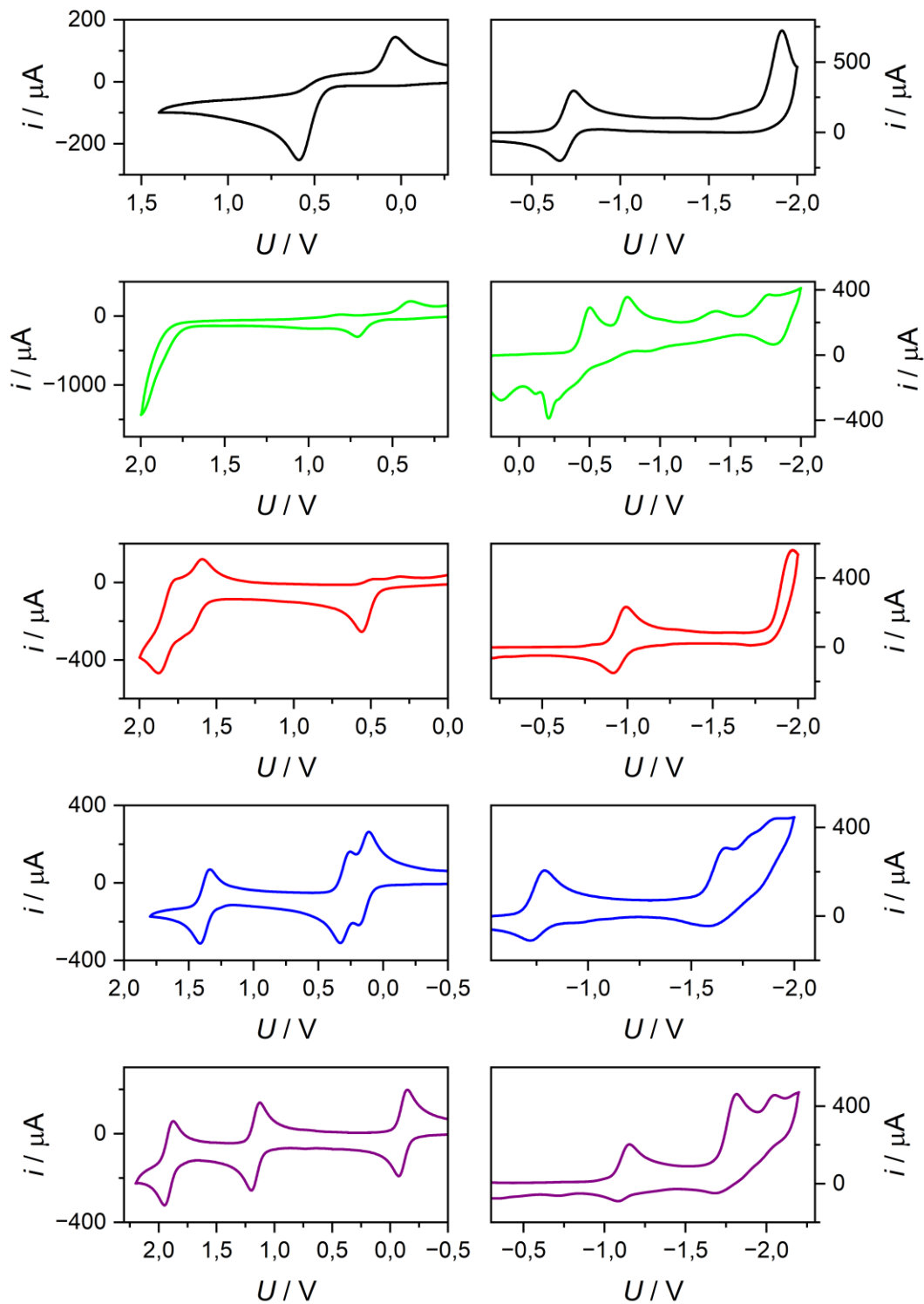


Abbildung 45: Cyclovoltammogramme des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}$ (lila), Co^{2+} (blau), Ni^{2+} (rot), Cu^{2+} (grün), Zn^{2+} (schwarz) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Im Falle von **4** erscheint die Oxidation des Brückenliganden bei 0.867 V deutlich reversibler im Vergleich zu **3** oder den anderen dinuklearen Komplexen mit Zn^{2+} und Cu^{2+} . Eine Auswertung des betreffenden Signals mit Hilfe der semiempirischen Formel nach *Nicholson*^[174] (Tabelle 18) widerlegt jedoch die augenscheinliche Reversibilität der ersten Oxidation von **4**. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit dem Auftreten eines zusätzlichen Reduktionsschritts bei -0.130 V im Umkehrstrom, der ein Zeichen für einen dissoziativen Oxidationsmechanismus analog zu **3** und den übrigen Zn- und Cu-haltigen Spezies darstellt.

Neben der ligandzentrierten Oxidation offenbaren nur die radikalverbrückten homodinuklearen Komplexe mit Ni^{2+} als Metallionen weitere Prozesse im Bereich hoher Potentiale jenseits von 1.5 V. Diese lassen sich wahrscheinlich der sukzessiven Oxidation der Ni^{2+} -Zentren zuordnen.^[166] Die resultierenden Ni^{3+} -Spezies sind aufgrund ihrer hohen positiven Ladung instabil und dissoziieren, was an der unsymmetrischen Form der betreffenden Oxidationswellen deutlich wird.

Auf der Reduktionsseite der dinuklearen Komplexe mit Ni^{2+} und Zn^{2+} wird jeweils eine erste Reduktionswelle detektiert, die zumindest auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala quasireversibel zu sein scheint. Deren Reversibilität kann durch die semiempirische Formel nach *Nicholson*^[174] bestätigt werden (Tabelle 16, Tabelle 18). Die betreffenden Elektronenaufnahmen haben mit Ausnahme von **4** ($\Delta U = 1.716$ V) eine Potentialdifferenz von 1.0 bis 1.5 V zu der ersten Oxidation der jeweiligen zweikernigen Verbindung. Aufgrund dessen ist anzunehmen, dass bei der ersten Reduktion jeweils die dianionische Form des bptz-Liganden ausgebildet wird. Denn, wie bereits erwähnt, besitzt die zweite Reduktion von bptz laut *Kaim* et al. eine Differenz von 1 – 1.5 V zu der ersten Elektronenaufnahme. Jedoch ist der zweite Reduktionsprozess des freien Tetrazinliganden irreversibel.^[139,142] Gemäß den genannten Tabellen ist die Reduktion des radikalischen monoanionischen bptz-Liganden in den Ni- und Zn-haltigen Metallkomplexen jedenfalls auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala quasireversibel. Es ist anzunehmen, dass durch die Koordination von bptz an elektrophile Metallionen, die die Elektronendichte des Brückenliganden senken, dessen zweite Reduktion nicht nur zu positiveren Potentialen verschoben, sondern dabei auch eine stabile Spezies ausgebildet wird. Um dies zu beweisen, müsste man den ersten Reduktionsschritt

der radikalverbrückten dinuklearen Systeme mit Ni^{2+} und Zn^{2+} coulometrisch untersuchen, was im Rahmen dieser Forschungsarbeit jedoch nicht erfolgt ist.

Die ersten Reduktionen der durch *M. Reh* ebenfalls elektrochemisch charakterisierten radikalverbrückten homodinuklearen Komplexe $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ mit $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} erfolgen bei deutlich negativeren Potentialen ($E_{1/2} < -1.0 \text{ V vs. SCE}$)^[13] als die der hier diskutierten Verbindungen. Dies ist der leichteren Reduzierbarkeit von bptz (freier Ligand, $E_{1/2} = -0.792 \text{ V vs. SCE}$, vgl. Anhang, Abschnitt 10.3.3) im Vergleich zum bpym-Liganden (freier Ligand, $E_{1/2} = -1.786 \text{ V vs. SCE}$)^[13] geschuldet und belegt dessen Vorteile in der Verwendung als redoxaktiver Ligand (vgl. Abschnitt 3.5).

Zusätzlich zu der zweiten Reduktion des bptz-Liganden weisen die Ni-, Cu- und Zn-haltigen Systeme jeweils eine irreversible Elektronenaufnahme im Bereich kleiner als -1.7 V auf, die der Reduktion des terminalen Diazapyridinophan-Liganden oder der Ni^{2+} bzw. Cu^{2+} -Ionen zugeordnet werden könnte.

Tabelle 15: Oxidations- und Reduktionswellen mit den dazugehörigen anodischen Spitzenpotentialen E_{pa} , kathodischen Spitzenpotentialen E_{pc} und Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Zn ²⁺			Ni ²⁺			Cu ²⁺		
E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V	E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V	E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V
0.592	-0.693	-1.914	0.564	-0.938	-1.968	0.710		-0.500
			1.664					-0.750
			1.880					-1.400
								-1.772
Co ²⁺			Fe ²⁺					
E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V	E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V			
	-0.747	-1.668		-1.112	-1.814			
	0.150	-1.914		-0.112	-2.050			
	0.294			1.162				
	1.375			1.911				

Tabelle 16: Ergebnisse der Nicholson-Methode^[174,175] mit dem Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v für den Verbindungstyp $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$.

$E_{1/2} / V$	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	
	-0.693	-0.938	-0.747	-1.112	-0.112
$v / mV/s$	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}
200	0.9231	1.0226	1.0665	1.0035	1.1352
100	0.9132	1.0074	1.0658	1.0117	1.1053
50	0.9215	1.0033	1.0423	1.0006	1.0502
20	0.9048	0.9647	0.9412	0.9874	0.9956
10	0.8506	0.8872	0.9507	0.9223	0.9373

4 zeigt im Gegensatz zu **3** einen irreversiblen Oxidationsprozess im Umkehrstrom bei -0.280 V. Wird die Messung nur bis zu einem Potential von -1.400 V (Anhang, Abschnitt 10.7) durchgeführt, verschwindet dieser, sodass die zusätzliche Oxidation mit dem irreversiblen Reduktionsschritt bei -1.890 V verknüpft sein muss. Die in Folge der Reduktion bei sehr hohen negativen Potentialen generierten Zerfallsprodukte werden augenscheinlich im Umkehrstrom bei -0.280 V oxidiert.

Die zweikernigen Cu-Komplexe **5** und **6** weisen im Gegensatz zu allen anderen dinuklearen Verbindungen eine auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala irreversibel erscheinende Reduktion des monoanionischen Brückenliganden im Bereich um -0.7 V auf. Außerdem sind die Elektronenaufnahmen der Cu²⁺-Ionen zu erkennen, wobei das erste Metallzentrum noch vor dem bptz-Liganden im Bereich von -0.5 V, das Zweite bei Potentialen größer als -1.5 V reduziert wird. Diese Zuordnung basiert einerseits auf der bekannten Potentialdifferenz von 1 – 1.5 V zwischen der ersten und zweiten Elektronenaufnahme des bptz-Liganden^[139,142], wobei die entsprechende Differenz bei **6** sogar 1.920 V beträgt, andererseits auf einem ähnlichen Phänomen, das *M. Reh* im Kontext seiner bpym-haltigen Cu-Verbindungen beobachten konnte. Ihm ist es nicht gelungen, analog zu den restlichen Übergangsmetallionen homodinukleare bpym-verbrückte Komplexe mit Cu²⁺ als Zentralion zu synthetisieren, da Letztgenanntes immer vor dem Brückenliganden zu Cu¹⁺ reduziert worden ist. In der Folge wurden statt eines radikal-anionischen zweikernigen Systems die mononuklearen Spezies [Cu(L-N₄Me₂)(MeCN)]¹⁺ und [Cu(L-N₄Me₂)(bpym)]²⁺ gebildet.^[13] Durch die Koordination zweier Metallzentren an Diimin-Liganden wie bpym oder bptz wird deren π -Akzeptorstärke erhöht und gleichzeitig die σ -Donorfähigkeit erniedrigt, sodass einwertige Metalloxidationszustände stabilisiert werden.^[13] Zudem besitzt Cu²⁺ ein höheres Reduktionspotential als bptz oder bpym, sodass die metallzentrierte vor der ligandzentrierten Oxidation erfolgt.^[13] Auch hier zeigen sich wieder die Vorzüge der Verwendung von bptz als redoxaktiver Ligand. Durch seine, wie bereits erwähnt (vgl. Abschnitt 3.5), deutlich elektronenärmere Natur im Vergleich zu bpym, ist die erste Reduktion des bptz-Liganden durch die Bindung an elektropositive Metallionen so sehr in Richtung positiver Potentiale verschoben, dass eine Realisierung homodinuklearer radikalverbrückter Systeme mit Cu²⁺-Zentren und bptz im Gegensatz zu den Komplexbildungsversuchen mit bpym^[13] möglich ist. Die fortschreitende Reduktion der Cu²⁺-Ionen und des Brückenliganden führt jedoch zu einer erkennbaren Dissoziation des vorherigen

radikalanionischen Komplexes. Dessen Zerfallsprodukte sind wahrscheinlich das trigonal-bipyramidale $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})]^{1+}$ [13,176] und das verzerrt oktaedrische $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bptz})]^{1+/2+}$ mit einem divalenten Cu-Ion und einem reduzierten oder neutralem bptz-Liganden. Diese Spezies werden im Anschluss im Umkehrstrom wieder oxidiert, was an den zusätzlichen neuen Oxidationswellen zu erkennen ist.

Die Co-Verbindungen **9** und **10** stellen einen Sonderfall innerhalb der Redoxchemie der in dieser Dissertation untersuchten Verbindungsreihe der radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe dar. Während im Falle der anderen Metallionen immer zuerst der Brückenligand und dann die Metallzentren oxidiert worden sind, erfahren bei **9** und **10** erst die Co^{2+} -Ionen eine Elektronenabgabe bei Potentialen zwischen 1.0 und 0.0 V. Der bptz-Ligand wird anschließend in einem Potentialbereich größer als 1.0 V oxidiert. Diese Zuordnung der Signale auf der Oxidationsseite der Cyclovoltammogramme der dinuklearen Co-Komplexe erfolgt auf Basis von Ergebnissen der strukturellen, magnetischen, coulometrischen, UV/Vis- und ESR-spektroskopischen Charakterisierung von **9** und **10**, die im Kapitel 5.4 dieser Forschungsarbeit noch ausführlich behandelt wird. Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass bezüglich der Verbindung **9** ein struktureller Beweis und hinsichtlich **10** ein auf coulometrischen und ESR-spektroskopischen Resultaten basierender Beweis der Bevorzugung der metallzentrierten Oxidation vor dem ligandzentrierten Prozess erbracht werden konnte.

Die erste Oxidationswelle der Verbindung **10** wurde mit Hilfe der semiempirischen Formel nach *Nicholson* [174] (Tabelle 18) untersucht, wobei sich erwartungsgemäß eine Reversibilität auf der cyclovoltametrischen Zeitskala herausstellte. Eine analoge Analyse des ersten Oxidationsprozesses von **9** war nicht möglich, da die Potentiale der Metalloxidationen zu eng beieinander liegen.

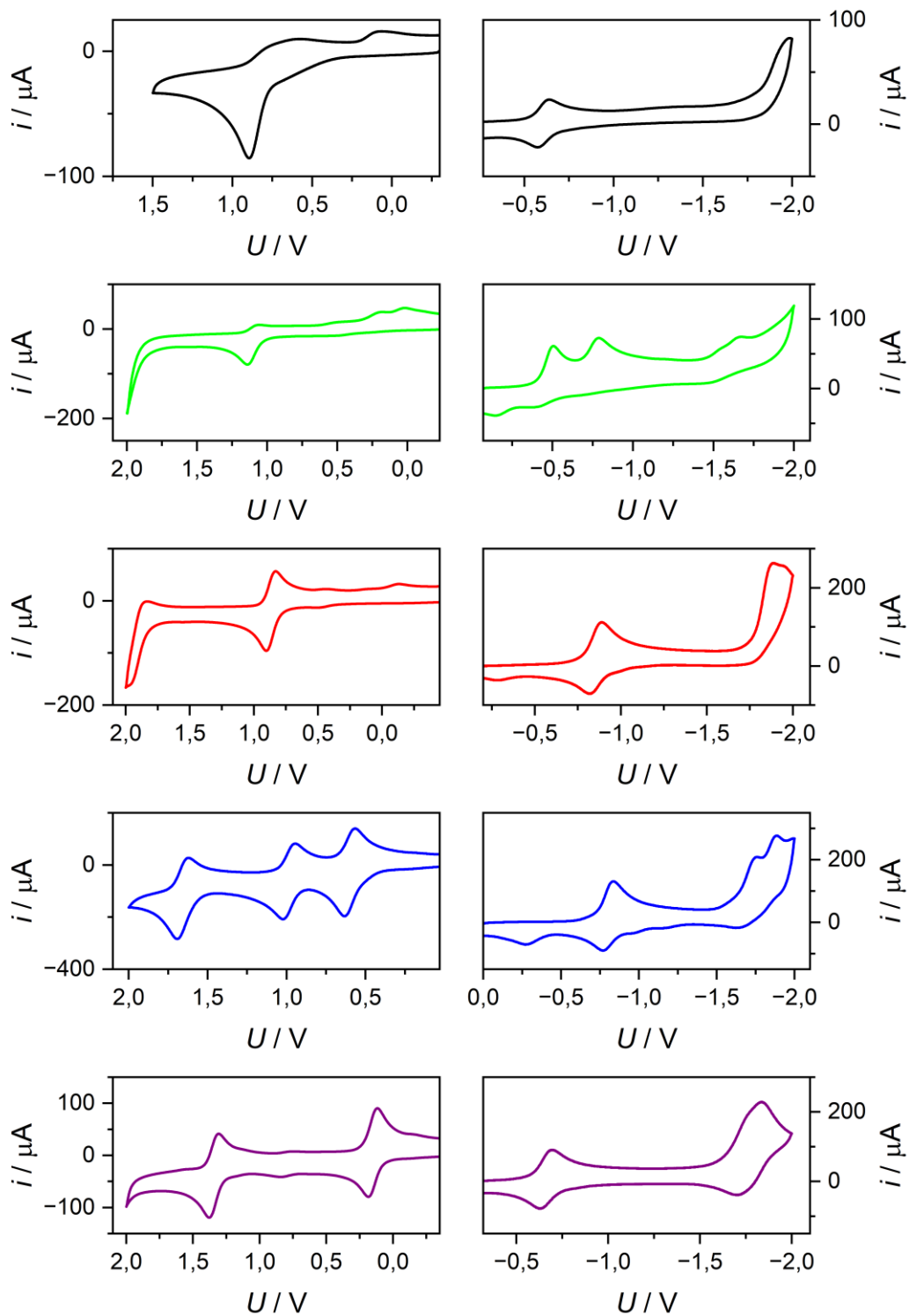


Abbildung 46: Cyclovoltammogramme des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}$ (lila), Co^{2+} (blau), Ni^{2+} (rot), Cu^{2+} (grün), Zn^{2+} (schwarz) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Es ist auffällig, dass die Potentialwellen der Co-Oxidationen bei **9** sehr eng beieinander liegen mit einer Potentialdifferenz von $\Delta U = 0.144$ V, wohingegen die entsprechende Differenz bei **10** eine Größe von $\Delta U = 0.385$ V besitzt. Dies könnte als ein Zeichen unterschiedlicher Redoxprozesse interpretiert werden. Diese Hypothese konnte jedoch, wie bereits erwähnt, durch die coulometrische und ESR-spektroskopische Analyse von **10** widerlegt werden (Kapitel 5.4). Darüber hinaus führt die Substitution der Methyl-Gruppen durch ^tButyl-Reste an den N_{Amin}-Atomen der Diazapyridinophan-Liganden zu einer Reduktion der Elektronendichte an den Metallzentren, was wiederum eine schwächere π -Rückbindung zum bptz-Liganden zur Folge hat. Somit erschweren die ^tButyl-Substituenten die Oxidation der Metallzentren und des Brückenliganden und führen zu einer erkennbaren positiven Verschiebung der diskutierten Halbstufenpotentiale. Zudem wird infolge des größeren Abstands zwischen der ersten und zweiten metallzentrierten Oxidation bei **10** der gemischtvalente Zustand, ein radikal-anionisches Co(II)-Co(III)-System, stabilisiert.

Die elektrochemische Charakterisierung des radikal-anionischen dinuklearen Komplexes $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2MeCN$ offenbarte eine irreversible erste Oxidationswelle, die *M. Reh* der Elektronenabgabe des bpym-Liganden zuordnen konnte.^[13] In seinem Co-haltigen System stellte sich also keine Bevorzugung der metallzentrierten vor der ligandzentrierten Oxidation ein. Dies kann mit der leichteren Reduzierbarkeit von bptz (freier Ligand, $E_{1/2} = -0.792$ V vs. SCE, vgl. Anhang, Abschnitt 10.3.3) im Vergleich zum bpym-Liganden (freier Ligand, $E_{1/2} = -1.786$ V vs. SCE)^[13] begründet werden. Ein Molekül, das sich schwerer reduzieren lässt, kann auf der anderen Seite wiederum leichter oxidiert werden. Infolgedessen wird der bpym-Ligand vor den Co-Zentren oxidiert, wohingegen die Verwendung des Tetrazinliganden zur umgekehrten Situation führt.

Die Reduktionsseite von **9** und **10** ähnelt der der Zn- und Ni-haltigen dinuklearen Komplexe. Auch hier findet sich jeweils eine Reduktionswelle im Bereich um -0.750 V, die der insgesamt zweiten Elektronenaufnahme des bptz-Liganden zugeordnet werden kann. Dieser Redoxvorgang wurde mit Hilfe der semiempirischen Formel nach *Nicholson*^[174] untersucht und offenbarte für **9** und **10** eine Reversibilität auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala. An dieser Stelle ist die bereits aufgedeckte Diskrepanz zu der von *Kaim* et al. aufgestellten Beobachtung, dass der Abstand zwischen

der ersten und zweiten Elektronenaufnahme des Tetrazinliganden ca. 1.0 bis 1.5 V beträgt,^[139,142] am deutlichsten ausgeprägt. Bei den hier diskutierten Co-Verbindungen, deren Metallzentren vor dem Brückenliganden oxidiert werden, ist die betrachtete Differenz größer als 2.0 V. Dieses Ergebnis zeigt, dass vorherige rein empirisch aufgestellte Regeln oder Trends nicht pauschalisiert werden können und einer genauen Überprüfung für jeden Einzelfall bedürfen. Analog zu den Zn- und Ni-Verbindungen stellt sich auch im Kontext von **9** und **10** die Frage, ob die zweifache Reduktion des Brückenliganden wirklich in einen stabilen Zustand mündet, der der Koordination zweier elektropositiver Metallionen an den bptz-Liganden geschuldet ist, die die Elektronendichte des verbrückenden Liganden reduzieren und somit die dianionische Spezies stabilisieren. Um diesen Sachverhalt aufzuklären, müsste man die erste Reduktionswelle der dinuklearen Co-Komplexe coulometrisch untersuchen, was jedoch im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht erfolgt ist.

Auch der von *M. Reh* elektrochemisch charakterisierte radikalverbrückte homodinukleare Komplex $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2MeCN$ zeichnet sich durch eine erste Reduktionswelle aus, die der Elektronenaufnahme des radikal-anionischen Brückenliganden zugeordnet worden ist. Jedoch bewies im Falle des bpym-Liganden die Anwendung der Methode nach *Nicholson*^[174] die eindeutige Irreversibilität der ersten Reduktion des betreffenden bpym-haltigen Systems.^[13]

Darüber hinaus lassen sich für **9** und **10** noch weitere irreversible Reduktionsprozesse im Bereich kleiner als -1.5 V detektieren, die der Elektronenaufnahme der Makrozyklen oder der Co-Zentren zugeordnet werden könnten.

Die Fe-haltigen Vertreter der Reihe an radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe dieser Dissertation zeigen insgesamt drei bzw. zwei reversibel erscheinende Oxidationswellen. Dabei wurde der jeweils erste Prozess mittels der semiempirischen Formel nach *Nicholson*^[174] untersucht und dessen Reversibilität auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala bestätigt. Eine abschließende coulometrische Analyse entfiel, da es möglich gewesen ist, den einfach oxidierten Zustand nasschemisch quantitativ zu generieren. Der Leser sei an dieser Stelle an das noch folgende Kapitel 5.5 verwiesen. Im Zuge dieser Synthesen stellte sich heraus, dass die erste Oxidationswelle der Elektronenabgabe des bptz-Liganden geschuldet ist. Somit stellt Fe^{2+} das einzige

3d-Übergangsmetallion dieser Forschungsarbeit dar, das in der Lage ist, stabile bptz⁰-verbrückte homodinukleare Komplexverbindungen auszubilden. Eine ausführliche Diskussion samt Erklärung dieses Phänomens erfolgt im Kapitel 5.5 dieser Dissertation.

Tabelle 17: Oxidations- und Reduktionswellen mit den dazugehörigen anodischen Spitzenpotentialen E_{pa} , kathodischen Spitzenpotentialen E_{pc} und Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Zn^{2+}			Ni^{2+}			Cu^{2+}		
E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V	E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V	E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V
0.884	-0.599	-1.983	1.960	-0.849	-1.890	1.140		-0.498
				0.867				-0.780
								-1.670
Co^{2+}			Fe^{2+}					
E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V	E_{pa} / V	$E_{1/2} / V$	E_{pc} / V			
	-0.797	-1.760		-0.652	-1.839			
	0.600	-1.890		0.157				
	0.985			1.343				
	1.661							

Tabelle 18: Ergebnisse der Nicholson-Methode^[174,175] mit dem Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v für den Verbindungstyp $\{[M(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$.

$E_{1/2} / V$	Zn ²⁺	Ni ²⁺		Co ²⁺		Fe ²⁺	
	-0.599	-0.849	0.867	-0.797	0.600	-0.652	0.157
$v / mV/s$	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}
200	1.0944	1.0674	1.0795	1.0540	1.0585	1.1190	1.1449
100	1.0758	1.0541	1.0339	1.0506	1.0468	1.0624	1.1227
50	1.0600	1,0339	1.0049	1.0158	1.0386	1.0753	1.1015
20	1.0060	0.9904	0.9089	0.9890	0.9988	0.9788	1.0379
10	0.8965	0.9311	0.7737	0.9401	0.9366	0.8755	0.9457

Damit können die restlichen Oxidationswellen der dinuklearen Fe-Verbindungen der sukzessiven Oxidation der Metallzentren zugewiesen werden. Im Falle von **14** lassen sich die Elektronenverluste beider Fe-Ionen bis 2.0 V beobachten. Dabei wurde die zweifache Oxidation auch coulometrisch analysiert und im Rahmen dessen als reversibel klassifiziert. Die so gebildete Spezies besitzt einen gemischtvalenten Oxidationszustand, der durch eine anschließende UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung belegt werden konnte (vgl. Abschnitt 5.5.6). Verbindung **16** weist dagegen nur eine metallzentrierte Oxidation bis 2.0 V auf. Die Zweite ist wahrscheinlich bei noch höheren Potentialen lokalisiert, jedoch wurde die cyclovoltammetrische Messung nur bis 2.0 V durchgeführt, was der Potentialgrenze der verwendeten Kombination aus Leitsalz und Lösungsmittel geschuldet war.^[177–179] Insgesamt sind die Halbstufenpotentiale der Ligand- und Metalloxidation durch die Substitution der Methyl- durch ^tButyl-Gruppen an den N_{Amin}-Atomen der Diazapyridinophan-Liganden positiv verschoben. Diese Beobachtung deckt sich mit der analogen positiven Verschiebung der Potentiale der schon diskutierten zweikernigen Systeme mit anderen Übergangsmetallionen und ist der im Vergleich zu den Methyl-substituierten Komplexen geringeren Elektronendichte geschuldet, die durch die ^tButyl-haltigen N_{Amin}-Atome auf die Metallzentren übertragen wird, was bereits an früherer Stelle dieses Abschnitts diskutiert worden ist.

Der von *M. Reh* elektrochemisch charakterisierte radikal-anionische Komplex $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{MeCN}$ beinhaltet ebenfalls eine erste Oxidationswelle, die der Oxidation des bpym-Liganden zugeordnet wurde. Jedoch erwies sich diese von irreversibler Natur,^[13] sodass die Synthese einer bpym⁰-verbrückten Variante der betreffenden Fe-Verbindung nicht möglich ist. Der Einsatz von bptz erlaubt dagegen die Generierung einer solchen Spezies, da die Koordinationstaschen des Tetrazinliganden eine größere räumliche Distanz zueinander besitzen als diejenigen am bpym-Liganden. Aufgrund dessen wird die elektrostatische Abstoßung zwischen den Metallionen des bptz-haltigen Komplexes so stark verringert, dass bptz⁰-verbrückte Versionen dieser Verbindungsart möglich sind.

Die Reduktionsseite von **14** und **16** weist deutliche Parallelen zu derjenigen der zweikernigen Komplexe mit Zn^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} auf. Es findet sich je eine Reduktionswelle unterhalb von -1.5 V wieder, die der Reduktion des monoanionischen bptz-Liganden zugeordnet werden kann. Diese wurde jeweils mit Hilfe der semiempirischen Methode nach *Nicholson*^[174] untersucht und für reversibel auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala befunden. Im Falle von **16** wurde der betreffende reduktive Prozess auch coulometrisch analysiert. Im Zuge dessen zeigte sich, dass die einfache Reduktion von **16** ein dissoziativer Vorgang ist. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der strukturellen Analogie dasselbe Ergebnis auch für die noch ausstehende coulometrische Untersuchung von **14** zu erwarten ist. Diese Beobachtung einer reversibel erscheinenden, in Wahrheit jedoch dissoziativen Reduktionswelle deckt sich mit den Resultaten der elektrochemischen Charakterisierung des radikalverbrückten zweikernigen Komplexes $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{MeCN}$, dessen erste Reduktionswelle, die mit der Elektronenaufnahme des radikal-anionischen bpym-Liganden assoziiert ist, bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ein reversibles Äußeres besitzt, das jedoch bei niedrigen Messgeschwindigkeiten verschwindet.^[13]

Die durchweg irreversiblen Redoxvorgänge oberhalb von -1.5 V in den Cyclovoltammogrammen von **14** und **16** könnten mit der Reduktion der Fe-Zentren oder der Diazapyridinophan-Liganden in Verbindung gebracht werden.

Nachdem die gemeinsamen strukturellen, massenspektrometrischen, UV/Vis-spektroskopischen, IR-spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften der radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe aus Tabelle 3 und Tabelle 4 beschrieben und in einen Kontext zueinander und zu diversen Referenzverbindungen aus der Literatur gesetzt worden sind, folgen nun die Einzelabschnitte für jedes Metallion. Im Rahmen dieser werden noch nicht erwähnte Charakterisierungsmethoden und deren Resultate vorgestellt.

5.2.6 Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Zn²⁺

5.2.6.1 Magnetische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Zn²⁺

Das Produkt der experimentell ermittelten molaren magnetischen Suszeptibilität χ_M mit der Temperatur von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**1**) und $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**2**) wird in Abbildung 47 und Abbildung 48 aufgetragen. Für **1** ist der $\chi_M T$ -Wert bis 150 K nahezu konstant und nimmt mit wachsender Temperatur von $0.40 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ (2 K) auf $0.33 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ (300 K) ab. Diese Beobachtung bestätigt die vorangegangene strukturelle Charakterisierung, laut derer **1** zwei diamagnetische Zn²⁺-Ionen besitzt, die über einen radikalischen Brückenliganden miteinander verknüpft sind. Somit bildet das ungepaarte Elektron im Tetrazinring das einzige paramagnetische Zentrum, das zum magnetischen Moment in **1** beiträgt, sodass der betrachtete Komplex einen Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ trägt. Durch Multiplikation der Formel 18 mit der Temperatur und die Zusammenführung der enthaltenen Konstanten in einem Vorfaktor erhält man folgenden vereinfachten Ausdruck, mit dem sich nun der theoretische Spin-Only-Wert von $\chi_M T$ berechnen lässt:^[10]

$$\chi_M T = \frac{1}{2} S_{ges} (S_{ges} + 1)$$

Formel 26

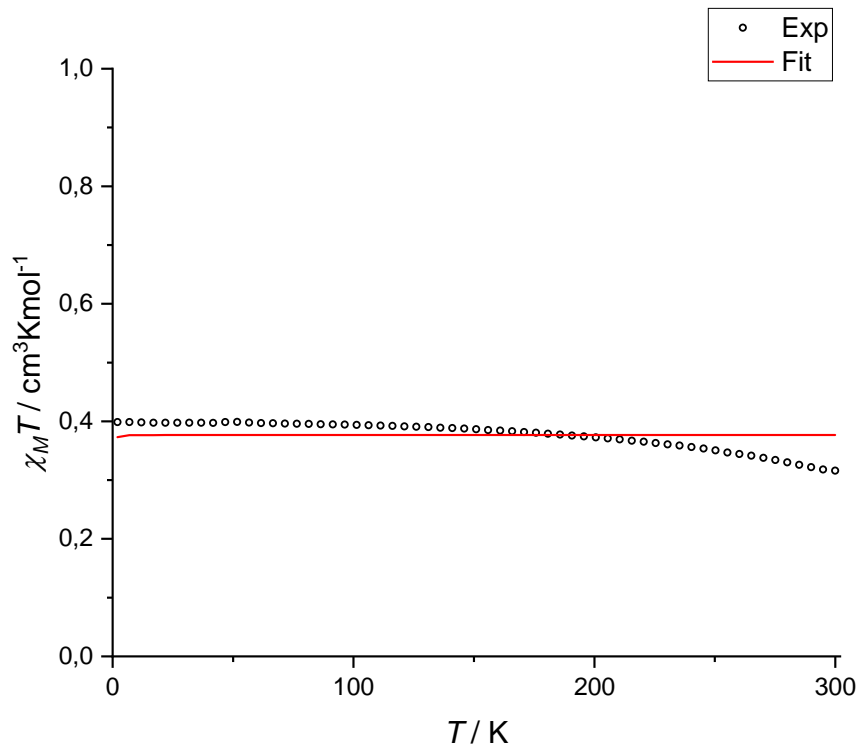


Abbildung 47: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindung $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2$ MeCN (1**) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.**

Mit $S_{ges} = 1/2$ ergibt sich ein $\chi_M T$ -Wert von $0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, der in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bis 150 K steht, da die in **1** enthaltenen Zn^{2+} -Ionen mit einer d^{10} -Elektronenkonfiguration einen elektronisch nicht entarteten Grundzustand besitzen, somit gemäß Tabelle 1 das Bahndrehmoment vollständig gelöscht wird und nur der Elektronenspin zum magnetischen Gesamtmoment beiträgt.^[10] Ab 150 K kommt es aus bisher unbekanntem Grund zu einer Abweichung der experimentellen Daten vom theoretischen Spin-Only-Wert und von der durchgeführten Anpassung ($S_{ges} = 1/2$, $g_{reell,Fit} = 2.004$).

Die Substitution der Methyl-Gruppen in **1** durch ^tButyl-Reste sollte die magnetischen Eigenschaften unverändert lassen, sodass man für **2**, das laut der vorangegangenen strukturellen

Charakterisierung als radikalverbrücktes System mit diamagnetischen Zn^{2+} -Ionen vorliegt, ebenfalls einen $\chi_M T$ -Wert von $0.38 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ erwarten würde. Die experimentellen Daten offenbaren jedoch einen $\chi_M T$ -Wert von $0.25 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, der über den gesamten Temperaturverlauf konstant bleibt. Diese enorme Abweichung von der durchgeführten Anpassung ($S_{ges} = 1/2$, $g_{reell,Fit} = 2.000$) ist auf eine diamagnetische Verunreinigung der Probe zurückzuführen, die das detektierbare magnetische Moment von **2** absenkt. Während der Kristallisation von **2** (experimenteller Teil, Abschnitt 7.3.3.2) ist ein farbloses Nebenprodukt entstanden, das nur mit Hilfe eines Spatels entfernt wurde. Trotz stimmiger Elementaranalyse belegt die durchgeführte magnetische Messung, dass dieses Nebenprodukt anscheinend nicht vollständig entfernt werden konnte.

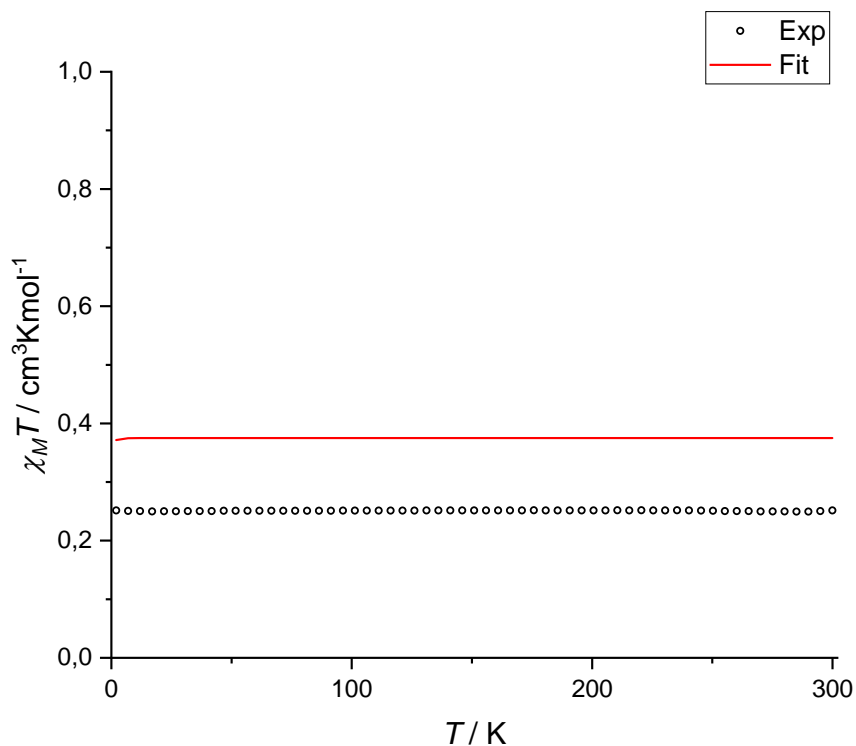


Abbildung 48: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der kontaminierten Verbindung $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ (2**) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.**

5.2.6.2 ESR-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und Zn^{2+}

$[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**1**) und $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**2**) wurden in gelöster Form bei Raumtemperatur ESR-spektroskopisch untersucht. Die dabei erhaltenen ESR-Spektren sind in Abbildung 49 und Abbildung 52 aufgetragen und bestätigen die Resultate der strukturellen und magnetischen Charakterisierung von **1** und **2**, laut derer der jeweils betrachtete dinukleare Komplex aus zwei diamagnetischen Zn^{2+} -Ionen besteht, die über einen radikalischen Brückenliganden miteinander verknüpft sind. Dabei bildet das ungepaarte Elektron im Tetrazinring in Übereinstimmung mit der jeweils berechneten Spindichteverteilung (Abbildung 50) das alleinige paramagnetische Zentrum in den untersuchten homodinuklearen Zn-Komplexen, das zur einzigen beobachteten ESR-Resonanz bei einem effektiven g -Wert von 2.006 für **1** und 2.005 für **2** führt. Dieser ist jeweils leicht höher als der g -Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.002^{[173]}$) bedingt durch die Einmischung angeregter Zustände. Die Stärke dieser Spin-Bahn-Kopplung ist proportional zur Abweichung des experimentellen g -Werts von dem des freien Elektrons.^[13,180,181]

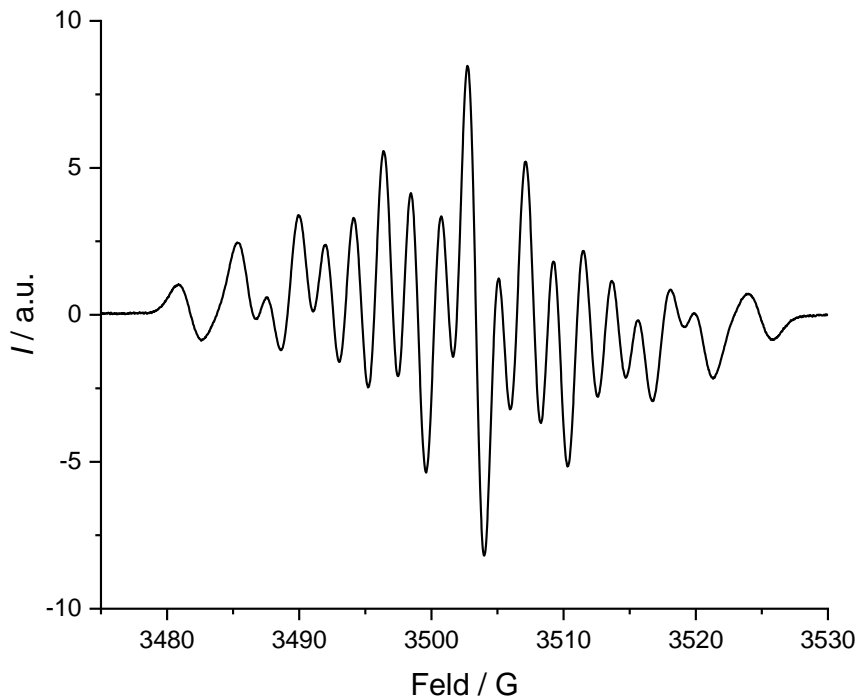


Abbildung 49: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (1) bei Raumtemperatur in MeCN mit einer Modulationsamplitude von 1 G.

Laut *Kaim* et al. ist die Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons zu allen vier N-Zentren (^{14}N , $I = 1$) des Tetrazinrings im freien bptz-Ligand oder in dinuklearen Systemen mit diamagnetischen Metallionen gleich groß, sodass ein symmetrisches Neun-Linien-Signal zu erwarten ist.^[147–149] Die Verbindungen **1** und **2** zeigen jedoch beide eine ESR-Resonanz mit einer Multiplizität von 19 und unterscheiden sich nur in der Intensitätsverteilung ihrer einzelnen Signale. Dies bedeutet, dass das Nonett der jeweils vorliegenden Zn-Verbindung mit einem weiteren Signal überlagert wird. Dies könnte von einem radikalischen einkernigen bptz-haltigen Zn-Komplex (Abbildung 51) stammen, der in Lösung im Gleichgewicht mit der dinuklearen Spezies vorliegen könnte und eine Kopplung des ungepaarten Elektrons mit vier unterschiedlichen N-Zentren zeigen sollte, was je ein Triplett generieren würde. Eine genaue Zuordnung der aufgenommenen Signale zu der zweikernigen und mutmaßlichen mononuklearen Spezies ist ohne eine Anpassung des Multipletts nicht durchführbar. Aufgrund dessen Komplexität war eine Signalanpassung im

Rahmen dieser Dissertation nicht möglich, weshalb für **1** und **2** auch nur effektive g -Werte angegeben werden können. Es lässt sich mutmaßen, dass die intensivsten Signale zum Nonett der dinuklearen Zn-Verbindung gehören unter der Annahme, dass im gewählten Konzentrationsbereich der Probe nur ein geringer Teil von **1** und **2** dissoziiert vorliegen.

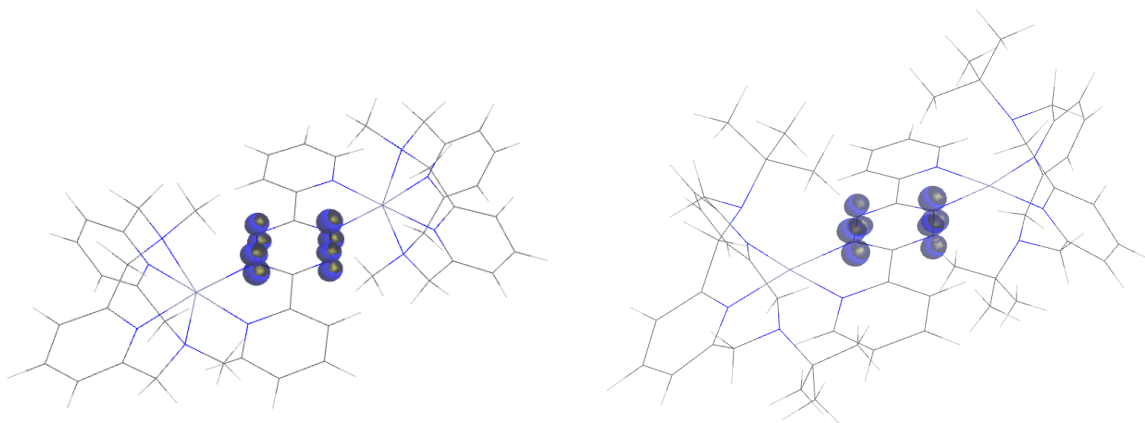


Abbildung 50: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)]^{3+}$ (links) und $[\{Zn(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)]^{3+}$ (rechts).

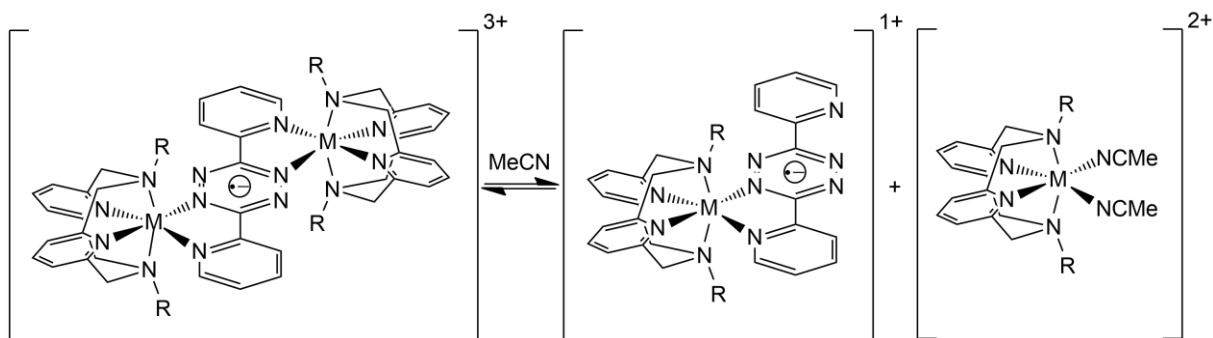


Abbildung 51: Postuliertes Gleichgewicht der radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe mit $M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ru^{2+}$ und $R = Me$ oder tBu in MeCN.

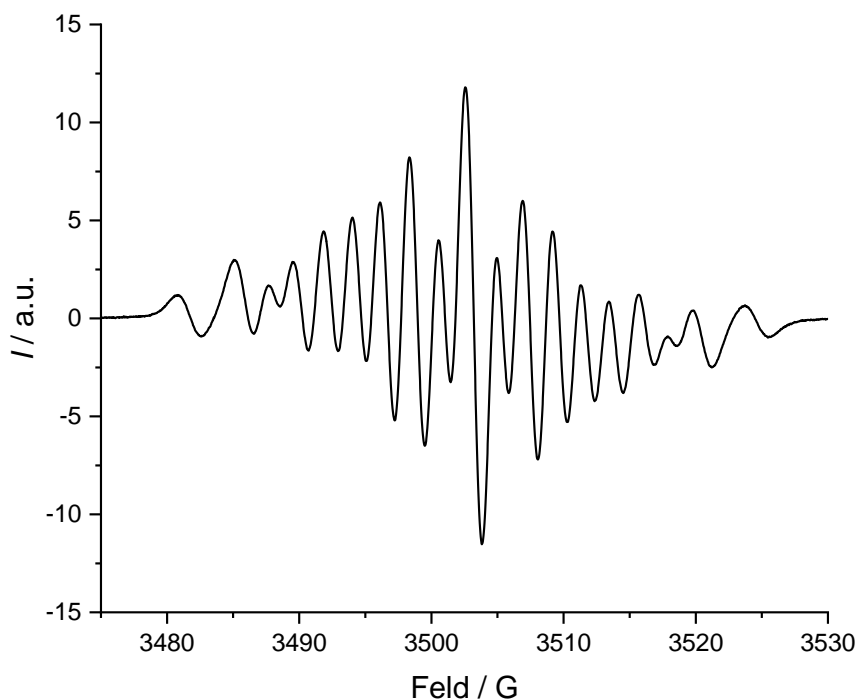


Abbildung 52: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $\{[Zn(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 0.5 Et_2O$ (2) bei Raumtemperatur in MeCN mit einer Modulationsamplitude von 1 G.

Diese linienreichen ESR-Spektren von **1** und **2** sind ein Indiz dafür, dass in gelöster Form ein Gleichgewicht zwischen di- und mononuklearen Komplexen vorliegt (Abbildung 51), von denen letztere im Zuge dieser Forschungsarbeit nicht isoliert werden konnten. Da ein präparativer Beweis für die Existenz dieser postulierten einkernigen Spezies nicht möglich gewesen ist, könnte man stattdessen **1** und **2** konzentrationsabhängig ESR-spektroskopisch untersuchen. Dabei sollte mit steigender Konzentration das Gleichgewicht auf die Seite der zweikernigen Verbindung verschoben werden, sodass deren Nonett immer intensiver und das Signal des mononuklearen Systems immer schwächer werden sollte. Eine solche konzentrationsabhängige Signaländerung könnte ein Beleg für die angenommene Gleichgewichtsreaktion in Lösung (Abbildung 51) sein. Diese könnte prinzipiell allen radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexen dieser

Forschungsarbeit zugeordnet werden, weswegen das zugehörige Reaktionsschema allgemein gehalten ist und in den folgenden Abschnitten wiederverwendet werden soll.

Die strukturell ähnliche zweikernige Verbindung $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2MeCN$ von *M. Reh* zeigt ebenfalls ein linienreiches ESR-Spektrum mit einer Resonanz bei einem reellen g -Wert von 2.005.^[13] Trotz der Komplexität des Signals ist ihm eine Simulation des Multipletts gelungen, da im Gegensatz zu **1** und **2** keine zweite Spezies in Lösung und somit keine Signalüberlagerung vorliegt. Stattdessen konnte er anhand von Spindichteberechnungen nachweisen, dass sich ein Teil der Spindichte des ungepaarten Elektrons an den N_{Amin} -Atomen des $L-N_4Me_2$ -Liganden befindet.^[13] Im Gegensatz dazu ergab die Berechnung der Spindichteverteilung in **1** und **2** (Abbildung 50) eine Lokalisierung des ungepaarten Elektrons auf den Tetrazinring des Brückenliganden.

5.2.7 Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Ni²⁺

5.2.7.1 Magnetische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Ni²⁺

Das Produkt χ_{MT} der Komplexe $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**3**) und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**4**) wurde in den folgenden Abbildungen gegen die Temperatur aufgetragen. Beide dinuklearen Substanzen zeigen zunächst einen rapiden Anstieg des χ_{MT} -Werts bei einer Erhöhung der Temperatur von 2 K auf 6 K von $6.04 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ auf $6.24 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für **3** und $5.16 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ auf $5.94 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für **4**. Nach Durchlaufen des Maximums kommt es in beiden Fällen zu einem ebenso steilen Abfall des χ_{MT} -Werts, der jeweils ab ca. 30 K einen linear erscheinenden Verlauf annimmt und sich asymptotisch einem Plateau bei hohen Temperaturen annähert. Bei Erreichen der höchsten Messtemperatur von 300 K kann für beide Spezies nahezu der gleiche χ_{MT} -Wert von $4.17 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für **3** und $4.29 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für **4** detektiert werden. Diese Messergebnisse lassen nun in Kombination mit der vorangegangenen strukturellen Charakterisierung eine Interpretation der magnetischen Kopplungspfade in **3** und **4** zu. Gemäß der Röntgenstrukturanalyse bestehen beide Ni-Komplexe jeweils aus zwei verzerrt oktaedrisch koordinierten Ni²⁺-Zentren mit einer d⁸-Elektronenkonfiguration, die über einen radicalanionischen bptz-Liganden miteinander verbrückt sind. Somit ergeben sich als magnetische Orbitale^[10], die an den Austauschwechselwirkungen beteiligt sind, das jeweils einfach besetzte d_{x²-y²}- und d_{z²}-Orbital der Ni²⁺-Ionen und das π^* -Orbital des Brückenliganden, das das ungepaarte Elektron herbergt. Laut den Goodenough-Kanamori-Regeln^[10] (Abschnitt 2.1) ergeben sich nun verschiedene anti- und ferromagnetische Kopplungspfade, von denen derjenige zwischen den Metallionen und dem organischen Radikal am stärksten sein wird bedingt durch die direkte Überlappung zwischen den Metall-d-Orbitalen und dem Ligand- π^* -Orbital. Dagegen wird die intermolekulare magnetische Kommunikation zwischen den Komplexeinheiten nur schwach ausgeprägt sein (Abschnitt 3.3).

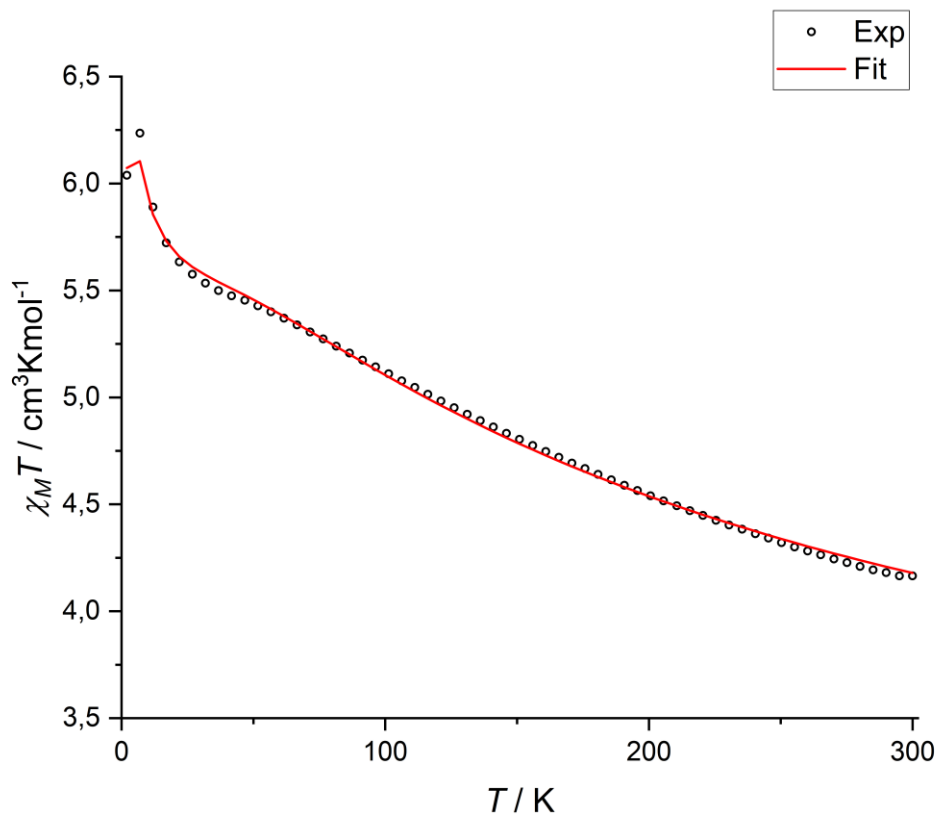


Abbildung 53: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2$ MeCN (3**) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.**

Aufgrund des Verlaufs der $\chi_M T$ -Kurven^[10] lässt sich auf einen dominierenden ferromagnetischen Austauschpfad zwischen den Metallzentren ($d_{x^2-y^2}$ und/oder d_z^2) und dem radikalischen bptz-Liganden (π^*) in **3** und **4** schließen, der in Abbildung 55 schematisch veranschaulicht ist. Durch die parallele Ausrichtung der Spins ergibt sich somit ein Gesamtspin von $S_{ges} = 5/2$ und gemäß Formel 26 ein Spin-Only-Wert von $4.38 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für beide Ni-Systeme, die zumindest bei 300 K vergleichbare $\chi_M T$ -Werte zeigen. Die durchgeführte Anpassung der magnetischen Daten (Tabelle 19) ergab ebenfalls eine überwiegende ferromagnetische Interaktion zwischen den Ni^{2+} -Ionen und dem organischen Radikal. Daneben existiert eine schwache ferromagnetische intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Komplexeinheiten.

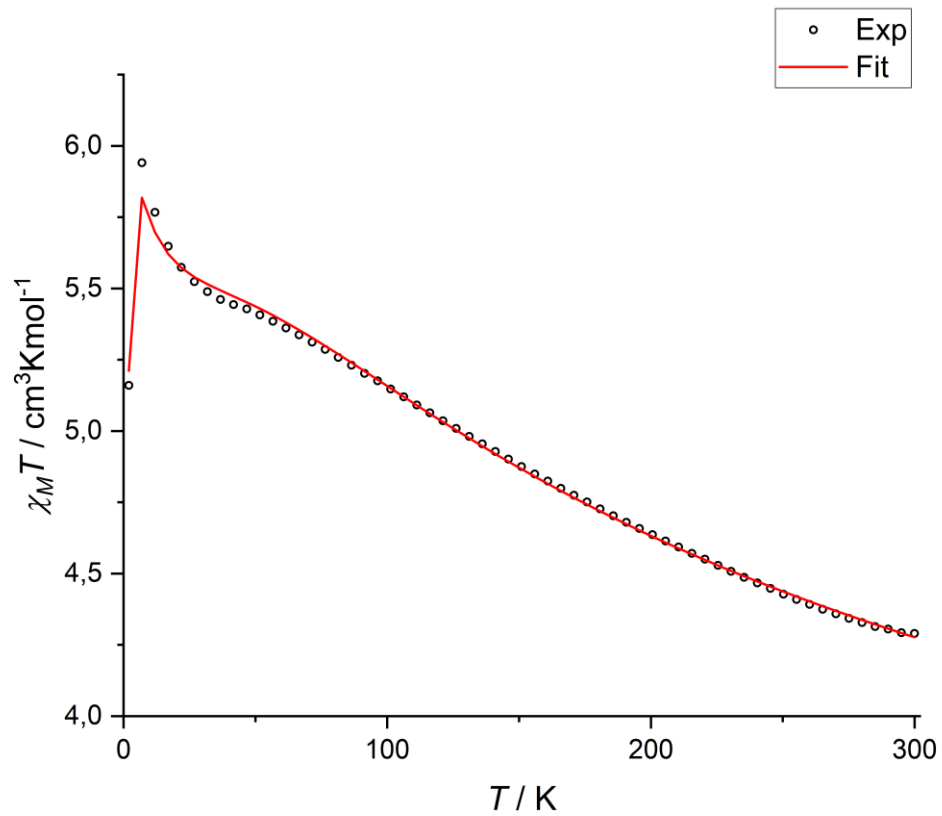


Abbildung 54: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{EtCN}$ (4) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.

Tabelle 19: Anpassungsparameter für die magnetischen Daten der Verbindungen $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3**) und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**4**).**

Anpassungsparameter	(3)	(4)
Kopplung $\text{Ni}^{2+}\text{-bptz}^{1-} / \text{cm}^{-1}$	127 ± 1	144 ± 1
Kopplung intermolekular / cm^{-1}	0.050 ± 0.001	0.040 ± 0.001
g -Wert Ni^{2+}	2.276 ± 0.002	2.273 ± 0.002
Nullfeldaufspaltung / cm^{-1}	-7.40 ± 0.39	-7.79 ± 0.34

Das Ni^{2+} -Ion in oktaedrischer Koordination weist einen ${}^3\text{A}_{2g}$ -Grundterm auf, sodass gemäß Tabelle 1 kein Bahndrehmoment zum magnetischen Gesamtmoment beiträgt.^[10] Folglich stimmt der Spin-Only-Wert von $4.38 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ mit den $\chi_{\text{M}}T$ -Werten von **3** und **4** bei 300 K fast überein. Bei tiefen Temperaturen ergeben sich jedoch große Abweichungen vom Spin-Only-Fall, trotz des nicht vorhandenen Bahndrehimpuls im Ni^{2+} -Ions. Diese Diskrepanz ist der Nullfeldaufspaltung der Ni^{2+} -Zentren geschuldet, die laut der durchgeführten Anpassung (Tabelle 19) ein negatives Vorzeichen besitzt und zu dem rapiden Anstieg des $\chi_{\text{M}}T$ -Werts von **3** und **4** bei tiefen Temperaturen führt.

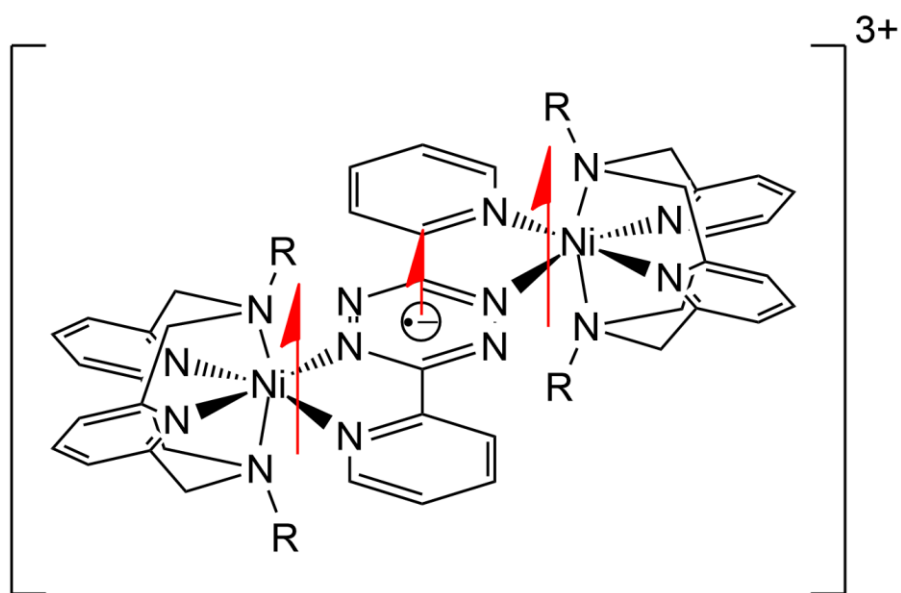


Abbildung 55: Schematische Darstellung des ferromagnetischen Kopplungspfad im Komplexkation $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{R}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ mit $\text{R} = \text{Me}$ oder tBu .

Beim Vergleich der $\chi_M T$ -Verläufe der beiden dinuklearen Ni-Komplexe wird die größere Kopplungskonstante der ferromagnetischen intramolekularen Wechselwirkung von **4** ersichtlich, die zu größeren $\chi_M T$ -Werten bei hohen Temperaturen führt. Denn je stärker eine magnetische Wechselwirkung ist, desto höher liegt die Grenztemperatur, unterhalb derer die magnetische Wechselwirkungsenergie größer ist als die kopplungsbrechende thermische Energie (Abschnitt 2.1).^[1,12] Bei schwächeren Kopplungen wird also der paramagnetische Zustand mit nicht interagierenden Spinträgern, deren Orientierung zufällig variiert^[1], schon bei tieferen Temperaturen erreicht, sodass **3** niedrigere $\chi_M T$ -Werte bei hohen Temperaturen besitzt als **4**. Die Unterschiede bezüglich des magnetischen Verhaltens zwischen **3** und **4** sind womöglich auf die verschiedenen Substituenten an den N_{Amin}-Atomen der Diazapyridinophan-Liganden und den damit einhergehenden unterschiedlichen Bindungssituationen in der Koordinationstasche der Metallzentren zurückzuführen.

Der strukturell ähnliche homodinukleare radikalverbrückte Komplex $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$, dessen magnetische Eigenschaften von *M. Reh* studiert worden sind, offenbart ebenfalls eine dominierende ferromagnetische Kopplung zwischen den Metallzentren und dem radikalischen Brückenliganden und zusätzlich eine überdeckte schwache antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Ni²⁺-Ionen. Als Konsequenz resultiert ein System mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 5/2$ im Grundzustand analog zu den hier beschriebenen Ni-Spezies, wobei diese insgesamt höhere $\chi_M T$ -Werte bei allen Temperaturen aufweisen als der bpym-Komplex. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den berechneten Kopplungskonstanten (Tabelle 19) von **3** und **4**, die jeweils größer sind als diejenige der bpym-haltigen Verbindung.^[13]

5.2.7.2 ESR-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^- und Ni^{2+}

Die Resultate der ESR-spektroskopischen Untersuchung der Verbindungen $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**3**) und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**4**) bei 7 K und die dazugehörigen Anpassungen sind im Folgenden aufgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse stehen erkennbar im Einklang mit denen der vorangegangenen strukturellen und magnetischen Charakterisierung, wonach **3** und **4** jeweils aus zwei verzerrt oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} -Zentren bestehen, die über einen radikal-anionischen Brückenliganden miteinander verbunden sind. Dabei herrscht eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Metallionen und dem radikalischen bptz -Liganden vor, sodass insgesamt ein Gesamtspin von $S_{\text{ges}} = 5/2$ im Grundzustand resultiert, der auch von den aufgenommenen ESR-Spektren widerspiegelt wird.

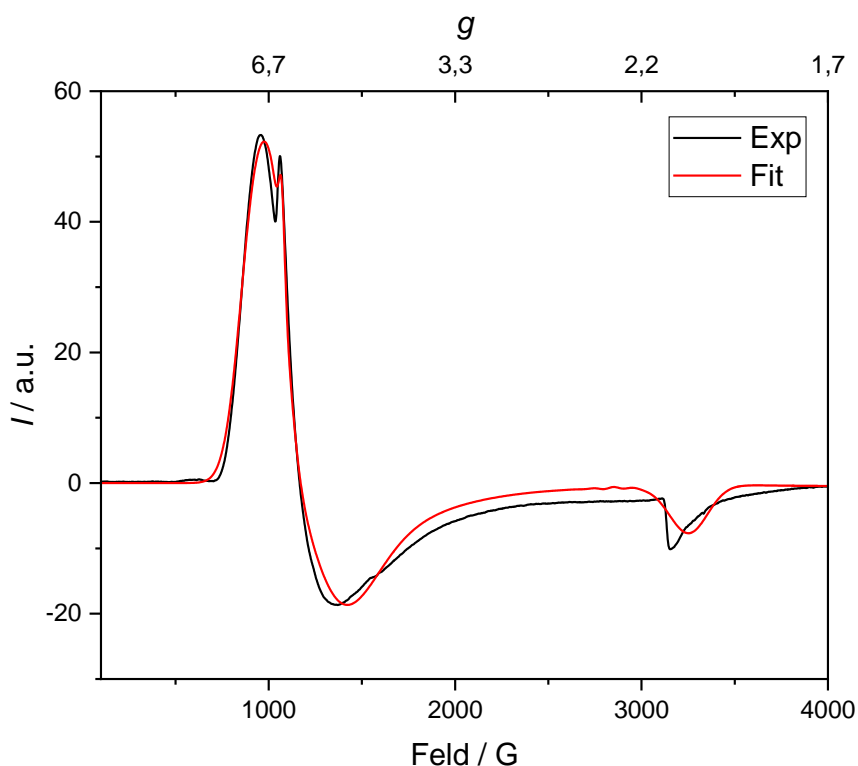


Abbildung 56: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3**) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).**

Auch die berechnete Spindichteverteilung (Abbildung 58) in den Komplexkationen von **3** und **4** verifiziert den in den ESR-Spektren ersichtlichen 5/2-Grundzustand mit einer deutlich erkennbaren Elektronendichte im $d_x^2-y^2$ - und d_z^2 -Orbital der Ni^{2+} -Ionen und im dazu orthogonal ausgerichteten π^* -Orbital (a_u) des bptz-Liganden. Analog zu den dinuklearen Zn-Komplexen (Abschnitt 5.2.6.2) zeigt sich ebenfalls die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons an den vier N-Atomen des zentralen Tetrazinrings.^[147] Darüber hinaus offenbart sich eine signifikante Elektronendichte an den N-Donoratomen der Makrozyklen und des Brückenliganden. Dies sollte sich in einer Hyperfein-Kopplung der ungepaarten Elektronen der Metallzentren mit den Kernen der koordinierten N-Atomen (^{14}N , $I = 1$) äußern. Aber weder diese noch die ebenfalls existierende Wechselwirkung mit den Ni-Kernen (^{61}Ni , $I = 3/2$), noch die Interaktion des ungepaarten Elektrons im Brückenliganden mit den dortigen N-Zentren ist in den aufgenommenen ESR-Spektren ersichtlich. Letztgenannte ist im Gegensatz zu den Zn-Systemen (Abschnitt 5.2.6.2) von asymmetrischer Natur, da zwei paramagnetische und damit ESR-aktive Metallionen jeweils an zwei der vier N-Atome des Tetrazinrings koordinieren, was zu zwei voneinander abweichenden Sets der ^{14}N -Hyperfeinaufspaltung führen sollte.^[148,149] Jedoch sind keine Hyperfein-Kopplungen in den ESR-Spektren von **3** und **4** ersichtlich. Dies ist zum einen den großen Linienbreiten durch nicht aufgelöste Ligand- und/oder Metall-Hyperfein-Wechselwirkungen und zum anderen der großen Anisotropie der g -Werte^[105,181] der betrachteten Ni-Spezies geschuldet, die in Tabelle 20 zusammen mit den restlichen Anpassungsparametern aufgeführt sind.

Tabelle 20: Anpassungsparameter für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindungen $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (3**) und $\{[Ni(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (**4**) bei 7 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G.**

	g_1	g_2	g_3	Mittel	$\Delta g_{Mittel} - g_e$	$\Delta g_{max} - g_{min}$	D	E	$E/ D $
3	2.148	1.999	2.088	2.078	0.076	0.149	-44812	1478	0.03
4	2.348	1.737	2.151	2.079	0.077	0.612	-100415	17152	0.17

Der gemittelte reale g -Wert, basierend auf der jeweils durchgeführten Anpassung, ist für **3** und **4** nahezu identisch und mit einer Abweichung von ca. + 0.080 deutlich höher als der des freien Elektrons ($g_e = 2.002$ ^[173]). Diese Diskrepanz hat ihren Ursprung im Falle des oktaedrisch

koordinierten Ni²⁺-Ions in der Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung.^[11] Durch die Einmischung angeregter Zustände, die einen Bahndrehimpuls innehaben, kommt es zu einer Abweichung des experimentellen g -Werts von dem des freien Elektrons (Abschnitt 5.2.6.2).^[13,105,180,181] Die großen Anisotropien $\Delta g_{max} - g_{min}$ der g -Werte beider Ni-Komplexe und die damit verbundenen großen Linienbreiten verhindern eine Auflösung der Komponenten des g -Tensors bei niedrigen Messfrequenzen, wie das in dieser Forschungsarbeit verwendete Q-Band (9.5 GHz). Erst durch Nutzung eines Hochfeld-ESR-Spektrometers, z.B. ein W-Band (94 GHz), würden die Komponenten des g -Tensors von **3** und **4** sichtbar werden.^[181]

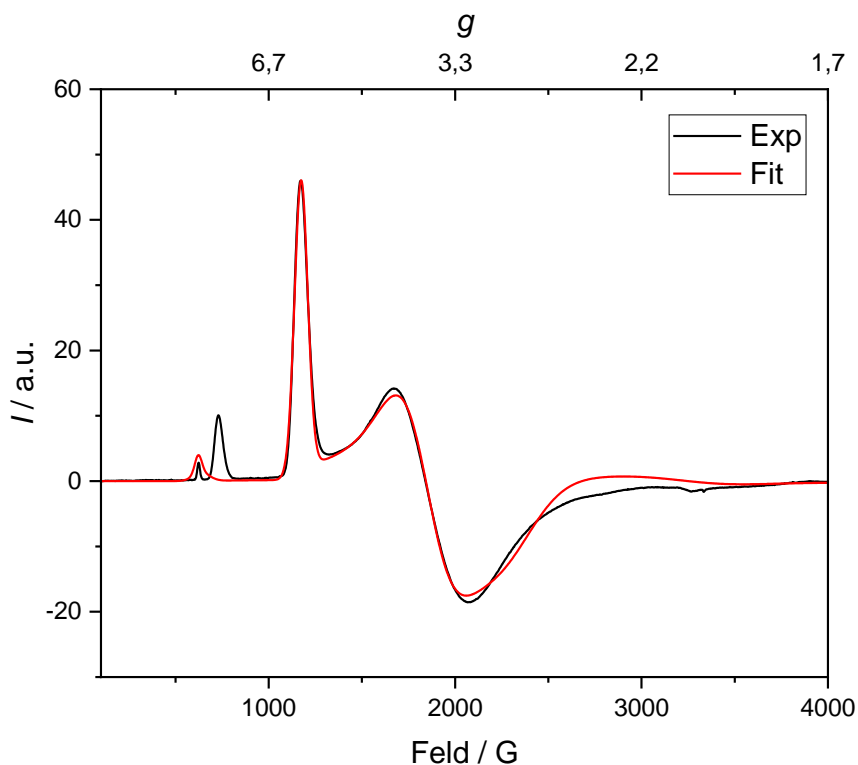


Abbildung 57: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{Ni(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (4**) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).**

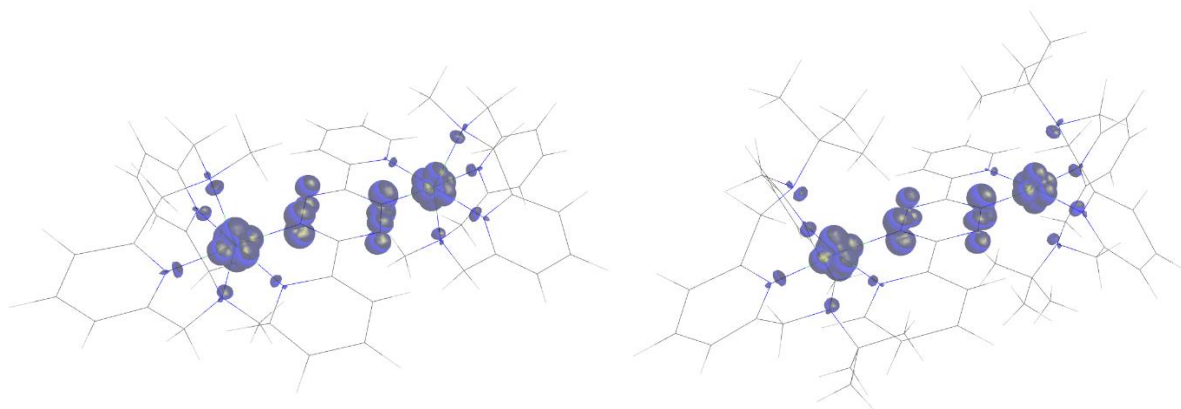


Abbildung 58: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexation $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (links) und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (rechts).

Beide Ni-Verbindungen zeigen ein rhombisches ESR-Signal, bei dem sich alle g -Werte voneinander unterscheiden, und jeweils eine hohe negative Nullfeldaufspaltung. Das negative Vorzeichen und damit die Identifikation des $m_S = \pm 5/2$ -Zustandes als Grundzustand könnte durch die temperaturabhängige ESR-spektroskopische Charakterisierung von **3** (Abbildung 59) und **4** (Abbildung 60) bestätigt werden. Mit Hilfe eines für ein $5/2$ -System geeigneten Rhombogramms^[180,182] und der Simulationssoftware *Visual Rhombo*^[180] wurden zunächst die Signale bei der tiefsten Temperatur den möglichen m_S -Zuständen zugeordnet (Tabelle 21) und damit einhergehend eine Größenordnung für die zugrundeliegende Rhombizität festgelegt, die für die Anpassung der ESR-Spektren verwendet wurde. An dieser Stelle sollte nicht unerwähnt bleiben, dass nicht alle möglichen Signale bei gegebener Rhombizität im ESR-Spektrum aufgrund zu niedriger Signalintensität oder zu großer Linienbreite sichtbar sind. Danach wurde die temperaturabhängige Änderung der einzelnen Signalintensitäten verfolgt. In beiden Fällen offenbart sich eine Zunahme der Intensität der Signale, die dem $m_S = \pm 1/2$ -Zustand zugeordnet wurden, während die ESR-Resonanzen der anderen m_S -Zustände mit steigender Temperatur abnehmen.

Tabelle 21: Mögliche Zuordnung der beobachteten ESR-Resonanzen für $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3**) und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**4**) zu den m_S -Zuständen mit der jeweiligen temperaturabhängigen Änderung der Signalintensität (+ zunehmend, - abnehmend, \pm erst zu- dann abnehmend).**

3			4		
g_{eff}	m_S -Zustand	ΔI mit steigender T	g_{eff}	m_S -Zustand	ΔI mit steigender T
6.972	$\pm 1/2$	+	10.703	$\pm 5/2$	-
5.708	$\pm 1/2, \pm 3/2$	+	9.162	$\pm 1/2$	+
2.118	$\pm 1/2$	+	6.603	$\pm 3/2$	+/-
			5.699	$\pm 3/2$	+/-

Die Zuordnung der beobachteten ESR-Resonanzen und die damit verknüpfte Bestimmung des Vorzeichens der Nullfeldaufspaltung in Tabelle 21 ist jedoch nur von qualitativer Natur und bedarf einer Überprüfung durch eine Anpassung der temperaturabhängigen ESR-Spektren von **3** und **4** (Abbildung 59, Abbildung 60), die im Rahmen dieser Dissertation nicht erfolgt ist. Neben dem postulierten Vorzeichen können sich auch die absoluten Zahlenwerte von D und E noch ändern, da die durchgeführte Anpassung der ESR-Spektren bei tiefen Temperaturen (Tabelle 20) nur das relative Verhältnis zwischen D und E ergibt.

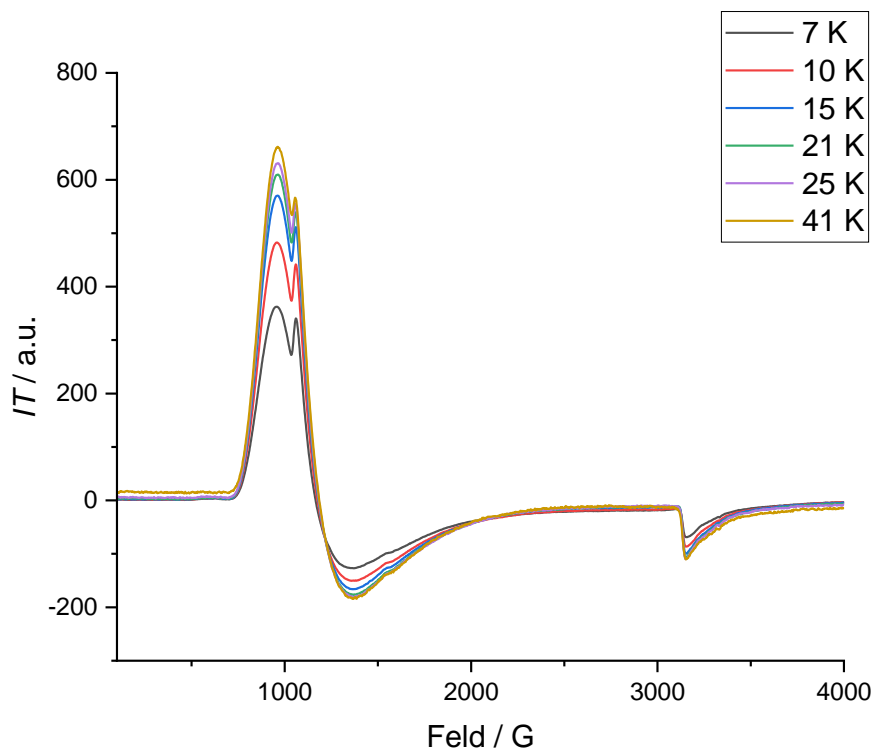


Abbildung 59: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.

Beim Vergleich der ESR-Daten der Ni-Verbindungen fallen deutliche Unterschiede auf. So besitzt das Spektrum von **4** ein Signal mehr und ist deutlich rhombischer und anisotroper als das von **3**. Durch die Substitution der Methyl-Gruppen an den N_{Amin} -Atomen der Diazapyridinophan-Liganden durch t Butyl-Reste wird also die Rhombizität E/D deutlich erhöht. Dies geht einher mit einer ebenso signifikant gesteigerten g -Anisotropie $\Delta g_{\text{max}} - g_{\text{min}}$. Dieses Resultat steht im Einklang mit Literaturergebnissen, laut denen eine Erhöhung der π -Akzeptorstärke des Co-Liganden zu einer Abnahme der g -Anisotropie führt. In Konkurrenz dazu würde eine gesteigerte π -Akzeptorfähigkeit des Brückenliganden eine Zunahme der g -Anisotropie bewirken.^[105,181]

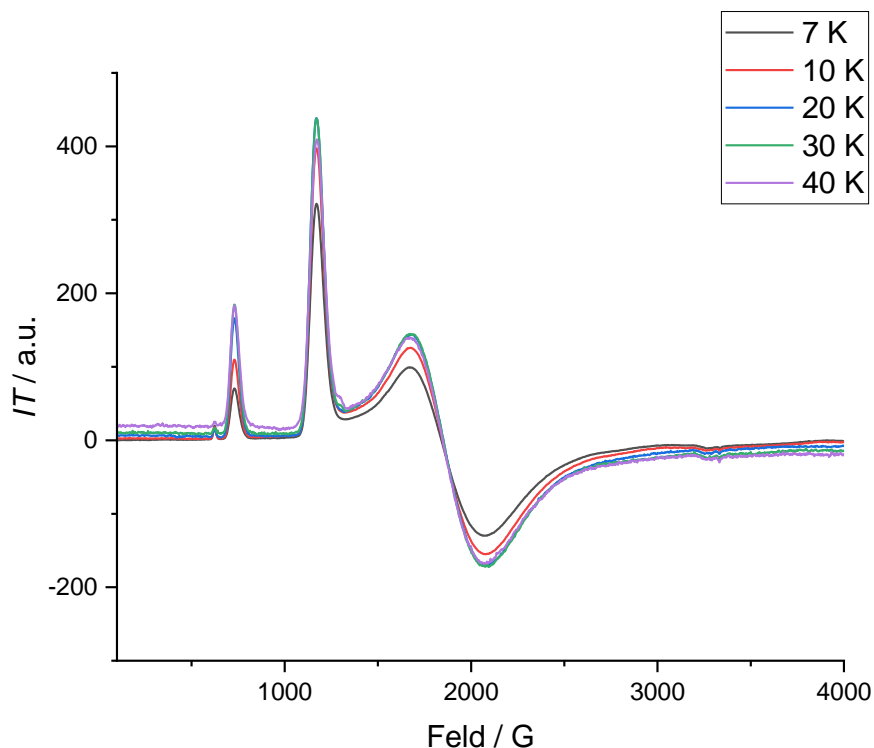


Abbildung 60: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (4**) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.**

Auch der von *M. Reh* ESR-spektroskopisch charakterisierte radikalverbrückte homodinukleare Komplex $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ zeichnet sich durch einen Grundzustand aus mit einem Gesamtspin von $S_{\text{ges}} = 5/2$.^[13] Dessen mit einem X-Band aufgenommenes ESR-Spektrum weist einige Parallelen hinsichtlich Signalform und Auflösung zu denen von **3** und **4** auf. So besitzt die bpym-Verbindung ein ähnliches Signalmuster im gleichen g -Wertbereich mit einer nicht aufgelösten Hyperfein-Aufspaltung wie die hier besprochenen bptz-Systeme. Jedoch zeigt $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ einen höheren realen g -Wert ($g_{\text{real}} = 2.098$) und eine größere Rhombizität ($E/D = 0.25$) als **3** und **4**.^[13] Somit ergibt sich für die bpym-Spezies eine größere Abweichung des experimentellen g -Werts von dem des freien Elektrons ($g_e = 2.002$ ^[173]) und damit eine höhere Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung als in **3** und **4**.^[13,105,180,181] Deren insgesamt niedrigere g -Anisotropie würde auf eine kleinere π -Akzeptorstärke des Brückenliganden

hindeuten.^[105,181] Jedoch lässt sich bptz durch seine größere Anzahl an elektronegativen N-Atomen und dem damit einhergehenden niedrigeren π^* -LUMO leichter reduzieren als bpym (Abschnitt 10.3.3)^[13,104,139], sodass der Tetrazin-Ligand eine größere π -Akzeptorfähigkeit aufweist. Folglich sollten **3** und **4** gesteigerte g -Anisotropien innehaben im Vergleich zu $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$. Diese Abweichung vom erwarteten Trend könnte bisher nicht beachteten unbekanntem Einflussfaktoren auf die Resonanzen im ESR-Spektrum oder einer fehlerhaften Anpassung von **3** und **4** geschuldet sein, die in beiden Fällen das beobachtete Signalmuster nicht komplett reproduzieren kann. Analog zu *M. Reh*^[13] würde sich eine Charakterisierung der homodinuklearen Ni-Komplexe dieser Forschungsarbeit mit einem Hochfeld-ESR-Spektrometer anbieten, das eine deutlich genauere Bestimmung der g -Werte und der Nullfeldaufspaltung erlauben würde. Jedoch war eine solche Untersuchung im zeitlichen Rahmen dieser Dissertation nicht möglich.

5.2.8 Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Cu²⁺

5.2.8.1 Magnetische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Cu²⁺

Die auf Basis der magnetischen Messung bestimmte molare magnetische Suszeptibilität der Verbindungen $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**5**) und $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (**6**) wurde jeweils mit der Temperatur multipliziert und gegen diese aufgetragen. Beide Komplexe weisen einen Anstieg des χ_{MT} -Werts von 2 K auf 7 K von $2.01 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ auf $2.17 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für **5** und $1.94 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ auf $2.04 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für **6** auf. Dieser Punkt stellt im Falle von **5** den maximal erreichbaren χ_{MT} -Wert dar. Dieser sinkt danach wieder ab und erreicht bei 30 K ein kurzes Plateau in der Größenordnung von $2.13 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Anschließend durchläuft das Produkt χ_{MT} ein lokales Maximum bei 77 K mit einem Wert von $2.15 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und nähert sich letztlich mit weiter steigender Temperatur asymptotisch einem Grenzwert von $1.95 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ an. Im Gegensatz dazu stellt der χ_{MT} -Wert bei 7 K für **6** nur ein lokales Maximum dar, gefolgt von einem kurzen Plateau und einem weiteren Anstieg auf $2.10 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 96 K. Zum Schluss nähert sich die χ_{MT} -Kurve von **6** analog zu **5** einem Grenzwert von $1.99 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei hohen Temperaturen an.

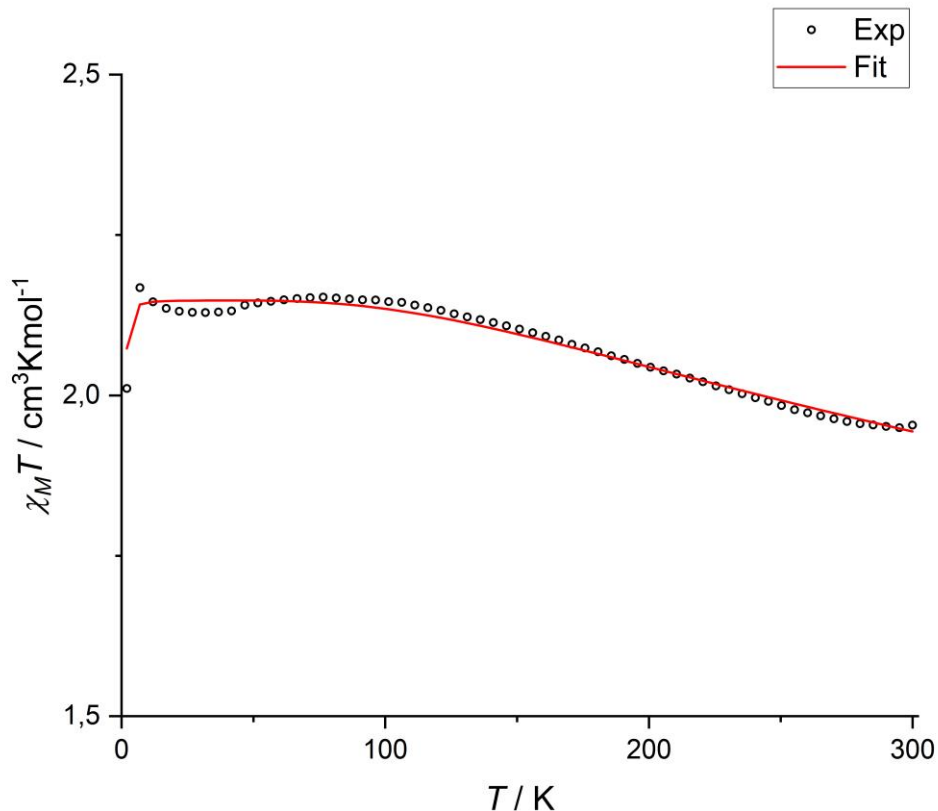


Abbildung 61: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (5**) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.**

Durch die Verknüpfung dieser Messresultate mit der vorherigen strukturellen Charakterisierung kann nun die Natur der magnetischen Austauschwechselwirkungen in **5** und **6** ergründet werden: Laut der Röntgenstrukturanalyse bestehen beide dinuklearen Systeme jeweils aus zwei verzerrt oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ionen mit einer d^9 -Elektronenkonfiguration, die über den radikal-anionischen bptz-Liganden miteinander verbunden sind. Dadurch lassen sich das halbbesetzte $d_{x^2-y^2}$ -Orbital der Cu-Zentren und das einfach besetzte π^* -Orbital des Brückenliganden als magnetische Orbitale^[10] identifizieren, die an den magnetischen Interaktionen partizipieren. Gemäß den Goodenough-Kanamori-Regeln^[10] (Abschnitt 2.1) ergibt sich nun eine ferromagnetische Kopplung zwischen dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital der Metallionen und dem π^* -Orbital des bptz-Liganden, da diese orthogonal zueinander ausgerichtet sind.

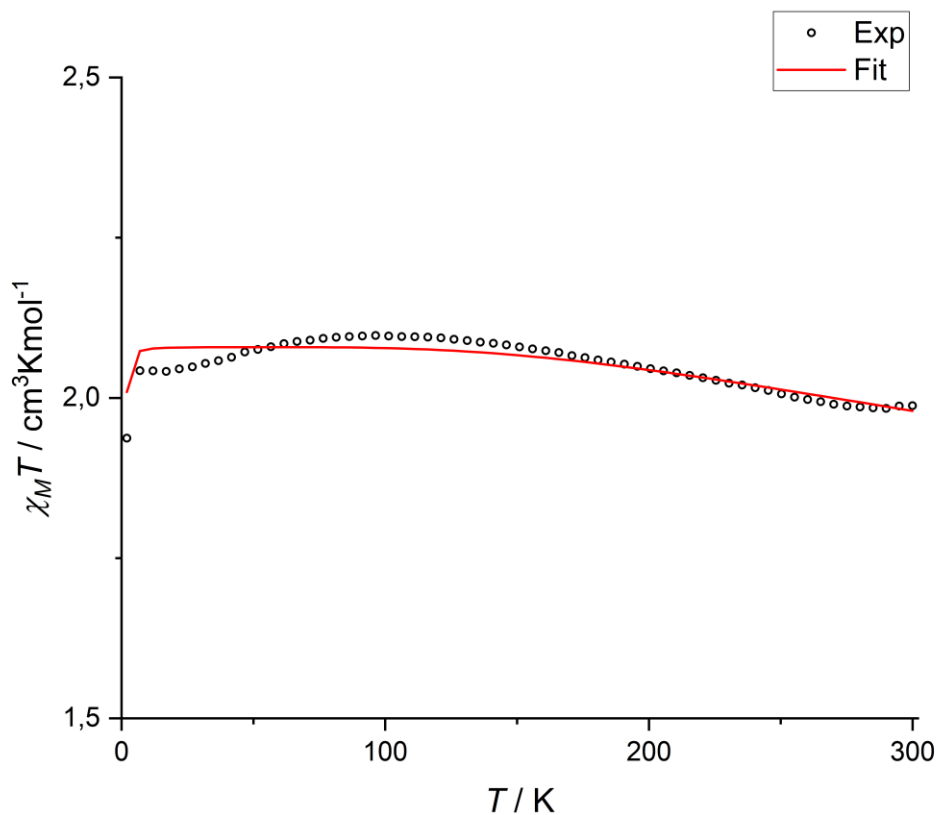


Abbildung 62: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1$ EtCN (6) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.

Tabelle 22: Anpassungsparameter für die magnetischen Daten der Verbindungen $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2$ MeCN (5) und $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1$ EtCN (6).

Anpassungsparameter	(5)	(6)
Kopplung $\text{Cu}^{2+}\text{-bptz}^{1-} / \text{cm}^{-1}$	291 ± 3	438 ± 9
g -Wert Cu^{2+}	2.210 ± 0.001	2.159 ± 0.002

Der beobachtete Verlauf der χ_{MT} -Kurven^[10] bestätigt das Vorliegen einer ferromagnetischen intramolekularen Kopplung in **5** und **6**, die in Abbildung 55 schon anhand der strukturell analogen Ni-Komplexe schematisch veranschaulicht worden ist. Durch die parallele Ausrichtung der Spins folgt ein Gesamtspin von $S_{ges} = 3/2$ und laut Formel 26 ein Spin-Only-Wert von $1.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für die Cu-Systeme, der zumindest bei 300 K in beiden Fällen annähernd erreicht wird. Die Anpassung der magnetischen Daten (Tabelle 22) untermauert die Existenz einer starken ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Metallzentren und dem organischen Radikal. Der Grundterm des Cu^{2+} -Zentrums lässt auf eine vollständige Löschung des Bahndrehmoments schließen (Tabelle 1).^[10] Trotzdem sind die χ_{MT} -Werte vor allem bei tiefen Temperaturen höher als der theoretische Spin-Only-Wert. Diese Diskrepanz ist auf die Nullfeldaufspaltung des Cu^{2+} -Ions zurückzuführen, die im folgenden ESR-spektroskopischen Teil dieses Kapitels (Abschnitt 5.2.8.2) noch behandelt wird.

Analog zu den Ni-Systemen besitzt der ^tButyl-substituierte Cu-Komplex laut der durchgeführten magnetischen Anpassung eine höhere ferromagnetische Kopplungskonstante als das Methyl-Analogon. Dies findet sich auch in den magnetischen Befunden wieder, laut denen **6** größere χ_{MT} -Werte bei höheren Temperaturen zeigt als **5**. Dieses Resultat und der damit verbundene Zusammenhang zwischen der Stärke der magnetischen Austauschwechselwirkung und der Höhe der χ_{MT} -Werte wurde schon im Abschnitt 5.2.7.1 im Rahmen der magnetischen Charakterisierung der strukturell analogen Ni-Komplexe diskutiert. Die Unterschiede bezüglich des magnetischen Verhaltens von **5** und **6** lassen sich auch hier dem Einfluss der verschiedenen organischen Substituenten an den N_{Amin} -Atomen der Makrozyklen zuschreiben, die jeweils zu unterschiedlichen Bindungssituationen an den Zentralionen führen.

5.2.8.2 ESR-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Cu²⁺

Die Komplexe $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**5**) und $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (**6**) wurden bei 7 K ESR-spektroskopisch untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse untermauern diejenigen der strukturellen und magnetischen Charakterisierung, die besagen, dass die betreffenden Strukturen jeweils aus zwei verzerrt oktaedrisch koordinierten Cu²⁺-Ionen bestehen, die über einen radikal-anionischen Brückenliganden miteinander verknüpft sind. Es ist eine dominierende ferromagnetische intramolekulare Kommunikation in **5** und **6** zu beobachten, sodass ein Gesamtspin von $S_{\text{ges}} = 3/2$ resultiert, der durch die vorliegenden ESR-Spektren bestätigt wird. Der 3/2-Grundzustand wird ebenso durch die berechnete Spindichteverteilung (Abbildung 65) in den Komplexkationen der Cu-Spezies verifiziert. Es ist deutlich ersichtlich, dass sich das ungepaarte Elektron der Cu²⁺-Ionen in deren $d_{x^2-y^2}$ -Orbital befindet. Des Weiteren wird wieder die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons des bptz-Liganden auf den zentralen Tetrazinring^[147] analog zu den Zn-Verbindungen (Abschnitt 5.2.6.2) bestätigt. Dabei befindet sich die betreffende Elektronendichte im π^* -Orbital des Brückenliganden, das orthogonal zu den halbbesetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen der Metallzentren ausgerichtet ist. Damit untermauert die berechnete Spindichteverteilung die beobachtete ferromagnetische Kopplung zwischen den Cu²⁺-Ionen und dem organischen Radikal.

Die ESR-Spektren von **5** und **6** offenbaren die Hyperfein-Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons im π^* -Orbital des Brückenliganden mit den Cu-Kernen (⁶³Cu, $I = 3/2$), die zu dem jeweils detektierten Heptett führt. Dieses wird jedoch nicht vollständig aufgelöst, sondern teilweise durch ein Inversionssignal überlagert.

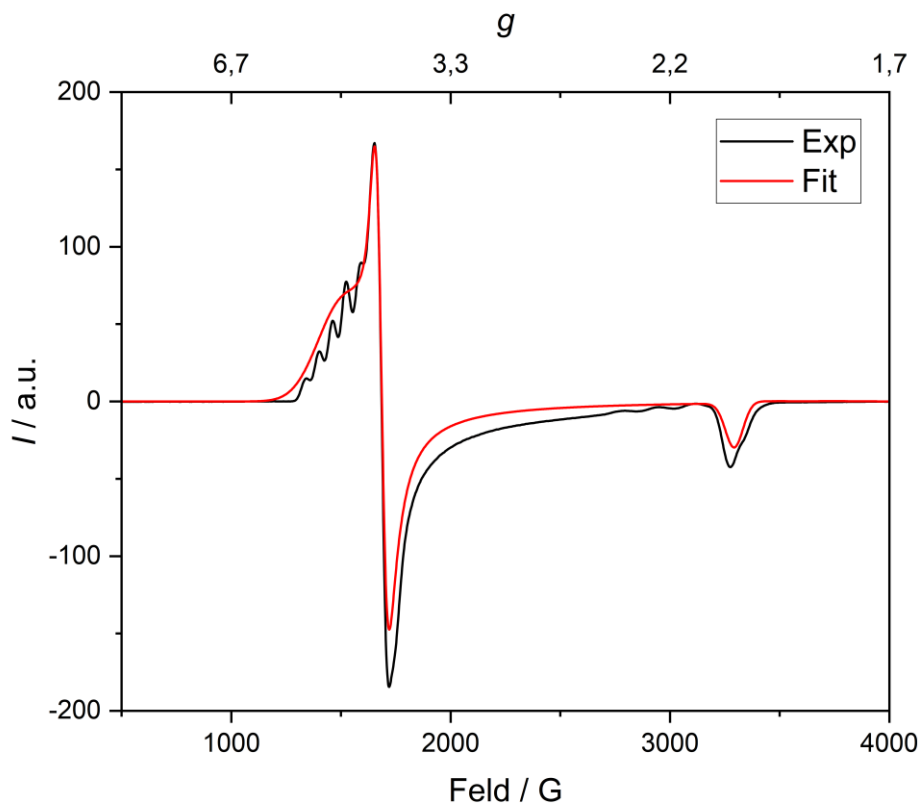


Abbildung 63: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).

Das Auftreten dieser Signalform durch die Hyperfein-Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Cu-Kern (^{63}Cu , $I = 3/2$) steht in Übereinstimmung mit bisherigen Ergebnissen aus der Literatur.^[180] Darüber hinaus sollten weitere Interaktionen zwischen den ungepaarten Elektronen der Metallzentren und des Brückenliganden mit den jeweils koordinierten N-Donoratomen bestehen, wie die signifikante Elektronendichte an den N-Zentren in der äquatorialen Ebene vermuten lässt (Abbildung 65). Diese Superhyperfein-Wechselwirkung mit den N-Kernen (^{14}N , $I = 1$) führt zu einer weiteren Aufspaltung der einzelnen Signale des bereits diskutierten Heptetts.^[180] Da nicht alle N-Donoratome aufgrund der strukturellen Asymmetrie der Verbindungen **5** und **6** als äquivalent betrachtet werden können, sollten sich verschiedene voneinander abweichende Sets der ^{14}N -Hyperfeinaufspaltung ergeben.^[148,149] Jedoch ist die Hyperfein-Wechselwirkung zwischen den Spins der ungepaarten Elektronen und der N-Kerne in den ESR-Spektren der Cu-

Verbindungen nicht zu beobachten bedingt durch zu große Linienbreiten, die eine Auflösung der Ligand-Hyperfein-Aufspaltung bei der gegebenen Messfrequenz verhindern. Eine weitere Ursache findet sich in der großen Anisotropie der g -Werte^[105,180,181] der untersuchten Cu-Komplexe, die zusammen mit den anderen Anpassungsparametern in Tabelle 23 aufgeführt sind.

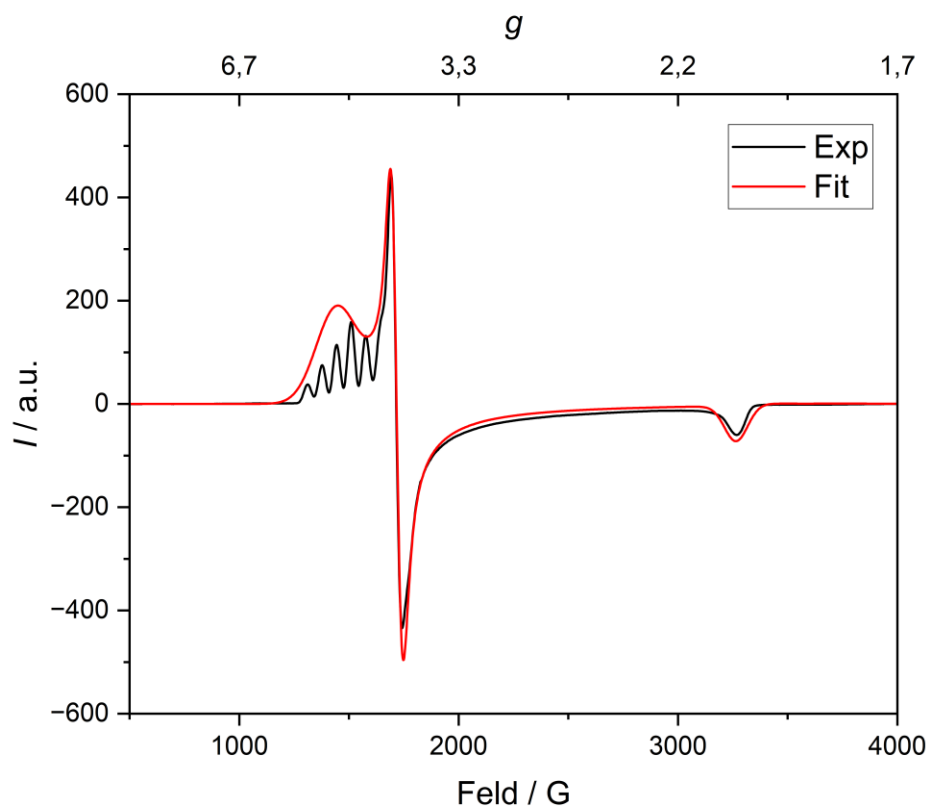


Abbildung 64: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6**) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).**

Die durchgeführte Anpassung der ESR-Signale ergab für **5** und **6** einen gemittelten realen g -Wert, der deutlich größer ist als der des freien Elektrons ($g_e = 2.002$ ^[173]). Als Ursache für diese Abweichung ist die Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung zu benennen. Durch die Einmischung des angeregten Zustands $^2T_{2g}$, der einen Bahndrehimpuls aufweist, in den Grundzustand des Cu^{2+} Ions kommt es zu einer Diskrepanz zwischen dem experimentellen g -Wert und dem des freien Elektrons (Abschnitt 5.2.6.2).^[13,105,180,181] Die hohe Anisotropie der g -Werte $\Delta g_{\text{max}} - g_{\text{min}}$ steht in

Übereinstimmung mit den beobachteten großen Linienbreiten, die eine Auflösung der ^{14}N -Hyperfeinaufspaltung unter den verwendeten Messbedingungen (Q-Band, 9.5 GHz) verhindern. Eine höhere Messfrequenz (z.B. W-Band, 94 GHz) könnte an dieser Stelle möglicherweise Abhilfe schaffen.^[181]

Tabelle 23: Anpassungsparameter unter Vernachlässigung der Hyperfein-Wechselwirkungen für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindungen $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) und $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6) bei 7 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G bzw. 10 G.

	g_1	g_2	g_3	Mittel	$\Delta g_{\text{Mittel}} - g_e$	$\Delta g_{\text{max}} - g_{\text{min}}$	D	E	$E/ D $
5	2.279	2.024	2.030	2.111	0.109	0.256	-17996	34	0.002
6	2.349	1.990	2.045	2.128	0.126	0.359	-17803	83	0.005

Die Cu-Spezies **5** zeigt ein ESR-Spektrum, das nahezu axial ist, wie die berechneten realen g -Werte aus Tabelle 23 nahelegen, von denen zwei fast identisch sind und nur der dritte Wert signifikant von den anderen abweicht. Im Falle von **6** weichen alle realen g -Werte voneinander ab, sodass ein rhombisches Signalmuster resultiert. **5** und **6** besitzen beide eine negative Nullfeldaufspaltung. Deren negatives Vorzeichen könnte durch die nachfolgend aufgeführten temperaturabhängigen ESR-Untersuchungen (Abbildung 66, Abbildung 67) der Cu-Komplexe verifiziert werden. Durch Hinzunahme eines Rhombogramms^[180,182] für eine Spezies mit einem Gesamtspin von $S_{\text{ges}} = 3/2$ und der Simulationssoftware *Visual Rhombo*^[180] wurde zunächst versucht, die einzelnen Signale bei der tiefsten Messtemperatur den möglichen Kramer-Dubletts zuzuordnen (Tabelle 24). Dabei wurde auch gleichzeitig eine Größenordnung für die vorherrschende Rhombizität ausgemacht, die für die durchgeführten Anpassungen verwendet worden ist. Anschließend wurde die temperaturinduzierte Zu- oder Abnahme der einzelnen Signalintensitäten beobachtet. In beiden Fällen konnten nur Signale beobachtet werden, die dem $m_S = \pm 1/2$ -Zustand zugeordnet werden können. Dabei existiert jeweils ein Signal, dessen Intensität mit steigender Temperatur ausnahmslos ansteigt, und zwei Resonanzen, deren Höhen mit steigender Temperatur erst zu- und dann wieder abnehmen. Dies könnte ein Zeichen für eine Sättigung der betreffenden Signale sein. Es sind laut dem verwendeten Rhombogramm keine Resonanzen in den ESR-Spektren von

5 und 6 zu detektieren, die dem $m_s = \pm 3/2$ -Zustand zugeordnet werden könnten. Dies könnte Linienverbreiterungseffekten und diversen Dynamiken^[183] in der Probe geschuldet sein, durch die potenzielle 3/2-Signale sehr breit und schwach werden können, sodass diese verschwinden. Da nur Resonanzen des $m_s = \pm 1/2$ -Kramer-Dubletts beobachtet werden, können streng genommen die durchgeführten temperaturabhängigen ESR-Untersuchungen der Cu-Komplexe nicht als Grundlage für eine genaue Signalzuordnung und Bestimmung der Höhe und des Vorzeichens der Nullfeldaufspaltung genommen werden, zumal die dazugehörigen Anpassungen unter Vernachlässigung der Hyperfein-Wechselwirkungen durchgeführt worden sind. Deshalb sind die Größe und das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung von 5 und 6 nur als Postulat anzusehen, das einer genaueren rechnerischen Anpassung mit Einbeziehung der beobachteten Hyperfeinaufspaltung und der temperaturinduzierten Intensitätsänderungen (Abbildung 66, Abbildung 67) bedarf. Als Resultat würde man das korrekte Vorzeichen und die konkreten Zahlenwerte für E und D erhalten. Die durchgeführte Anpassung bei tiefen Temperaturen (Tabelle 23) ergibt nur das relative Verhältnis von E und D , die korrespondierenden Zahlenwerte sind als zufällig anzusehen.

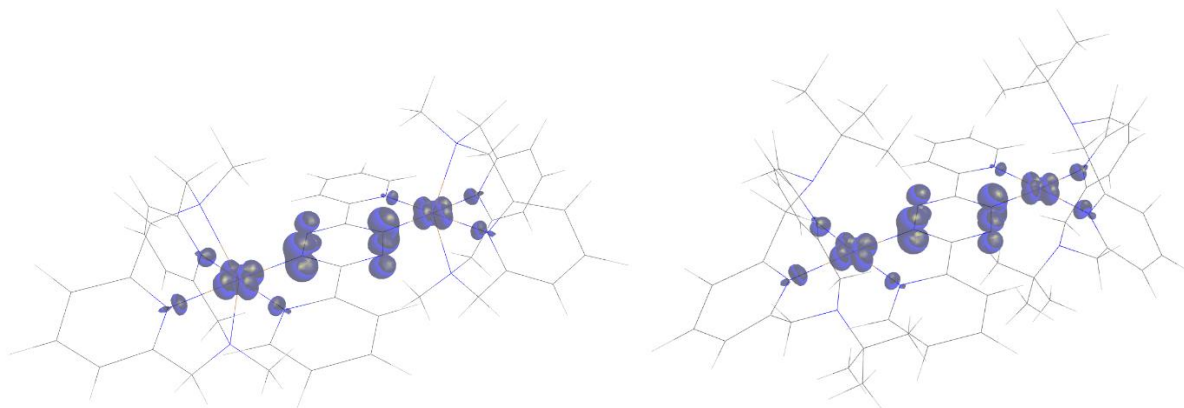


Abbildung 65: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (links) und $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (rechts).

Tabelle 24: Mögliche Zuordnung der beobachteten ESR-Resonanzen für $\{[Cu(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (5) und $\{[Cu(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 1 EtCN$ (6) zu den m_S -Zuständen mit der jeweiligen temperaturabhängigen Änderung der Signalintensität (+ zunehmend, - abnehmend, \pm erst zu- dann abnehmend).

5			6		
g_{eff}	m_S -Zustand	ΔI mit steigender T	g_{eff}	m_S -Zustand	ΔI mit steigender T
4.382	$\pm 1/2$	+ -	4.426	$\pm 1/2$	+
3.968	$\pm 1/2$	+ -	3.892	$\pm 1/2$	+ -
2.041	$\pm 1/2$	+	2.043	$\pm 1/2$	+ -

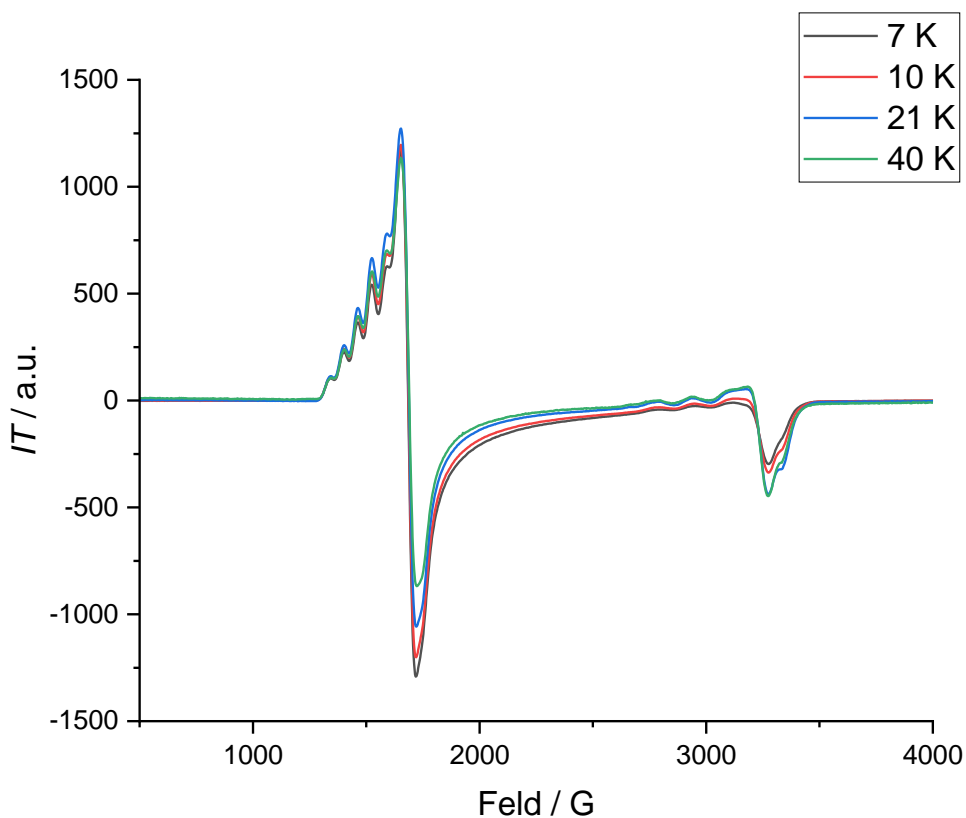


Abbildung 66: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $\{[Cu(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (5) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.

Beim Vergleich der ESR-Spektren von **5** und **6** fällt als deutlichster Unterschied die bessere Auflösung des Heptetts des ^tButyl-substituierten Systems auf. Dafür besitzt **5** bei tiefen Temperaturen im Gegensatz zu **6** eine ESR-Resonanz bei hohem Feld mit vage erkennbarer Hyperfeinaufspaltung in Form eines Quartetts. Diese ist mutmaßlich auf eine einkernige Cu-Spezies zurückzuführen, die in Lösung im Gleichgewicht mit **5** steht (vgl. Abbildung 51). Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der mononuklearen Cu-Verbindung zu (Abbildung 66), die bei 51 K auch im ESR-Spektrum von **6** (Abbildung 67) sichtbar wird. Hinsichtlich der Anisotropie und Rhombizität sind die ESR-Resultate beider dinuklearer Cu-Spezies in einem vergleichbaren Bereich und die Unterschiede sind deutlich geringer als bei den strukturell analogen Ni-Komplexen (Abschnitt 5.2.7.2). Jedoch hat, wie schon erwähnt, die Anpassung der ESR-Spektren von **5** und **6** unter Vernachlässigung der Hyperfein-Wechselwirkungen stattgefunden, sodass die Resultate in Tabelle 23 nur als qualitativ anzusehen sind. Eine erneute tiefergehende Anpassung der betreffenden ESR-Daten könnte somit zu anderen Werten für die *g*-Anisotropie, Nullfeldaufspaltung *D* und Rhombizität *E/D* führen, die wiederum eine andere Interpretation bezüglich des Vergleichs von **5** und **6** zulassen würden.

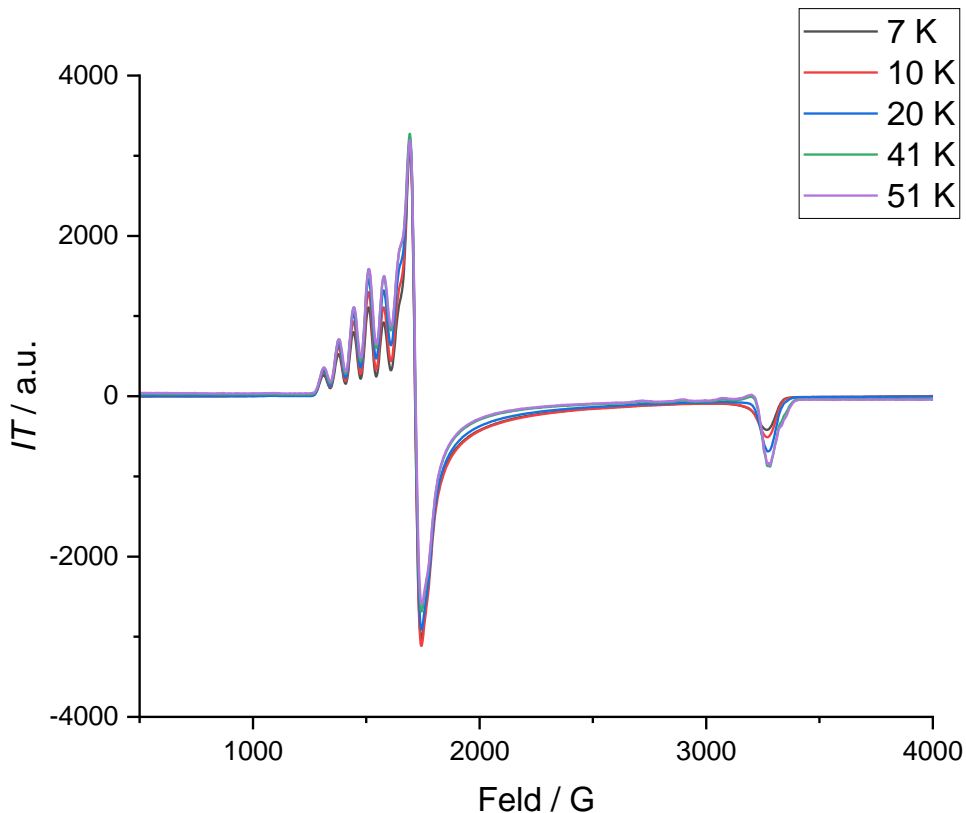


Abbildung 67: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6**) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.**

Tabelle 25 vergleicht die qualitativen Anpassungsparameter der ESR-spektroskopischen Daten der Komplexe **5** und **6** mit den entsprechenden Resultaten der literaturbekannten Referenzsubstanzen $[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\text{bptz})](\text{BF}_4)^{[152]}$ und $[\{\text{Cu}(\text{AsPh}_3)_2\}_2(\text{bptz})](\text{BF}_4)^{[112]}$. Es fällt auf, dass deren g -Werte fast mit dem des freien Elektrons ($g_e = 2.002^{[173]}$) übereinstimmen und sie deutlich kleinere g -Anisotropien besitzen als die in dieser Forschungsarbeit diskutierten Cu-Verbindungen. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass **5** und **6** Cu^{2+} -Ionen enthalten, wohingegen die aufgeführten Referenzsubstanzen Cu^{1+} -Zentren aufweisen. Dadurch beinhalten Letztere eine im Vergleich zu Cu^{2+} kleinere Spin-Bahn-Kopplung und nur ein ungepaartes Elektron, das auf den Tetrazinring lokalisiert ist^[181], sodass ein deutlich isotroperes ESR-Spektrum mit weniger Metallbeteiligung resultiert im Gegensatz zu **5** und **6**, die jeweils noch ein zusätzliches ungepaartes Elektron im $d_{x^2-y^2}$ -

Orbital der Cu-Zentren aufweisen. Alle (bis auf **6**) in Tabelle 25 aufgeführten Verbindungen zeigen ein axiales ESR-Signal, sodass eine gewisse Vergleichbarkeit trotz der diskutierten Unterschiede gegeben ist. Nichtsdestotrotz wären für eine Gegenüberstellung homodinukleare Cu²⁺-Komplexe mit radikal-anionischem bptz-Liganden besser geeignet. Jedoch konnten solche im Zuge einer Literaturrecherche nicht gefunden werden.

Tabelle 25: Vergleich der vorläufigen ESR-Anpassungsparameter der Verbindungen $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5**) und $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (**6**) mit Referenzsubstanzen aus der Literatur.^[181]**

	g_1	g_2	g_3	Mittel	$\Delta g_{\max} - g_{\min}$	ν / GHz
5	2.279	2.024	2.030	2.111	0.256	9.5
6	2.349	1.990	2.045	2.128	0.126	9.5
$[\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\text{bptz})](\text{BF}_4)^{[152]}$	2.007	2.007	2.003	2.005	0.004	245
$[\{\text{Cu}(\text{AsPh}_3)_2\}_2(\text{bptz})](\text{BF}_4)^{[112]}$	2.004	2.004	1.999	2.002	0.005	285

5.3 Synthese und Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Ru^{2+}

Neben der Synthese und Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer 3d-Übergangsmetallkomplexe ist Gleiches auch für strukturell analoge zweikernige Systeme mit Ru^{2+} als Metallzentrum und einzigem Vertreter der 4d-Elemente gelungen. Da sich deren Synthese jedoch substantiell von der der bisher besprochenen Substanzen (Abschnitt 5.2, Abbildung 26 und Abbildung 27) unterscheidet, werden die folgenden Ru-Verbindungen in einem separaten Kapitel behandelt.

Die bptz^0 -verbrückte Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**7**) wurde nach dem Verfahren in Abbildung 68 synthetisiert. Dieses ist angelehnt an eine mikrowellenassistierte Syntheseroute von *Brietzke et al.*^[38], die für diese Dissertation leicht modifiziert worden ist. Zunächst wurde der Vorläuferkomplex $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ ^[184] zusammen mit einer äquimolaren Menge an $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ in Ethanol zur mononuklearen Zwischenspezies $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{Cl}$ umgesetzt. *Brietzke et al.*^[38] gingen irrtümlicherweise von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$ als Zwischenspezies aus, jedoch wurde diese nicht isoliert. *M. Reh* ist dagegen eine strukturelle Charakterisierung des betreffenden Intermediats gelungen, innerhalb derer er die wahre Molekülgestalt des Ru-Vorläuferkomplexes aufdecken konnte.^[13]

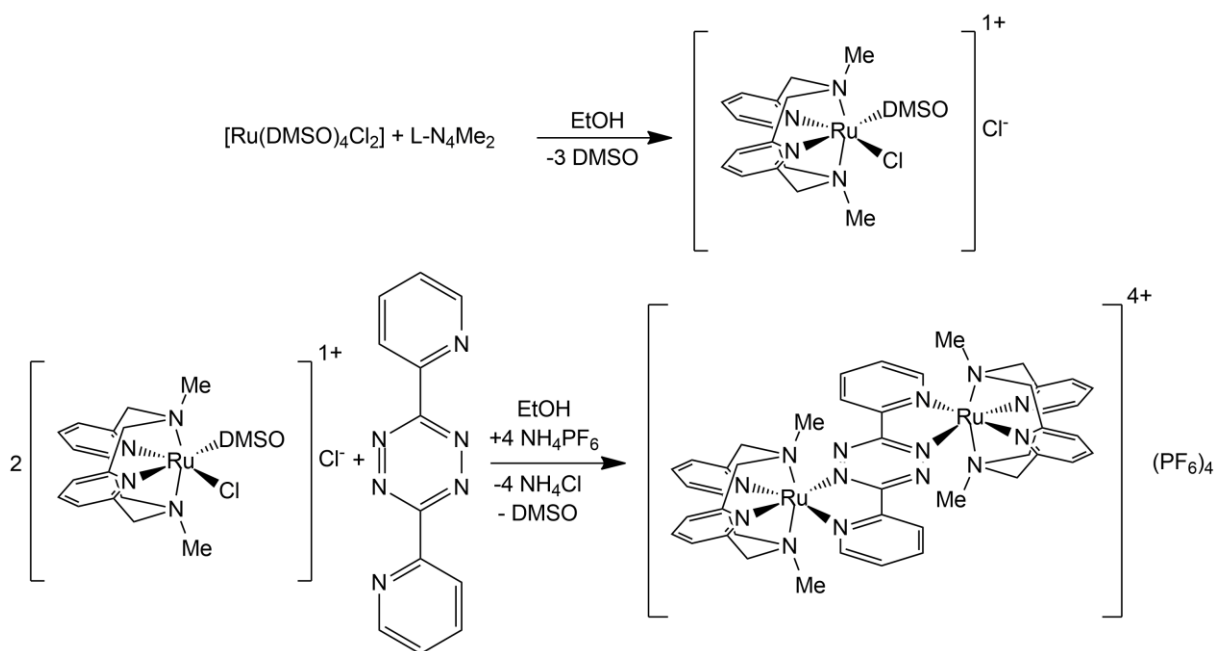


Abbildung 68: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7**).**

Im Zuge dieser Dissertation wurde die Zwischenspezies $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{Cl}$ ebenfalls nicht isoliert und charakterisiert, sondern direkt im Verhältnis 2:1 mit dem bptz-Liganden in einem zweiten mikrowellenassistenten Reaktionsschritt in Ethanol umgesetzt. Zur Verbesserung der Kristallisation wurde eine Salzmetathese mit NH_4PF_6 durchgeführt, um die Chloridionen gegen große, nicht koordinierende PF_6^- -Gegenionen auszutauschen. Die finale Aufreinigung gelang über eine Kristallisation aus MeCN, in das langsam Diethylether hineindiffundiert worden ist. Auf diese Weise konnte $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**7**) in Form von dunkelblauen kristallinen Platten mit einer Ausbeute von 48 % gewonnen werden.

Die radikalverbrückte Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) wurde ausgehend von **7** hergestellt, indem Letztgenanntes unter Luftausschluss in MeCN gelöst und durch Zugabe von Hydrazin reduziert worden ist (Abbildung 69). Durch langsame Diffusion von Diethylether in die eingeeengte und filtrierte Reaktionslösung konnte **8** als schwarze kristalline Platten mit einer Ausbeute von 82 % isoliert werden.

Eine ausführliche und vollständige Reaktionsbeschreibung für die Synthese von **7** und **8** befindet sich im experimentellen Teil dieser Dissertation (Abschnitt 7.3.3).

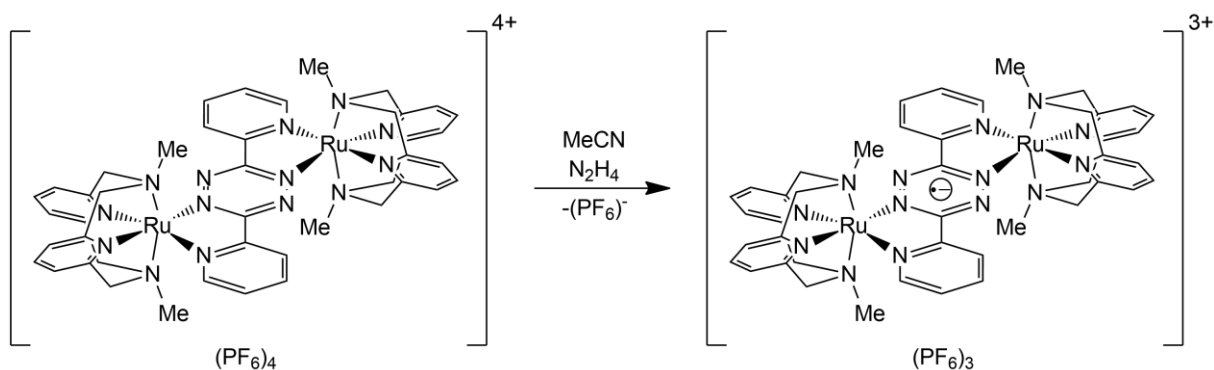


Abbildung 69: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**).

5.3.1 Strukturelle Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Ru^{2+}

Das Komplekxation der bptz^0 -verbrückten Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**7**) besitzt ein triklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1. Das radikal-anionische Pendant $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe Pcca. Deren allgemeingültige strukturelle Eigenschaften sind analog zu denen der radikalverbrückten homodinuklearen 3d-Übergangsmetallkomplexe, die bereits im Abschnitt 5.2.1 diskutiert worden sind. So weisen auch die beiden Ru-Komplexe ein Inversionszentrum in der Mitte des Tetrazinrings auf, sodass jeweils die andere Komplexhälfte symmetrieezeugt ist. Durch die Diazapyridinophan-Liganden kommt eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung zustande (vgl. Abschnitt 3.2) mit einer Faltung entlang der $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-M-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungsachse. Innerhalb dieses Systems bleiben in der äquatorialen Ebene zwei zueinander cis-ständige Koordinationsstellen frei^[33], die von den N-Donor-Atomen des bptz -Liganden eingenommen werden. Die gemessenen axialen und äquatorialen Bindungswinkel (Tabelle 27) weichen signifikant von der idealen Oktaedersymmetrie mit Bindungswinkeln von 180° bzw. 90° ab. Dieser große Verzerrungsgrad liegt in der gleichen Größenordnung wie der der radikalverbrückten homodinuklearen 3d-Übergangsmetallkomplexe mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ als terminalen Liganden (vgl. Abschnitt 5.2.1).

Tabelle 26: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7**) und $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) mit den berechneten Bindungslängen desjeweiligen Komplexkations.**

Bindung	Experimentelle	Berechnete	Experimentelle	Berechnete
	Bindungslängen / Å in 7	Bindungslängen / Å in 7	Bindungslängen / Å in 8	Bindungslängen / Å in 8
Ru(1) – N(1)	2.135	2.203	2.142	2.202
Ru(1) – N(3)	2.162	2.203	2.152	2.202
Ru(1) – N(2)	2.026	2.048	2.009	2.027
Ru(1) – N(4)	1.997	2.031	1.994	2.016
Ru(1) – N(5)	2.094	2.117	2.081	2.114
Ru(1) – N(6)	1.996	2.035	2.038	2.083
N(6) – N(7)	1.344	1.331	1.391	1.378

Tabelle 27: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel bei 150 K von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7**) und $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**).**

Winkel	Bindungswinkel / °	
	in 7	in 8
N(1)-Ru(1)-N(3)	155.1	155.6
N(2)-Ru(1)-N(4)	84.3	82.2
Torsion _{bptz}	5.3	11.1

Ebenso äußert sich der große Verzerrungsgrad im Unterschied zwischen den axialen und äquatorialen Bindungslängen des Ru^{2+} -Ions zu den N-Donor-Atomen der Makrozyklen. So beträgt die Differenz zwischen der gemittelten Ru-N_{Amin}- und Ru-N_{Pyridin}-Bindungslänge 0.137 Å für **7** und 0.146 Å für **8** und ist damit deutlich kleiner als diejenige der radikal-anionischen Fe-haltigen Verbindung **14** mit 0.174 Å. Somit ist die Verzerrung basierend auf den experimentellen Bindungslängen in **7** und **8** kleiner ausgeprägt als in der Verbindungsreihe der homodinuklearen 3d-Übergangsmetallkomplexe mit L-N₄Me₂ als terminalen Liganden (vgl. Abschnitt 5.2.1). Insgesamt

weisen die Ru-Komplexe erwartungsgemäß größere Bindungslängen auf als der dinukleare Fe-Komplex **14**, weil Ru^{2+} einen größeren Ionenradius besitzt als Fe^{2+} .^[164] Da im Falle von **7** und **8** keine strukturell analogen Verbindungen mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ als terminalen Liganden synthetisiert worden sind, entfällt an dieser Stelle der entsprechende Vergleich mit t Butyl-substituierten Varianten der diskutierten Ru-Komplexe, der im Gegensatz dazu im Abschnitt 5.2.1 gezogen werden konnte.

Stattdessen erlaubt die Gegenüberstellung von **7** und **8** einen direkten Vergleich der Bindungssituation des Brückenliganden im koordinierten neutralen und radikal-anionischen Zustand. Durch die Reduktion wird das leere antibindende π^* -MO des bptz-Liganden besetzt, sodass die NN-Doppelbindung geschwächt und damit verlängert wird.^[104,111] Im Falle der Ru-Komplexe kommt es dabei zu einer Bindungsverlängerung um 0.047 \AA . Im Abschnitt 5.2.1 wurde dagegen durch den Mangel an bptz⁰-verbrückten Spezies nur der Vergleich mit dem freien bptz-Liganden^[151] gezogen, der weniger aussagekräftig ist, da ein Bindungssystem nicht nur durch dessen Oxidation oder Reduktion beeinflusst wird sondern auch durch die koordinierten Metallionen. Beim Blick auf die gemessenen Torsionswinkel (Tabelle 27) wird deutlich, dass durch die Reduktion die Verdrillung des Brückenliganden zunimmt. Beide Torsionswinkel, vor allem der von **8**, sind deutlich größer als der von **14** (1.3°), was auf den größeren Ionenradius des Ru^{2+} zurückzuführen ist.^[164] Beide Torsionswinkel sind andererseits kleiner als der des freien bptz-Liganden (19.9°)^[162], was im Einklang mit bisherigen Literaturergebnissen steht. *Kaim* et al. konnte dem koordinierten bptz-Liganden eine fast vollständige Co-Planarität zuweisen^[104], die zumindest von **7** fast erfüllt wird. Durch das bereits angesprochene Inversionszentrum in der Mitte des Tetrazinrings besitzen **7** und **8** analog zum freien Liganden^[162] nur einen gemittelten Torsionswinkel für beide Komplexhälften. Die an den Brückenliganden koordinierten Ru^{2+} -Ionen bilden einen fünfgliedrigen Chelatingring aus. In diesem ist die Ru-N_{Tetrazin}-Bindung um 0.098 \AA für **7** und 0.043 \AA für **8** verkürzt im Vergleich zu der Bindung des Metallions zur Pyridyl-Einheit des bptz-Liganden. Dies steht in Übereinstimmung mit den Resultaten der strukturellen Charakterisierung der radikalverbrückten homodinuklearen 3d-Übergangsmetallkomplexe (vgl. Abschnitt 5.2.1) und ist dem größeren π -Akzeptorcharakter des neutralen Tetrazinrings im Falle von **7** und der höheren σ -Donorstärke des radikal-anionischen Tetrazinrings im Falle von **8** jeweils im Vergleich zur Pyridyl-Einheit des Brückenliganden geschuldet.^[104] Insgesamt lässt sich feststellen, dass durch die

Elektronenaufnahme des Brückenliganden die Bindungen der Ru²⁺-Ionen zu den N-Donoratomen des Diazapyridinophan-Liganden nicht merklich beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu wird durch die Reduktion des bptz-Liganden die Bindung zum N-Atom der Pyridyl-Einheit des Brückenliganden um 0.013 Å verkürzt und die Ru-N_{Tetrazin}-Bindung um 0.042 Å verlängert. Dies deutet daraufhin, dass die durch die Elektronenaufnahme induzierte Abnahme der π -Akzeptorstärke des Tetrazinrings die zeitgleich erfolgende Zunahme der σ -Donorfähigkeit überwiegt. Als Folge wird die Bindung des Ru²⁺-Ions zum N_{Tetrazin}-Atom schwächer und damit länger, sodass die bereits diskutierte Bindungslängendifferenz zwischen Ru-N_{Tetrazin} und Ru-N_{Pyridin,bptz} beim Übergang von **7** zu **8** von 0.098 Å auf 0.043 Å verkleinert wird.

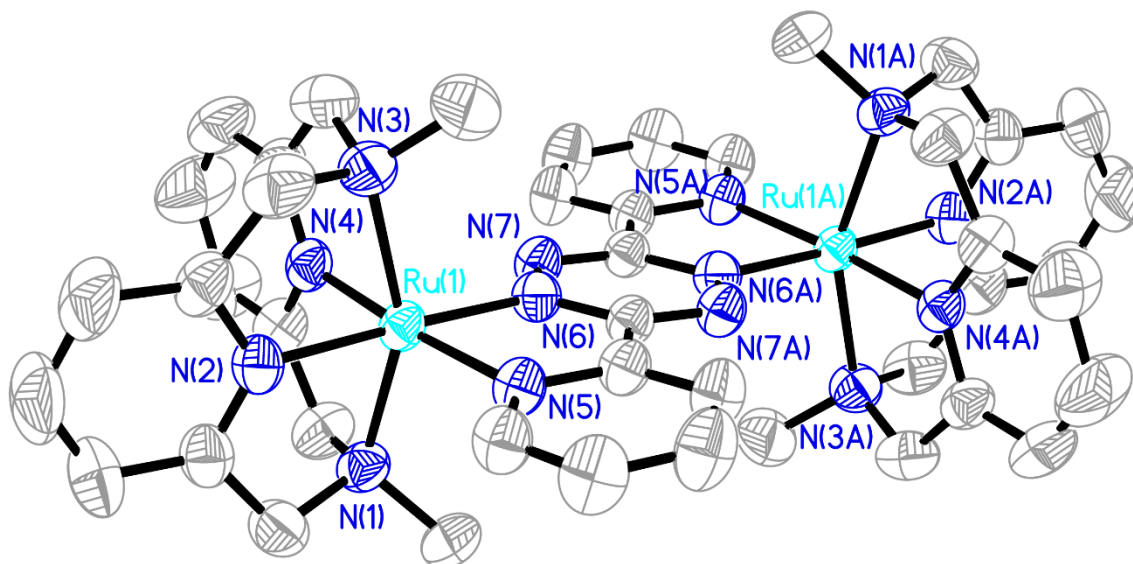


Abbildung 70: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7**) bei 150 K.**

Auf Grundlage der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **7** und **8** wurden deren theoretische Bindungslängen mittels DFT-Rechnungen berechnet (Tabelle 26). Analog zu den entsprechenden Resultaten der radikalverbrückten homodinuklearen 3d-Übergangsmetallkomplexe im Abschnitt 5.2.1 lassen sich Diskrepanzen zwischen den realen und theoretischen Bindungslängen beobachten, da im Rahmen der angewandten Geometrieoptimierung die Komplexationen in

der Gasphase betrachtet worden sind unter Vernachlässigung von Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen. Dadurch sind die theoretischen Bindungen im Allgemeinen länger als die experimentellen. Nichtsdestotrotz lassen sich die experimentellen mit den errechneten Werten in Einklang bringen, da letztere die Bindungssituation im Komplexkation von **7** und **8** widerspiegeln: Auch die theoretischen axialen Bindungslängen zu den N-Donoratomen des Diazapyridinophan-Liganden sind deutlich größer als die äquatorialen. Des Weiteren sind auch die errechneten Ru-N_{Tetrazin}-Bindungen durch den größeren π -Akzeptorcharakter des neutralen Tetrazinrings im Falle von **7** und der höheren σ -Donorstärke des radikal-anionischen Tetrazinrings in **8** kürzer und stabiler als die Bindungen zum N-Atom der Pyridyl-Einheiten des bptz-Liganden. Es ergibt sich jedoch eine entscheidende Abweichung zwischen den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen und den der DTF-Rechnungen: Durch die insgesamt größeren Bindungslängen des Ru²⁺-Ions zu den N-Donoratomen des bptz-Liganden wird die π -Rückbindung geschwächt. Folglich wird weniger Elektronendichte vom Metallzentrum in das antibindende π^* -MO des Brückenliganden übertragen, sodass die theoretische NN-Bindung stabiler und kürzer ist als die experimentelle. Basierend auf der durchgeführten Geometrieoptimierung wurde für den radikal-anionischen Komplex **8** die Spindichteverteilung im Komplexkation bestimmt. Diese wird im nachfolgenden ESR-spektroskopischen Teil dieses Kapitels visualisiert und beschrieben.

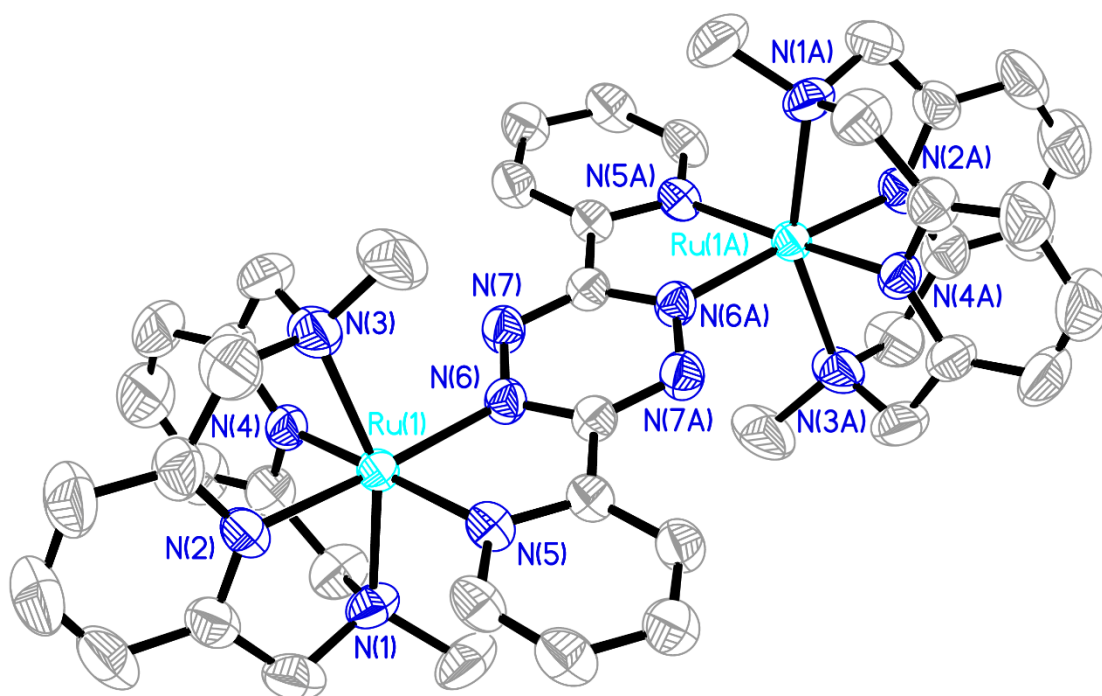


Abbildung 71: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8**) bei 150 K.**

Der Vergleich mit den strukturell ähnlichen bptz⁰-verbrückten homodinuklearen Metallkomplexen $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\text{bptz})] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ^[141] und $[\{\text{Ru}([\text{12}]\text{aneS}_4)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{NO}_2$ ^[185] aus der Literatur untermauert die Plausibilität der Resultate und deren Interpretationen, die im Rahmen der strukturellen Charakterisierung von **7** und **8** aufgestellt worden sind. Wie die in dieser Forschungsarbeit diskutierten zweikernigen Ru-Komplexe besitzen auch die Literaturverbindungen Ru-N_{Tetrazin}-Bindungslängen, die kürzer sind als die entsprechenden Bindungen des Metallions zum Pyridinring des Brückenliganden, was im Falle seines neutralen Zustands dem starken π -Akzeptorcharakter des zentralen Tetrazinrings geschuldet ist.^[104,141] Auch beinhalten beide bptz⁰-verbrückten Referenzverbindungen eine NN-Doppelbindung^[141,185], die mit derjenigen von **7** übereinstimmt, was den festgestellten Oxidationszustand des Brückenliganden zusätzlich bestätigt. Darüber hinaus weisen $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\text{bptz})] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ^[141] und $[\{\text{Ru}([\text{12}]\text{aneS}_4)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{NO}_2$ ^[185] analog zu **7** nur eine geringfügige Verdrillung des bptz-Liganden auf, was neben der charakteristischen NN-Doppelbindung ein weiteres Indiz für das Vorliegen eines neutralen

Brückenliganden darstellt.^[104] Jedoch offenbaren die genannten Literaturverbindungen mit axialen Bindungswinkeln größer als 170 °^[141,185] einen deutlich geringeren Verzerrungsgrad als die hier diskutierten dinuklearen Ru-Komplexe mit axialen Bindungswinkeln im Bereich von 155 ° (Tabelle 27). Diese Beobachtung hat ihre Ursache, wie bereits erwähnt, in der tetragonalen Verzerrung, die durch die Koordination der Diazapyridinophan-Liganden an die Ru²⁺-Ionen erzeugt wird (vgl. Abschnitt 3.2 und Abschnitt 5.2.1).^[33] Darüber hinaus wird bei Betrachtung von Tabelle 28 der Einfluss der verschiedenen Co-Liganden auf die Bindungssituation zwischen dem Metallzentrum und dem Brückenliganden ersichtlich: Je größer die σ -Donorstärke des Co-Liganden, desto elektronenreicher ist das jeweilige Ru²⁺-Ion, desto stärker ist dessen π -Rückbindung zum bptz-Liganden und desto kürzer ist die Ru-N_{Tetrazin}-Bindung. Dementsprechend weist $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\text{bptz})] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[141] mit einem harten, negativ geladenen acac-Liganden von allen Verbindungen in Tabelle 28 die stärkste π -Rückbindung und damit kürzeste Ru-N_{Tetrazin}-Bindung auf. Das andere Extrem bildet $[\{\text{Ru}([\text{12}]\text{aneS}_4)_2(\text{bptz})\}](\text{PF}_6)_4 \cdot 4 \text{CH}_3\text{NO}_2$ ^[185] mit einem weichen, neutralen S-Donorliganden, der über die schwächste σ -Donorfähigkeit und damit längste Ru-N_{Tetrazin}-Bindung verfügt. Hinsichtlich σ -Donorstärke und π -Rückbindungsfähigkeit ist **7** mit dem L-N₄Me₂-Liganden zwischen den beiden Referenzsubstanzen einzuordnen.

Tabelle 28: Vergleich charakteristischer Bindungslängen von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{MeCN}$ (7**) und $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**8**) mit entsprechenden Literaturwerten.**

Bindung	Bindungslänge / Å in 7	Bindungslänge / Å in 8	Bindungslänge / Å in	Bindungslänge / Å in
			$[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\text{bptz})] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[141]	$[\{\text{Ru}([\text{12}]\text{aneS}_4)_2(\text{bptz})\}](\text{PF}_6)_4 \cdot 4 \text{CH}_3\text{NO}_2$ ^[185]
Ru – N _{bptz, Py}	2.094	2.081	2.020	2.113
Ru – N _{bptz, Tz}	1.996	2.038	1.946	2.038
N – N	1.344	1.391	1.344	1.336

5.3.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**7**)

Aufgrund seiner diamagnetischen Natur eignet sich $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**7**) für eine zusätzliche strukturelle Charakterisierung in CD_3CN mittels NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur. Deren Resultate werden durch die folgenden Abbildungen grafisch dargestellt. Bedingt durch die in **7** vorherrschende Komplexsymmetrie und die sich daraus ergebende Äquivalenz der zwei Pyridyl-Einheiten des bptz-Liganden erzeugt dieser vier Protonensignale im aromatischen Bereich mit je einer Integration von Zwei und sechs Kohlenstoffresonanzen im jeweils betreffenden NMR-Spektrum.^[106,170] Die zwei terminalen Diazapyridinophan-Liganden liegen jeweils in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung mit einer Faltung entlang der $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Ru-N}_{\text{Amin}}$ -Achse^[33,159] vor, in der die Pyridin-Ringe eine unterschiedliche Ausrichtung zum Brückenliganden aufweisen. Daraus ergeben sich insgesamt vier Protonensignale im Tieffeld und vier Resonanzen im Hochfeld des ^1H -NMR-Spektrums. Durch die Existenz des Inversionszentrums in der Mitte des Tetrazinrings sind beide Makrozyklen chemisch äquivalent, sodass die jeweils doppelten Signalsätze identisch sind. Darüber hinaus offenbart das ^{13}C -NMR-Spektrum insgesamt neun Signale, die zu den Diazapyridinophan-Liganden gehören. Außerdem sind im Protonenspektrum eine zusätzliche Resonanz bei 2.16 ppm, die dem Wasseranteil im verwendeten Lösungsmittel geschuldet ist, und ein Multiplet bei 1.94 ppm zu erkennen, das dem applizierten Lösungsmittel zugesprochen werden kann. Zudem kann ein Singulett bei 1.96 ppm mit einer Integration von Fünf detektiert werden, das durch die zwei Moleküle MeCN pro Komplexbildung verursacht wird.^[186] Letzteres Signal verdeutlicht, dass etwa 17 % des co-kristallisierten Lösungsmittels in Verbindung **7** verloren gegangen sind.

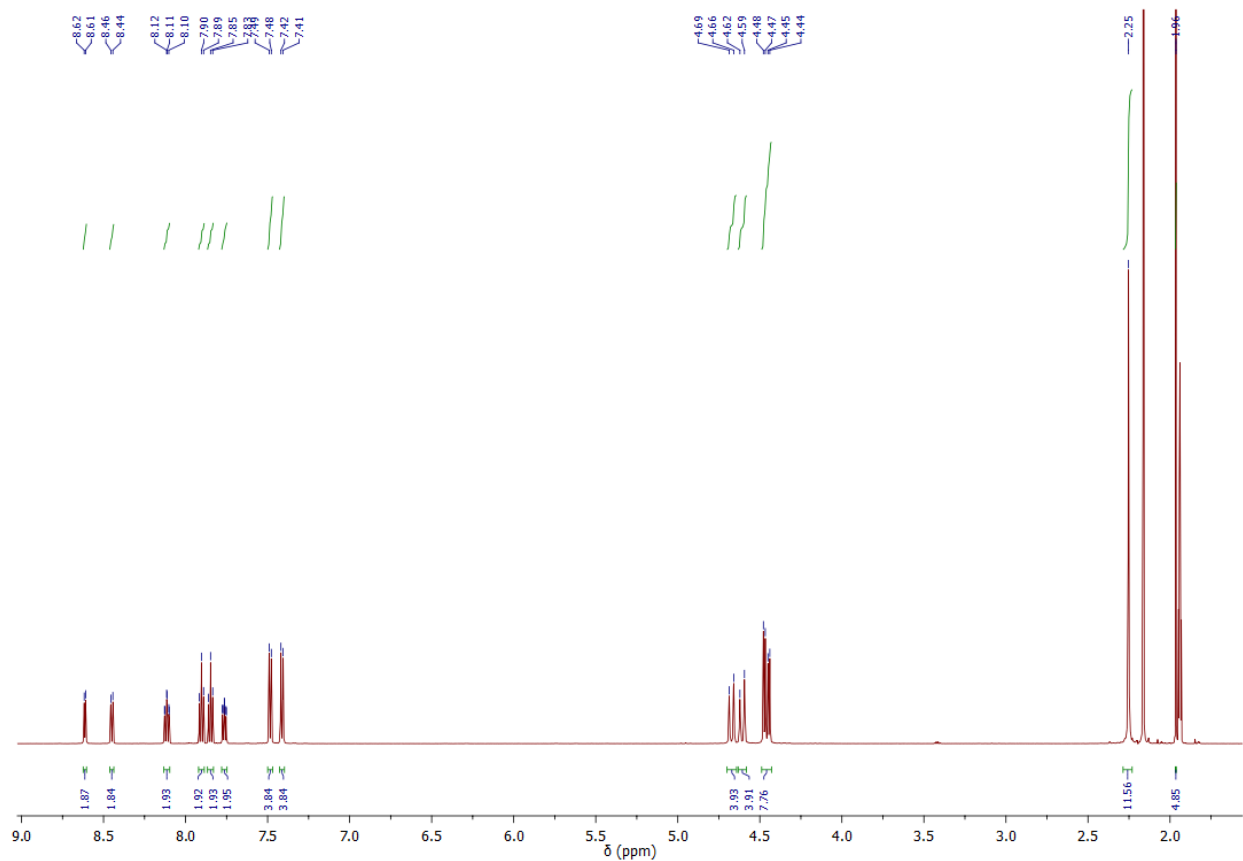


Abbildung 72: ^1H -Spektrum von $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

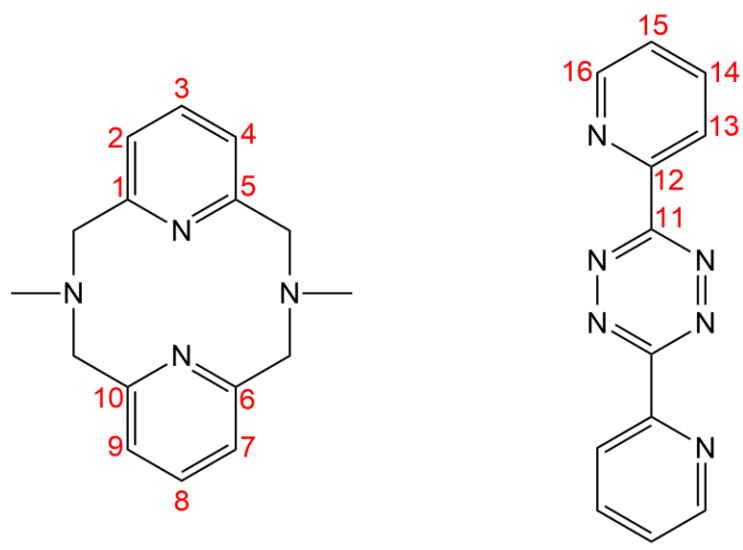


Abbildung 73: Nummerierung für die C-Atome von $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.

Durch Anwendung der Atomnummerierung aus Abbildung 73 und ergänzenden 2D-NMR-Experimenten (Abschnitt 10.6), die sich im Anhang dieser Dissertation befinden, ergibt sich bezüglich des bptz-Liganden folgende Zuordnung: Das doppelt dublettierte Dublett bei 8.62 ppm ($^3J = 5.6$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz) lässt sich H-16 zuordnen, das aufgrund seiner direkten Nachbarschaft zum elektronegativen Stickstoffatom in der Pyridyl-Einheit des Brückenliganden am stärksten tieffeldverschoben ist. Das am zweitstärksten entschirmte Proton ist H-13, das sich in der Nähe des stickstoffreichen Tetrazinrings befindet und das doppelt dublettierte Dublett bei 8.45 ppm ($^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz) generiert. Diese Zuordnung wird zusätzlich untermauert durch die angewandte HMBC-Untersuchung, die eine Kopplung von H-13 mit C-11 aufzeigt, das sich im zentralen Tetrazinring befindet. Nach Vergabe der Positionen 13 und 16 ermöglicht nun das durchgeführte HH-COSY-Experiment eine Zuweisung der restlichen zwei Resonanzen im aromatischen Teil des ^1H -NMR-Spektrums, die zum bptz-Liganden gehören: Demnach liegt eine Kopplung zwischen H-16 und dem Multiplett im Bereich von 7.75 ppm bis 7.78 ppm vor, sodass dieses H-15 zugewiesen werden kann. Folgerichtig verbleibt jetzt nur noch das dublettierte Triplet bei 8.12 ppm ($^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), das mit H-13 korreliert und dementsprechend H-14 zugeordnet werden kann.

Auf Grundlage der durchgeführten HMQC-Untersuchung lässt sich die aufgestellte Korrelation zwischen den vier aromatischen Protonen des bptz-Liganden und den jeweils gebundenen C-Atomen (Tabelle 29) zweifelsfrei nachweisen. Somit sind vier der sechs unterschiedlichen Kohlenstoffatome des gebundenen bptz-Liganden zugeordnet. Die verbleibenden zwei Kohlenstoffatome tragen keine Wasserstoffatome und lassen sich anhand ihrer Position im Ligandsystem zuweisen. Das am stärksten tieffeldverschobene Signal bei 166.7 ppm gehört demnach zu C-11, da dieses im Tetrazinring in direkter Nachbarschaft zu zwei elektronegativen Stickstoffatomen lokalisiert ist. Damit muss die letzte verbleibende Resonanz bei 150.3 ppm mit C-12 korreliert sein.

Die hier getroffene Zuordnung der NMR-Resonanzen des bptz-Liganden in **7** deckt sich mit der der strukturell ähnlichen Referenzsubstanz $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ ^[106], in der der Brückenligand ebenfalls in einem dinuklearen symmetrischen Metallkomplex mit einer oktaedrischen N-Donor-umgebung der Ru^{2+} -Ionen vorliegt.

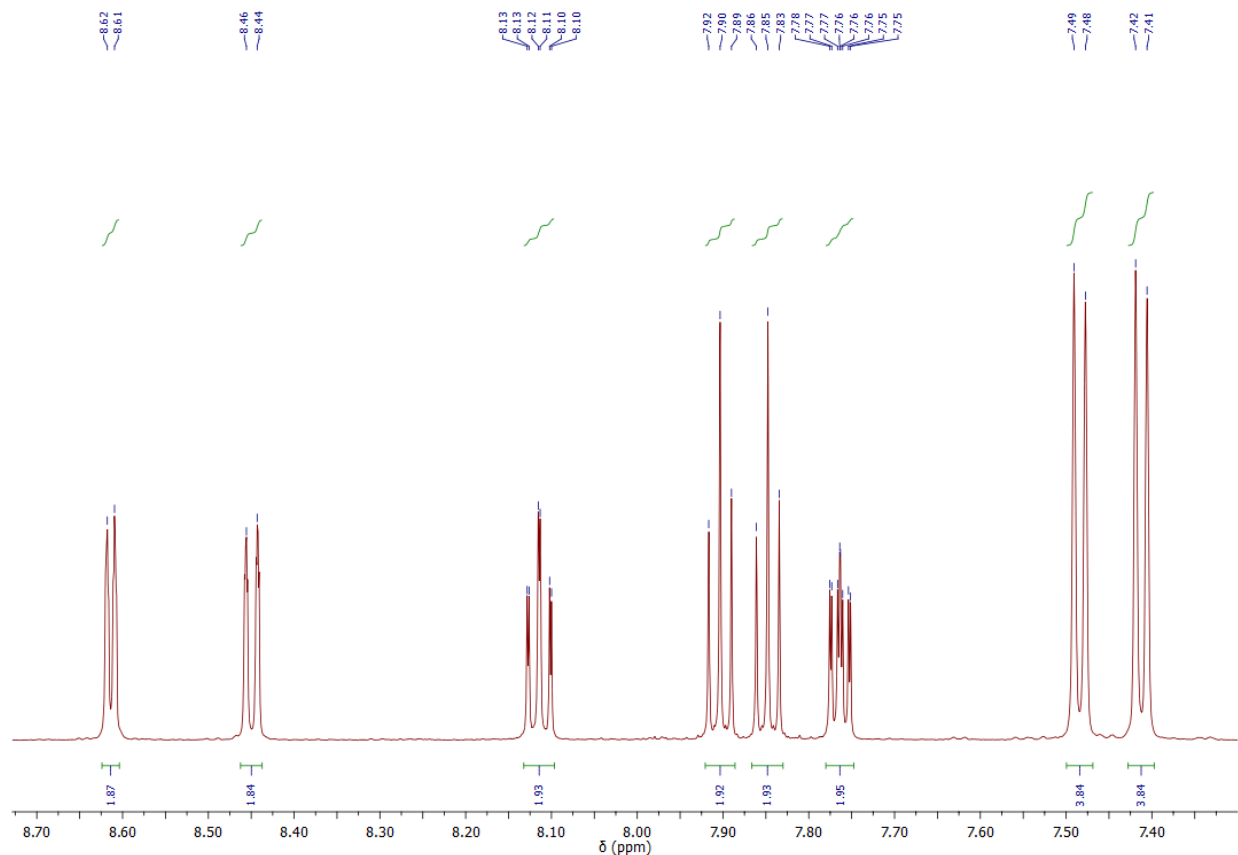


Abbildung 74: Aromatischer Bereich des ^1H -Spektrums von $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN} (7)$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

Da bedingt durch das Inversionszentrum in der Mitte des Tetrazinrings beide Komplexhälften in **7** identisch sind, sind die terminalen $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden chemisch äquivalent. Jedoch sind die Pyridin-Ringe des Diazapyridinophan-Liganden, wie bereits erwähnt, in unterschiedlicher Weise zum Brückenliganden ausgerichtet, sodass jeweils ein eigener Signalsatz für die Protonen an den Pyridinringen und den Methylen-Einheiten resultiert. Durch Anwendung der Atomnummerierung in Abbildung 73 und der durchgeführten 2D-NMR-Experimenten (Abschnitt 10.6) im Anhang dieser Forschungsarbeit erhält man folgende Signalzuordnung für den Makrozyklus: Für die Protonen H-3 und H-8 im Pyridin-Ring in para-Stellung zum N-Atom ergibt sich für jede Pyridyl-Einheit je ein Triplett, eines bei 7.90 ppm ($^3J = 7.9$ Hz), das andere bei 7.85 ppm ($^3J = 7.9$ Hz). Eine genauere Zuordnung, welches Proton gehört konkret zu welchem Triplett und damit Pyridin-Ring, ist auf Basis der vorliegenden experimentellen Resultate nicht möglich. Mit Hilfe der Ergebnisse des angewandten HH-COSY-Experiments können nun die Signale der jeweils benachbarten

Protonen in meta-Stellung zum Pyridin-N-Atom gefunden werden: Demnach liegt eine Korrelation zwischen dem Triplett bei 7.90 ppm und dem Dublett bei 7.49 ppm ($^3J = 7.9 \text{ Hz}$) vor, sodass Letzteres den chemisch äquivalenten Protonen H-2 und H-4 zugewiesen werden kann.

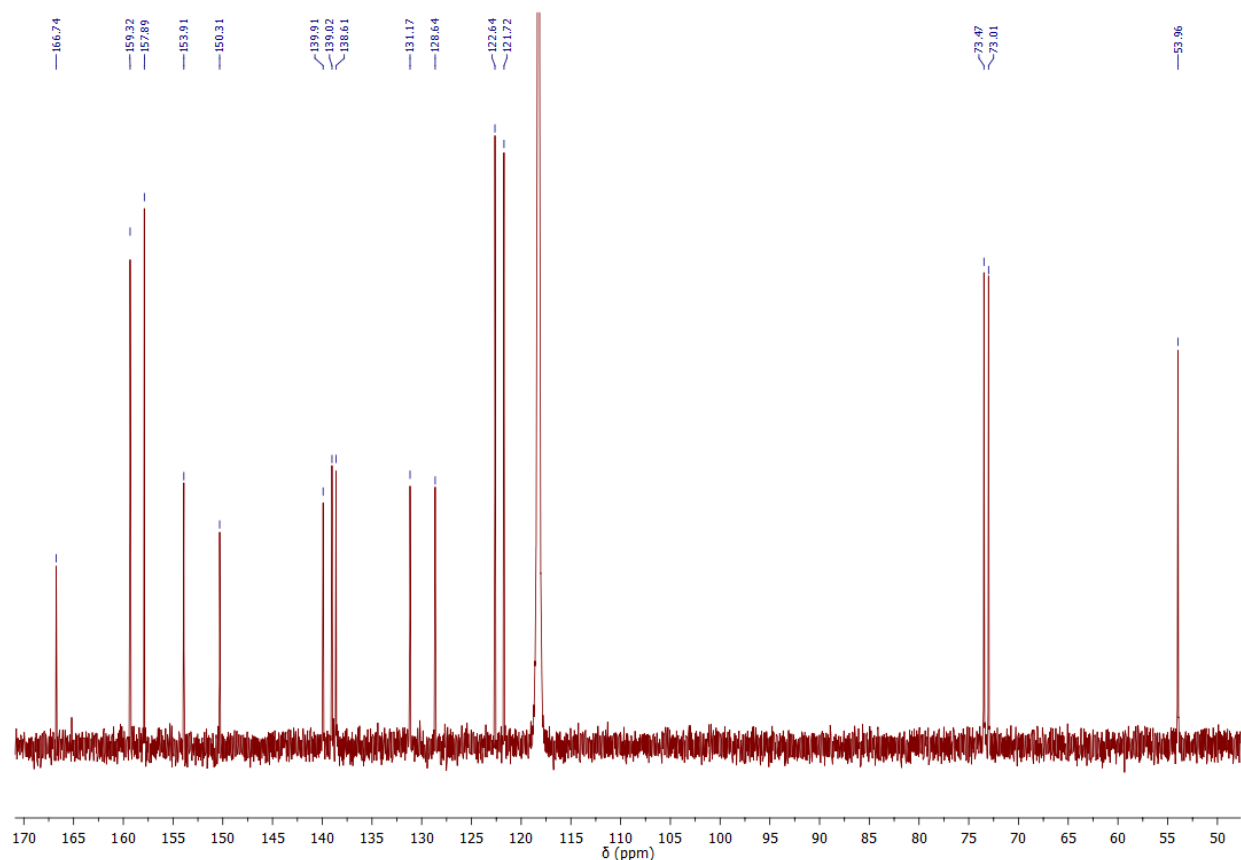


Abbildung 75: ^{13}C -Spektrum von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

Durch eine analoge Herangehensweise ergibt sich eine Beziehung zwischen dem Triplett bei 7.85 ppm und dem Dublett bei 7.42 ppm ($^3J = 7.9 \text{ Hz}$), das somit den chemisch äquivalenten Protonen H-7 und H-9 zugeschrieben werden kann. Im Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums werden zwei Dubletts bei 4.68 ppm ($^2J = 16.5 \text{ Hz}$) und 4.61 ppm ($^2J = 16.6 \text{ Hz}$) und ein Multiplett im Bereich zwischen 4.48 ppm und 4.44 ppm ersichtlich, die jeweils den Protonen der Methylen-Einheiten zugeordnet werden können. Im freien $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Ligand sind diese durch die Dynamik in Lösung gemittelt, sodass nur ein breites Signal resultiert.^[159] Hier in der vorliegenden gebundenen Form sind bedingt durch die Rigidität des Ligandgerüsts alle Methylen-Einheiten

unterschiedlich, sodass insgesamt vier Dubletts als Resonanzen erscheinen, von denen zwei so eng beieinanderliegen, dass diese als ein Multiplett betrachtet werden. Letztlich verbleiben somit nur noch die Methyl-Protonen, die sich in Form eines breiten Singuletts bei 2.25 ppm äußern.

Mittels der vorliegenden Ergebnisse der HMQC-Untersuchung können die Kohlenstoffatome, an die die aromatischen Protonen des L-N₄Me₂-Liganden gebunden sind, aufgespürt werden (Tabelle 29). Das am stärksten hochfeldverschobene Signal bei 54.0 ppm gehört zu den Kohlenstoffatomen der Methyl-Gruppen, die nächsten zwei in Richtung Tieffeld erscheinenden Resonanzen bei 73.0 ppm und 73.5 ppm lassen sich den Kohlenstoffatomen der Methylen -Einheiten zuweisen. Damit verbleiben nur noch die Kohlenstoffatome in ortho-Stellung zu den Pyridin-N-Atomen, die mit den Resonanzen bei 159.3 ppm und 157.9 ppm korreliert sind. Jedoch lässt sich auf Basis der experimentellen Resultate diesbezüglich keine genauere Zuordnung treffen, sodass in Tabelle 29 an den betreffenden Stellen nur die allgemeine Bezeichnung L-N₄Me₂ erscheint.

Die Zuordnung und Interpretation der Signale des L-N₄Me₂-Liganden decken sich mit denjenigen früherer Forschungsarbeiten im Arbeitskreis *Krüger*.^[13,35,76,159]

Tabelle 29: Zuordnungen der Signale im ^1H - und ^{13}C -Spektrum von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN (7)}$.

^1H -Spektrum Signal/ppm	Zuordnung	^{13}C -Spektrum Signal/ppm	Zuordnung
8.62	H-16	166.7	C-11
8.45	H-13	159.3	L-N ₄ Me ₂
8.12	H-14	157.9	L-N ₄ Me ₂
7.90	H-3	153.9	C-16
7.85	H-8	150.3	C-12
7.78 – 7.75	H-15	139.9	C-3
7.49	H-2, H-4	139.0	C-8
7.42	H-7, H-9	138.6	C-14
4.68	CH ₂	131.2	C-15
4.61	CH ₂	128.6	C-13
4.48 – 4.44	CH ₂	122.6	C-2, C-4
2.25	CH ₃	121.7	C-7, C-9
-	-	73.5	CH ₂
-	-	73.0	CH ₂
-	-	54.0	CH ₃
-	-	-	-

5.3.3 ESR-spektroskopische Charakterisierung von von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**)

$[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) wurde ESR-spektroskopisch in gelöster Form bei 65 K untersucht. Das dabei erhaltene ESR-Spektrum ist zusammen mit der dazugehörigen Anpassung in Abbildung 76 dargestellt. Es verifiziert die Resultate der vorangegangenen strukturellen Charakterisierung von **8**, laut der das betreffende dinukleare System aus zwei diamagnetischen Ru^{2+} -Ionen besteht, die über einen radikal-anionischen Brückenliganden miteinander verknüpft sind. Somit bildet das ungepaarte Elektron des bptz-Liganden den einzigen Spinträger des Komplexes, der zu einer Resonanz im resultierenden ESR-Spektrum führt. Auf Basis der durchgeführten Anpassung (Tabelle 30) ergibt sich ein realer g -Wert von 1.987. Dieser ist um 0.015 kleiner als der g -Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.002^{[173]}$). Diese Abweichung wird im Falle von **8** durch die schwache Spin-Bahn-Kopplung der N-Atome im Tetrazinring verursacht, die mit dem ungepaarten Elektron interagieren.^[105,180,181] Im Vergleich zu den bisher angepassten Ni- (Abschnitt 5.2.7.2) und Cu-Komplexen (Abschnitt 5.2.8.2) sind die hier beobachtete Abweichung vom g -Wert des freien Elektrons und die Anisotropie $\Delta g_{max} - g_{min}$ deutlich geringer ausgeprägt, was der Lokalisierung des ungepaarten Elektrons auf den Brückenliganden geschuldet ist. Durch den fehlenden Metallbeitrag resultiert ein ESR-Spektrum mit einem g -Wert, der näher an dem des freien Elektrons liegt.

Die berechnete Spindichteverteilung in Abbildung 77 untermauert den im ESR-Spektrum sichtbaren Zustand mit $m_s = \pm 1/2$. Dabei ist die Elektronendichte analog zu den bisher diskutierten radikalverbrückten homodinuklearen 3d-Übergangsmetallkomplexen dieser Forschungsarbeit im π^* -Orbital (a_u) an den vier N-Zentren des zentralen Tetrazinrings lokalisiert.^[147] Gemäß *Kaim* et al. sollte die Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons zu allen gekoppelten N-Atomen (^{14}N , $I = 1$) äquivalent sein, was durch die symmetrische Spindichteverteilung in Abbildung 77 untermauert wird, sodass für ein isotropes radikalverbrücktes System mit zwei diamagnetischen Metallionen wie **8** ein symmetrisches Neun-Linien-Spektrum resultiert.^[147–149] Eine solche Linienstruktur ist jedoch im ESR-Spektrum von **8** nicht ersichtlich. Es sind bei der gegebenen

Messtemperatur von 65 K nur nicht vollständig aufgelöste Hyperfeinkopplungen zu erkennen, die zu Linienverbreiterungseffekten führen.^[105] Eine Wiederholung der ESR-spektroskopischen Untersuchung der radikalverbrückten Ru-Verbindung bei Raumtemperatur sollte zu deutlich besser aufgelösten Hyperfeinstrukturen führen.^[180] Nichtsdestotrotz belegt das ESR-Spektrum von **8** eindeutig dessen zuvor beschriebene elektronische Struktur mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$.

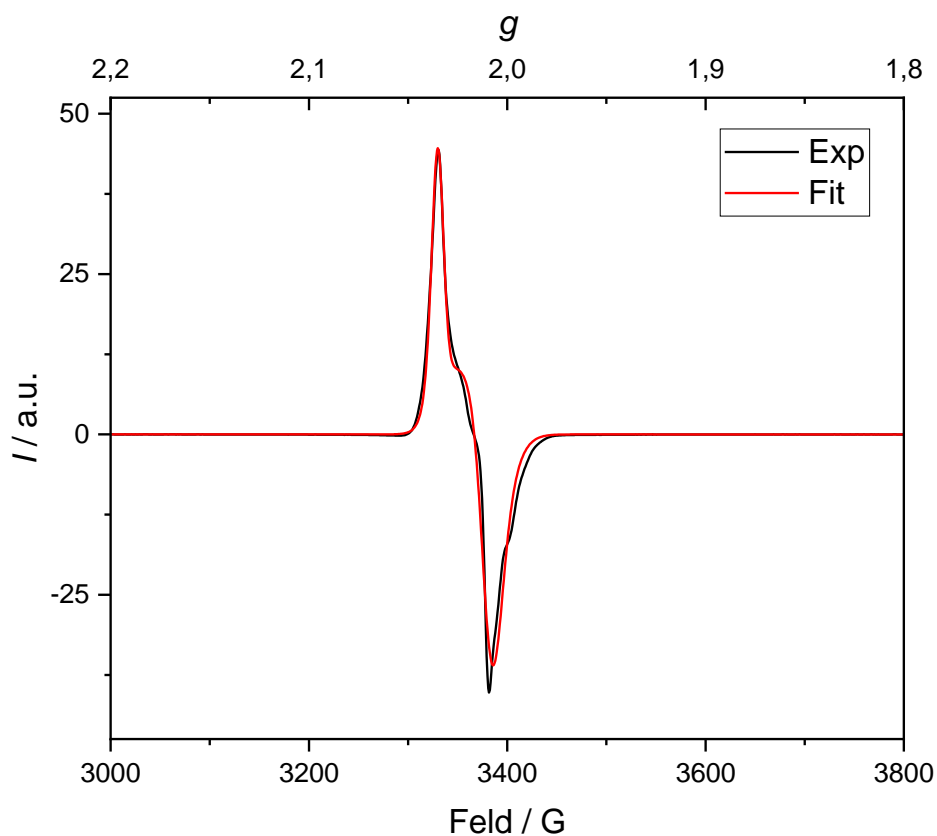


Abbildung 76: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{Ru(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (8**) bei 65 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).**

Tabelle 30: Anpassungsparameter für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8**) bei 65 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G.**

	g_1	g_2	g_3	Mittel	$\Delta g_{\text{Mittel}} - g_e$	$\Delta g_{\text{max}} - g_{\text{min}}$
5	1.976	1.981	2.005	1.987	0.015	0.029

Der Vergleich der ESR-spektroskopischen Parameter von **8** mit denjenigen der Referenzverbindungen $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[105] und $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[187] (Tabelle 31) unterstreicht die Richtigkeit der durchgeführten Anpassung. Alle genannten radikalverbrückten Ru-Systeme weisen einen gemittelten reellen g -Wert bei oder knapp unter 2.000 auf und eine g -Anisotropie von ca. 0.030. Wo auf der einen Seite $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[187] und $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ sich durch eine axiale ESR-Resonanz mit $g_{\parallel} > g_{\perp}$ auszeichnen^[105], generiert **8** bei der gegebenen Messfrequenz ein weitgehend rhombisches Signal. Im ESR-Spektrum von $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[187] ist im Gegensatz zu **8** die Hyperfeinstruktur aufgelöst, sodass das erwartete Nonett offenbar wird.^[147–149]

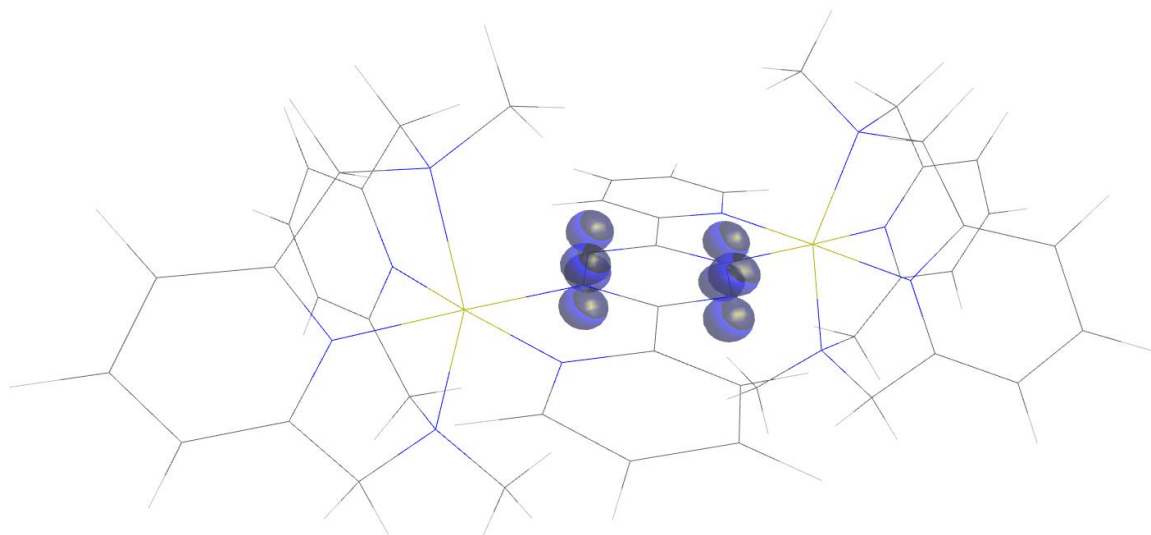


Abbildung 77: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$.

Tabelle 31: Vergleich der ESR-Anpassungsparameter der Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8**) mit Referenzsubstanzen aus der Literatur.^[181]**

	g_1	g_2	g_3	Mittel	$\Delta g_{max} - g_{min}$	ν / GHz
8	2.005	1.981	1.976	1.987	0.029	9.5
$[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[105]	2.013	1.986	1.986	1.995	0.027	285
$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[187]	2.022	1.989	1.989	2.000	0.033	9.5

5.3.4 Elektrochemische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Ru^{2+}

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Verbindungen $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**7**) und $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP- bzw. TBA- PF_6 -Lösung vs. SCE werden in Form der folgenden Abbildungen und Tabellen präsentiert. Abbildung 78 zeigt dabei das Cyclovoltammogramm von **8**. Man erkennt, analog zu den elektrochemischen Eigenschaften der in Abschnitt 5.2.5 diskutierten Verbindungsreihe der radikalverbrückten homodinuklearen 3d-Übergangsmetallkomplexe, auf der Oxidationsseite zunächst die reversible Elektronenabgabe des radikal-anionischen bptz -Liganden bei einem Halbstufenpotential von -0.208 V. Auch hier ist somit die Reduktion des freien bptz -Liganden ($E_{1/2} = -0.792 \text{ V}$, Abschnitt 10.3.3) durch die Koordination an zwei elektrophile Metallionen, die die Elektronendichte im Brückenliganden senken, positiv verschoben^[121,139,173], obgleich das Ausmaß dieser Verschiebung bei **8** geringer ausfällt als bei den im Abschnitt 5.2.5 aufgeführten dinuklearen Komplexen mit 3d-Übergangsmetallionen, deren ligandenzentrierte Oxidationen bei Potentialen größer als -0.112 V lokalisiert sind. Diese Beobachtung begründet sich auf die im Vergleich zu den 3d-Übergangsmetallionen stärkere π -Rückbindung des Ru^{2+} -Ions zum Brückenliganden, die dessen Elektronendichte erhöht und somit dessen Reduktion erschwert. Die Reversibilität der angesprochenen Oxidation des Brückenliganden auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala wurde durch Anwendung der semiempirischen Formel nach *Nicholson*^[174] (Tabelle 33) bestätigt. Auf eine weitergehende Untersuchung mittels Coulometrie wurde an dieser

Stelle verzichtet, da es, analog zu den Fe-haltigen Systemen (Abschnitt 5.2.5) und wie bereits in der Synthesebeschreibung dieses Kapitels (Abschnitt 5.3) erwähnt, möglich gewesen ist, den einfach oxidierten Zustand von **8** präparativ in Form der Verbindung **7** zu generieren. Deren strukturelle Charakterisierung (Abschnitt 5.3.1) untermauert die Zuordnung der ersten Oxidationswelle von **8** zur Elektronenabgabe des bptz-Liganden. Damit bilden Ru^{2+} und Fe^{2+} die einzigen Metallionen dieser Dissertation, die in der Lage sind, stabile bptz^0 -verbrückte homodinukleare Komplexe hervorzubringen.

Die zweite detektierte Oxidationswelle bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 1.358 \text{ V}$ lässt sich auf Basis der bisherigen Resultate mit der Oxidation eines der beiden Metallzentren in **8** verknüpfen. Die Reversibilität dieser metallzentrierten Elektronenabgabe wurde sowohl mit Hilfe der semiempirischen Formel nach *Nicholson*^[174] (Tabelle 33) also auch coulometrisch bestätigt. An dieser Stelle sei der Leser darauf hingewiesen, dass in diesem Abschnitt primär die elektrochemischen Resultate von **8** dargestellt sind und nur vereinzelt an ausgewählten Stellen auf Messergebnisse von **7** zurückgegriffen wird, da beide Spezies elektrochemisch reversibel ineinander überführt werden können und somit das gleiche Cyclovoltammogramm zeigen. Für die Cyclovoltammogramme des Komplexes **7** sei der Leser auf den Anhang dieser Forschungsarbeit (Abschnitt 10.7) verwiesen.

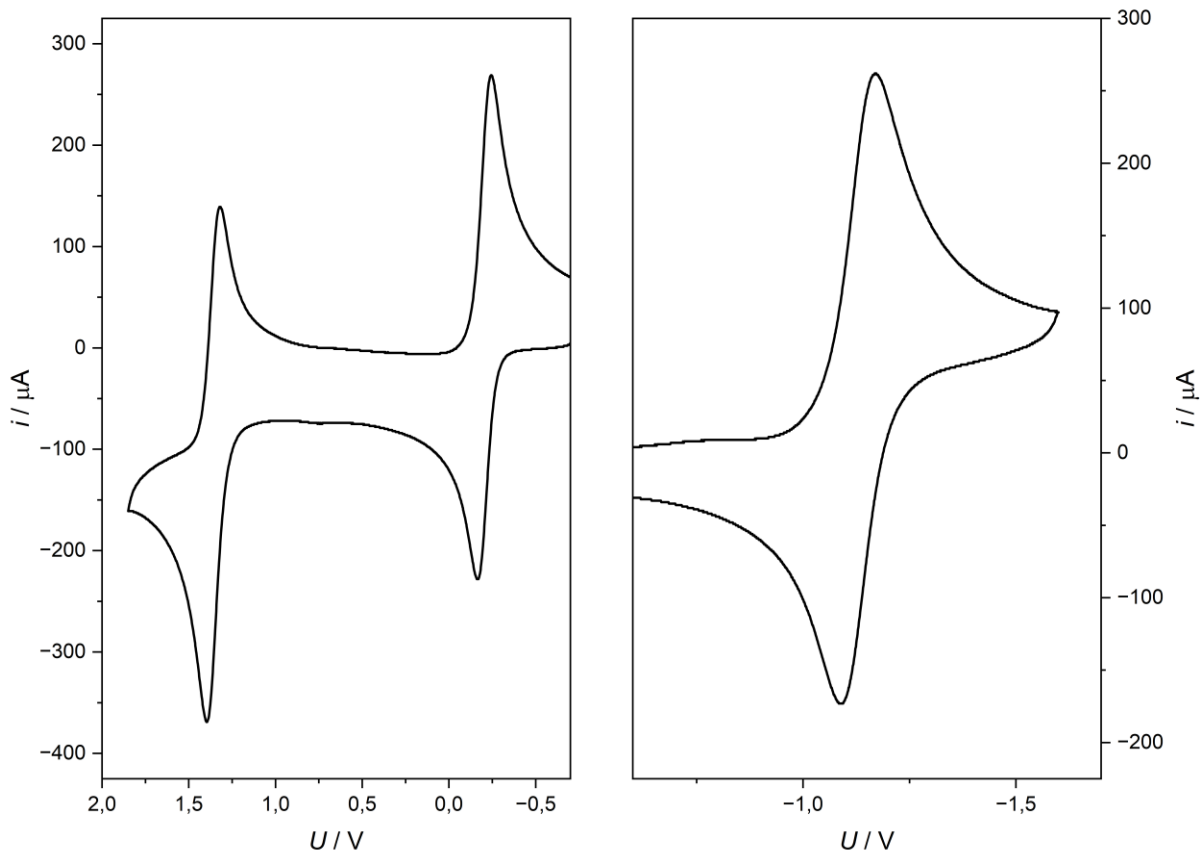


Abbildung 78: Cyclovoltammogramm der Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8**) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.**

Durch die metallzentrierte Oxidation bei 1.358 V wird der Komplex **8** bzw. **7** in einen gemischtvalenten Zustand, $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \mathbf{7}^+$, überführt, der auch UV/Vis-spektroskopisch verifiziert werden konnte, wie die nachfolgende UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung noch zeigen wird. Auch hinsichtlich dieses Sachverhalts verhalten sich die Ru-Komplexe analog zu ihren Fe-haltigen Pendants (Abschnitt 5.2.5), die ebenfalls nach der ligandzentrierten ersten Oxidationswelle eine Elektronenabgabe der Metallzentren aufweisen, die die Bildung einer gemischtvalenten Spezies zur Folge hat.

Die Reduktionsseite von **8** beinhaltet zwei Prozesse. Die erste Reduktion bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1.130 \text{ V}$ wurde mittels der semiempirischen Methode nach *Nicholson*^[174] (Tabelle 33) untersucht und im Rahmen dessen als reversibel auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala klassifiziert. Ein endgültiger Beleg der Reversibilität durch eine coulometrische

Untersuchung ist im Zuge dieser Dissertation nicht erfolgt. Durch die Potentialdifferenz von ca. 1.0 V zur bereits diskutierten Oxidation des Brückenliganden bei -0.208 V könnte laut *Kaim et al.*^[139,142] die erste Reduktionswelle von **8** der Elektronenaufnahme des monoanionischen bptz-Liganden zugewiesen werden. Sofern das elektrochemische Verhalten der Ru-Verbindungen auch an dieser Stelle wieder ähnlich sein sollte zu dem der Fe-Systeme (Abschnitt 5.2.5), kann eine Irreversibilität der Reduktion des koordinierten monoanionischen bptz-Liganden in **8** postuliert werden, die noch durch die erwähnte ausstehende coulometrische Untersuchung bestätigt werden muss. Darüber hinaus lässt sich noch ein unbekannter eindeutig irreversibler Reduktionsprozess bei -1.945 V ausmachen, der vermutlich mit der Elektronenaufnahme der Diazapyridinophan-Liganden zusammenhängt. Diese führt zur Dissoziation des vorherigen dinuklearen Systems. Dessen Zerfallsprodukte werden im Umkehrstrom bei -0.5 V oxidiert (vollständiges Cyclovoltammogramm hinsichtlich der Reduktionsseite von **8**, Anhang, Abschnitt 10.7). Diese Feststellung basiert auf der cyclovoltametrischen Messung von **8** (Abbildung 78), die nur bis zu einem Potential von -1.6 V durchgeführt worden ist und keine zusätzlichen Oxidationsprozesse im Umkehrstrom offenbart. Somit muss die Oxidationswelle bei -0.5 V mit dem Reduktionsvorgang bei -1.945 V assoziiert sein.

Tabelle 32: Oxidations- und Reduktionswellen mit den dazugehörigen kathodischen Spitzenpotentialen E_{pc} und Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ der Verbindung $\{[Ru(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (8**) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.**

E_{pc} / V	$E_{1/2} / V$
-1.945	-1.130
	-0.208
	1.358

Tabelle 33: Ergebnisse der Nicholson-Methode^[174,175] mit dem Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v für die Verbindungen $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7**) und $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**).**

	8		7
$E_{1/2} / \text{V}$	-1.130	-0.208	1.365
$v / \text{mV/s}$	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}	i_{pa} / i_{pc}
200	0.9771	1.0920	0.7901
100	0.9685	1.0743	0.7821
50	1.0076	1.0501	0.9960
20	0.9656	0.9737	1.0019
10	0.9274	0.9161	0.9110

Tabelle 34 zeigt den Vergleich der elektrochemischen Resultate von **8** mit strukturell ähnlichen Referenzverbindungen aus der Literatur.^[141] Diese zeichnen sich analog zu **8** durch reversible metallzentrierte Oxidationen (Elektronenabgabe der Ru^{2+} -Ionen) und ligandzentrierte Reduktionen (Elektronenaufnahme des bptz-Liganden) aus. Dabei sind in den Cyclovoltammogrammen der Verbindungen $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[188] und $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[106] jeweils beide Metalloxidationen ersichtlich, wohingegen im verwendeten Potentialbereich bis 2.0 V von **8** nur der erste der zwei möglichen metallzentrierten Oxidationsprozesse erscheint. Sowohl bezüglich **8** als auch $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[106] sind die einfache und doppelte Reduktion des bptz-Liganden auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala als reversibel klassifiziert. Nur $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[188] offenbart eine irreversible zweifache Reduktion des Brückenliganden. Da alle Substanzen in Tabelle 34 den gleichen Brückenliganden tragen und sich nur in ihren terminalen Liganden unterscheiden, ist an dieser Stelle ein Vergleich des Einflusses der Co-Liganden auf die elektrochemischen Eigenschaften der homodinuklearen Ru-Komplexe möglich. Die Potentiale von **8** und $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[188] sind im Vergleich zu denen von $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[106] positiv verschoben, da durch die π -Akzeptorfähigkeit der Diimin-Liganden den Metallzentren Elektronendichte entzogen wird, sodass sich diese schlechter oxidieren

lassen.^[106] Als direkte Folge dieses Effekts wird die π -Rückbindung der Metallionen zum Brückenliganden geschwächt, sodass weniger Elektronendichte auf diesen übertragen wird und er sich leichter reduzieren lässt. Im direkten Vergleich von **8** und $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[188] zeigt letztgenannte Verbindung die höheren Potentiale, was dem stärkeren π -Akzeptorcharakter von bpy im Vergleich zum L-N₄Me₂-Liganden geschuldet ist.

Tabelle 34: Vergleich der elektrochemischen Resultate mit den detektierten metall- (M) und ligandzentrierten (L) Elektronenübergängen von **8 mit $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ (in 0.1 M TBAP-MeCN vs. SCE)^[188] und $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ (in 0.01 M TBAP-MeCN vs. Ag/AgCl)^[106].**

8		$[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[188]		$[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ ^[106]	
<i>E_{pc}</i> / V	<i>E_{1/2}</i> / V	<i>E_{pc}</i> / V	<i>E_{1/2}</i> / V	<i>E_{pc}</i> / V	<i>E_{1/2}</i> / V
-1.945	-1.130 (L)	-1.250 (L)	-0.030 (L)	-1.550	-1.490 (L)
	-0.208 (L)		1.520 (M)		-0.700 (L)
	1.358 (M)		2.020 (M)		0.720 (M)
					1.560 (M)

5.3.5 UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^{0/-} und Ru²⁺

Die Verbindungen $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**7**) und $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) sowie die coulometrisch aus **7** erzeugte Spezies $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (**7⁺**) wurden UV/Vis-spektroskopisch in gelöster Form bei Raumtemperatur untersucht und die dabei erhaltenen Spektren zusammen in Abbildung 79 aufgetragen. Die detektierten sichtbaren Absorptionsbanden sind in Tabelle 35 gegenübergestellt.

8 weist diverse Parallelen zu der Reihe radikalverbrückter homodinuklearer 3d-Übergangsmetallkomplexe auf, deren UV/Vis-spektroskopische Charakteristika schon in Abschnitt 5.2.3 diskutiert worden sind. Analog dazu lassen sich auch für **8** im ultravioletten Wellenlängenbereich zwei intensive $\pi\text{-}\pi^*$ - bzw. $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Pyridin-Funktionen des L-N₄Me₂-^[13,35,160] und bptz-Liganden^[113,143,165] mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als 16000 Lmol⁻¹cm⁻¹ beobachten. Deren Absorptionsbanden überlagern sich gegenseitig, sodass eine genaue Zuordnung zu den genannten Liganden nicht möglich ist. Darüber hinaus lässt sich ebenfalls für **8** der für den bptz-Liganden charakteristische $n\text{-}\pi^*$ -Übergang wiederfinden, der, wie schon in Abschnitt 5.2.3 erwähnt, durch die Reduktion zu höheren Energien verschoben ist.^[104,109] Im Falle der radikalverbrückten Ru-Spezies führt diese hypsochrome Verschiebung zu einer Lokalisierung der betreffenden Bande bei 370 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 14281 Lmol⁻¹cm⁻¹. Diese besitzt im Gegensatz zu denjenigen der radikalanionischen homodinuklearen 3d-Übergangsmetallkomplexe keine deutlich erkennbaren Progressionsbanden. Hinsichtlich ihrer energetischen Position lässt sich die Radikalbande von **8** zwischen der der Co- (358 nm für **9**, 337 nm für **10**) und Fe-Komplexe (404 nm für **14**, 403 nm für **16**) einordnen. Diese im Vergleich zu den übrigen Übergangsmetallionen starke hypsochrome Verschiebung ist, wie bereits in Abschnitt 5.2.3 aufgeführt, auf eine höhere Elektronendichte am Brückenliganden zurückzuführen. Diese resultiert wiederum aus einer im Vergleich zu den 3d-Übergangsmetallionen stärkeren π -Rückbindung zwischen den Ru²⁺-Ionen und dem bptz-Liganden. Außerdem lassen sich intensive MLCT-Übergänge im Bereich zwischen 420 nm und 750 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als

4000 Lmol⁻¹cm⁻¹ ausmachen. Die Einordnung der Bandenstruktur oberhalb von 400 nm als MLCT-Anregungen begründet sich auf der leichten Oxidierbarkeit der Ru²⁺-Ionen und der energetisch niedrigen Position der π*-Ligandorbitale.^[35,104,139]

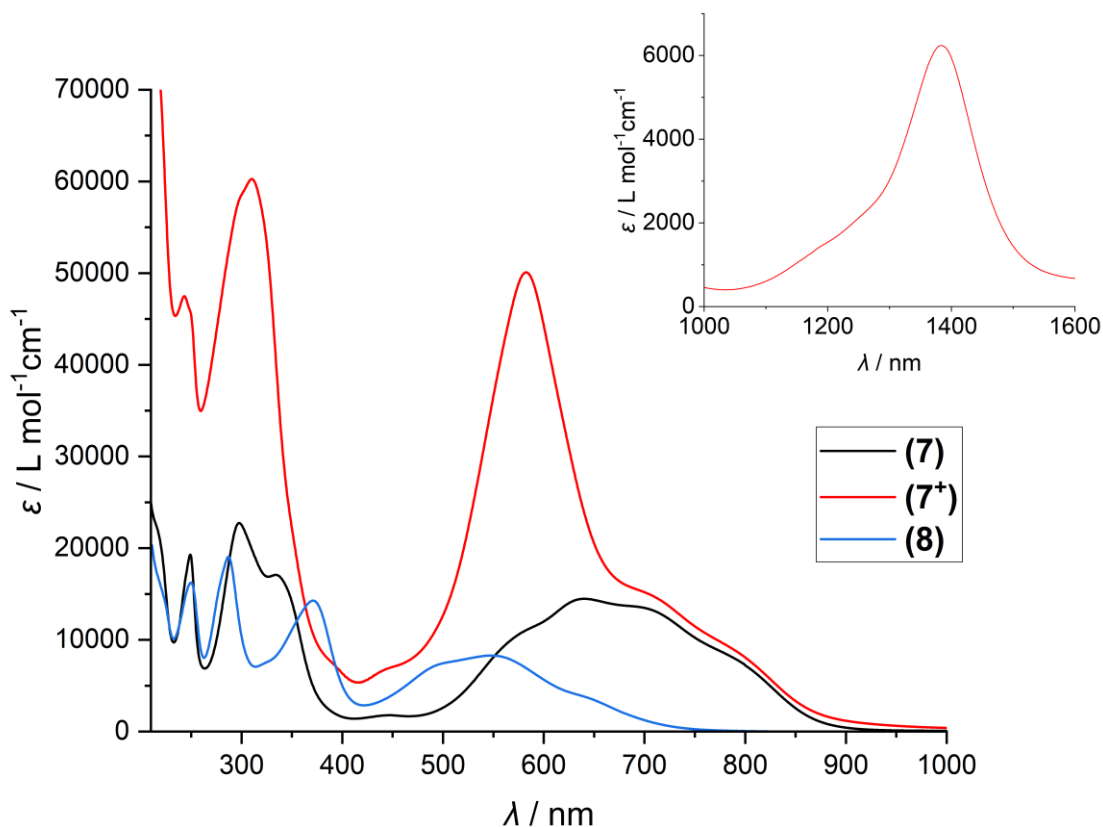


Abbildung 79: Lösungs-UV/Vis-Spektren der Verbindungen $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7**) und $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) bei Raumtemperatur in MeCN und der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (**7⁺**) in 0.2 M TBA-PF₆-MeCN.**

Wird nun **8** zu $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**7**) oxidiert, ergeben sich gravierende Änderungen hinsichtlich der detektieren Absorptionsbanden. Dies äußert sich primär vor allem in dem Verschwinden der zuvor diskutieren charakteristischen Radikalbande bei 370 nm. Durch die Oxidation des bptz-Liganden wird der betreffende interne $n-\pi^*$ -Übergang zu niedrigeren Energien

verschoben und ist nun im Bereich zwischen 500 nm und 550 nm lokalisiert in Übereinstimmung mit der entsprechenden Absorptionsbande bptz⁰-verbrückter Vergleichskomplexe aus der Literatur.^[104,145,146] Die bathochrom verschobene bptz-Bande wird jedoch von intensiven MLCT-Übergängen im Bereich zwischen 500 nm und 900 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als 10000 Lmol⁻¹cm⁻¹ überlagert und kann aufgrund dessen nicht genau lokalisiert werden. Im Vergleich zu **8** sind die MLCT-Absorptionen von **7** zu höheren Wellenlängen verschoben und intensiver.

Tabelle 35: Sichtbare Absorptionsbanden der Verbindungen $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7**) und $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) bei Raumtemperatur in MeCN und der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (**7**⁺) in 0.2 M TBA-PF₆-MeCN.**

MeCN.					
7		7⁺		8	
λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
249	19300	242	47485	249	16237
298	22743	309	60266	286	19057
334	17091	582	50089	370	14281
447	1781	1383	6240	545	8292
641	14484				
685	13698				

Tabelle 36: UV/Vis-spektroskopische Resultate von strukturell analogen bptz⁰-verbrückten dinuklearen Ru-Komplexen.^[106,141]

[Ru(bpy) ₂] ₂ (bptz)](PF ₆) ₄		[Ru(NH ₃) ₄] ₂ (bptz)](PF ₆) ₄	
λ / nm	ε / L mol ⁻¹ cm ⁻¹	λ / nm	ε / L mol ⁻¹ cm ⁻¹
291	31000	299	36000
411	7500	370	7400
463	3500	603	19000
577	5000		
683	12000		

Dieser bathochrome Shift ist der Oxidation des Brückenliganden geschuldet. Durch die dadurch verringerte Elektronendichte im Tetrazinring wird der Ladungstransfer von den Ru²⁺-Ionen auf den bptz-Liganden erleichtert und damit energieärmer und intensiver. Der ultraviolette Wellenlängenbereich wird durch die Elektronenabgabe des Brückenliganden wenig verändert. Die Positionen der ligandinternen π-π* - bzw. n-π* -Übergänge der Pyridin-Funktionen des L-N₄Me₂-^[13,35,160] und bptz-Liganden^[113,143,165] bleiben nahezu unverändert. Es lässt sich jedoch eine neue Schulter bei 334 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 17091 Lmol⁻¹cm⁻¹ ausmachen. Insgesamt offenbart **7** eine ähnliche Bandenstruktur wie die literaturbekannten analogen bptz⁰-verbrückten homodinuklearen Komplexe [Ru(bpy)₂]₂(bptz)](PF₆)₄ und [Ru(NH₃)₄]₂(bptz)](PF₆)₄ (Tabelle 36).^[106,141] Da sich die aufgezählten Verbindungen nur in ihren terminalen Liganden unterscheiden, ist ein Vergleich des Einflusses der Co-Liganden auf die detektierten Absorptionsbanden möglich. Der energetisch niedrigste MLCT-Übergang von [Ru(NH₃)₄]₂(bptz)](PF₆)₄ liegt bei 850 nm, die entsprechenden Absorptionen von [Ru(bpy)₂]₂(bptz)](PF₆)₄ (800 nm) und **7** (Schulter bei 800 nm) sind im Vergleich dazu hypsochrom verschoben. Dies kann mit den elektronischen Eigenschaften der terminalen Liganden begründet werden. NH₃ ist ein reiner σ-Donor-Ligand, wohingegen sich bpy und L-N₄Me₂ sowohl durch ihre σ-Donor- als auch π-Akzeptorfähigkeit auszeichnen. Durch Letztere wird in den entsprechenden Komplexen den Metallionen Elektronendichte entzogen, sodass der Ladungstransfer auf den Brückenliganden energetisch erschwert wird und die dazugehörigen Übergänge zu niedrigeren

Wellenlängen verschoben werden. Außerdem sind durch das Fehlen von π -Bindungen zwischen den NH_3 -Liganden und den Ru^{2+} -Ionen die t_{2g} -Orbitale im Vergleich zu **7** und $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_4$ destabilisierter. Aufgrund dessen ist der energetische Abstand zwischen den t_{2g} -Orbitalen und π^* -Orbitalen des Brückenliganden geringer, sodass die zugehörigen Absorptionen bathochrom verschoben sind.^[106]

Tabelle 37: Vergleich der IVCT-Bande der coulometrisch generierten Spezies $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_5$ (7^+) mit der strukturell analoger gemischtvalenter dinuklearer Ru-Komplexe.^[107]

	$\lambda_{IVCT} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
7⁺	1383	6240
$\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\text{bptz})\}^{5+}$	1483	2800
$\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{bptz})\}^{5+}$	1453	500

Durch Oxidation von **7** entsteht eine gemischtvalente Spezies, bei der die Metallionen den gemittelten Oxidationszustand 2.5 besitzen und das Elektron über die Ru-Zentren und den Brückenliganden delokalisiert vorliegt. Diese Darstellung fußt auf der Beobachtung einer IVCT-Bande bei 1383 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $6240 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Darüber hinaus lässt sich eine sehr starke Intensitätszunahme aller Absorptionen unterhalb von 900 nm beobachten. Dabei erstreckt sich der MLCT-Bereich von 500 nm bis 900 nm und wird dominiert von einem intensiven Übergang bei 582 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $50089 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Dieser verdeckt sehr wahrscheinlich die charakteristische Markerbande des neutralen koordinierten bptz-Liganden, die zwischen 500 nm und 550 nm zu lokalisieren ist.^[104,145,146] Auch die ligandinternen π - π^* - bzw. n - π^* -Übergänge der Pyridin-Funktionen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -^[13,35,160] und bptz-Liganden^[113,143,165] im ultravioletten Wellenlängenbereich sind im Vergleich zu den UV/Vis-Spektren von **7** und **8** deutlich intensiver mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als $45000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Bandenposition und -struktur dieser Übergänge wird jedoch durch die metallzentrierte Oxidation nur wenig verändert. Tabelle 37 vergleicht die detektierte IVCT-Absorption von **7⁺** mit vergleichbaren Referenzsubstanzen aus der Literatur. Dabei fällt auf, dass der IVCT-Übergang von $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2(\text{bptz})\}^{5+}$ und $\{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{bptz})\}^{5+}$ um 488 cm^{-1} bzw.

348 cm⁻¹ im Vergleich zu 7⁺ bathochrom verschoben ist und eine deutlich niedrigere Intensität (2800 Lmol⁻¹cm⁻¹ bzw. 500 Lmol⁻¹cm⁻¹) aufweist. Dies weist auf eine höhere Energiebarriere für den intramolekularen Ladungstransfer in 7⁺ hin. Allgemein ist die Linienbreite der IVCT-Absorption ein Maß für die Kopplungsstärke zwischen den Metallzentren in polynuklearen Komplexen. Dabei gilt: Umso breiter die Bande, desto schwächer ist die Kommunikation zwischen den Metallionen. Bezüglich solcher schwach gekoppelter Systeme kann die theoretische Linienbreite $\Delta v_{1/2}$ des IVCT-Übergangs mit Hilfe der Hush-Formel berechnet werden:^[107,141,189,190]

$$\Delta v_{\frac{1}{2}}(\text{cm}^{-1}) = (2310v_{\text{max}})^{1/2}$$

Formel 27

Dabei steht v_{max} für das Maximum der Bande in cm⁻¹. Auf Basis von Formel 27 ergibt sich für die IVCT-Absorption von 7⁺ eine theoretische Linienbreite von 4087 cm⁻¹. Die tatsächliche experimentelle Linienbreite beträgt dagegen 3274 cm⁻¹. Damit ist die IVCT-Bande schmäler, als man für ein schwach gekoppeltes System erwarten würde. Folglich kann 7⁺ als gemischtvalenter Komplex der Robin-Day Klasse II oder III^[115] mit delokalisierten Valenzen klassifiziert werden.^[141] Diese Feststellung deckt sich mit der Befähigung des neutralen bptz-Liganden, aufgrund seines energetisch niedrig liegenden unbesetzten π -MO (a_u) starke intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Metallzentren zu generieren, die zur Ausbildung gemischtvalenter Systeme der Robin-Day-Klasse III führen.^[104] Beispiele aus der Literatur wurden diesbezüglich schon in Abschnitt 3.5 aufgeführt. Der IVCT-Übergang des Robin-Day Klasse III-Systems $[\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\}_2(\text{bptz})]^{5+}$ weist eine experimentelle Linienbreite von 1600 cm⁻¹ und eine theoretische gemäß Formel 27 von 3990 cm⁻¹ auf.^[107,191] Im Vergleich dazu ist die Abweichung zwischen experimentellen und theoretischen Wert bei 7⁺ mit 813 cm⁻¹ deutlich kleiner, sodass der gemischtvalente Ru-Komplex dieser Forschungsarbeit eine vergleichsweise geringe intramolekulare Kommunikation zwischen den Metallzentren offenbart. Dies ist dem zusätzlichen π -Akzeptorcharakter der Diazapyridinophan-Liganden in 7⁺ geschuldet, durch den die Elektronendichte an den Metallionen verringert wird, sodass der intramolekulare Ladungstransfer erschwert wird.^[107,192] Somit sollte 7⁺ in den Grenzbereich zwischen der Robin-Day Klasse II und III verordnet werden analog zu $[\{\text{Ru}(\text{CN})_4\}_2(\text{bptz})]^{3-}$.

Dieser anionische Ru-Komplex mit CN⁻-Liganden, die genauso wie die Makrozyklen in **7**⁺ mit dem Brückenliganden um die π -Elektronendichte in den Metallionen konkurrieren, wurde mit einer experimentellen Linienbreite der dazugehörigen IVCT-Bande von 2700 cm⁻¹ und einer theoretischen von 3660 cm⁻¹ als Übergangsfall zwischen der Robin-Day Klasse II und III bewertet.^[107,192,193]

5.4 Synthese und Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Co^{2+/3+}

Der radikalverbrückte homodinukleare Komplex $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**9**) wurde basierend auf $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ mit einer Ausbeute von 72 % und das strukturell analoge Pendant $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**10**) ausgehend von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ mit einer Ausbeute von 70 % synthetisiert. Beide Co-Spezies konnten in Form von schwarz erscheinenden kristallinen Plättchen gewonnen werden.

Beide Verbindungen wurden gemäß den allgemeingültigen Synthesepfaden (Abbildung 26, Abbildung 27) in Abschnitt 5.2 hergestellt und in der allgemeinen strukturellen (Abschnitt 5.2.1), massenspektrometrischen (Abschnitt 5.2.2), UV/Vis-spektroskopischen (Abschnitt 5.2.3), IR-spektroskopischen (Abschnitt 5.2.4) und elektrochemischen Charakterisierung (Abschnitt 5.2.5) in einen Kontext gesetzt mit den übrigen radikalverbrückten, homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen dieser Dissertation. Trotzdem werden die Co-haltigen Substanzen dieser Forschungsarbeit in einem separaten Kapitel behandelt, weil, wie schon im Abschnitt 5.2.5 vorweggenommen, es ausgehend von **9** möglich gewesen ist, stabile radikalverbrückte dinukleare Komplexe mit höheren Oxidationsstufen der Metallzentren zu synthetisieren. Dies ermöglicht eine Analyse der Komplexeigenschaften in Abhängigkeit des jeweils vorliegenden Oxidationszustandes der Metallionen.

Durch Oxidation von **9** mit zwei Äquivalenten $[\text{FeCp}_2](\text{PF}_6)$ und nachfolgender Kristallisation aus MeCN, in das langsam Diethylether hineindiffundiert wurde, konnte $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) mit zwei Co³⁺-Zentren in Form von rotbraunen Kristallen mit einer Ausbeute von 91 % isoliert werden (Abbildung 80). Mittels einer Komproportionierungsreaktion von **9** mit **11** und anschließender Aufreinigung durch Kristallisation aus MeCN konnte die gemischtvalente Spezies $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (**12**) als dunkelgrüner kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 75 % gewonnen werden. Dieser Zahlenwert ist auf die Ausbeute des Rohprodukts bezogen und deshalb nicht endgültig, da **12** mit einer geringen Menge an **11** verunreinigt gewesen

ist. Dessen sichtbare rotbraune Kristalle wurden durch manuelles Aussortieren von denen der Verbindung **12** getrennt, jedoch ist eine solche händische Separationsmethode nie als vollständig anzusehen. Eine erneute Kristallisation aus MeCN wäre nicht zielführend gewesen, da es sich bei der betreffenden Komproportionierung um eine Gleichgewichtsreaktion in Lösung handelt. Eine ausführliche Synthesebeschreibung für **11** und **12** ist im experimentellen Teil (Abschnitt 7.3.3) dieser Dissertation enthalten.

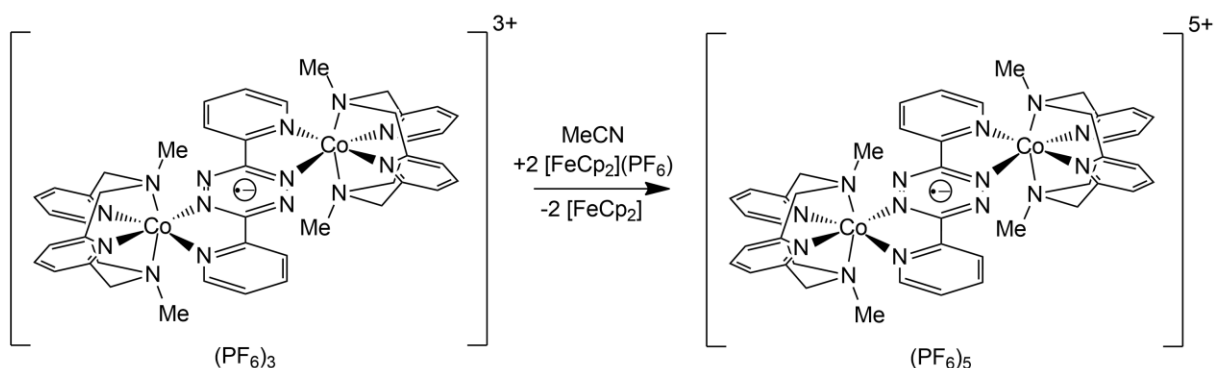


Abbildung 80: Syntheseroute für den Komplex $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (11**).**

An dieser Stelle sollte der Leser auf eine Diskrepanz zwischen der Zusammensetzung, die sich aus der röntgenstrukturanalytischen und elementaranalytischen Charakterisierung ergeben hat, hingewiesen werden. Im Falle von **11** wurden entgegen der bisherigen Darstellung drei Moleküle MeCN im untersuchten Einkristall lokalisiert, für **12** zwei Moleküle MeCN. Für letztgenannte Verbindung ist diese Unregelmäßigkeit nicht ungewöhnlich, da, wie bereits erwähnt, aufgrund unvollständiger Aufreinigung mit leicht kontaminiertem Rohprodukt gearbeitet werden musste. Somit werden die betreffenden Co-Komplexe in der nachfolgenden strukturellen Charakterisierung mit **11a** und **12a** bezeichnet, um der abweichenden Zusammensetzung Rechnung zu tragen.

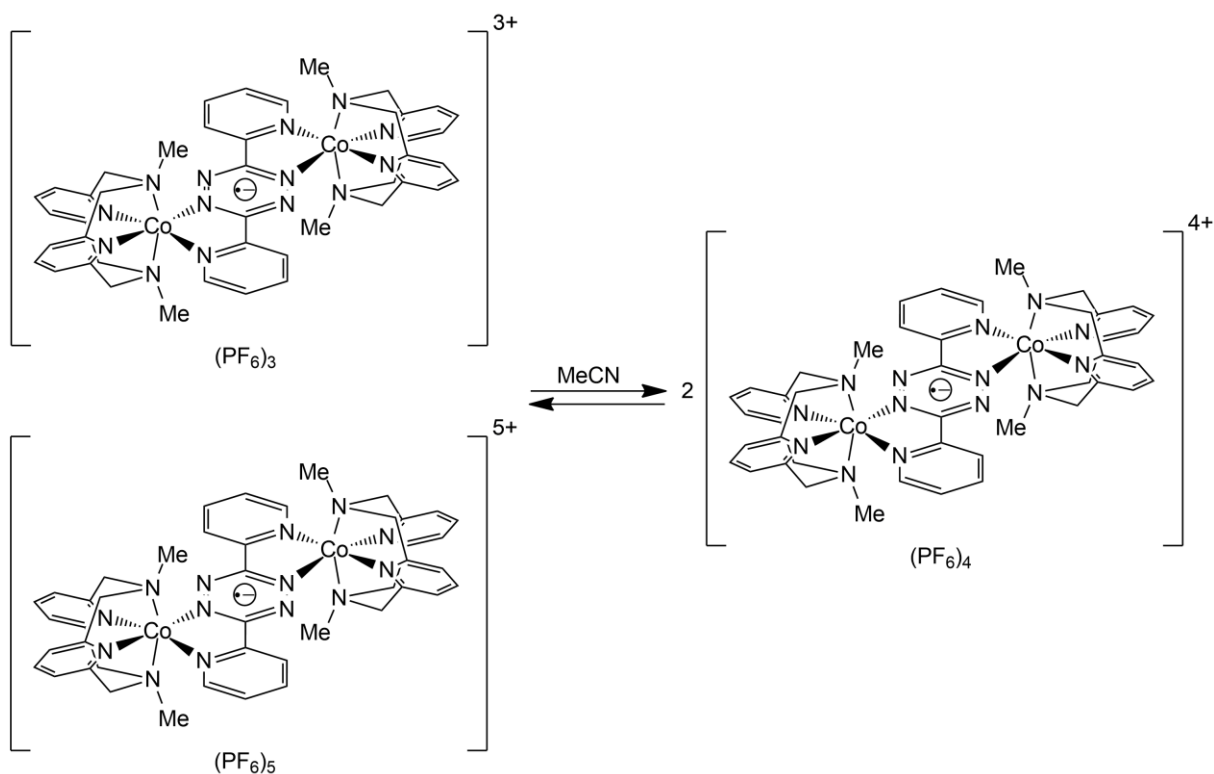


Abbildung 81: Syntheseroute für den Komplex $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4$ (**12**).

5.4.1 Strukturelle Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit $bptz^-$ und $Co^{2+/3+}$

Die Röntgenstrukturanalyse ergab für $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (**9**) ein monoklines Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ und für $[\{Co(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (**10**) ein monoklines Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Deren generelle strukturelle Charakteristika wurden schon in Abschnitt 5.2.1 besprochen und in einen Kontext mit den übrigen strukturell analogen radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen dieser Forschungsarbeit gesetzt. Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass die Röntgenstruktur von **10** ohne Inversionszentrum verfeinert worden ist trotz der erkennbaren Äquivalenz beider Komplexhälften, die auch alle anderen radikal-anionischen dinuklearen Spezies in Abschnitt 5.2.1 aufweisen. Da die Bindungslängen und -winkel beider Co-Zentren in **10** nahezu identisch sind, stellen

die zugehörigen experimentellen Parameter in Tabelle 5 und Tabelle 38 den Mittelwert beider Komplexhälften dar.

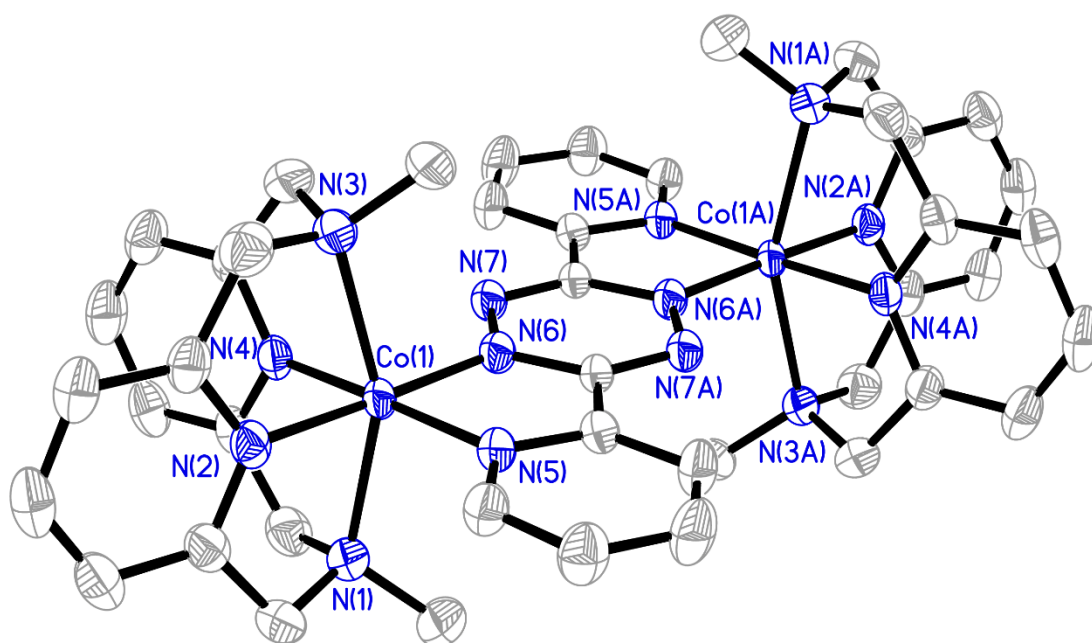


Abbildung 82: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9**) bei 150 K.**

Die vollständig oxidierte Spezies $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_5 \cdot 3 MeCN$ (**11a**) und die gemischtvalente Substanz $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (**12a**) zeichnen sich jeweils durch ein triklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1 aus. Deren Realisierung erlaubt nun einen direkten Vergleich mit den Bindungsparametern von **9**, um den Einfluss des Oxidationszustandes der Metallionen auf die Bindungslängen und -winkel im bptz-verbrückten dinuklearen Systemen zu ergründen. In Tabelle 39 und Tabelle 40 sind die dazugehörigen experimentellen Daten gegenübergestellt. Durch die Oxidation der LS- Co^{2+} -Ionen in **9** zu LS- Co^{3+} -Zentren in **11a** wird jeweils das ungepaarte Elektron im d_z^2 -Orbital entfernt. Diese Elektronenabgabe hat hinsichtlich der Bindungslängen drei Auswirkungen: Durch den nun unbesetzten e_g^* -Orbitalsatz, dessen Orbitale sich auf den Bindungsachsen zu den Liganden befinden, kommt es erstens zu einer Verkürzung der axialen Bindungen zu den N_{Amin} -Atomen um durchschnittlich 0.239 \AA und der äquatorialen

Bindungen zu den N_{Pyridin} -Atomen des Diazapyridinophan-Liganden um durchschnittlich 0.066 Å. Zweitens wird durch diese Bindungsverkürzung, vor allem im Kontext der axialen Bindungen, das aufgespannte Koordinationspolyeder symmetrischer. Dies äußert sich in einer verkleinerten Diskrepanz zwischen den gemittelten axialen und äquatorialen Bindungslängen zu den N-Donor-Atomen des Makrozyklus, die sich in **11a** nur noch auf 0.147 Å beläuft. In **9** ergibt sich dagegen durch das einfach besetzte d_z^2 -Orbital ein deutlich höherer Wert von 0.320 Å. Infolge der Bindungslängenverkürzung zu den N-Donoratomen des Diazapyridinophan-Liganden rutscht das Co^{3+} -Ion mehr in die Koordinationstasche des terminalen Liganden hinein. Dadurch werden drittens die Bindungen des Metallzentrums zu den N-Zentren des bptz-Liganden in **11a** im Vergleich zu **9** um 0.011 Å ($\text{Co-N}_{\text{bptz, Pyridin}}$) bzw. 0.023 Å ($\text{Co-N}_{\text{bptz, Tetrazin}}$) verlängert. Dabei ist unabhängig vom Oxidationszustand des Metallions die Bindung zum N_{Tetrazin} -Atom kürzer als zum $N_{\text{bptz, Pyridin}}$ -Zentrum aufgrund der höheren σ -Donorfähigkeit des radikal-anionischen Tetrazinrings, die eine stabilere Bindung zum Metallion im Vergleich zur neutralen Pyridyl-Einheit des Brückenliganden bewirkt. Eine analoge Gegenüberstellung von **9** und dem Co^{3+} -Ion in **12a** im Hinblick auf die drei genannten Sachverhalte führt zu einem ähnlichen Ergebnis mit Zahlenwerten in der gleichen Größenordnung.

Tabelle 38: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9**) und $[\{Co(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (**10**) mit den berechneten Bindungslängen desjeweiligen Komplexkations.**

Bindung	Experimentelle	Berechnete	Experimentelle	Berechnete
	Bindungslängen / Å in 9	Bindungslängen / Å in 9	Bindungslängen / Å in 10	Bindungslängen / Å in 10
Co(1) – N(1)	2.256	2.346	2.360	2.520
Co(1) – N(3)	2.243	2.346	2.366	2.496
Co(1) – N(2)	1.934	1.982	1.918	1.970
Co(1) – N(4)	1.926	1.968	1.922	1.952
Co(1) – N(5)	1.949	1.998	1.974	2.013
Co(1) – N(6)	1.892	1.950	1.908	1.969
N(6) – N(7)	1.384	1.370	1.387	1.367

Durch die metallzentrierte Oxidation von **9** (vgl. Abschnitt 5.2.5) bleibt der radikal-anionische Zustand des bptz-Liganden erhalten. Folglich erfahren auch die Bindungsverhältnisse im Brückenligand keine signifikanten Änderungen mit Ausnahme der charakteristische NN-Bindung. Diese ist in **11a** um 0.013 Å im Vergleich zu **9** verkürzt. Diese Beobachtung ist der bereits diskutierten Bindungsverlängerung zu den N-Donoratomen des Brückenliganden geschuldet. Durch diese wird die π -Rückbindung des Metallzentrums zum Tetrazinliganden geschwächt, sodass weniger Elektronendichte in dessen π^* -MO übertragen wird. Folglich wird die NN-Bindung stabiler und kürzer. Im Mittel ist diese um 0.059 Å in den in Tabelle 39 aufgeführten Verbindungen elongiert im Vergleich zur NN-Bindung des freien bptz-Liganden^[151], was dessen reduzierten Charakter^[104,111] in den hier präsentierten Co-Komplexen untermauert.

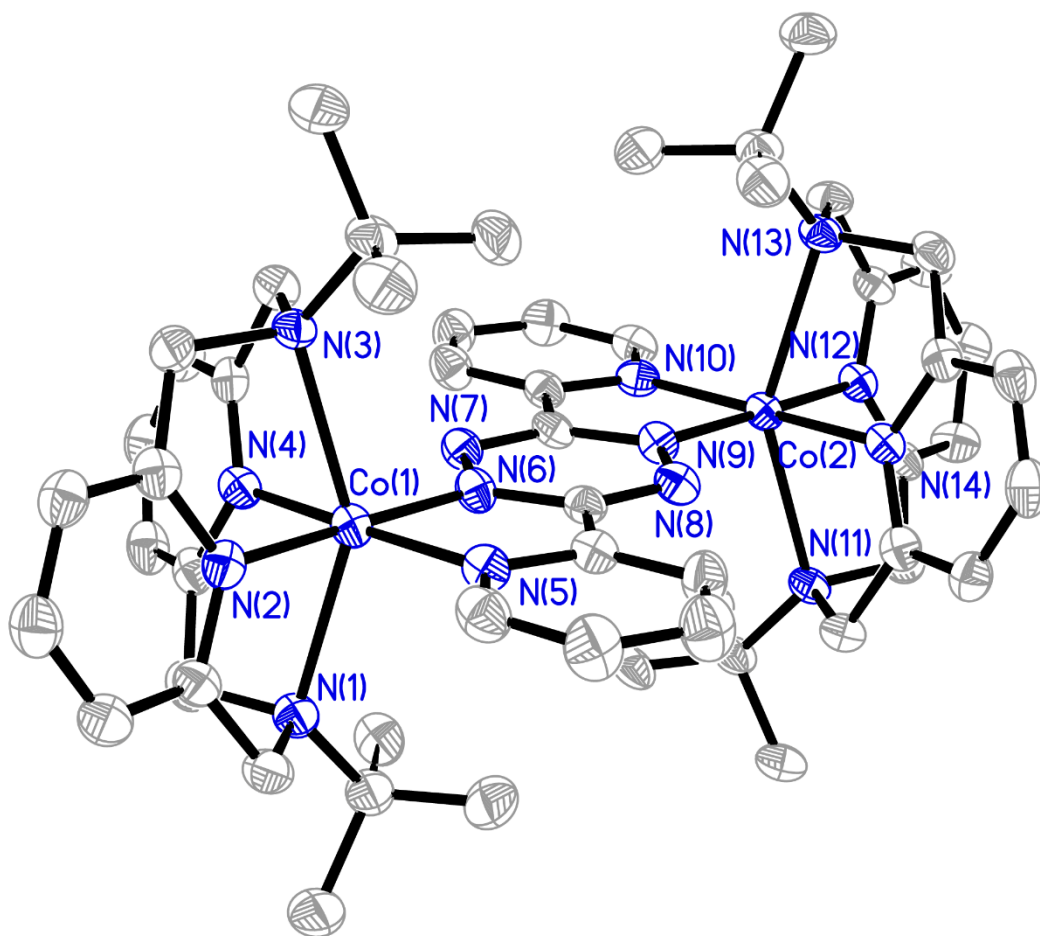


Abbildung 83: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{Co(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2$ EtCN (10) bei 150 K.

Hinsichtlich der Bindungswinkel (Tabelle 40) lässt sich durch die Metalloxidation eine leichte Zunahme der axialen und äquatorialen Bindungswinkel in der Koordinationstasche des Diazapyridinophan-Liganden feststellen. Dies ist der Entleerung des d_z^2 -Orbitals der Co-Zentren geschuldet. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Symmetrie des oktaedrischen Koordinationspolyeders, die sich in Form höherer Bindungswinkel äußert, die näher an der idealen Oktaedersymmetrie mit Bindungswinkeln von 180° bzw. 90° liegen. Durch die metallzentrierte Elektronenabgabe kommt es beim Vergleich von **9** und **11a** zu einer Verdopplung des Torsionswinkels im bptz-Liganden. Diese Beobachtung ist eine direkte Folge der bereits erwähnten leichten Elongation der Bindungen der Metallionen zu den N-Donoratomen des Brückenliganden. Durch diese

werden der Tetrazin- und Pyridinring des bptz-Liganden vom Metallion weggerückt, was zu einer Abnahme der Co-Planarität der Bestandteile im Brückenliganden führt. Dieser Rückgang ist besonders stark in **12a** ausgeprägt. Durch die Inäquivalenz der Komplexhälften der gemischtvalenten Substanz existieren zwei unterschiedliche Torsionwinkel, die im Vergleich zu den reinen Co^{2+} - und Co^{3+} -Spezies jeweils ca. vier Mal so groß sind. Diese starke Asymmetrie ist auf die unterschiedlichen Oxidationszustände der Metallzentren zurückzuführen. Wie bereits dargelegt, führt die Elektronenabgabe des Co^{2+} -Ions zu einer Änderung der Bindungslängen und -winkel im $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment, die sich erkennbar auf die Symmetrie des koordinierten bptz-Liganden auswirkt.

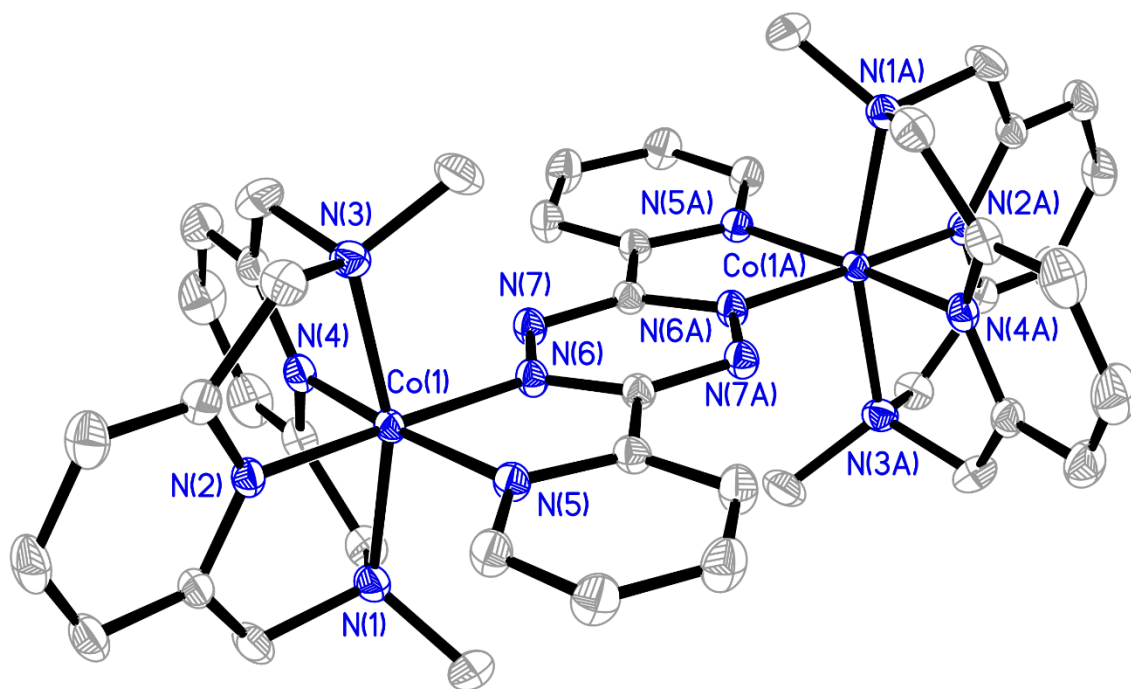


Abbildung 84: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (11a) bei 150 K.

Tabelle 39: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**11a**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12a**).**

	Co ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	
	Exp.	Exp.	Exp.	Exp.	
Bindung	Bindungsl. / Å in 9	Bindungsl. / Å in 11a	Bindungsl. / Å in 12a	Bindungsl. / Å in 12a	Bindung
Co(1) – N(1)	2.256	2.013	2.230	2.023	Co(2) – N(11)
Co(1) – N(3)	2.243	2.008	2.179	2.046	Co(2) – N(13)
Co(1) – N(2)	1.934	1.870	1.910	1.869	Co(2) – N(12)
Co(1) – N(4)	1.926	1.857	1.934	1.883	Co(2) – N(14)
Co(1) – N(5)	1.949	1.960	1.946	1.959	Co(2) – N(10)
Co(1) – N(6)	1.892	1.915	1.899	1.913	Co(2) – N(8)
N(6) – N(7)	1.384	1.371	1.381	1.380	N(8) – N(9)

Tabelle 40: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel bei 150 K von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**11a**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12a**).**

	Co ²⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	
	Bindungsw. / ° in 9	Bindungsw. / ° in 11a	Bindungsw. / ° in 12a	Bindungsw. / ° in 12a	Winkel
N(1)-Co(1)-N(3)	156.2	162.0	156.7	160.4	N(11)-Co(2)-N(13)
N(2)-Co(1)-N(4)	84.4	93.4	87.6	92.5	N(12)-Co(2)-N(14)
Torsion _{bptz}	1.5	2.8	6.7	10.8	Torsion _{bptz}

Dabei besitzt die Co³⁺-Komplexhälfte in **12a** einen fast doppelt so hohen Torsionswinkel wie die Co²⁺-Seite. Dieses Verhältnis steht in Übereinstimmung mit demjenigen zwischen den Torsionswinkel in **9** und **11a**. Insgesamt veranschaulicht Abbildung 85 sehr deutlich die Folgen der bereits beschriebenen Bindungslängenänderungen durch die Oxidation eines der Co²⁺-Ionen. Durch diese werden die N-Donoratome des Brückenliganden weiter vom Co³⁺-Zentrum in **12a** entfernt

als die analogen Koordinationsstellen auf der Co^{2+} -Komplezhälfte, sodass der Torsionswinkel in der Ebene des Tetrazinrings erkennbar ansteigt.

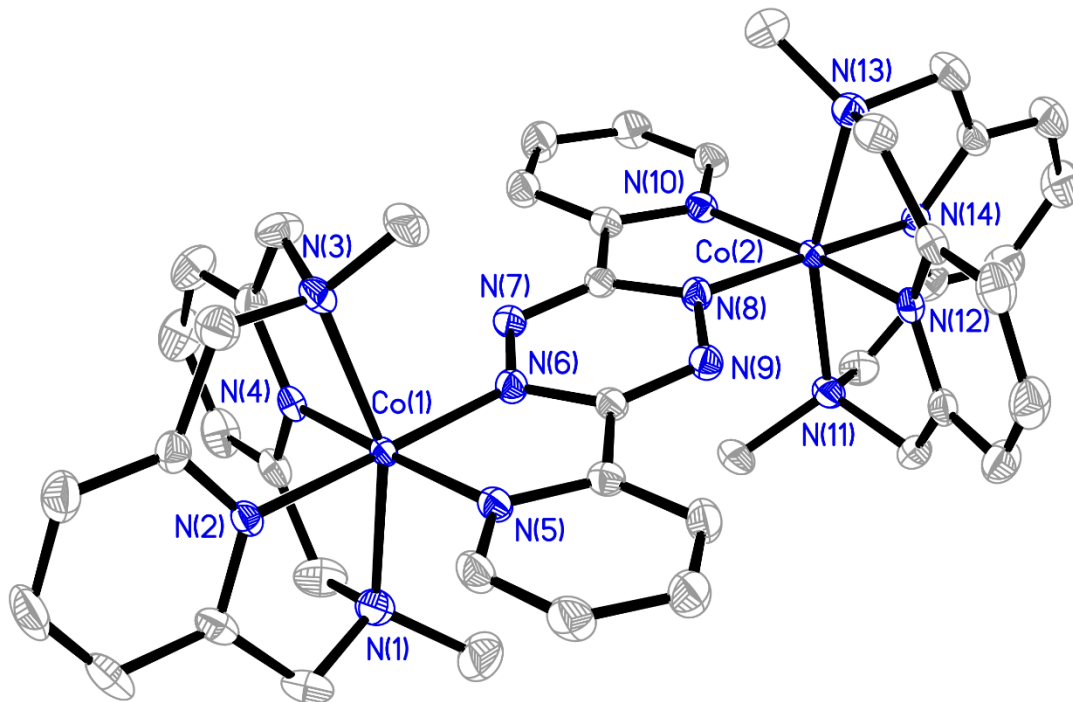


Abbildung 85: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (12a) bei 150 K.

5.4.2 Magnetische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Co^{2+/3+}

Auf Grundlage der jeweils durchgeführten magnetischen Messung wurde für die Verbindungen $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**9**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**10**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (**12**) die molare magnetische Suszeptibilität ermittelt, mit der Messtemperatur multipliziert und gegen diese in den folgenden Abbildungen aufgetragen. Die Co²⁺-Komplexe **9** und **10**, die sich nur in den Substituenten an den N_{Amin}-Atomen der Diazapyridinophan-Liganden unterscheiden, zeigen einen sehr ähnlichen χ_{MT} -Verlauf. Bei beiden ist zunächst ein sehr steiler Anstieg des χ_{MT} -Produkts innerhalb der ersten drei Datenpunkte zu vermerken, dessen Steigung jedoch sehr schnell abflacht, bevor der χ_{MT} -Wert sein Maximum erreicht. Bei **9** vollzieht sich dieser Kurvenverlauf von 2 K mit 1.40 cm³Kmol⁻¹ bis 81 K mit 2.20 cm³Kmol⁻¹, bei **10** von 2 K mit 1.61 cm³Kmol⁻¹ bis 67 K mit 2.28 cm³Kmol⁻¹. Nach Durchlaufen dieses Gipfelpunktes nähern sich die χ_{MT} -Kurven von **9** und **10** mit steigender Temperatur asymptotisch einem Grenzwert an. Dieser beträgt bei 300 K 2.07 cm³Kmol⁻¹ für **9** und 2.08 cm³Kmol⁻¹ für **10**.

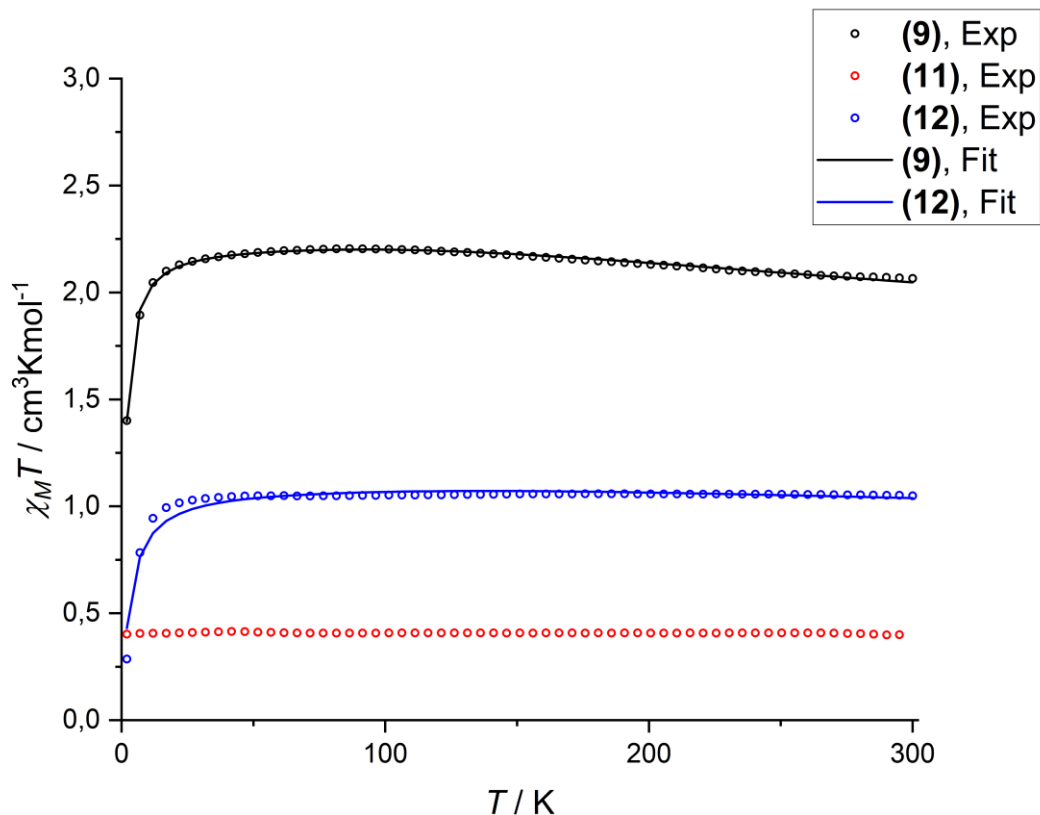


Abbildung 86: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindungen $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (11) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (12) und die jeweils zugehörige Anpassung (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur (im Falle von (11)).

Durch Korrelation dieser magnetischen Daten mit den Resultaten der vorangegangenen strukturellen Charakterisierung von **9** und **10** können nun deren intramolekulare magnetische Austauschwechselwirkungen bestimmt werden. Gemäß der Röntgenstrukturanalyse befinden sich die verzerrt oktaedrisch koordinierten Co^{2+} -Ionen im LS-Zustand und werden durch den radikal-anionischen bptz-Liganden miteinander verknüpft. Somit lassen sich das einfach besetzte d_z^2 -Orbital der Metallionen und das π^* -Orbital des Brückenliganden, das dessen ungepaartes Elektron beherbergt, als magnetische Orbitale^[10] identifizieren, die an möglichen magnetischen Kopplungspfaden im dinuklearen System teilnehmen. Laut den Goodenough-Kanamori-Regeln^[10] (Abschnitt 2.1) findet sich nun auf der einen Seite eine ferromagnetische Kopplung zwischen den

halbbesetzten Metall-d-Orbitalen und dem π^* -Ligandorbital, da diese orthogonal zueinander ausgerichtet sind. Auf der anderen Seite lässt der rapide Abfall der $\chi_M T$ -Werte bei tiefen Temperaturen auf eine vorhandene intermolekulare antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Komplexeinheiten schließen. Da die Metall-d-Orbitale direkt mit dem π^* -Orbital des bptz-Liganden überlappen können, sollte in **9** und **10** die intramolekulare ferromagnetische Kopplung den dominierenden Austauschpfad darstellen (Abschnitt 3.3).^[50,51]

Tabelle 41: Anpassungsparameter für die magnetischen Daten der Verbindungen $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9**), $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (**10**) und $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4$ (**12**).**

Anpassungsparameter	(9)	(10)	(12)
Kopplung Co^{2+} -bptz ¹⁻ / cm^{-1}	330 ± 2	271 ± 2	197 ± 19
Kopplung intermolekular / cm^{-1}	-0.131 ± 0.001	-0.091 ± 0.001	-0.729 ± 0.033
<i>g</i> -Wert Co^{2+}	2.273 ± 0.001	2.330 ± 0.001	2.196 ± 0.011
Nullfeldaufspaltung / cm^{-1}	2.24 ± 0.06	5.06 ± 0.16	10.79 ± 0.05

Die Existenz einer dominierenden intramolekularen ferromagnetischen Kopplung in **9** und **10** wird durch deren $\chi_M T$ -Kurvenverläufe^[10] bestätigt und wurde schon im Rahmen der magnetischen Charakterisierung der radikalverbrückten homodinuklearen Ni-Komplexe (Abschnitt 5.2.7.1) anhand eines Schaubilds (Abbildung 55) veranschaulicht. Infolge der parallelen Ausrichtung der Spins ergibt sich ein Gesamtspin von $S_{ges} = 3/2$ und durch Anwendung der Formel 26 ein Spin-Only-Wert von $1.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Die realen $\chi_M T$ -Werte der hier diskutierten Co-Komplexe sind jedoch fast ausnahmslos größer als $2.00 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, obwohl die verzerrt oktaedrisch koordinierten LS- Co^{2+} -Ionen einen Grundterm besitzen, der gemäß Tabelle 1 kein Bahndrehmoment aufweisen sollte.^[10] Dieses Phänomen ist auf das Vorliegen einer Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung^[11] zurückzuführen, die sich durch eine Einmischung angeregter Zustände (hier: 2T_1) mit Bahndrehimpuls äußert, der das magnetische Gesamtmoment erhöht.

Die Anpassung (Tabelle 41) der magnetischen Daten von **9** und **10** untermauert das Vorhandensein einer starken direkten ferromagnetischen Kopplung zwischen den Metallionen und dem

organischen Radikal. Daneben existiert eine deutlich schwächere intermolekulare antiferromagnetische Kommunikation zwischen den Komplexeinheiten. Zudem ergab die durchgeführte Anpassung in beiden Fällen eine positive Nullfeldaufspaltung. Diese ist zusammen mit der intermolekularen antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung für die starke Abnahme der χ_{MT} -Werte bei tiefen Temperaturen verantwortlich. Im Unterschied zur magnetischen Charakterisierung der Ni- (Abschnitt 5.2.7.1) und Cu-Systeme (Abschnitt 5.2.8.1) besitzt hier der methylierte Komplex eine größere ferromagnetische Kopplungskonstante als das ^tButyl-substituierte Pendant. Jedoch weisen beide Co-Substanzen fast identische χ_{MT} -Größen bei 300 K auf, obwohl **9** bedingt durch seine im Vergleich zu **10** stärkere intramolekulare Kopplung größere χ_{MT} -Werte bei hohen Temperaturen besitzen sollte (Abschnitt 2.1).^[1,12] Die feinen Unterschiede in den Kurvenverläufen von **9** und **10** sind auf das Wirken der unterschiedlichen Substituenten an den N_{Amin}-Atomen der Makrozyklen zurückzuführen, die die Bindungssituation an den Metallzentren und damit deren magnetisches Verhalten beeinflussen.

Abbildung 86 zeigt anschaulich den Einfluss des Oxidationszustandes der Metallionen auf das magnetische Verhalten. Wird ausgehend von **9** eines der Metallzentren zu Co³⁺ oxidiert, ergibt sich für die dabei entstehende gemischtvalente Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (**12**) ein fast über den gesamten Temperaturverlauf konstanter χ_{MT} -Wert von 1.05 cm³Kmol⁻¹. Nur bei tiefen Temperaturen ist ein rapider Abfall der χ_{MT} -Kurve auf 0.29 cm³Kmol⁻¹ zu beobachten. Die vorangegangene Röntgenstrukturanalyse von **12** beweist eindeutig die Existenz eines LS-Co²⁺- und LS-Co³⁺-Ions, die durch den radikal-anionischen bptz-Liganden miteinander verbrückt werden. Somit lassen sich als magnetische Orbitale^[10] das halbbesetzte d_{z²}-Orbital des verzerrt oktaedrisch koordinierten Co²⁺-Zentrums und das einfach besetzte π^* -Orbital des Brückenliganden identifizieren. Durch erneute Anwendung der Goodenough-Kanamori-Regeln^[10] (Abschnitt 2.1) ergibt sich in Analogie zu **9** eine ferromagnetische Kopplung durch die Orthogonalität der beteiligten magnetischen Orbitale. Diese sollte durch die mögliche direkte Orbitalüberlappung von starker Natur sein (Abschnitt 3.3).^[50,51] Das verbleibende LS-Co³⁺-Ion ist durch sein diamagnetisches Wesen von sämtlichen magnetischen Austauschwechselwirkungen ausgeschlossen.

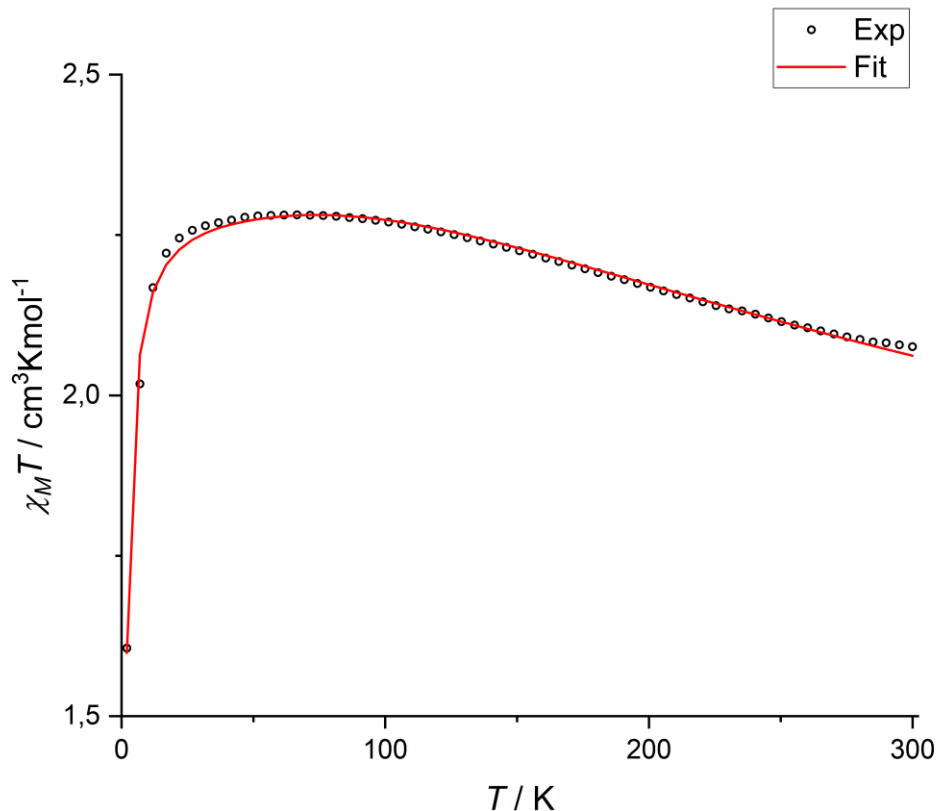


Abbildung 87: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2$ EtCN (10**) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.**

Das Postulat einer ferromagnetischen Kopplung in **12** wird durch den Verlauf der zugehörigen $\chi_M T$ -Kurve^[10] bestätigt. Durch die parallele Ausrichtung der Spins ergibt sich ein Gesamtspin von $S_{ges} = 1$ und mittels Formel 26 ein Spin-Only-Wert von $1.00 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Dieser weicht nur geringfügig von den experimentellen Daten ab, sodass die existierende Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung^[11] des Co^{2+} -Ions nur einen kleinen Einfluss auf das magnetische Gesamtmoment des gemischtvalenten dinuklearen Co-Komplexes hat. Im Vergleich dazu ist die Diskrepanz zwischen dem Spin-Only-Wert und den experimentellen Resultaten bei **9** deutlich höher, da zwei Co^{2+} -Zentren vorliegen, die jeweils eine Einmischung angeregter Zustände mit bahnentarteten Metall-d-Orbitalen aufzeigen.

Die Anpassung der magnetischen Daten von **12** (Tabelle 41) ergab eine hohe intramolekulare ferromagnetische Kopplungskonstante sowie in Analogie zu **9** eine vergleichsweise schwache intermolekulare antiferromagnetische Austauschwechselwirkung sowie eine positive Nullfeldaufspaltung. Die letztgenannten Parameter verantworten die starke Abnahme des $\chi_M T$ -Werts von **12** bei tiefen Temperaturen.

Wird nun auch das zweite Co^{2+} -Ion oxidiert, offenbart die generierte Substanz $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) einen über den gesamten Temperaturbereich horizontalen $\chi_M T$ -Verlauf bei $0.41 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Dieser steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der strukturellen Charakterisierung von **11**, laut derer der betreffende Komplex aus zwei LS- Co^{3+} -Ionen besteht, die über den radikalischen Brückenliganden miteinander verbunden sind. Damit bildet dessen ungepaartes Elektron im π^* -Ligandorbital den einzigen Spinträger, der zum magnetischen Gesamtmoment der Verbindung beiträgt. Die LS- Co^{3+} -Ionen sind von diamagnetischer Natur, so dass keine intramolekularen Kopplungspfade bestehen. Der auf diese Weise resultierende Gesamtspinzustand von $S_{\text{ges}} = 1/2$ führt durch Anwendung von Formel 26 zu einem Spin-Only-Wert von $0.38 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Dieser ist leicht niedriger als der tatsächliche bedingt durch die Einmischung höherer Zustände, die einen Bahndrehimpuls mit sich bringen, der in diesem Fall zu einer leichten Erhöhung des magnetischen Gesamtmoments von **11** führt.

Die Interpretation der Wechselwirkung zwischen dem Co^{2+} -Metallzentrum und dem radikalischen Brückenliganden in **9** und **12** als ferromagnetische Kopplung wird untermauert durch die magnetische Charakterisierung des strukturell ähnlichen homodinuklearen radikalverbrückten Systems $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$. Dieses besitzt die Besonderheit einer gemischten elektronischen Konfiguration der Metallzentren. Zeitgleich liegen sowohl ein LS- als auch ein HS- Co^{2+} -Ion vor. Dabei konnte *M. Reh* eine starke antiferromagnetische Kommunikation ausgehend vom HS-Metallion und eine schwache ferromagnetische Kopplung des LS-Metallzentrums jeweils zum radikal-anionischen bpym-Liganden ausfindig machen.^[13] Für ein oktaedrisch koordiniertes LS- Co^{2+} -Ion finden sich in der Literatur g -Werte zwischen 2.07 und 2.53.^[10,13,35,194] Die durch die Anpassung der magnetischen Daten von **9** und **12** erhaltenen g -Werte (Tabelle 41) sind innerhalb dieser Spannbreite wiederzufinden und somit von valider Natur.

5.4.3 ESR-Spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Co^{2+/3+}

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die ESR-Spektren der Verbindungen $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**9**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**10**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**). Deren zuvor diskutierten strukturellen und magnetischen Eigenschaften werden durch die vorliegenden ESR-spektroskopischen Daten untermauert. Im Falle von **9** und **10** spiegeln die detektierten Resonanzen jeweils ein System mit einem Gesamtspin von $S_{\text{ges}} = 3/2$ wider. Dieser resultiert aus einer dominierenden ferromagnetischen Kopplung zwischen den verzerrt oktaedrisch koordinierten LS-Co²⁺-Ionen mit dem verbrückenden radikalischen bptz-Liganden in **9** und **10**.

Auch die auf Basis der Röntgenstrukturdaten von **9** und **10** errechneten Spindichteverteilungen (Abbildung 90) in den jeweils zugehörigen Komplexkationen verifizieren die Darstellung eines 3/2-Grundzustandes mit einer dominanten intramolekularen ferromagnetischen Austauschwechselwirkung. Es ist deutlich ersichtlich, dass die d_z^2 -Orbitale der Co-Zentren je ein ungepaartes Elektron tragen. Darüber hinaus offenbart die Spindichteverteilung in den Komplexkationen von **9** und **10** analog zu den bisher diskutierten Systemen die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons des Brückenliganden auf dessen Tetrazinring.^[147] Dabei befindet sich die betreffende Elektronendichte im π^* -Ligandorbital (a_u), das eine orthogonale Ausrichtung zu dem Torus des halbbesetzten d_z^2 -Orbitals der Metallzentren aufweist, der sich in der xy-Ebene befindet. Aus dieser Anordnung resultiert die beobachtete ferromagnetische Kommunikation in **9** und **10**. Darüber hinaus offenbart die Spindichteberechnung in Abbildung 90 eine signifikante Elektronendichte an den N_{Amin}-Atomen der Diazapyridinophan-Liganden.

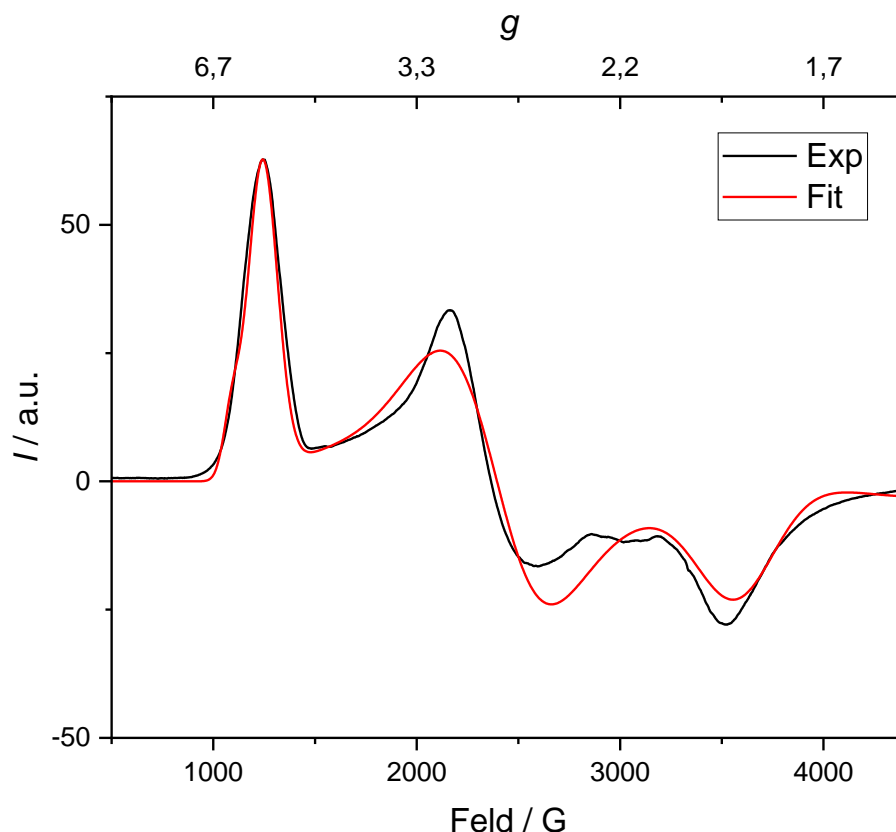


Abbildung 88: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9**) bei 8 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).**

Aus diesen Resultaten ergeben sich nun drei mögliche Hyperfein-Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen in **9** und **10**: Zum einen eine Interaktion des Elektrons im d_z^2 -Orbital mit dem jeweiligen Co-Kern (^{59}Co , $I = 7/2$) und den koordinierten N-Donoratomen (^{14}N , $I = 1$) der Liganden. Zum anderen eine Kommunikation zwischen dem Elektron im π^* -Ligandorbital (a_u) des Brückenliganden mit den N-Zentren des Tetrazinrings. Letztere sollte im Gegensatz zu den Zn- und Ru-Systemen (Abschnitte 5.2.6.2 und 5.3.3) von asymmetrischer Natur sein, da zwei paramagnetische Metallionen jeweils an zwei der vier betreffenden N-Atome binden, sodass zwei voneinander abweichende Sets der ^{14}N -Hyperfeinaufspaltung resultieren sollten.^[148,149] Es sind jedoch keine Hyperfein-Kopplungen in den ESR-Spektren von **9** und **10** ersichtlich. Dieses Fehlen ist einerseits nicht aufgelösten Ligand- und/oder Metall-Hyperfein-Wechselwirkungen geschuldet, die

zu großen Linienbreiten führen. Andererseits ist diesbezüglich die große g -Anisotropie^[105,181] der betrachteten Co-Komplexe zu nennen, die zusammen mit den anderen Anpassungsparameter in Tabelle 42 aufgeführt ist.

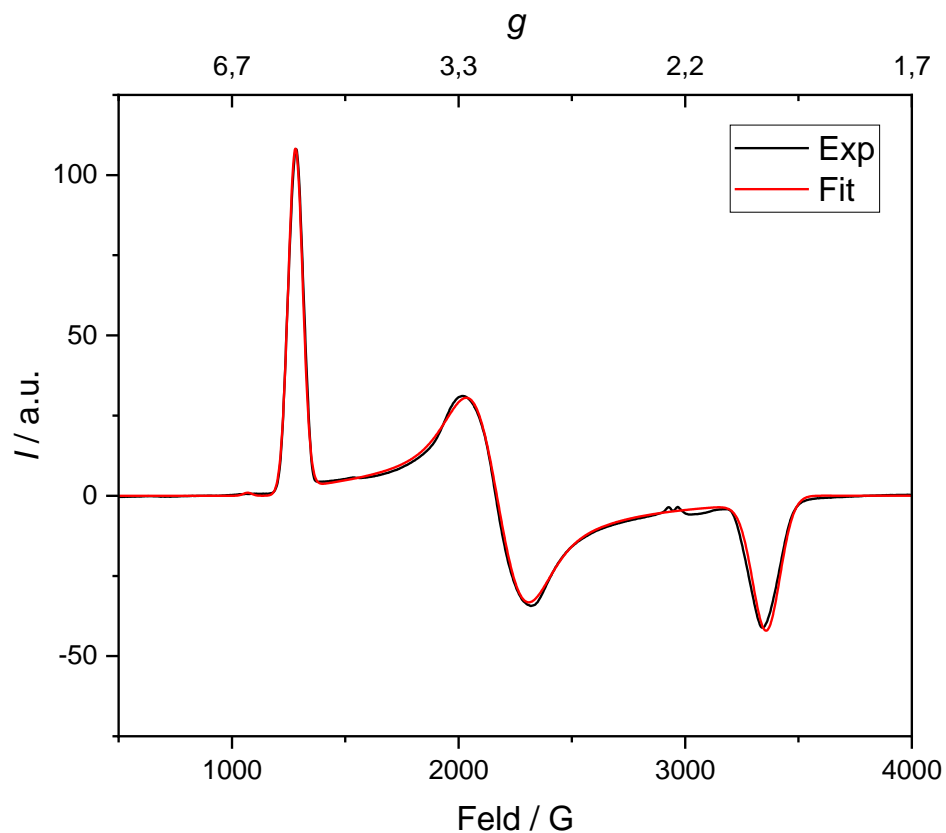


Abbildung 89: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (10) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).

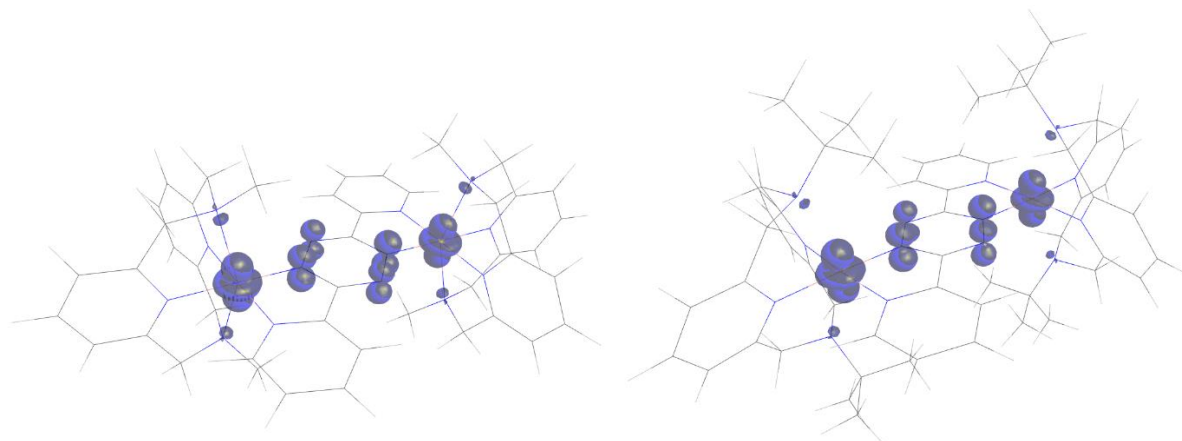


Abbildung 90: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (links) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (rechts).

Die dinuklearen Systeme **9** und **10** zeigen auf Grundlage der durchgeführten Anpassung nahezu identische gemittelte g -Werte, die mit einer Abweichung von ca. +0.1 deutlich größer sind als der des freien Elektrons ($g_e = 2.002^{[173]}$). Diese hohe Differenz begründet sich im Falle der verzerrt oktaedrisch koordinierten LS- Co^{2+} -Ionen auf die bereits im vorherigen Abschnitt erwähnte Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung.^[11] Je stärker diese ist, desto größer ist die resultierende Abweichung des experimentellen g -Werts von dem des freien Elektrons (Abschnitt 5.2.6.2).^[13,105,180,181] Die großen g -Anisotropien $\Delta g_{max} - g_{min}$ und die damit korrelierten großen Linienbreiten unterbinden eine Auflösung der Komponenten des g -Tenors bei der gegebenen Messfrequenz (X-Band, 9.4 GHz). Dieses Problem könnte jedoch durch die Verwendung eines Hochfeld-ESR-Spektrometers, beispielsweise ein W-Band mit einer Messfrequenz von 94 GHz, behoben werden.^[181]

Tabelle 42: Anpassungsparameter unter Vernachlässigung der Hyperfein-Wechselwirkungen für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindungen $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**10**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) und der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (**10²⁺**) bei 7 K bzw. 70 K mit einer Modulationsamplitude von 10 G.**

	g_1	g_2	g_3	Mittel	$\Delta g_{\text{Mittel}} - g_e$	$\Delta g_{\text{max}} - g_{\text{min}}$	D	E	E/D
9	2.034	2.128	2.121	2.094	0.092	0.094	58797	12207	0.208
10	2.001	2.168	2.125	2.098	0.096	0.167	201348	30126	0.150
11	2.013	1.967	2.003	1.994	-0.008	0.046	-	-	-
10²⁺	1.930	1.986	1.996	1.971	-0.031	0.066	-	-	-

Die ESR-Spektren von **9** und **10** beinhalten beide eine rhombische Resonanz mit jeweils drei unterschiedlichen g -Werten (g_1 bis g_3) sowie eine hohe Nullfeldaufspaltung. Deren postuliertes positives Vorzeichen und damit einhergehend die mögliche Einordnung des $\pm 1/2$ - m_S -Zustandes als Grundzustand basiert auf den Resultaten der vorangegangenen magnetischen Charakterisierung von **9** und **10** (Abschnitt 5.4.2) und der temperaturabhängigen ESR-spektroskopischen Charakterisierung der hier diskutierten Co-Spezies (Abbildung 91 und Abbildung 92). Dabei wurde zunächst mit Hilfe eines für ein $3/2$ -System geeigneten Rhombogramms^[180,182] und der Simulationssoftware *Visual Rhombo*^[180] versucht, die bei der niedrigsten Messtemperatur detektierten ESR-Signale den möglichen m_S -Zuständen zuzuordnen (Tabelle 43). Gleichzeitig wurde auf diese Weise auch eine Größenordnung für die zugrundeliegende Rhombizität E/D gefunden, auf Basis derer die Anpassung der ESR-Spektren durchgeführt worden ist. Dabei sollte stets beachtet werden, dass aufgrund von zu großer Linienbreite und zu niedriger Signalintensität nicht alle möglichen ESR-Resonanzen bei gegebener Rhombizität im Spektrum beobachtet werden können. Anschließend wurde die temperaturabhängige Intensitätsänderung der einzelnen Signale verfolgt. Im Falle beider Substanzen ist bei der tiefsten Messtemperatur nur der $\pm 1/2$ - m_S -Zustand ersichtlich, dessen Signalintensität mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der vorangegangenen magnetischen Charakterisierung von **9** und **10** (Abschnitt 5.4.2), im Zuge derer eine rapide Abnahme des $\chi_M T$ -Werts bei Temperaturen kleiner als

50 K offenbar wurde. Dies untermauert das Postulat eines 1/2-Grundzustandes für die diskutierten Co-Komplexe.

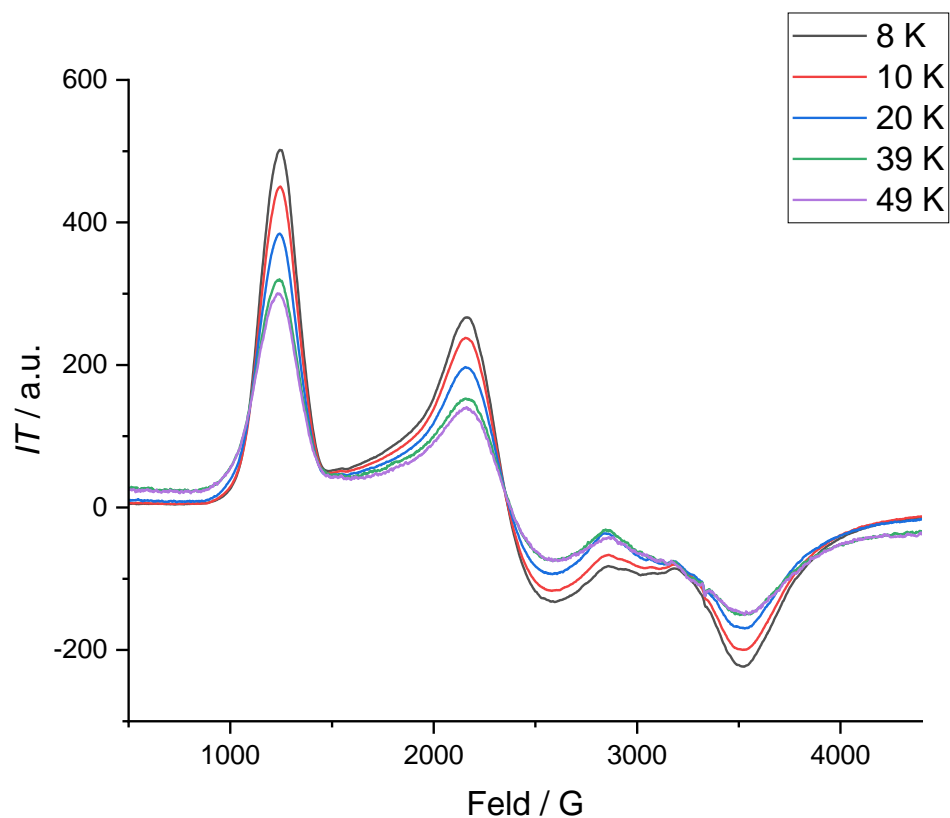


Abbildung 91: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.

Tabelle 43: Mögliche Zuordnung der beobachteten ESR-Resonanzen für $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9**) und $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (**10**) zu den m_S -Zuständen mit der jeweiligen temperaturabhängigen Änderung der Signalintensität (+ zunehmend, - abnehmend, \pm erst zu- dann abnehmend).**

9			10		
g_{eff}	m_S -Zustand	ΔI mit steigender T	g_{eff}	m_S -Zustand	ΔI mit steigender T
5.371	$\pm 1/2$	-	5.210	$\pm 1/2$	-
2.823	$\pm 1/2$	-	3.082	$\pm 1/2$	-
1.896	$\pm 1/2$	-	1.999	$\pm 1/2$	-

Die angewandte Methode zur Zuordnung der detektierten ESR-Signale und Bestimmung des Vorzeichens der Nullfeldaufspaltung in Tabelle 43 ist jedoch nur qualitativ. Um das tatsächliche Vorzeichen und den absoluten Zahlenwert der Nullfeldaufspaltung zu bestimmen, müssen die temperaturabhängigen ESR-Spektren von **9** und **10** (Abbildung 91, Abbildung 92) rechnerisch angepasst werden, was im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht erfolgt ist. Dadurch ergeben sich andere absolute Zahlenwerte für D und E , da durch die applizierte Anpassung bei tiefen Temperaturen (Tabelle 42) nur das relative Verhältnis zwischen den beiden Parametern bestimmt werden kann.

Beim direkten Vergleich der ESR-Spektren von **9** und $\mathbf{10}$ wird deutlich, dass die Resonanz des t Butyl-substituierten Systems etwas rhombischer und anisotroper erscheint als die des methylierten Pendants. In der Tat weist **10** gemäß der Anpassung (Tabelle 42) eine größere g -Anisotropie $\Delta g_{max} - g_{min}$ auf als **9**. Diese verminderte g -Anisotropie des Methyl-substituierten Komplexes steht in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen, laut denen eine Erhöhung der π -Akzeptorstärke des terminalen Liganden in dinuklearen Verbindungen zu einer Erniedrigung von $\Delta g_{max} - g_{min}$ führt. Eine Steigerung der π -Akzeptorfähigkeit des Brückenliganden würde dagegen eine Zunahme der g -Anisotropie hervorrufen.^[105,181]

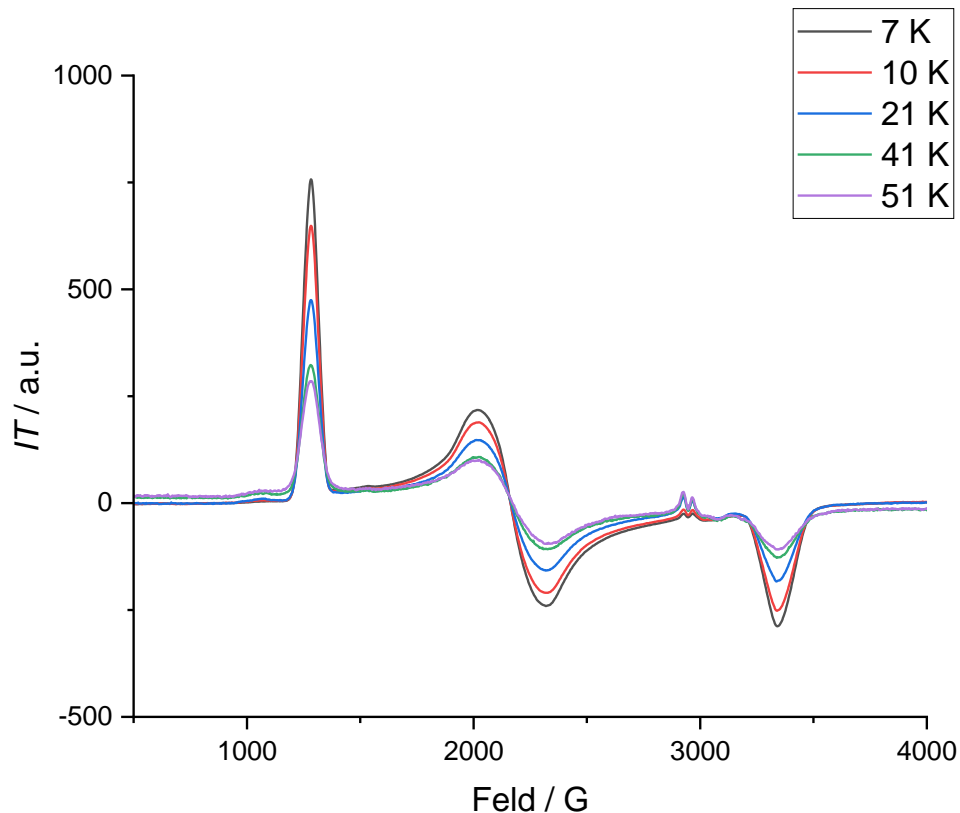


Abbildung 92: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung [{"Co(L-N₄^tBu₂)₂(bptz)](PF₆)₃ · 2 EtCN (10) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.

Durch die Oxidation beider Metallzentren in **9** wird die radikalverbrückte Verbindung [{"Co(L-N₄Me₂)₂(bptz)](PF₆)₅ · MeCN (**11**) generiert. Dessen bei 70 K aufgenommenes ESR-Spektrum ist zusammen mit der dazugehörigen Anpassung in Abbildung 93 dargestellt und bestätigt die Resultate der vorangegangenen strukturellen (Abschnitt 5.4.1) und magnetischen Charakterisierung von **11** (Abschnitt 5.4.2). Durch die Elektronenabgabe verlieren die verzerrt oktaedrisch koordinierten LS-Co²⁺-Ionen jeweils das ungepaarte Elektron im d_{z²}-Orbital und verbleiben zugleich in der LS-Konfiguration. Dadurch ist der e_g^{*}-Orbitalsatz komplett entleert, die t_{2g}-Orbitale dagegen gänzlich besetzt, sodass alle Metall-d-Elektronen gepaart vorliegen und die resultierenden Co³⁺-Ionen diamagnetisch sind. Folglich verbleibt nur das ungepaarte Elektron im π^{*}-Orbital des bptz-Liganden als einziger Spinträger in **11**, der zu der in Abbildung 93 ersichtlichen ESR-Resonanz

führt. Die durchgeführte Anpassung ergab dabei einen realen g -Wert von 1.994 (Tabelle 42), der eine Abweichung von -0.008 zum g -Wert des freien Elektrons hat ($g_e = 2.002^{[173]}$). Diese Diskrepanz und die Anisotropie $\Delta g_{max} - g_{min}$ sind bei **11** im Vergleich zu **9** und **10** deutlich geringer ausgeprägt, da im Falle der LS- Co^{2+} -Ionen ein höheres Ausmaß an Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung vorliegt, die zu einer Erhöhung der g -Anisotropie und zu einer Abweichung des experimentellen g -Werts von dem des freien Elektrons führt (vgl. Abschnitt 5.2.7.1)^[13,105,180,181], als bei den LS- Co^{3+} -Zentren mit einem ^1A -Grundzustand. Insgesamt erzeugt also **11** mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ ein isotropes ESR-Spektrum als die 3/2-Systeme **9** und **10**.

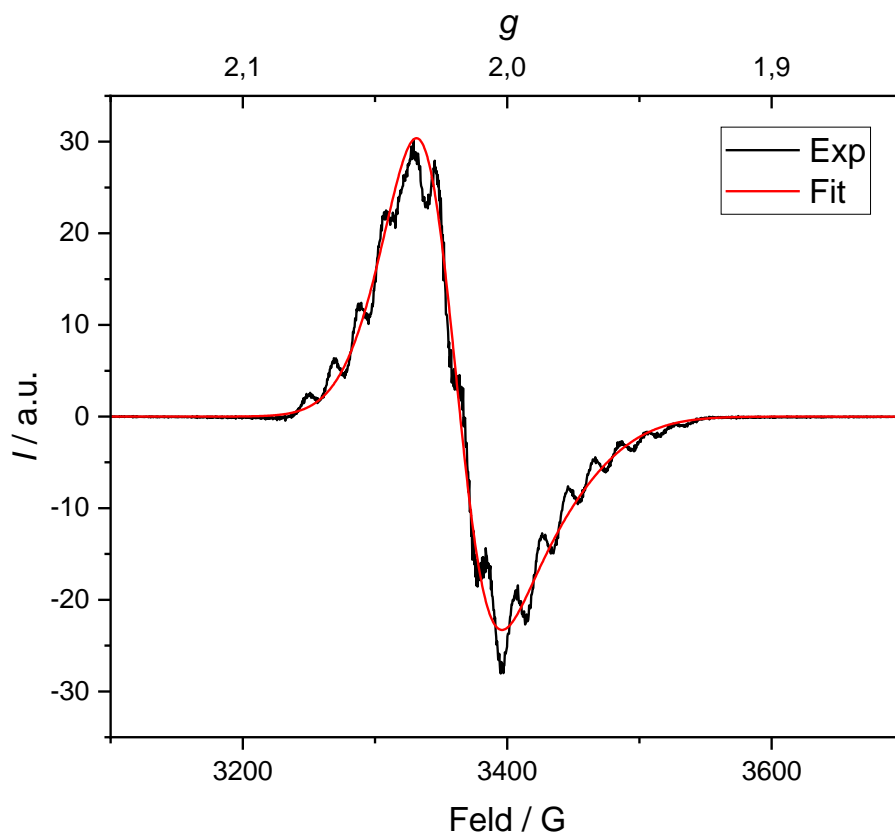


Abbildung 93: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) bei 70 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).

Die auf Basis der Röntgenstrukturdaten von **11** errechnete Spindichteverteilung in Abbildung 94 verifiziert den 1/2-Grundzustand des betreffenden Co-Systems. Dabei wird analog zu **9** und **10** die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons des bptz-Liganden auf den zentralen Tetrazinring im π^* -Ligandorbital (a_u) ersichtlich.^[147] Auf Grundlage der vorangegangenen Ergebnisse ergeben sich nun zwei mögliche Hyperfein-Kopplungen. Die erste betrifft die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Kern-Spins der Co^{3+} -Ionen (^{59}Co , $I = 7/2$). Da durch das Inversionszentrum beide Komplexhälften in **11** identisch sind (Abschnitt 5.4.1), sollte die Interaktion des ungepaarten Elektrons mit beiden Metallzentren äquivalent sein, sodass ein symmetrisches 15-Linienspektrum resultiert. Eine solche Linienstruktur ist im dazugehörigen ESR-Spektrum (Abbildung 93) erkennbar und bestätigt somit die beschriebene Symmetrie von **11**. Die gegebene Messtemperatur von 70 K ist jedoch zu niedrig, um die Hyperfein-Kopplungen zu den Co-Kernen vollständig aufzulösen, sodass große Linienbreiten resultieren.^[105] Aus diesem Grunde liegen nur die Anpassungsparameter unter Vernachlässigung der Hyperfein-Kopplungen aus Tabelle 42 vor, die zumindest die Existenz des 1/2-Grundzustandes von **11** eindeutig belegen. Eine Wiederholung der ESR-Untersuchung bei Raumtemperatur würde an dieser Stelle Abhilfe schaffen.

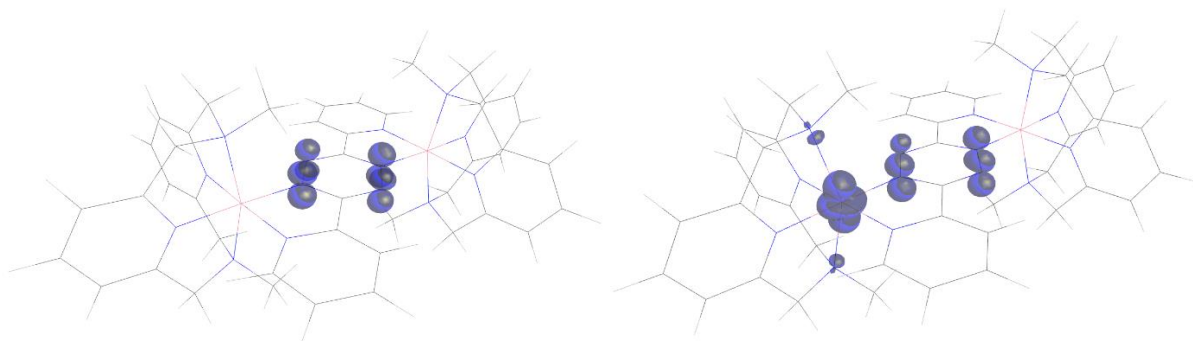


Abbildung 94: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{5+}$ (links) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{4+}$ (rechts).

Wird nur eines der Metallzentren in **9** oxidiert, resultiert die gemischtvalente Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (**12**) mit einer ferromagnetischen Kopplung zwischen dem Co^{2+} -Ion und dem organischen Radikal (Abschnitt 5.4.2). Der aus dieser Interaktion gebildete ganzzahlige

Gesamtspin von $S_{ges} = 1$ verhindert eine ESR-spektroskopische Begutachtung von **12** mit dem in dieser Forschungsarbeit verwendeten X-Band-Spektrometer.^[180] Nichtsdestotrotz soll der Vollständigkeit halber die berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation von **12** an dieser Stelle aufgeführt werden. Das Resultat in Abbildung 94 untermauert die vorangegangenen Ergebnisse der strukturellen (Abschnitt 5.4.1) und magnetischen Charakterisierung (Abschnitt 5.4.2) der gemischtvalenten Co-Spezies. Analog zu **9** wird die Position des ungepaarten Elektrons im d_z^2 -Orbital des verzerrt oktaedrisch koordinierten LS-Co²⁺-Ions ersichtlich, genauso wie die Fokussierung des ungepaarten Elektrons auf den zentralen Tetrazinring im π^* -Orbital (a_u) des bptz-Liganden^[147] und eine kleine Elektronendichte an den N_{Amin}-Atomen des Makrozyklus, der an das Co²⁺-Zentrum koordiniert ist. Das verbleibende verzerrt oktaedrisch koordinierte LS-Co³⁺-Ion ist diamagnetisch und weist folglich keine Spindichte auf. Als mögliche Hyperfein-Kopplungen würden sich somit die Wechselwirkung des ungepaarten Metall-d-Elektrons mit dem Kernspin des Co²⁺-Ions (⁵⁹Co, $I = 7/2$) und der N-Donoratome (¹⁴N, $I = 1$) der Liganden auf der einen Seite, sowie eine Kommunikation zwischen dem ungepaarten Elektron des bptz-Liganden mit den vier N-Zentren (¹⁴N, $I = 1$) im Tetrazinring auf der anderen Seite ergeben.

Wie schon im Zuge der vergleichenden elektrochemischen Charakterisierung aller radikalverbückter homodinuklearer 3d-Übergangsmetallkomplexe dieser Forschungsarbeit (Abschnitt 5.2.5) erwähnt, war es nicht möglich gewesen, analog zu **9** die Oxidationsprodukte von **10** präparativ zu synthetisieren und zu isolieren. Stattdessen wurde **10** zweifach coulometrisch oxidiert und die theoretisch resultierende Substanz $[\{Co(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_5$ (**10²⁺**) eingefroren und ESR-spektroskopisch untersucht, um herauszufinden, ob im Falle des ^tButyl-substituierten Systems ebenfalls die zwei möglichen Metalloxidationen vor der Elektronenabgabe des Brückenliganden stattfinden. Das dabei erhaltene ESR-Spektrum ist zusammen mit der zugehörigen Anpassung in Abbildung 95 gezeigt und bestätigt das Vorliegen einer Spezies mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$. Beim Vergleich mit der ESR-Resonanz von **11** (Abbildung 93) werden eindeutige Parallelen ersichtlich: Beide Inversionssignale liegen in einem Bereich zwischen 3200 G und 3700 G. Laut der applizierten Anpassung in Tabelle 42 besitzen beide Spezies vergleichbare Parameter, wobei **10²⁺** mit einem realen g -Wert von 1.971 eine größere Abweichung von dem des freien Elektrons ($g_e = 2.002$ ^[173]) und mit $\Delta g_{max} - g_{min}$ von 0.066 eine höhere g -Anisotropie aufweist

als **11**. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Resultaten des Vergleichs der ESR-Spektren von **9** und **10** (dieser Abschnitt), laut dem die ESR-Resonanz des ^tButyl-substituierten Systems anisotroper ist als die des methylierten Pendants. Hinsichtlich der Hyperfein-Aufspaltung im ESR-Spektrum von **10**²⁺ lässt sich ebenso eine Analogie zu der von **11** feststellen: Auch die coulometrisch generierte Substanz **10**²⁺ erzeugt ein 15-Linien-Signal, das aus der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des Brückenliganden mit den Kernspins der Co³⁺-Ionen (⁵⁹Co, *I* = 7/2) resultiert. Aufgrund der bei der gegebenen Messtemperatur nicht vollständig aufgelösten Hyperfein-Kopplungen^[105] ist die darunterliegende Interaktion des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins der N-Atome (¹⁴N, *I* = 1) im Tetrazinring nicht zu erkennen. Zudem lässt sich anhand der Signalform nicht feststellen, ob beide Komplexhälften in ESR-spektroskopischer Sicht identisch sind in Analogie zur symmetrischen Signalstruktur von **11**. Es lässt sich nur vermuten, dass durch die zweifache Oxidation von **10** die bestehende Äquivalenz der Komplexhälften erhalten bleibt. Diese Hypothese ließe sich durch eine Wiederholung der ESR-Untersuchung von **10**²⁺ bei Raumtemperatur überprüfen, da in Folge der dann verkleinerten Linienbreiten die Signalsymmetrie samt der vorhandenen Hyperfein- und Superhyperfein-Aufspaltung besser aufgelöst werden sollte.^[180] Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde jedoch das Produkt der zweifachen coulometrischen Oxidation von **10** mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren, um potentiellen nachgelagerten Dissoziationsreaktionen vorzubeugen. Endgültige Gewissheit über die Gestalt von **10**²⁺ würde ohnehin nur eine Kristallisation mit nachfolgender Röntgenstrukturanalyse bringen. Dies ist jedoch im Zuge dieser Dissertation nicht gelungen. Der Vergleich mit literaturbekannten LS-Co²⁺-Verbindungen wie [Co(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂^[13] oder [Co(L-N₄Me₂)(bipy)](PF₆)₂^[35], die nur ein ungepaartes Elektron im d_{z²}-Orbital des Metallzentrums besitzen, untermauert die Darstellung von **10**²⁺ als ein radikalverbrücktes System mit zwei diamagnetischen LS-Co³⁺-Ionen, dessen Entstehung eine Bevorzugung der metall- vor der ligandzentrierten Oxidation voraussetzt. Würde stattdessen der bptz-Ligand, wie bei den restlichen radikalverbrückten homodinuklearen 3d-Übergangsmetallkomplexen dieser Dissertation (vgl. Abschnitt 5.2.5), vor den Metallionen oxidiert, würde nach einer zweifachen Oxidation von **10** ebenso ein System mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ resultieren, jedoch mit einer Lokalisierung des ungepaarten Elektrons auf dem verbleibenden Co²⁺-Ion. Dies hätte eine deutlich breitere und

anisotropere ESR-Resonanz im Bereich zwischen 2800 G und 3600 G zur Folge mit einer Signalstruktur, die sich deutlich von der in Abbildung 93 und Abbildung 95 unterscheidet.^[13,35]

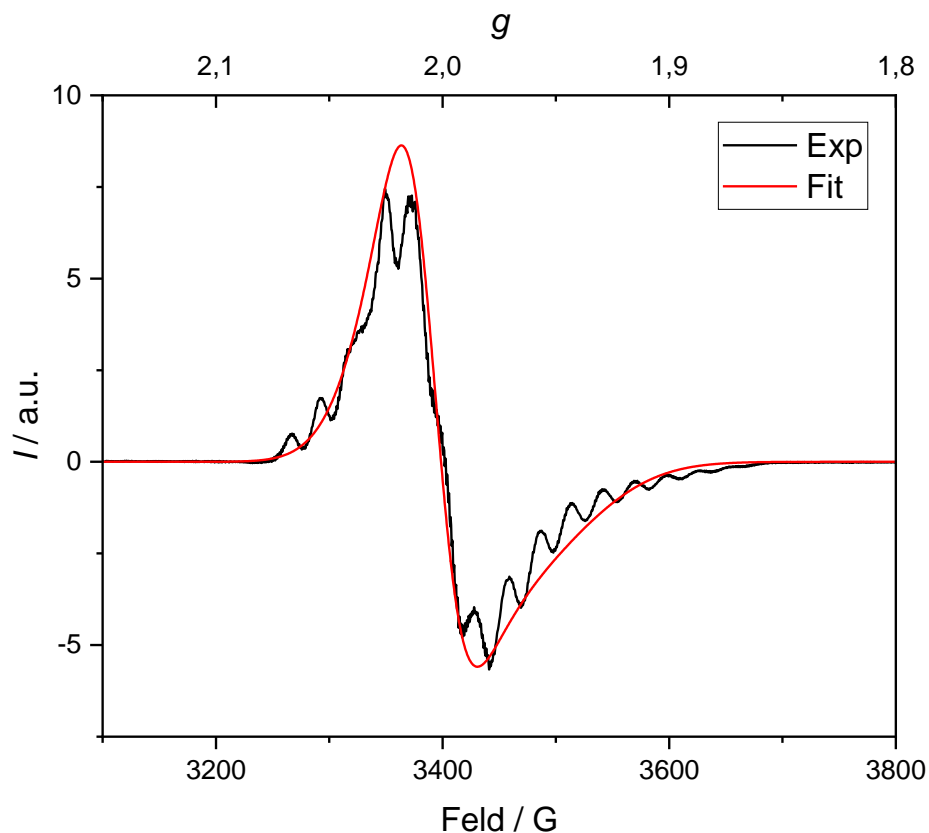


Abbildung 95: Lösungs-ESR-Spektrum der coulometrisch generierten Spezies $[\{Co(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_5 (10^{2+})$ bei 70 K in 0.2 M TBA- PF_6 -MeCN mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).

Darüber hinaus müssten die angepassten g -Werte von 10^{2+} im Bereich größer 2.000^[13,35] liegen, um mit denen der LS- Co^{2+} -Referenzverbindungen übereinzustimmen (Tabelle 44). Jedoch sind die angepassten g -Werte von 10^{2+} allesamt kleiner 2.000, sodass die betreffende Verbindung eindeutig als eine Spezies mit einem organischen Radikal analog zu **11** klassifiziert werden kann. Es kann also sowohl für den zweikernigen methyl- **9** als auch für den t Butyl-substituierten Co-Komplex **10** festgehalten werden, dass die metallzentrierten Elektronenabgaben vor der

Ligandoxidation stattfinden, was anschaulich anhand der ESR-spektroskopischen Ergebnisse dieses Abschnitts gezeigt werden konnte.

Tabelle 44: Vergleich der ESR-Anpassungsparameter der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (10^{2+}) mit Referenzsubstanzen aus der Literatur.

	g_1	g_2	g_3	Mittel	$\Delta g_{max} - g_{min}$
10^{2+}	1.930	1.986	1.996	1.971	0.066
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ ^[13]	2.190	2.167	2.026	2.128	0.164
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ ^[35]	2.192	2.170	2.026	2.129	0.166

5.4.4 UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Co²⁺

Die Verbindungen $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**9**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (**12**) wurden UV/Vis-spektroskopisch in fester Form bei Raumtemperatur untersucht. Die dabei erhaltenen Spektren sind in Abbildung 96 aufgetragen. Die jeweils sichtbaren Absorptionsbanden sind in Tabelle 45 aufgeführt.

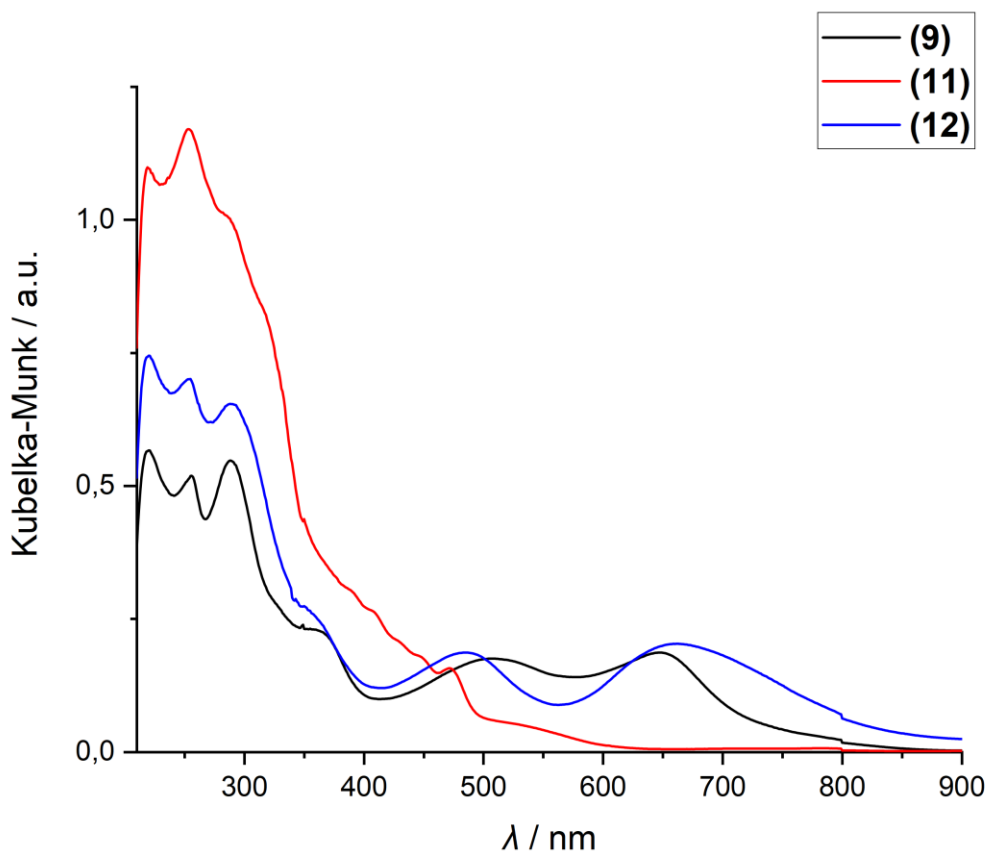


Abbildung 96: Festkörper-UV/Vis-Spektren der Verbindungen $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (**12**) bei Raumtemperatur in KBr.**

Der Komplex $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**9**) wurde bereits UV/Vis-spektroskopisch im Kapitel 5.2.3 charakterisiert und in einen Kontext mit den übrigen radikalverbrückten homodinuklearen Spezies dieser Dissertation gesetzt. Im Unterschied zu dem vorangegangenen Abschnitt erfolgte jedoch hier die Aufnahme des UV/Vis-Spektrums in fester, statt gelöster Form, sodass die Resultate im Allgemeinen nur begrenzt vergleichbar sind, da in Lösung dissoziative Prozesse auftreten können, die die Position und Intensität der Banden beeinflussen könnten. Dieses Phänomen kann im Falle von **9** jedoch nicht beobachtet werden. Auch in fester Form findet sich das Absorptionsmuster wieder, das im Rahmen der Flüssig-UV/Vis-Spektroskopie detektiert werden konnte (vgl. Kapitel 5.2.3): Im ultravioletten Wellenlängenbereich lassen sich wieder sehr intensive Banden feststellen, die $\pi\text{-}\pi^*$ - bzw. $n\text{-}\pi^*$ -Übergängen der Pyridin-Funktionen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -^[13,35,160] und bptz-Liganden^[113,143,165] zugeordnet werden können. Auch die charakteristische Markerbande des radikal-anionischen bptz-Liganden lässt sich bei 355 nm lokalisieren. Dasselbe gilt für die zwei intensiven CT-Übergänge bei 509 nm und 646 nm.

Tabelle 45: Sichtbare Absorptionsbanden der Verbindungen $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9**), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (**12**) in fester Form bei Raumtemperatur in KBr.**

9	11	12
λ / nm	λ / nm	λ / nm
220	219	220
256	253	255
288	471	288
355		350
509		485
646		663

Die Gegenüberstellung der Verbindungen **9**, **11** und **12** in Abbildung 96 eröffnet nun die Möglichkeit, den Einfluss des Oxidationszustandes der Metallionen auf die elektronischen Übergänge zu

ergründen bei konstantem Redoxzustand des Brückenliganden. Werden ausgehend von **9** beide Metallzentren zu Co^{3+} oxidiert, verschwinden die intensiven CT-Banden oberhalb von 500 nm und die charakteristische Markerbande des radikal-anionischen bptz-Liganden bei 355 nm. Im Gegensatz dazu bleiben die ligandzentrierten Übergänge im ultravioletten Wellenlängenbereich bei 219 nm und 253 nm erhalten. Zudem ist eine neue Bande bei 471 nm ersichtlich.

Diese Resultate können mit der Oxidation der LS-Co^{2+} - zu LS-Co^{3+} -Ionen begründet werden: Die strukturelle Charakterisierung von **11** (Abschnitt 5.4.1) hat gezeigt, dass durch die Abgabe des Elektrons im d_z^2 -Orbital auf der einen Seite die Bindungen der Metallzentren zu den Diazapyridinophan-Liganden, vor allem zu deren N_{Amin} -Atomen, deutlich verkürzt werden. Auf der anderen Seite werden die Bindungslängen zu den N-Donoratomen des bptz-Liganden um 0.011 Å ($\text{Co-N}_{\text{bptz, Pyridin}}$) bzw. 0.023 Å ($\text{Co-N}_{\text{bptz, Tetrazin}}$) vergrößert. Durch diese Bindungsverlängerung wird die π -Rückbindung von den Metallionen zum Brückenliganden geschwächt, sodass weniger Elektronendichte auf den Tetrazinliganden übertragen wird. Folglich wird der energetische Abstand zwischen dem n - und π^* -MO des bptz-Liganden verringert (vgl. Kapitel 5.2.3) und die Position dieses charakteristischen Übergangs des Brückenliganden in Richtung höherer Wellenlängen verschoben. Ein eindeutiger Nachweis dieser bathochromen Verschiebung gelingt bei Betrachtung der Abbildung 96 jedoch nicht. Während der bptz-zentrierte Übergang bei **9** als Schulter bei 355 nm zu erkennen ist, zeigt **11** an dieser Stelle keine erkennbare Absorptionsbande. Diese wird entweder durch die sehr intensiven Intraligand-Übergänge im ultravioletten Wellenlängenbereich überlagert oder ist in Richtung niedrigerer Energie verschoben worden und im Bereich zwischen 355 nm und 500 nm zu lokalisieren. Ob die neue, vergleichsweise intensive Bande bei 471 nm dem $n\text{-}\pi^*$ -Übergang des bptz-Liganden zugeordnet werden kann, kann auf Basis der vorliegenden experimentellen Resultate nur vermutet werden.

Auch das Verschwinden der intensiven CT-Übergänge von **9** im Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm kann mit der zunehmenden Bindungslänge zu den N-Donoratomen des bptz-Liganden erklärt werden: Durch die wachsende räumliche Distanz nimmt das Ausmaß der Überlappung der Metall- und Ligandorbitale ab. In der Folge kommt es zu einer Intensitätsabnahme der CT-Übergänge. Außerdem sollten durch die Metalloxidation LMCT-Absorptionen im Vergleich zu

MLCT-Übergängen begünstigt werden. Die Natur der noch verbliebenen CT-Übergänge von **11** kann jedoch auf Basis der vorhandenen UV/Vis-spektroskopischen Daten nicht bestimmt werden.

Wird ausgehend von **9** nur eines der Co-Zentren oxidiert, ergibt sich das gemischtvalente System **12**, dessen UV/Vis-Spektrum eine Mischung aus den Banden von **9** und **11** darstellen sollte. Bei Betrachtung der Gegenüberstellung in Abbildung 96 wird jedoch ersichtlich, dass im Spektrum von **12** der Anteil von **9** eindeutig überwiegt, da sich deren Absorptionmuster sehr ähneln. Die Positionen der Banden unterhalb von 400 nm sind nahezu identisch, nur die CT-Banden im höheren Wellenlängenbereich sind sowohl hypso- (485 nm) als auch bathochrom (663 nm) verschoben.

Da **12** mittels einer Komproportionierungsreaktion aus **9** und **11** synthetisiert worden ist (Abschnitt 5.4), innerhalb derer in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der gemischtvalenten Spezies auf der einen Seite und den jeweils komplett oxidierten und reduzierten Pendants auf der anderen Seite besteht, musste die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung in fester Form durchgeführt werden, um möglichst das Spektrum der reinen Substanz **12** detektieren zu können. Da **12** jedoch mit einer geringen Menge an **11** verunreinigt gewesen ist und das Edukt wahrscheinlich nicht vollständig entfernt werden konnte (Abschnitt 5.4), ist davon auszugehen, dass auch die in Abbildung 96 präsentierten Banden nicht das Reinspektrum von **12** darstellen. Dieser wichtige Umstand muss bei der Interpretation der hier vorliegenden UV/Vis-spektroskopischen Daten unbedingt beachtet werden.

5.5 Synthese und Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Fe^{2+}

Der dinukleare radikalverbrückte Komplex $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (**14**) wurde ausgehend von FeCl_2 mit einer Ausbeute von 28 % in Form schwarzer kristalliner Nadeln synthetisiert. Das strukturell analoge Pendant $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**16**) wurde basierend auf der Vorläuferverbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ mit einer Ausbeute von 62 % als schwarze kristalline Plättchen erhalten.

Beide Substanzen wurden nach den allgemeinen Syntheserouten (Abbildung 26, Abbildung 27) in Abschnitt 5.2 hergestellt und im Rahmen der übergreifenden strukturellen (Abschnitt 5.2.1), massenspektrometrischen (Abschnitt 5.2.2), UV/Vis-spektroskopischen (Abschnitt 5.2.3), IR-spektroskopischen (Abschnitt 5.2.4) und elektrochemischen Charakterisierung (Abschnitt 5.2.5) schon in einen Kontext mit den übrigen radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen dieser Forschungsarbeit gesetzt. Trotzdem wird den eisenhaltigen Spezies ein eigenes Kapitel zugestanden, um drei wichtigen Gesichtspunkten Rechnung zu tragen.

Erstens stellt Fe^{2+} neben Ru^{2+} (Kapitel 5.3) das einzige Übergangsmetallion dieser Dissertation dar, das in der Lage ist, stabile über den neutralen bptz -Liganden (bptz^0) verbrückte dinukleare Komplexe auszubilden. Dieser Umstand wurde schon im Zuge der vergleichenden elektrochemischen Charakterisierung aller radikalverbrückter dinuklearer Systeme (Abschnitt 5.2.5) vorweggenommen. Wenn man statt des Reduktionsmittels Hydrazin ein weiteres Äquivalent KPF_6 verwendet, konnten die mit bptz^0 verbrückten Spezies $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**13**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**15**) mit jeweils einer Ausbeute von 82 % bzw. 44 % in Form von dunkelblauen kristallinen Nadeln generiert werden. Durch eine Gegenüberstellung der bptz^0 - und bptz^- -verbrückten Varianten ist es möglich, den Einfluss des Oxidationszustandes des bptz -Liganden auf die Komplexeigenschaften zu ergründen.

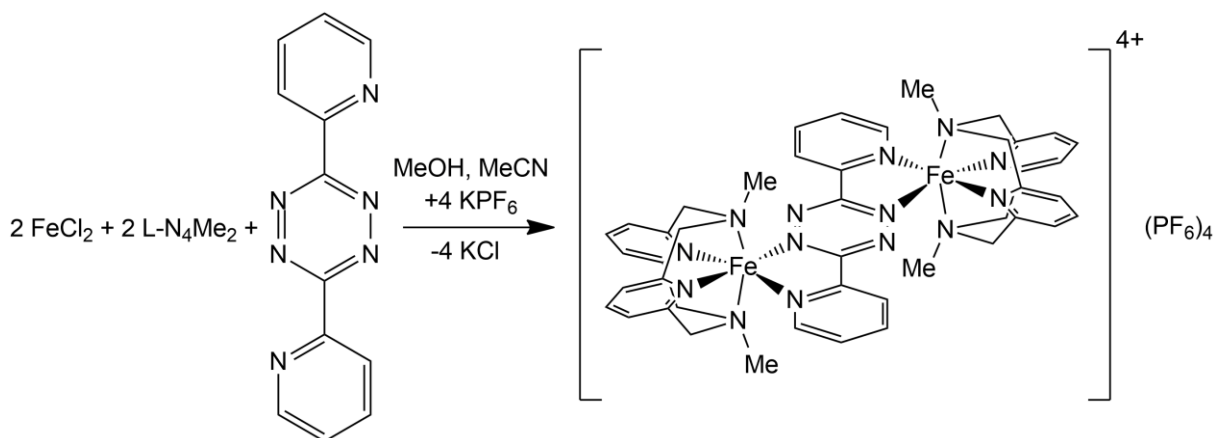


Abbildung 97: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13).

Zweitens zeichnet sich das $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ -Komplekkation durch ein SCO-Verhalten aus, das innerhalb dieses Kapitels ausführlich beschrieben werden soll. In Kombination mit der reversiblen Ligandoxidation zum eben beschriebenen bptz^0 -verbrückten System ergibt sich darüber hinaus die Möglichkeit, den SCO-Prozess reversibel ein- und auszuschalten in Analogie zu dem vom *Schmitz* charakterisierten mononuklearen bianhaltigen Fe^{2+} -Komplex (vgl. Zielsetzung, Kapitel 4).^[8,76]

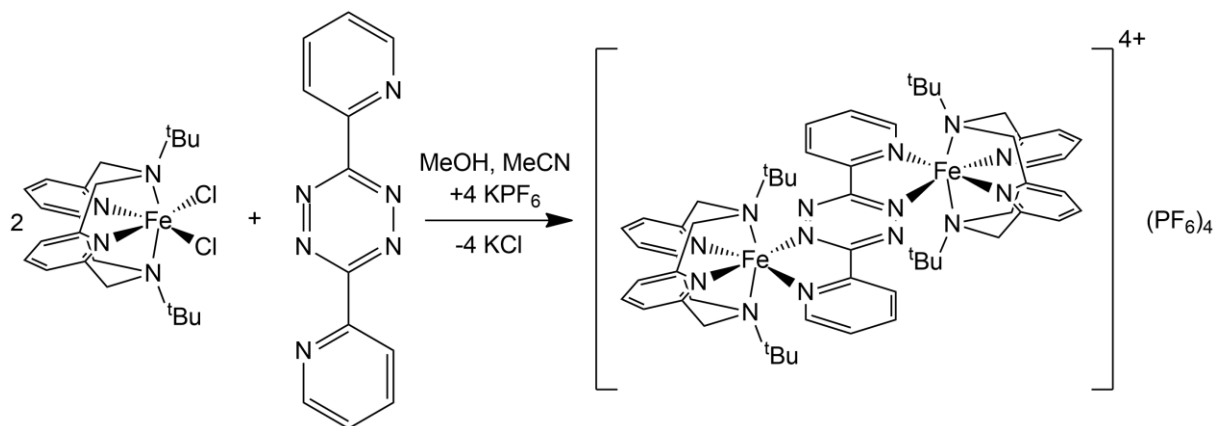


Abbildung 98: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15).

Im Zuge der Synthese des $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ -Komplekkations stellte sich drittens heraus, dass die Verwendung des PF_6^- -Gegenions, das auch bei allen anderen radikalverbrückten homodinuklearen Substanzen dieser Forschungsarbeit verwendet worden ist, zu inhomogenen

Chargen führt, deren Kristalle jeweils unterschiedliche Gehalte an Lösungsmittel innehaben. Deshalb sei an dieser Stelle betont, dass die Zusammensetzung der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{EtCN}$ (**16**) sich auf dem Ergebnis der zugehörigen Elementaranalyse begründet, der für die nachfolgende röntgenkristallographische Aufklärung ausgewählte Kristall jedoch vier Moleküle Propionitril pro Komplekxation beinhaltet und infolgedessen die betreffende Komplexstruktur mit **16a** bezeichnet wird. Außerdem führte die Verwendung des PF_6^- -Gegenions nicht nur zu intrinsisch inhomogenen Kristallmengen, sondern auch zu unterschiedlichen mittleren Gesamtzusammensetzungen der synthetisierten Chargen. Deren durchschnittlicher Lösungsmittelgehalt pro Komplekxation schwankte zwischen einem und vier Lösungsmittelmolekülen. Aus diesen unterschiedlichen Ansätzen wurde derjenige mit zwei Molekülen Propionitril exemplarisch für dieses Kapitel ausgewählt. Eine vollständige Auflistung aller erhaltener Chargen ist im Anhang dieser Dissertation (Abschnitt 10.11) enthalten. Die co-kristallisierte Lösungsmittelmenge hat einen großen Einfluss auf die Festkörpereigenschaften des jeweiligen Komplexes, wie im späteren Verlauf dieses Kapitels noch gezeigt werden soll.

Aufgrund dieser fehlenden Reproduzierbarkeit war es notwendig, das PF_6^- -Gegenion durch ein anderes zu substituieren, das zu homogeneren Chargen führt. Nach zahlreichen Versuchen mit unterschiedlichen Kombinationen aus Gegenion und Lösungsmittel fiel die Wahl letztlich auf OTf^- und ClO_4^- , die zu den lösungsmittelfreien Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (**17**) mit einer Ausbeute von 59 % und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (**18**) mit einer Ausbeute von 57 % führten. Deren Chargen waren immer von der gleichen Zusammensetzung, was die Vergleichbarkeit und Konsistenz der nachfolgend durchgeführten Festkörperstudien förderte. Jedoch waren die schwarzen Kristalle von **17** und **18** zu klein für eine röntgenkristallographische Untersuchung, sodass ein wichtiger Baustein zum Gesamtverständnis der einzelnen Substanzen fehlte. Um diese Lücke zu kompensieren, musste auf die strukturellen Ergebnisse mit anderen Gegenionen zurückgegriffen werden, darunter das bereits aufgeführte PF_6^- -Gegenion und AsF_6^- . Letzteres ermöglichte die Synthese der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ (**19**) mit einer Ausbeute von 37 % in Gestalt von schwarzen kristallinen Plättchen, deren Röntgenstruktur jedoch ein ganzes Molekül Diethylether pro Komplekxation enthält und deshalb im Folgenden mit **19a** betitelt wird. Für sämtliche Synthesen, die das $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ -Komplekxation betreffen,

wurde das allgemeine Syntheschema in Abbildung 27 (Abschnitt 5.2) verwendet und nur hinsichtlich des angewandten Gegenions zur Salzmetathese variiert. Auch das jeweils integrierte Gegenion hat, wie die Lösungsmittelmenge, einen großen Einfluss auf die Festkörpereigenschaften, wie die nachfolgenden Charakterisierungen noch zeigen werden.

Im Kontext des Gegenions AsF_6^- gelang zudem in analoger Weise zu **15** die Synthese der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**20**) in Form von dunkelblauen kristallinen Nadeln mit einer Ausbeute von 80 %. Dieser Vertreter der bptz^0 -verbrückten Fe-Systeme dieser Forschungsarbeit soll noch im Zuge der Mößbauer-spektroskopischen Charakterisierung dieses Kapitels eine gewichtige Rolle einnehmen.

Auch das $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ -System blieb nicht von Diskrepanzen zwischen der Elementar- und Röntgenstrukturanalyse verschont. So weist die mittlere Zusammensetzung der betreffenden Kristallmenge ein Molekül Acetonitril auf, die zugehörige Röntgenstruktur jedoch zwei Moleküle Lösungsmittel und wird dementsprechend mit **14a** nummeriert.

5.5.1 Strukturelle Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Fe^{2+}

Die radikalverbrückten homodinuklearen Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**14a**) mit der Raumgruppe $P2_1/n$ und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$ (**16a**) mit der Raumgruppe $P2_1/c$ weisen laut der durchgeführten röntgenstrukturellen Charakterisierung jeweils ein monoklines Kristallsystem auf. Deren allgemeine strukturelle Eigenschaften wurden schon im Abschnitt 5.2.1 diskutiert und in einen Kontext mit den Charakteristika der übrigen radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe dieser Dissertation gesetzt. Die zugehörigen Bindungsparameter sind nochmals in Tabelle 46 aufgeführt.

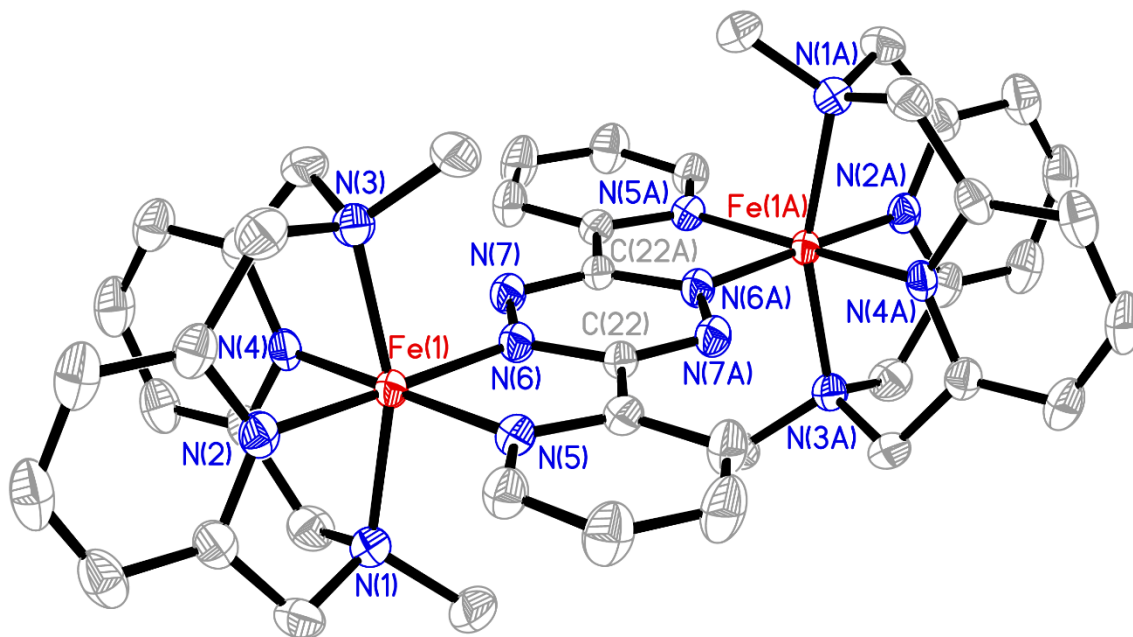


Abbildung 99: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2$ MeCN (14a**) bei 150 K.**

Der strukturell ähnliche bptz^0 -verbrückte Komplex $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2$ MeCN (**13**) besitzt ein triklinisches Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1 und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3$ MeCN (**15**) ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe C2/c. Der Röntgenstruktur der erstgenannten Verbindung fehlt das Inversionszentrum in der Mitte des Tetrazinrings, das häufig bei den dinuklearen Systemen dieser Forschungsarbeit beobachtet werden kann. Jedoch unterscheiden sich die Bindungsparameter der Komplexseiten in **13** nur geringfügig (Anhang, Abschnitt 10.13), sodass in Tabelle 47 und Tabelle 48 jeweils nur die eines der beiden Metallzentren angegeben sind. Die bptz^0 -verbrückte Substanz $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3$ MeCN (**20**) weist analog zu **15** ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe C2/c auf. Beide Komplexkationen sind isostrukturell zueinander, sodass im Rahmen dieser strukturellen Charakterisierung nur die Bindungsparameter von **15** aufgeführt sind. Diejenigen von **20** sind dem Anhang dieser Dissertation (Abschnitt 10.13) zu entnehmen.

Die Gegenüberstellung von **13** und **14a** bzw. von **15** und **16a** ermöglicht nun eine Studie des Einflusses des Oxidationszustandes des Brückenliganden auf die strukturellen

Komplexeigenschaften (Tabelle 47). Durch die Reduktion wird das antibindende π^* -Ligandorbital einfach besetzt, sodass die korrespondierende NN-Doppelbindung geschwächt und folglich elongiert wird.^[104,111] Diese Bindungsverlängerung beträgt im Falle des Methyl-substituierten Systems 0.034 Å und für die ^tButyl-haltige Verbindung 0.040 Å. Alle Spezies, auch die bptz⁰-verbrückten Komplexe **13** und **15**, weisen im Vergleich zum freien bptz-Liganden^[151] elongierte NN-Bindungslängen auf, was im Falle des koordinierten oxidierten Ligandzustandes auf die π -Akzeptorfähigkeit des Tetrazinrings bzw. auf die π -Rückbindung vom Metallzentrum zum bptz-Liganden zurückzuführen ist, durch die Elektronendichte vom Metallion in das antibindende π^* -Ligandorbital befördert wird. Die Bindungen der Fe²⁺-Zentren zu den N-Donoratomen der Diazapyridinophan-Liganden bleiben im Zuge der bptz-Reduktion nahezu unverändert und liegen analog zu den reduzierten Pendants im Bereich typischer Fe(II)-LS-Verbindungen mit dem L-N₄Me₂- und L-N₄^tBu₂-Liganden (Tabelle 51).^[33] Gleiches gilt jedoch nicht für die Bindungen zu den N-Zentren des Brückenliganden. In dessen neutraler Form ist die Fe-N_{Tetrazin}-Bindung um 0.085 Å in **13** und 0.136 Å in **15** kürzer als diejenige zur Pyridyl-Einheit des Brückenliganden. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Resultaten der vergleichenden strukturellen Charakterisierung in Abschnitt 5.2.1 und ist auf den starken π -Akzeptorcharakter des Tetrazinrings^[104] zurückzuführen, der zu stabileren und damit kürzeren Bindungen führt. Wird nun der bptz-Ligand reduziert, führt das zusätzliche Elektron zu einer Zunahme der σ -Donor- und Abnahme der π -Akzeptorfähigkeit des Tetrazinrings. Durch die Hinzunahme der zugehörigen Bindungsparameter kann nun ergründet werden, welcher der genannten Effekte überwiegt: Für beide Systeme, Methyl- und ^tButyl-substituiert, ergibt sich infolge der Ligandreduktion für die Fe-N_{bptz, Py}-Bindung keine Veränderung bezogen auf **14a** und nur eine geringfügige Verkürzung um 0.02 Å in **16a**. Stattdessen kann eine deutliche Elongation der Fe-N_{Tetrazin}-Bindungslängen beobachtet werden, sodass die erwähnte Differenz der beiden Bindungen im Falle der Reduktion von **13** auf 0.043 Å in **14a** und von **15** auf 0.060 Å in **16a** schrumpft. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Abnahme des π -Akzeptorcharakters des Tetrazinrings die gleichzeitig erfolgende Zunahme der σ -Donorfähigkeit überwiegt, sodass die betreffende Fe-N_{Tetrazin}-Bindung schwächer und länger wird.

Tabelle 46: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (14a**) und $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$ (**16a**) mit den berechneten Bindungslängen desjeweiligen Komplexkations.**

Bindung	Experimentelle	Berechnete	Experimentelle	Berechnete
	Bindungslängen / Å in 14a	Bindungslängen / Å in 14a	Bindungslängen / Å in 16a	Bindungslängen / Å in 16a
Fe(1) – N(1)	2.075	2.147	2.176	2.434
Fe(1) – N(3)	2.072	2.147	2.187	2.317
Fe(1) – N(2)	1.904	1.954	1.908	1.979
Fe(1) – N(4)	1.896	1.943	1.903	1.955
Fe(1) – N(5)	1.964	2.031	1.998	2.050
Fe(1) – N(6)	1.921	1.981	1.938	2.010
N(6) – N(7)	1.387	1.368	1.395	1.371

Analog zu den korrespondierenden Bindungslängen bleiben auch die axialen und äquatorialen Bindungswinkel (Tabelle 48) im $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{R}_2)]^{2+}$ -Fragment (R = Me oder ^tBu) im Rahmen der Elektronenaufnahme des bptz-Liganden nahezu konstant. Dessen Torsionswinkel wird jedoch verkleinert, sodass der von *Kaim* beschriebene Zustand der Co-Planarität der Ringe des koordinierten Brückenliganden^[104] in **14a** und **16a** fast erreicht wird. Insgesamt sind die Torsionswinkel des gebundenen bptz-Liganden, unabhängig von dessen Oxidationszustand, in den hier diskutierten Fe-Systemen deutlich kleiner als im freien Zustand (19.9°).^[162] Sofern ein Inversionszentrum im Tetrazinring vorliegt, sind die Torsionswinkel auf beiden Komplexhälften gemittelt gemäß der Bindungssituation im freien bptz-Liganden.^[162]

Die berechneten Bindungslängen von **14a** und **16a** (Tabelle 46) verhalten sich ähnlich zu denjenigen der übrigen radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe (vgl. Abschnitt 5.2.1) mit überschätzten theoretischen Bindungslängen, die die realen Bindungslängentrends korrekt widerspiegeln mit Ausnahme der NN-Bindung im Tetrazinring. Diese wird infolge der verlängerten berechneten Metall-Ligand-Bindungen und der damit assoziierten Abschwächung der π -Rückbindung verkürzt.

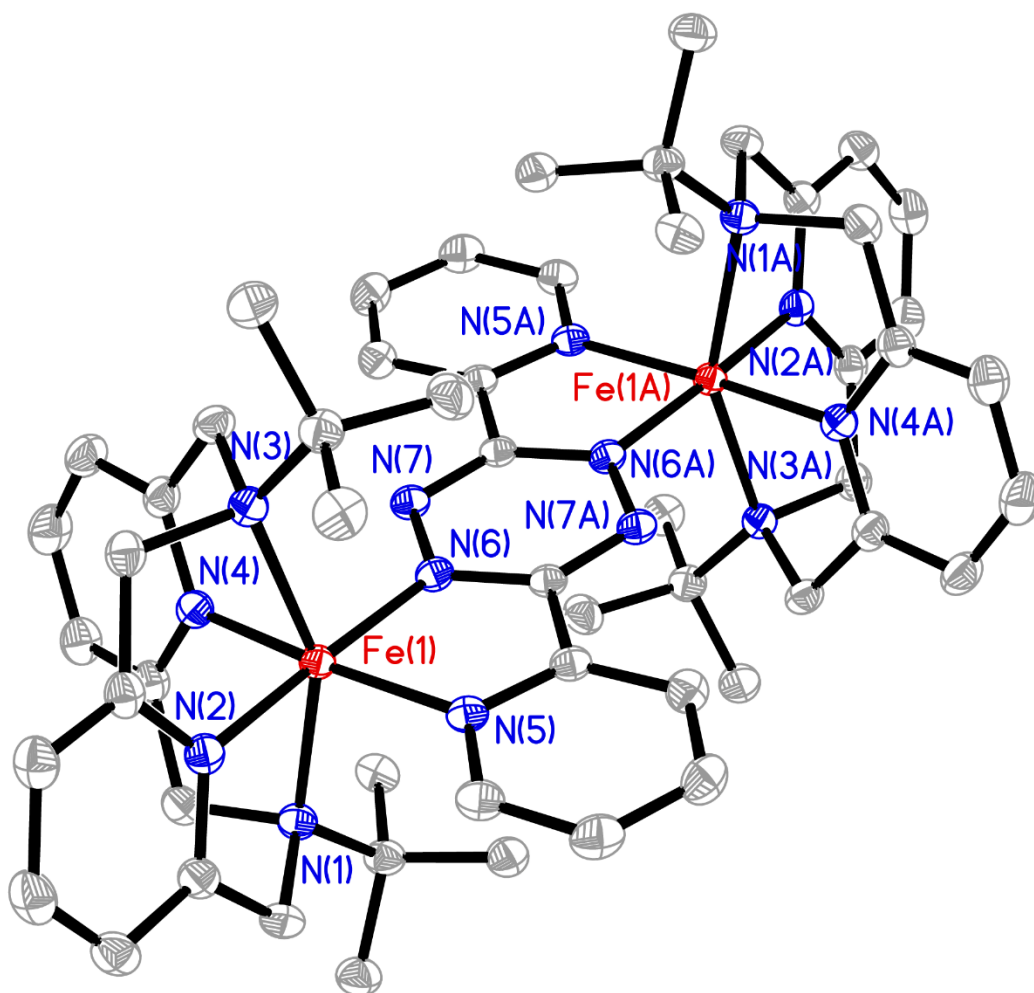


Abbildung 100: Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN (16a)}$ bei 150 K.

Tabelle 47: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $\{[Fe(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (13), $\{[Fe(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (14a), $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 3 MeCN$ (15) und $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 4 EtCN$ (16a).

Bindung	Gemittelte	Experimentelle	Experimentelle	Experimentelle
	Bindungslängen / Å in 13	Bindungslängen / Å in 14a	Bindungslängen / Å in 15	Bindungslängen / Å in 16a
Fe(1) – N(1)	2.072	2.075	2.164	2.176
Fe(1) – N(3)	2.046	2.072	2.173	2.187
Fe(1) – N(2)	1.917	1.904	1.913	1.908
Fe(1) – N(4)	1.895	1.896	1.909	1.903
Fe(1) – N(5)	1.965	1.964	2.018	1.998
Fe(1) – N(6)	1.880	1.921	1.882	1.938
N(6) – N(7)	1.353	1.387	1.355	1.395

Tabelle 48: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel bei 150 K von $\{[Fe(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (13), $\{[Fe(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (14a), $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 3 MeCN$ (15) und $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 4 EtCN$ (16a).

Winkel	Bindungswinkel / °	Bindungswinkel / °	Bindungswinkel / °	Bindungswinkel / °
	in (13) ^a	in 14a	in 15	in 16a
N(1)-Fe(1)-N(3)	160.0	161.2	152.2	153.9
N(2)-Fe(1)-N(4)	89.1	85.6	93.5	91.9
Torsion _{bptz}	5.3	1.3	3.5	2.7

(^agemittelt)

Wie im vorherigen Abschnitt 5.5 schon vorweggenommen, zeichnet sich das $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)]^{3+}$ -Komplekation durch ein SCO-Verhalten aus. Dieses kann durch temperaturabhängige Röntgenstrukturanalysen verfolgt werden, da infolge des Zustandswechsels von LS zu HS die leeren antibindenden e_g^* -Orbitale des verzerrt oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} -Ions besetzt werden, sodass die Bindungslängen zu den N-Donoratomen der Liganden vergrößert werden (Abschnitt 2.2).^[13,16,19,76] Zu $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 4 EtCN$ (16a) existieren Röntgenstrukturen,

die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen worden sind (vgl. Anhang, Abschnitt 10.12). Jedoch ist die beobachtete Bindungslängendifferenz nicht groß genug^[33], um diese als einen stichhaltigen Beweis für den stattfindenden SCO verwenden zu können. Dieser Umstand kann dem Vorliegen eines Inversionszentrums in der Mitte des Brückenliganden von **16a** zugeschrieben werden, das zu einer Mittelung der Bindungslängen und damit zu einer Verkleinerung der resultierenden Bindungslängendifferenz führt. Darüber hinaus ergab sich, wie schon erwähnt, hinsichtlich des PF₆⁻-Gegenions ein Problem mit der Reproduzierbarkeit, da die synthetisierten Chargen unterschiedliche Gehalte an Lösungsmittelmolekülen pro Komplektion aufwiesen, die wiederum einen signifikanten Einfluss auf die Bindungslängen und SCO-Charakteristika in einem Komplex haben können (Abschnitt 2.2).^[14,16,163] In der Folge führten die Röntgenstrukturanalysen der unterschiedlichen Chargen auch zu voneinander abweichenden Bindungslängen, sodass eine Vergleichbarkeit der Messungen nicht gegeben und eine Untersuchung des SCO-Verhaltens anhand von **16a** nicht möglich war.

Das Problem der Reproduzierbarkeit konnte durch Applizierung der Gegenionen OTf⁻ und ClO₄⁻ gelöst werden, die zu homogenen lösungsmittelfreien Chargen führten und damit umfangreiche Festkörperstudien der elektronischen und magnetischen Komplexeigenschaften ermöglichten, wie im späteren Verlauf dieses Kapitels noch gezeigt werden soll. Jedoch waren die Kristalle des [Fe(L-N₄^tBu₂)]₂(bptz)]³⁺-Komplektionen in Kombination mit diesen Gegenionen aufgrund ihrer geringen Größe ungeeignet für Röntgenstrukturanalysen, sodass auf AsF₆⁻ zurückgegriffen werden musste. Dieses Gegenion führte zwar in Analogie zu PF₆⁻ zu inhomogenen Chargen, erbrachte jedoch einen entscheidenden Vorteil: Die mit dem AsF₆⁻-Gegenion generierte Verbindung [Fe(L-N₄^tBu₂)]₂(bptz)](AsF₆)₃ · Et₂O (**19a**) besitzt im Gegensatz zu **16a** kein Inversionszentrum in der Mitte ihres Brückenliganden. Damit konnte zumindest das Problem der gemittelten Bindungslängen des PF₆⁻-haltigen Pendants gelöst und die temperaturabhängige Röntgenstrukturanalyse von **19a** zur Analyse und Verifizierung des vorliegenden SCO-Verhaltens genutzt werden.

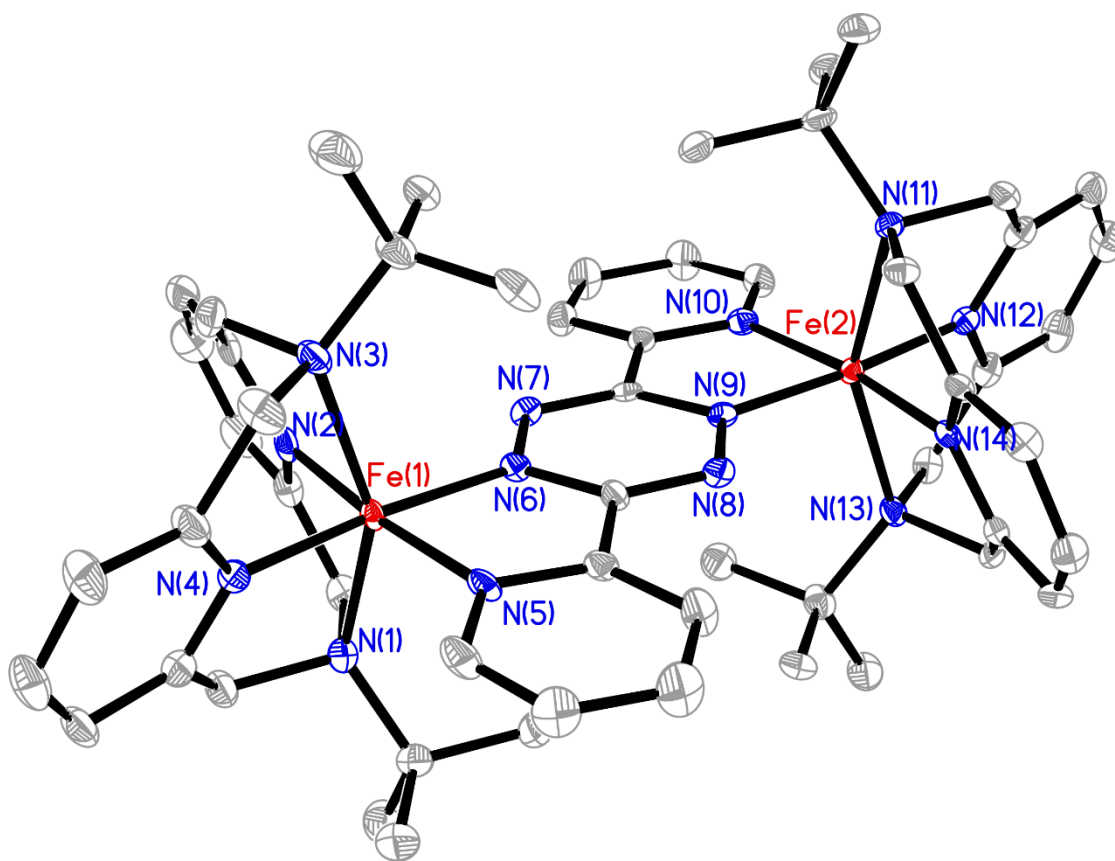


Abbildung 101: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{Fe(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](AsF_6)_3 \cdot Et_2O$ (19a**) bei 95 K.**

Der radikalverbrückte Komplex $[\{Fe(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](AsF_6)_3 \cdot Et_2O$ (**19a**) kann durch ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$ beschrieben werden. Viele der strukturellen Charakteristika von **16a** finden sich auch bei **19a** wieder, da beide das gleiche Komplexkation besitzen und sich nur im Typus des Gegenions und in der Art und Anzahl der co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle unterscheiden. Dementsprechend werden diese strukturellen Analogien zwischen **16a** und **19a** hier nicht nochmal explizit erwähnt. Das Hauptaugenmerk soll auf den temperaturinduzierten Änderungen der strukturellen Parameter von **19a** liegen. Diese sind in Tabelle 49 mit den detektierten Bindungslängen und -winkel bei drei verschiedenen Messtemperaturen dargestellt. Bei 95 K, der niedrigsten Messtemperatur, sind die Bindungslängen beider Metallzentren noch nahezu identisch. Wird nun die Umgebungstemperatur von 95 K auf 150 K und

letztlich auf 323 K erhöht, kann eine signifikante Bindungslängenvergrößerung bei Fe(2) beobachtet werden. Diese beläuft sich abhängig von der konkret vorliegenden Bindung auf 3 % bis 8 %.

Die Ergebnisse aus Tabelle 49 legen nahe, dass im zweikernigen System **19a** der Spinübergang beider Metallionen sukzessive hintereinander erfolgt. Dabei verbleibt Fe(1) solange im LS-Zustand, bis der SCO von Fe(2) vollständig abgeschlossen ist. Durch die Besetzung der antibindenden e_g^* -Orbitale im Zuge des Zustandswechsels von LS zu HS werden die Bindungen des Fe²⁺-Ions zu den N-Donoratomen der Liganden geschwächt und damit verlängert (Abschnitt 2.2)^[13,16,19,76], jedoch jeweils in einem unterschiedlichen Ausmaß. So zeigt die Fe(2) – N(9)-Bindung eine nur dreiprozentige Elongation (+0.06 Å), während alle anderen Fe(2)-N-Bindungen eine sechs- bis achtprozentige Verlängerung (+0.13 Å bis +0.15 Å) aufweisen. Diese Diskrepanz ist mutmaßlich dem π -Akzeptorcharakter des radikal-anionischen Tetrazinrings zuzuschreiben, der die SCO-induzierte Schwächung der σ -Bindung zwischen Metallzentrum und N_{Tetrazin}-Atom teilweise kompensiert, sodass die Elongation der Fe(2) – N(9)-Bindung in einem geringeren Maße ausfällt als die der anderen Bindungen.

Mit zunehmender Temperatur und fortschreitendem SCO wird die charakteristische NN-Bindung des bptz-Liganden um ca 1.5 % (-0.02 Å) verkürzt. Dies ist der bereits diskutierten Verlängerung der Bindungen des Fe(2)-Zentrums zu den N-Donoratomen des bptz-Liganden geschuldet, durch die die π -Rückbindung geschwächt und weniger Elektronendichte in das antibindende π^* -MO des Brückenliganden übertragen wird. Folglich wird die NN-Bindung gestärkt und damit kürzer. Es ist auffällig, dass die NN-Bindung auf beiden Komplexhälften verkürzt wird, obwohl nur eines der beiden Metallzentren einen SCO durchläuft. Dies verdeutlicht, dass der Tetrazinring die Schwächung der π -Rückbindung gleichmäßig auf beide Komplexseiten verteilt, was auch an den symmetrischen berechneten Spindichten (Abbildung 124) an den N-Atomen im Tetrazinring erkennbar wird, die im späteren ESR-spektroskopischen Teil dieses Kapitels (Abschnitt 5.5.5) noch behandelt werden.

Neben den Änderungen der Bindungslängen sind auch die der Bindungswinkel ein Ausdruck des stattfindenden SCOs. Während die Bindungswinkel des Fe(1)-Zentrum bei Temperaturerhöhung nahezu unverändert bleiben, zeigen diejenigen des Fe(2)-Ions eine signifikante Veränderung.

Konkret ist eine Abnahme der axialen und äquatorialen Bindungswinkel um etwa 6 % zu registrieren. Durch die SCO-induzierte Verlängerung der Metall-N-Donorbindungen wird das Metallzentrum aus der Koordinationstasche des Diazapyridinophan-Liganden herausgedrückt. In der Folge kommt es zu einer Reduzierung der Komplexsymmetrie, die sich somit weiter von den idealen oktaedrischen Strukturparametern mit Bindungswinkel von 180° bzw. 90° entfernt. Dies äußert sich in Form der detektierten Abnahme der axialen und äquatorialen Bindungswinkel von Fe(2).

Tabelle 49: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei verschiedenen Messtemperaturen von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19a).

Bindung	Experimentelle	Experimentelle	Experimentelle
	Bindungslängen / Å bei 95 K	Bindungslängen / Å bei 150 K	Bindungslängen / Å bei 323 K
Fe(1) – N(1)	2.191(4)	2.194(4)	2.222(5)
Fe(1) – N(3)	2.188(4)	2.192(4)	2.206(5)
Fe(1) – N(2)	1.901(4)	1.901(4)	1.916(5)
Fe(1) – N(4)	1.901(4)	1.907(4)	1.923(5)
Fe(1) – N(5)	1.996(4)	1.995(4)	2.008(5)
Fe(1) – N(6)	1.924(4)	1.924(4)	1.915(5)
N(6) – N(7)	1.386(5)	1.383(5)	1.367(6)
Fe(2) – N(11)	2.201(4)	2.252(4)	2.341(5)
Fe(2) – N(13)	2.191(4)	2.245(4)	2.338(6)
Fe(2) – N(14)	1.903(4)	1.942(4)	2.030(5)
Fe(2) – N(12)	1.902(4)	1.950(4)	2.044(5)
Fe(2) – N(10)	1.999(4)	2.032(4)	2.146(6)
Fe(2) – N(9)	1.937(4)	1.950(4)	1.997(5)
N(8) – N(9)	1.399(5)	1.392(5)	1.378(6)

Tabelle 50: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel bei verschiedenen Messtemperaturen von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19a).

Winkel	Bindungswinkel / °		
	bei 95 K	bei 150 K	bei 323 K
N(1)-Fe(1)-N(3)	153.4	153.5	152.7
N(2)-Fe(1)-N(4)	92.5	92.6	91.5
Torsion _{bptz}	2.5	2.7	2.5
N(11)-Fe(2)-N(13)	152.9	149.7	143.9
N(12)-Fe(2)-N(14)	92.6	90.8	86.9
Torsion _{bptz}	1.7	1.2	1.0

Tabelle 51 beinhaltet die Bindungslängen bei verschiedenen Messtemperaturen bereits bekannter Fe(II)-SCO-Verbindungen mit dem L-N₄^tBu₂-Liganden.^[33] Der Vergleich mit den Resultaten dieser Forschungsarbeit (Tabelle 49) unterstreicht die Richtigkeit der vorangegangenen Interpretationen, allen voran die Zuordnung des Spinzustands der Fe²⁺-Ionen bei den unterschiedlichen Umgebungstemperaturen.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass durch die Elektronenaufnahme des bptz-Liganden in den vorgestellten dinuklearen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ -Komplexen ein SCO-Verhalten induziert wird. Dieses zeigt einen isotropen Charakter und damit einen graduellen Verlauf, da alle Bindungen mit wachsender Umgebungstemperatur synchron anwachsen.^[76] Das Vorliegen des Spinübergangs bedeutet, dass die durch die Reduktion bewirkte Abschwächung der π -Akzeptorfähigkeit des Brückenliganden die gleichzeitig erfolgende Zunahme der σ -Donorstärke überwiegt. Folglich kommt es zu einer Abnahme der Ligandenfeldstärke des Fe²⁺-Ions, die den beobachteten SCO erst ermöglicht (vgl. Abschnitt 2.2 und Abschnitt 3.1).^[14,16,17,76] Somit konnte ein wichtiger Bestandteil der Zielsetzung dieser Dissertation (Kapitel 4) erreicht werden. In Analogie zu dem von Schmitz beschriebenen mononuklearen LS-Fe(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ ^[8,76] konnte im Rahmen dieser Dissertation mit den dinuklearen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ -Verbindungen ein System entwickelt werden, dessen SCO-Verhalten sich durch die reversible Elektronenaufnahme des bptz-Liganden ein- und ausschalten lässt. In den folgenden Abschnitten wird dieses durch zusätzliche

magnetische und Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen noch weiter beschrieben und untermauert.

Tabelle 51: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei verschiedenen Messtemperaturen von Fe(II)-Referenzverbindungen mit dem L-N₄^tBu₂-Liganden.^[33]

Verbindung	T / K	Fe-N _{Pyridin} / Å	Fe-N _{Amin} / Å
Low-spin [Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(CN) ₂]	-	1.914	2.172
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) ₂ · MeCN · Et ₂ O	113	1.932	2.232
	293	2.107	2.409
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(phen)](BPh ₄) ₂ · Et ₂ O	113	1.923	2.221
	293	2.114	2.397
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(bpym)](BPh ₄) ₂ · MeCN	150	1.901	2.191
	293	1.955	2.261
High-spin [Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂]	-	2.143	2.449

5.5.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁰ und Fe²⁺

Da die bptz⁰-verbrückten Verbindungen [{Fe(L-N₄Me₂)₂(bptz)](PF₆)₄ · 2 MeCN (**13**) und [{Fe(L-N₄^tBu₂)₂(bptz)](PF₆)₄ · 3 MeCN (**15**) nur gepaarte Elektronen besitzen, eignen sie sich für eine zusätzliche strukturelle Charakterisierung durch Anwendung der NMR-Spektroskopie. Die folgenden NMR-Spektren wurden jeweils bei Raumtemperatur, gelöst in CD₃CN, aufgenommen.

Die in **13** und **15** vorherrschende Komplexsymmetrie und die daraus erfolgende Äquivalenz der Pyridyl-Einheiten des Brückenliganden sollte insgesamt zu vier Protonensignalen mit je einer Integration von Zwei im aromatischen Teil des ¹H-NMR-Spektrums und zu sechs Kohlenstoffresonanzen im dazugehörigen ¹³C-NMR-Spektrum führen.^[106,170]

δ

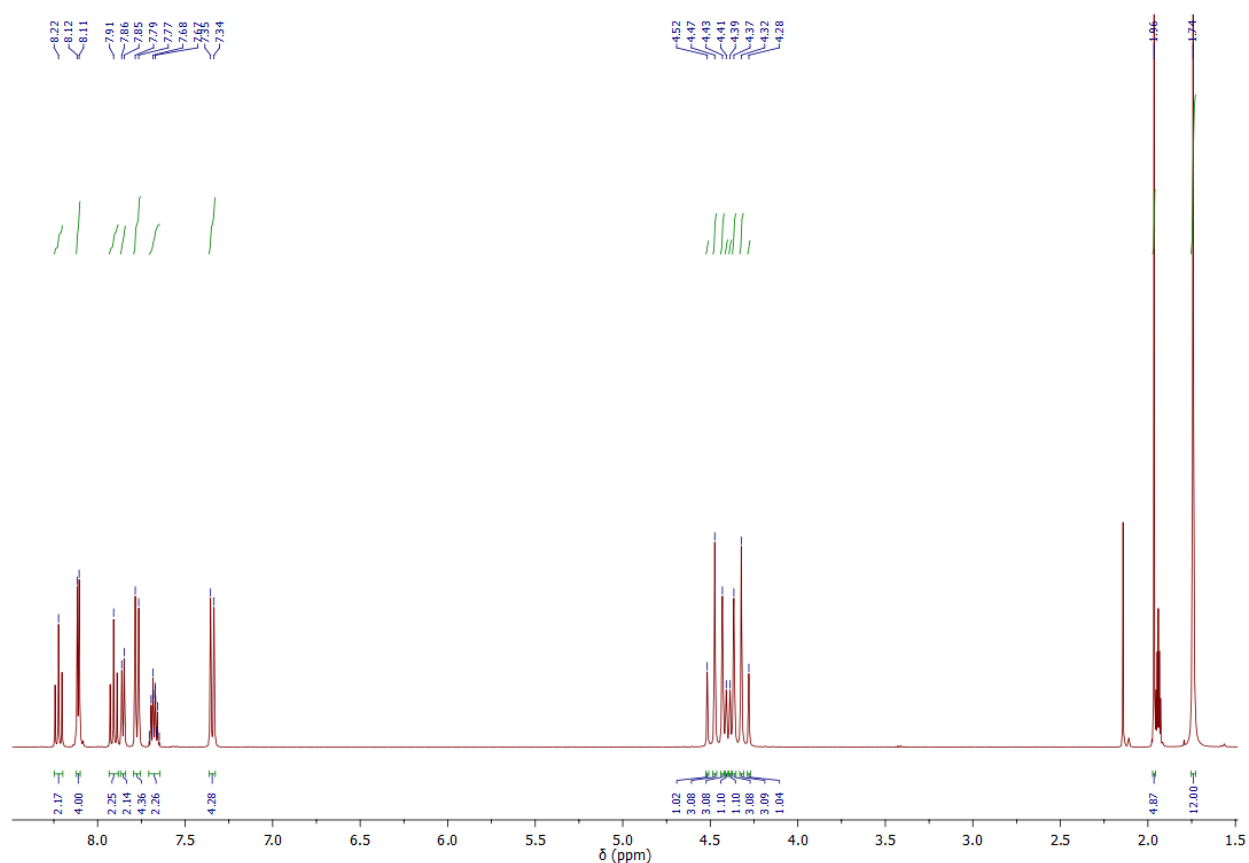


Abbildung 102: ^1H -Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**13**) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

Jedoch offenbaren **13** und **15** jeweils nur drei Signale im Tieffeld des ^1H -NMR-Spektrums, die sich dem bptz-Liganden zuordnen lassen (Tabelle 52, Tabelle 53). Davon weisen zwei die erwartete Integration von zwei Protonen auf, das letzte (bei 8.11 ppm für **13** bzw. 8.20 ppm für **15**) eine von Vier, sodass dieses aus zwei übereinander gelagerten Resonanzen mit je einer Integration von Zwei bestehen muss. Eine Wiederholung des NMR-Experiments bei einer höheren Messfrequenz könnte hier Abhilfe schaffen, da die höhere Auflösung zu einer Aufspaltung der übereinander gelagerten Resonanzen führen wird.

Die terminalen Diazapyridinophan-Liganden sollten bedingt durch die unterschiedliche Ausrichtung der Pyridin-Ringe zum Brückenliganden, die einen doppelten Signalsatz je Makrozyklus verursacht, und das vorhandene Inversionszentrum in der Mitte des Tetrazinrings, das zu einer Äquivalenz beider Makrozyklen führt, insgesamt vier Protonensignale im Tieffeld, eine Resonanz

für die Protonen der CH_2 -Einheiten und ein Signal für die Methyl-Protonen bzw. drei Signale für die t Butyl-Gruppen generieren. Zudem sollten neun Kohlenstoffresonanzen für den $L-N_4Me_2$ - bzw. 12 für den $L-N_4^tBu_2$ -Liganden zu detektieren sein. Auch an dieser Stelle kann eine Abweichung von der Theorie beobachtet werden. So wird im Tieffeld des 1H -NMR-Spektrums von **15** bei 8.12 ppm eine Überlagerung zweier Signale beobachtet, sodass folglich nur drei statt vier Resonanzen für die aromatischen Protonen des $L-N_4^tBu_2$ -Liganden registriert werden können.

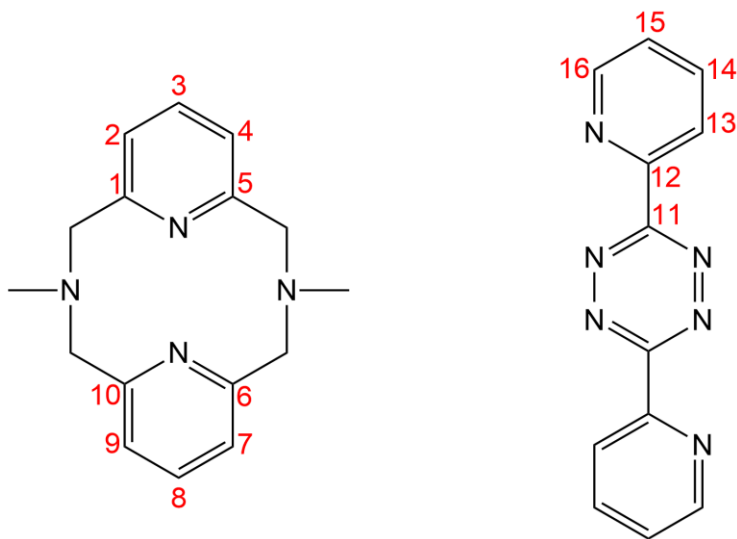


Abbildung 103: Nummerierung für die C-Atome von $[{Fe}(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (13). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.

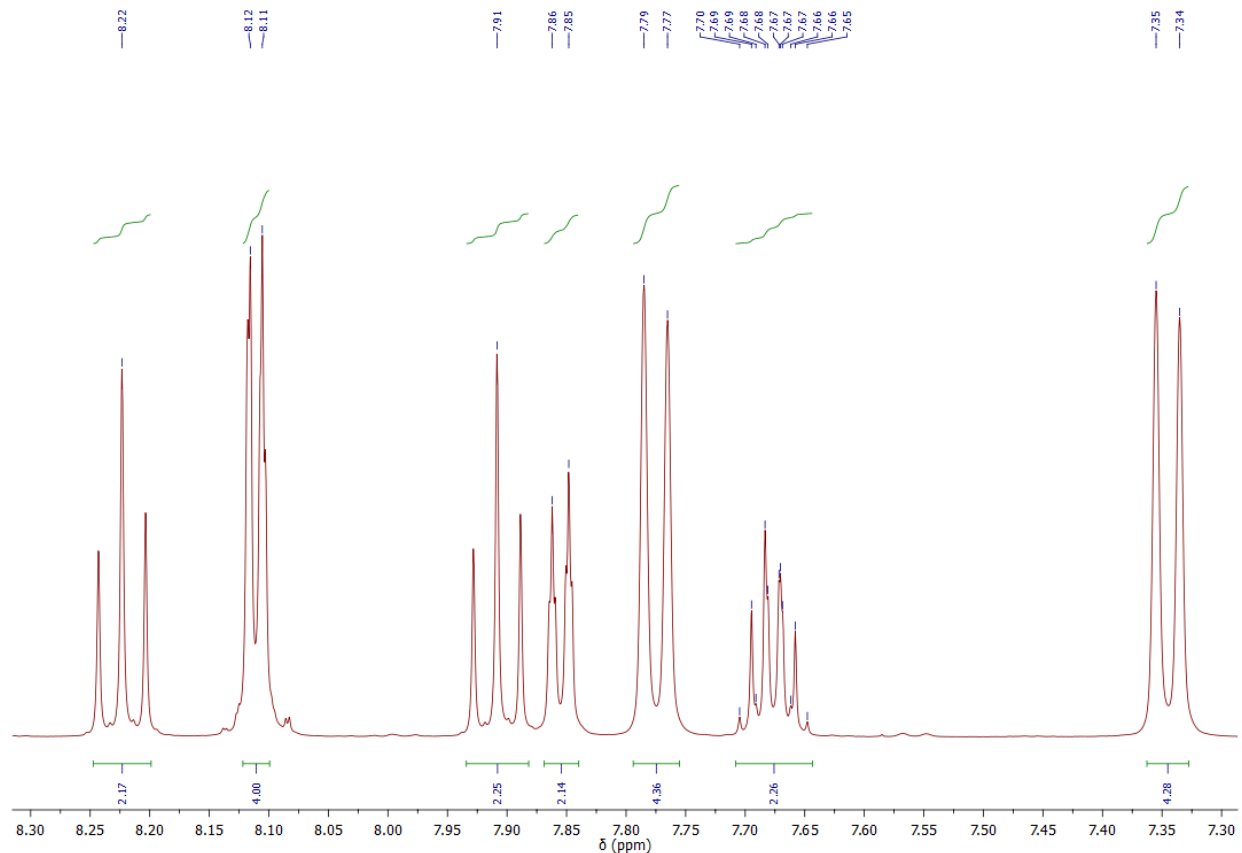


Abbildung 104: Aromatischer Bereich des ^1H -Spektrums von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2$ MeCN (13**) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).**

Neben den Resonanzen für die Komplexverbindungen sind noch weitere zusätzliche Signale in den ^1H -NMR-Spektren der bptz⁰-verbrückten homodinuklearen Fe-Verbindungen ersichtlich. Auf der einen Seite erwartbare Resonanzen durch das verwendete Lösungsmittel (Multiplet bei 1.94 ppm) und dem jeweiligen MeCN-Anteil in der Komplexzusammensetzung von **13** (Singulett bei 1.96 ppm mit einer Integration von Fünf) und **15** (Singulett bei 1.96 ppm mit einer Integration von Sieben), auf der anderen Seite können bekannte (Wasser bei 2.14 ppm) und unbekannte leichte Verunreinigungen, vornehmlich bei **15**, festgestellt werden.^[186] Die Integration der MeCN-Signale offenbart einen Lösungsmittelverlust für beide dinuklearen Fe-Komplexe, der sich bei **13** auf 17 % und bei **15** auf 22 % beläuft.

Mit Hilfe der Atomnummerierungen in Abbildung 103 und Abbildung 107 und weitergehenden 2D-NMR-Experimenten (Anhang, Abschnitt 10.6) ergibt sich nun folgende Zuordnung für die 238

Signale des Brückenliganden in den hier diskutierten bptz⁰-verbrückten Fe-Komplexen (Tabelle 52, Tabelle 53): Das Multiplett im Bereich von 8.12 ppm bis 8.10 ppm von **13** bzw. 8.20 ppm bis 8.19 ppm von **15** beinhaltet mit einer Integration von Vier die Resonanzen für H-13 und H-14. Das erwartbare Dublett für H-13 und Triplet für H-14 sind aufgrund der zu geringen Auflösung überlagert und nur vage zu erkennen. Vor allem H-13 ist von allen Protonen des bptz-Liganden durch seine Nähe zum N-reichen Tetrazinring am stärksten tieffeldverschoben. Im Falle von **13** folgt nun H-16, das durch seine direkte Nachbarschaft zum elektronegativen N-Atom in der Pyridyl-Einheit des Brückenliganden am zweitstärksten entschirmt ist und ein Dublett von Dublett bei 7.86 ppm (³J = 5.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz) generiert. Überraschenderweise ist das entsprechende Proton bei **15** nur am drittstärksten tieffeldverschoben mit einem Dublett bei 7.66 ppm (³J = 5.6 Hz). Stattdessen erscheint H-15 mit einem Multiplett im Bereich von 7.82 ppm bis 7.78 ppm an zweiter Stelle. Bei **13** erzeugt dieses Proton ebenfalls ein Multiplett, ist jedoch mit einer Lokalisierung bei 7.70 ppm bis 7.65 ppm am weitesten hochfeldverschoben. Die aufgeführte Zuweisung der Signale des bptz-Liganden ist auf Basis des durchgeführten HH-COSY-Experiments erfolgt, das die Beziehungen der Protonen zueinander sichtbar macht. Zudem verrät das applizierte HMBC-Experiment eine Korrelation zwischen dem Signalsatz der Protonen H-13 und H-14 bei 8.12 ppm bis 8.10 ppm für **13** bzw. 8.20 ppm bis 8.19 ppm für **15** mit den Kohlenstoffatomen C-12 (152.6 ppm in **13** bzw. 155.2 ppm in **15**) und C-11 (173.0 ppm in **13** bzw. 178.3 ppm in **15**), was die Richtigkeit der jeweiligen Zuordnung unterstreicht. Gleiches gilt für die gefundene Wechselwirkung zwischen H-16 (7.86 ppm in **13** bzw. 7.66 ppm in **15**) und C-12. Darüber hinaus findet sich für **15** eine Kommunikation zwischen C-15 bei 131.2 ppm und den Protonen H-16 und H-14.

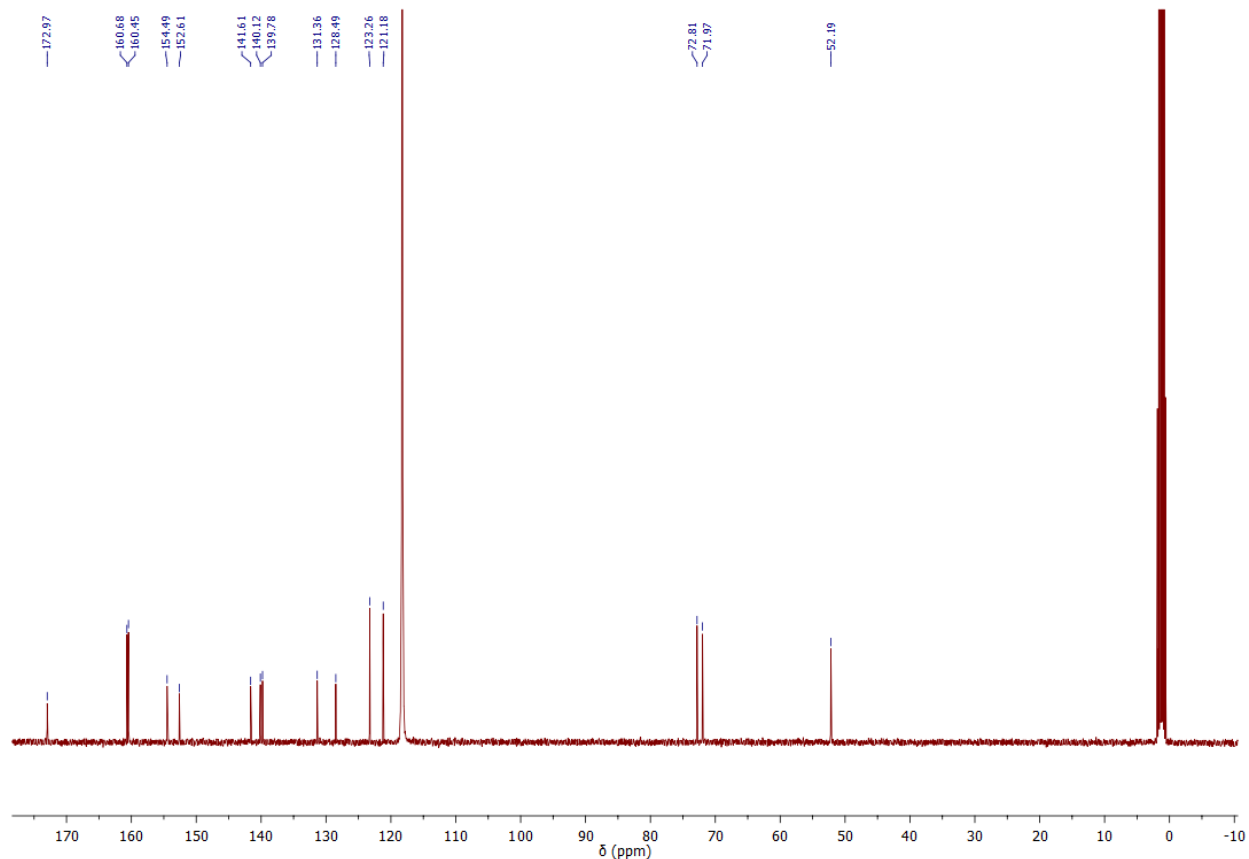


Abbildung 105: ^{13}C -Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13**) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).**

Durch Hinzunahme der Resultate des durchgeführten HMQC-Experiments lassen sich nun die Korrelationen zwischen den aromatischen Protonen des bptz-Liganden und ihren jeweils direkt gebundenen Kohlenstoffatomen aufdecken. Dabei sei darauf hingewiesen, dass eine Unterscheidung zwischen C-13 und C-14 nicht getroffen werden konnte, da die korrelierten Resonanzen von H-13 und H-14, wie bereits erwähnt, sich gegenseitig überlagern. Aufgrund dessen werden in den dazugehörigen Tabellen die zwei potenziell zugehörigen Kohlenstoffsignale gleichermaßen C-13 und C-14 zugewiesen. Nachdem vier der sechs unterschiedlichen Kohlenstoffatome des koordinierten bptz-Liganden in **13** und **15** zugeordnet werden konnten, verbleiben zwei Kohlenstoffatome, die keine Wasserstoffatome tragen. Deren Zuteilung erfolgt nun auf Basis ihrer Position im Ligandgerüst: Das Kohlenstoffatom C-11 sollte durch seine Position im Tetrazinring mit seinen vier elektronegativen N-Atomen am stärksten tieffeldverschoben sein und lässt sich somit der Resonanz bei 173.0 ppm für **13** bzw. 178.3 ppm für **15** zuordnen. Damit verbleibt nur noch ein

Signal bei 152.6 ppm im Falle von **13** bzw. 155.2 ppm im Falle von **15**, das folglich zu C-12 gehören muss.

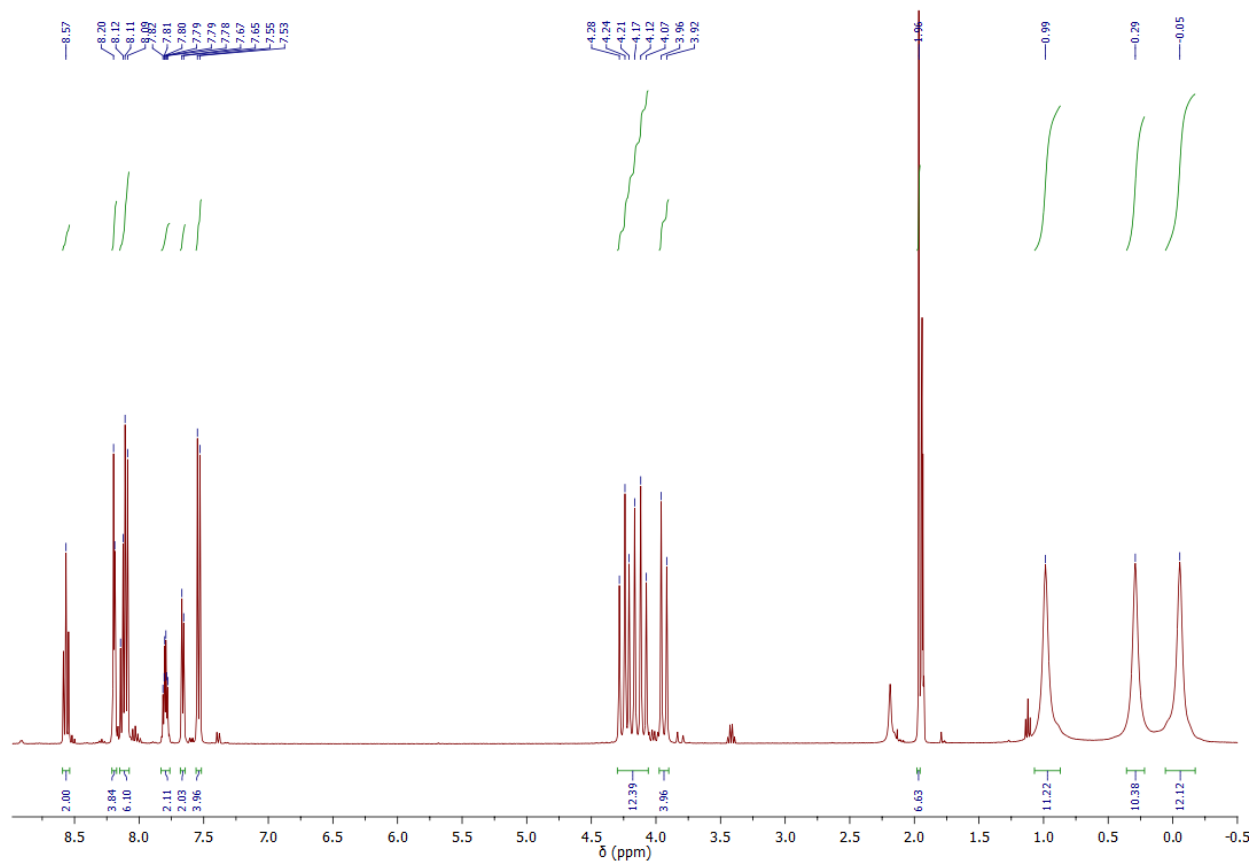


Abbildung 106: ^1H -Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**15**) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

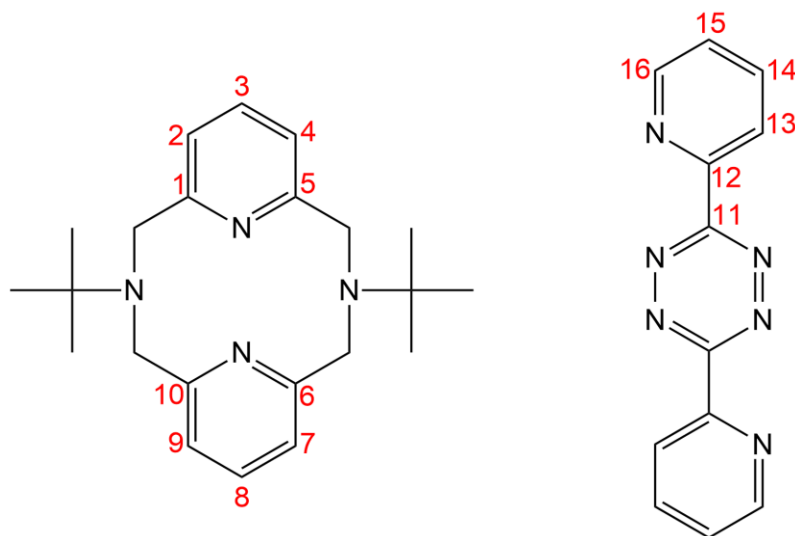


Abbildung 107: Nummerierung für die C-Atome von $[\{Fe(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 3 MeCN$ (15**). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.**

Bedingt durch die unterschiedliche Ausrichtung der Pyridin-Ringe der Makrozyklen zum Brückenliganden, die eine Äquivalenz der Pyridyl- und Methyleneinheiten verhindert, resultiert je ein doppelter Signalsatz für die Diazapyridinophan-Liganden. Durch das Inversionszentrum in der Mitte des Tetrazinrings sind jedoch beide Komplexhälften in **13** und **15** identisch, sodass insgesamt nur ein doppelter Signalsatz für die Makrozyklen zu detektieren ist. Durch Anwendung der Atomnummerierung in Abbildung 103 und Abbildung 107 und der durchgeführten 2D-NMR-Experimente (Anhang, Abschnitt 10.6) ergibt sich nun folgende Signalzuordnung für die Makrozyklen in **13** und **15**: Die Protonen H-3 und H-8 in para-Stellung zum Pyridin-N-Atom generieren jeweils ein Triplett bei 8.22 ppm ($^3J = 7.9$ Hz) und 7.91 ppm ($^3J = 7.9$ Hz) in **13** bzw. bei 8.57 ppm ($^3J = 7.9$ Hz) und 8.14 bis 8.09 ppm in **15**. Letzteres überlagert sich mit einem anderen Signal, sodass es als Multiplett klassifiziert werden muss. Eine exakte Zuordnung der Protonen zu den einzelnen Signalen ist auf Basis der vorhandenen experimentellen Resultate nicht möglich. Mittels des HH-COSY-Experiments lassen sich die mit H-3 und H-8 benachbarten Protonen in meta-Stellung zum Pyridin-N-Atom finden: Demnach liegt in **13** eine Korrelation zwischen H-3 und dem Dublett bei 7.78 ppm ($^3J = 7.9$ Hz) vor, das demnach zu H-2 und H-4 gehören muss, und zwischen H-8 und dem Dublett bei 7.35 ppm ($^3J = 7.9$ Hz), das somit H-7 und H-9 zugeordnet werden kann.

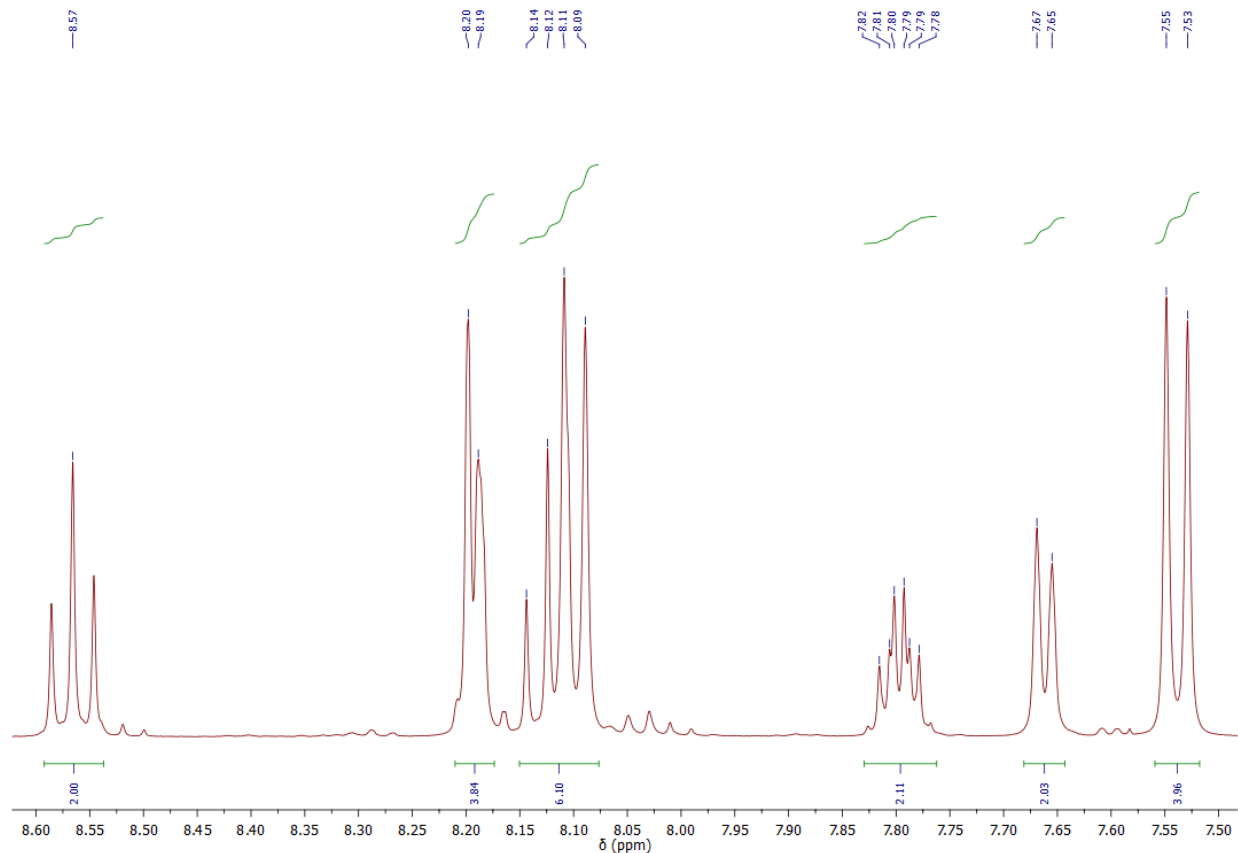


Abbildung 108: Aromatischer Bereich des ^1H -Spektrums von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}^4\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{MeCN}$ (15**) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).**

Mit einer analogen Vorgehensweise finden sich folgende Beziehungen für **15**: H-3 wechselwirkt mit dem Multiplett im Bereich von 8.14 ppm bis 8.09 ppm, das folglich das Dublett von H-2 und H-4 beinhaltet. Dieses überlagert, wie bereits angedeutet, mit dem Triplet von H-8. Dieses Proton kommuniziert wiederum mit dem Dublett bei 7.54 ppm ($^3J = 8.0 \text{ Hz}$), das damit H-7 und H-9 zugewiesen werden kann. Im Hochfeldbereich findet sich ein breites Multiplett von 4.52 ppm bis 4.28 ppm für **13** und zwei Multipletts von 4.28 ppm bis 4.07 ppm und 3.96 ppm bis 3.92 ppm für **15**. Diese beinhalten jeweils insgesamt acht eng beieinander liegende Singulets, stellvertretend für die acht Methylen-Protonen eines jeden Makrozyklus. Diese erscheinen in der gelösten freien Form der Diazapyridinophan-Liganden durch Lösungsmitteldynamiken als gemittelte Resonanz, die sich in Gestalt eines sehr breiten Singulets äußert.^[159] In der koordinierten Form jedoch wird durch die Rigidität des Ligandgerüsts die Äquivalenz der Methylen-Einheiten aufgehoben, sodass jedes Proton ein eigenes Signal generiert. Am stärksten hochfeldverschoben sind die Resonanzen

der Methyl-Protonen: Diese offenbaren sich in **13** durch ein breites Singulett bei 1.74 ppm und in **15** durch drei Singuletts (0.99 ppm, 0.29 ppm, -0.05 ppm), die die drei Methylgruppen des ^tButyl-Substituenten repräsentieren.

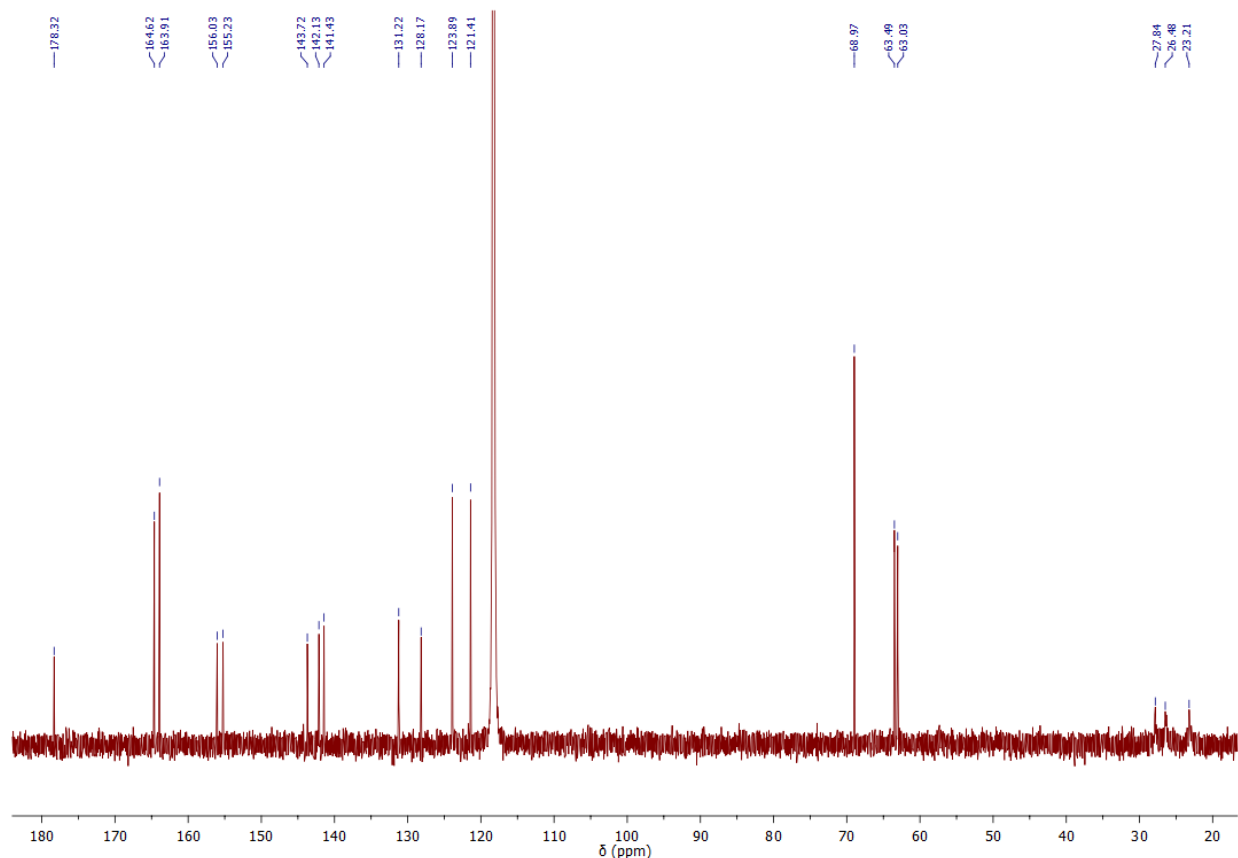


Abbildung 109: ¹³C-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**15**) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

Mit Hilfe der Resultate der HMQC-Analyse lassen sich eindeutig die Korrelationen der aromatischen Protonen der Diazapyridinophan-Liganden mit den jeweils gebundenen Kohlenstoffatomen bestimmen (Tabelle 52, Tabelle 53). Die Kohlenstoffatome der Methyl-Gruppen sind am stärksten abgeschirmt und erwirken Resonanzen bei 52.2 ppm für **13** und 27.8 ppm, 26.5 ppm und 23.2 ppm für **15**, entsprechend den drei Methyl-Einheiten der ^tButyl-Gruppe. Die nächsten zwei Signale in Richtung Tieffeld gehören zu den Methylen-Bestandteilen von **13** (72.8 ppm, 72.0 ppm) und **15** (63.5 ppm, 63.0 ppm). Folglich verbleiben nur noch die Kohlenstoffatome in ortho-Stellung zu den Pyridin-N-Atomen und zusätzlich bei **15** das Kohlenstoffatom der ^tButyl-

Gruppen, das die Methyl-Reste trägt. Auf Basis der vorliegenden experimentellen Ergebnisse ist es aber nicht möglich gewesen, diesbezüglich eine genaue Zuordnung zu treffen, weshalb die betreffenden Signale in Tabelle 52 und Tabelle 53 nur mit der Bezeichnung L-N₄Me₂ bzw. L-N₄^tBu₂ versehen sind.

Tabelle 52: Zuordnungen der Signale im ¹H- und ¹³C-Spektrum von [{Fe(L-N₄Me₂)₂(bptz)](PF₆)₄ · 2 MeCN (13).

¹ H-Spektrum Signal/ppm	Zuordnung	¹³ C-Spektrum Signal/ppm	Zuordnung
8.22	H-3	173.0	C-11
8.12 – 8.10	H-13, H-14	160.7	L-N ₄ Me ₂
7.91	H-8	160.5	L-N ₄ Me ₂
7.86	H-16	154.5	C-16
7.78	H-2, H-4	152.6	C-12
7.70 – 7.65	H-15	141.6	C-3
7.35	H-7, H-9	140.1	C-8
4.52 – 4.28	CH ₂	139.8	C-13, C-14
1.74	CH ₃	131.4	C-15
-	-	128.5	C-13, C-14
-	-	123.3	C-2, C-4
-	-	121.2	C-7, C-9
-	-	72.8	CH ₂
-	-	72.0	CH ₂
-	-	52.2	CH ₃

Die hier getroffene Zuweisung und Auslegung der Resonanzen der Diazapyridinophan-Liganden steht in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Forschungsarbeiten aus dem Arbeitskreis Krüger.^[13,35,76,159]

Tabelle 53: Zuordnungen der Signale im ^1H - und ^{13}C -Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15).

^1H -Spektrum Signal/ppm	Zuordnung	^{13}C -Spektrum Signal/ppm	Zuordnung
8.57	H-3	178.3	C-11
8.20 – 8.19	H-13, H-14	164.6	L-N $_4^t$ Bu $_2$
8.14 – 8.09	H-2, H-4, H-8	163.9	L-N $_4^t$ Bu $_2$
7.82 – 7.78	H-15	156.0	C-16
7.66	H-16	155.2	C-12
7.54	H-7, H-9	143.7	C-3
4.28 – 4.07	CH $_2$	142.1	C-2, C-4, C-8
3.96 – 3.92	CH $_2$	141.4	C-13, C-14
0.99	CH $_3$	131.2	C-15
0.29	CH $_3$	128.2	C-13, C-14
-0.05	CH $_3$	123.9	C-2, C-4, C-8
-	-	121.4	C-7, C-9
-	-	69.0	L-N $_4^t$ Bu $_2$
-	-	63.5	CH $_2$
-	-	63.0	CH $_2$
-	-	27.8	CH $_3$
-	-	26.5	CH $_3$
-	-	23.2	CH $_3$

5.5.3 Magnetische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Fe²⁺

Die Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (**14**) wurde magnetisch charakterisiert und das Resultat in Abbildung 110 graphisch dargestellt. Es ergibt sich erwartungsgemäß ein horizontaler Kurvenverlauf mit einem über den gesamten Temperaturverlauf konstanten $\chi_M T$ -Wert bei $0.32 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der vorherigen strukturellen Charakterisierung von **14** (Abschnitt 5.5.1), laut derer die betreffende Substanz aus zwei Fe²⁺-Ionen im LS-Zustand besteht, die über den radikalischen bptz-Liganden miteinander verbrückt sind. Somit bildet das ungepaarte Elektron im π^* -Ligandorbital des Brückenliganden den einzigen Spinträger in **14**, der zum magnetischen Gesamtmoment beiträgt. Infolgedessen handelt es sich um ein System mit einem Grundzustand mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$. Durch Anwendung von Formel 26 ergibt sich ein Spin-Onyl-Wert von $0.38 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Dieser liegt leicht über dem experimentellen Resultat, was wahrscheinlich auf etwaige diamagnetische Verunreinigungen in der Probe zurückzuführen ist. Die Interpretation von **14** als radikalverbrücktes Konstrukt wird zusätzlich untermauert durch einen mittleren g -Wert von $g_{reell} = 1.992$, der im Rahmen der noch folgenden ESR-spektroskopischen Charakterisierung von **14** (Abschnitt 5.5.5) erhalten worden ist.

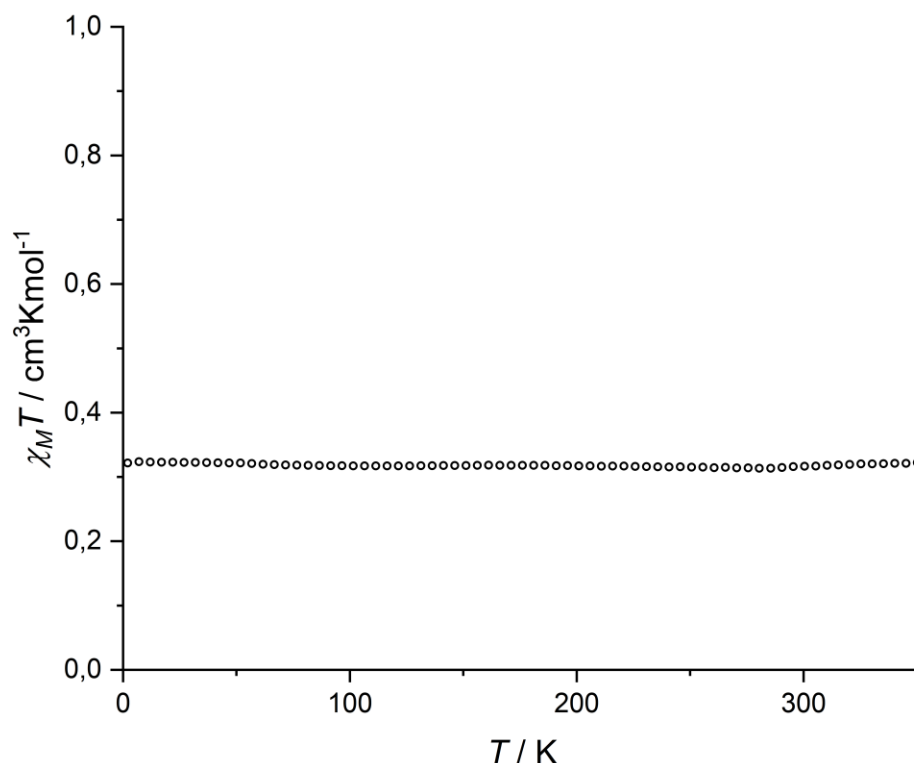


Abbildung 110: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1$ MeCN (14**) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.**

Werden nun die Methyl-Gruppen in **14** durch ^tButyl-Reste substituiert, kann, wie im Zuge der strukturellen Charakterisierung (Abschnitt 5.5.1) schon beschrieben, ein Spin Crossover-Verhalten induziert werden, wie die nachstehenden Abbildungen zeigen. ^tButyl-Reste üben zwar einerseits einen stärkeren +I-Effekt auf die N_{Amin}-Atome aus, sodass diese im Vergleich zum methylsubstituierten Zustand zu besseren σ -Donoren werden. Andererseits bewirken sie jedoch durch ihre Größe und die damit einhergehenden sterischen Wechselwirkungen größere M-N_{Amin}-Bindungslängen, sodass die effektive σ -Donorstärke, die auf das Metallzentrum einwirkt, abnimmt. Infolgedessen sinkt die Ligandenfeldstärke ab, sodass ein Spinübergang des LS-Fe²⁺-Ion ermöglicht wird (vgl. Abschnitt 3.2).^[33]

Die Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{EtCN}$ (**16**) offenbart den in Abbildung 111 gezeigten SCO-Verlauf (rote Punkte). Zunächst liegt zwischen 0 K und 100 K ein rein radikalverbrückter Komplex mit zwei diamagnetischen LS- Fe^{2+} -Ionen vor mit einem horizontalen Kurvenverlauf mit einem nahezu konstanten $\chi_M T$ -Wert von ca. $0.50 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Dieser ist höher, als man für ein System mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ ($0.38 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, Formel 26) mit einem $^1\text{A}_1$ -Grundzustand erwarten würde, bedingt durch die Einmischung höherer Zustände ($^1\text{T}_1$, Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung^[11]), die einen Bahndrehimpuls innehaben, der zu einer Erhöhung des magnetischen Gesamtmoments führt. Ab 100 K setzt der Spinübergang des ersten Metallions ein. Dieser hält bis ca. 215 K an, wobei eine Erhöhung des $\chi_M T$ -Werts von $0.50 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ auf $1.90 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ detektiert werden kann. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit dem Spin-Only-Wert (Formel 26) von $1.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ einer Spezies mit einem $3/2$ -Grundzustand. Dieser kommt zustande durch eine dominante antiferromagnetische Kopplung zwischen dem HS- Fe^{2+} -Ion und dem ungepaarten Elektron des bptz-Liganden (Abbildung 114). Ab ca. 215 K kommt es zum Spin Crossover des zweiten Metallions in **16**. Dieser würde theoretisch in einem Zustand enden mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 7/2$ unter der Prämisse, dass die dominante antiferromagnetische intramolekulare Kommunikation zwischen den Spinträger erhalten bleibt. Dies würde zu einem Spin-Only-Wert (Formel 26) von $7.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ führen, der jedoch innerhalb des Messfensters bis 400 K nicht erreicht wird. Der maximale $\chi_M T$ -Wert liegt bei $4.79 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, sodass der postulierte HS/HS-Zustand allein auf Basis der hier diskutierten Resultate der magnetischen Charakterisierung nicht verifiziert werden kann.

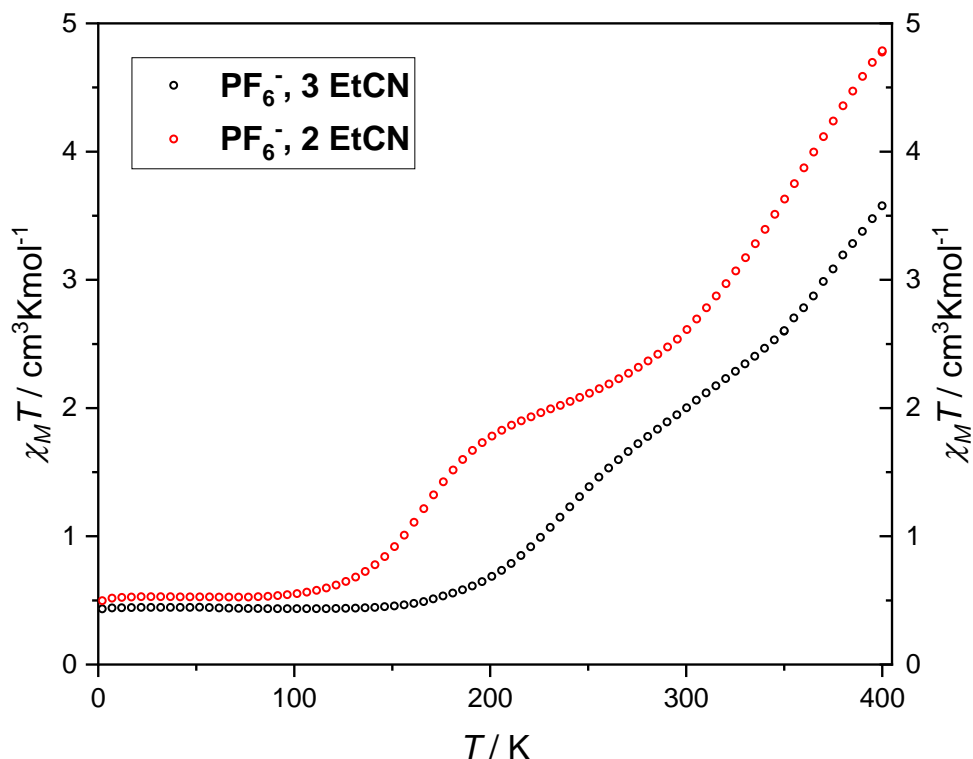


Abbildung 111: Änderung des Produkts $\chi_M T$ des Verbindungstyps $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ mit drei und zwei co-kristallisierten EtCN-Molekülen in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.

Die in Abbildung 112 aufgeführten Simulationen des $\chi_M T$ -Kursenverlaufs bei unterschiedlichen Spinzuständen und Kopplungskonstanten liefern einen ersten Ansatz, um die Existenz des HS/HS-Zustandes zu untermauern: Die rote Kurve simuliert eine Substanz mit nur einem ungepaarten Elektron ($S_{ges} = 1/2$), wie er für den Grundzustand der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2$ EtCN (**16**) zwischen 0 K und 100 K vorliegt, in der zwei diamagnetische LS- Fe^{2+} -Ionen durch einen radikalischen Brückenliganden miteinander verknüpft werden. Die grüne Kurve repräsentiert ein System mit drei ungepaarten Elektronen ($S_{ges} = 3/2$), die antiferromagnetisch ($J = -100 \text{ cm}^{-1}$) gekoppelt sind. Es ist deutlich erkennbar, dass diese Simulation gut mit dem Zustand von **16** bei ca. 215 K korreliert, was die obige Beschreibung eines HS- Fe^{2+} -Ions, das antiferromagnetisch mit dem radikalischen bptz-Liganden interagiert, und damit den vollzogenen ersten SCO des

Gesamtsystems an diesem Punkt untermauert. Danach erfolgt der Spinübergang des zweiten Metallzentrums, der in einem Zustand zweier radikalverbrückter HS-Fe²⁺-Ionen endet, die eine dominante ferrimagnetische Wechselwirkung untereinander aufweisen. Diese Sichtweise wird durch die violette Kurve unterstützt, die einen solchen antiferromagnetisch gekoppelten ($J = -100 \text{ cm}^{-1}$) 7/2-Grundzustand simuliert und sich bei hohen Temperaturen dem experimentellen $\chi_M T$ -Verlauf von **16** annähert. Diese Simulationen liefern wichtige Indizien für das Vorliegen des zweiten Spinübergangs von **16**. Eine Erweiterung des Messbereichs über 400 K würde an dieser Stelle endgültige Gewissheit bringen, was jedoch im Rahmen der apparativen Möglichkeiten dieser Forschungsarbeit nicht möglich gewesen ist.

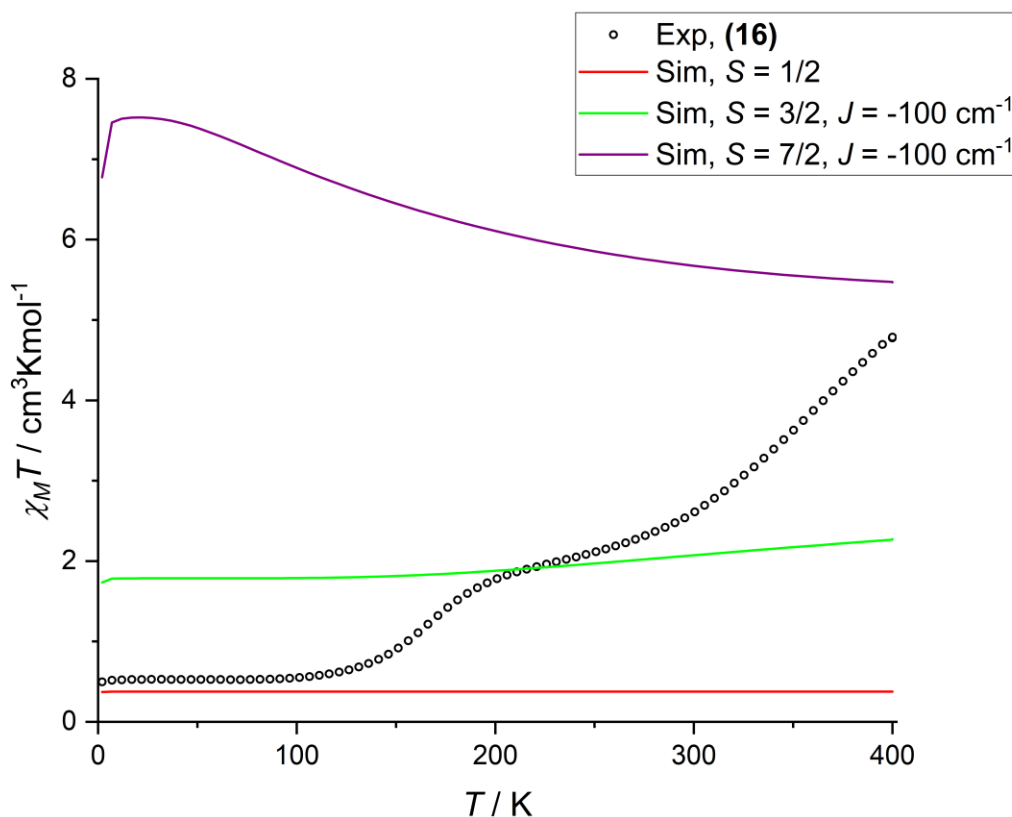


Abbildung 112: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**16**) (schwarze Punkte) und Simulationen des $\chi_M T$ -Kurvenverlaufs (Linien) unter der Annahme verschiedener Spinzustände S und Kopplungskonstanten J in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.

Bei der Interpretation von Abbildung 111 wurde bislang der schwarze Kurvenverlauf nicht berücksichtigt. Dieser gehört zu einer anderen Modifikation von **16**, die gemäß dem Ergebnis der elementaranalytischen Untersuchung drei statt zwei Moleküle Propionitril pro Komplexbildung aufweist. Diese strukturell analoge Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 3 \text{ EtCN}$ (**16b**) zeigt genauso wie **16** einen zweistufigen SCO, jedoch mit einem deutlich anderen Kurvenverlauf. So sind die Positionen der beiden Spinübergänge zu höheren Temperaturen verschoben. Die Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ des ersten SCOs verschiebt sich von 166 K auf 236 K. Zudem sind die Spinübergänge von **16b** gradueller und flacher als die von **16**. Auf diese Weise wird der nicht zu unterschätzende Einfluss der Art und Menge des co-kristallisierten Lösungsmittels auf die magnetischen Eigenschaften einer Substanz, in diesem Falle auf die Spinübergangstemperaturen, deutlich. Auch in der Literatur finden sich Beispiele, die solche lösungsmittel-induzierte Veränderungen der magnetischen Charakteristika eines Komplexes dokumentieren. So konnten Djemel et al. anhand der mononuklearen Fe(II)-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ und $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (3-bpp: 2,6-Di-(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin) eindrucksvoll die Möglichkeit einer post-synthetischen Modifikation schaltbarer Materialien durch Entfernung des Lösungsmittels aufzeigen: Im lösungsmittel-haltigen Zustand liegen beide Metallionen in der LS-Konfiguration ($S_{\text{ges}} = 0$) vor. Durch thermische Entfernung des Lösungsmittels wird anschließend ein Spinübergang beider Metallzentren ($S_{\text{ges}} = 2$) induziert, der jeweils in einem reversiblen graduellen SCO mündet.^[195]

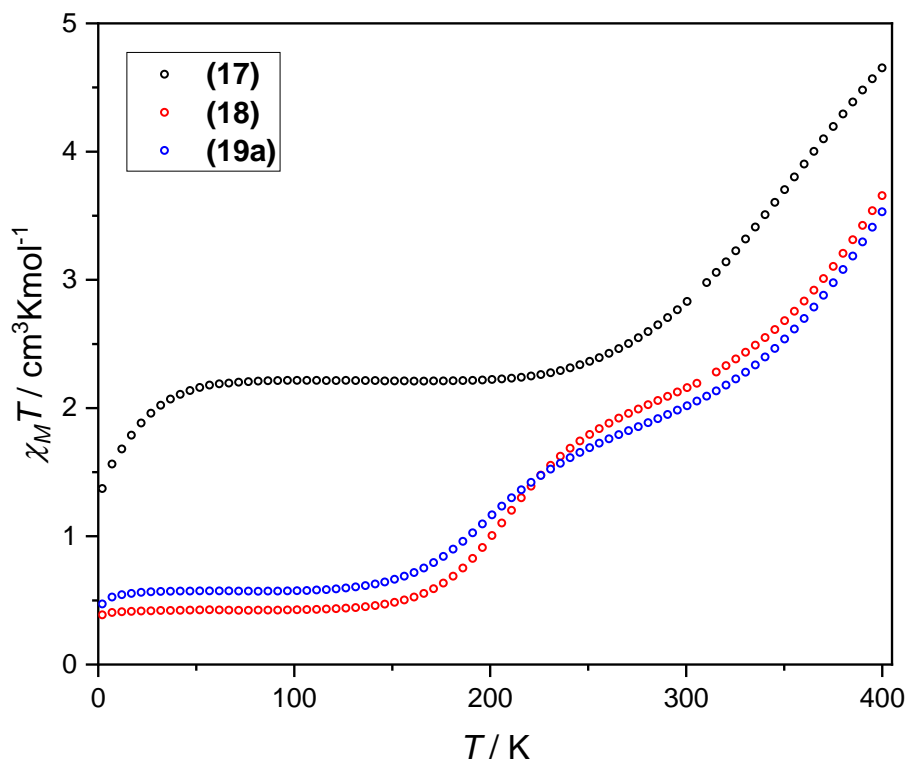


Abbildung 113: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19a) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.

Wie bereits in den Abschnitten 5.5 und 5.5.1 dargelegt, ist es nicht möglich gewesen, den Verbindungstyp $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ mit definierten Lösungsmittelmengen gezielt zu synthetisieren. Als direkte Folge dieser fehlenden Reproduzierbarkeit wiesen alle Chargen mit dem PF_6^- -Gegenion unterschiedliche magnetische Eigenschaften (Abbildung 111) auf, sodass eine Vergleichbarkeit der Messungen nicht gegeben war und umfassende Festkörperstudien nicht möglich gewesen sind. Somit musste auf die Gegenionen OTf^- und ClO_4^- zurückgegriffen werden, die zu durchweg homogenen Chargen führten, die stets lösungsmittelfrei gewesen sind. Diese Loslösung von jedweder Art an co-kristallisierten Lösungsmitteln verschaffte den Vorteil, dass alle reproduzierten Chargen stets die gleiche Zusammensetzung aufwiesen und somit sämtliche darauf

aufbauende Festkörperstudien vergleichbare und belastbare Resultate aufwiesen. Zudem verhinderte das Fehlen an Lösungsmitteln im Kristall eine unfreiwillige post-synthetische Modifikation der betreffenden Fe-Verbindungen in Form sich nachträglich verändernder Festkörpereigenschaften durch den partiellen Verlust an Lösungsmittel beispielsweise durch eine thermische Behandlung der Probe.

Der Verlauf der χ_{MT} -Kurven der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (**17**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (**18**) ist in Abbildung 113 dargestellt. **18** offenbart dabei ähnliche SCO-Eigenschaften wie **16**: Beide dinukleare Komplexe weisen bei niedrigen Temperaturen einen Grundzustand mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ auf. Dieser erstreckt sich im Falle von **18** von 0 K bis 100 K mit einem nahezu konstanten χ_{MT} -Wert von $0.42 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit dem Spin-Only-Wert (Formel 26) von $0.38 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und spricht somit für ein radikalverbrücktes System von zwei diamagnetischen LS Fe^{2+} -Ionen. Ab 100 K setzt der SCO eines der beiden Metallzentren ein mit einer Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ von 206 K. Dieser Spinübergang ist bei 290 K abgeschlossen und mündet in einen Zustand mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 3/2$. Dieser wird hervorgerufen durch ein HS Fe^{2+} -Ion, das antiferromagnetisch mit dem ungepaarten Elektron des bptz-Liganden interagiert (Abbildung 114). Der theoretische Spin-Only-Wert (Formel 26) von $1.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ liegt unterhalb des bei 290 K vorliegenden experimentellen χ_{MT} -Werts von $2.09 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Diese Diskrepanz ist der Spin-Bahn-Kopplung erster Ordnung geschuldet, die einem HS Fe^{2+} -Ion (T-Grundterm, Kapitel 1, Tabelle 1) zu eigen ist und das messbare magnetische Gesamtmoment steigert.^[10] Auch literaturbekannte HS- Fe^{2+} -Komplexe mit diamagnetischen Liganden zeigen gegenüber dem Spin-Only-Wert ($3.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$) erhöhte χ_{MT} -Werte im Bereich zwischen 3.3 und $4.1 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$.^[10,35] Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu einem weiteren rapiden Anstieg der χ_{MT} -Kurve von **18**. Analog zu **16** genügen die vorhandenen magnetischen Daten nicht als endgültiger Beweis für den SCO des zweiten Metallions, der letztlich in einen $7/2$ -Zustand enden würde mit einem Spin-Only-Wert (Formel 26) von $7.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Dieser Endzustand liegt jedoch außerhalb des Messfensters, das nur bis 400 K mit einem maximalen χ_{MT} -Wert von $3.66 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ reicht. Der Vergleich mit den durchgeführten Simulationen verschiedener magnetischer Zustände in Abbildung 112 suggeriert, dass auch im Falle von **18** bei Temperaturen oberhalb von 400 K ein SCO des zweiten Metallzentrums vollzogen wird. Auch hier steht ein endgültiger experimenteller Beweis noch aus.

Die strukturell analoge Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (**17**) weist im Gegensatz zu **16** und **18** schon bei Temperaturen zwischen 60 K und 200 K χ_{MT} -Werte im Bereich von $2.20 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ auf, die auf einen $3/2$ -Grundzustand hindeuten. Dies bedeutet, dass eines der Fe-Ionen schon bei tiefen Temperaturen im HS-Zustand vorliegt. Der theoretische Spin-Only-Wert (Formel 26) von $1.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ wird auch hier überschritten durch den Bahndrehimpuls des HS Fe^{2+} -Ions, der ein zusätzliches Bahnmoment induziert.^[10] Bei Temperaturen unterhalb von 60 K wird eine rapide Abnahme des χ_{MT} -Werts beobachtet bis zu einem Minimum von $1.37 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 2 K. Dies ist der Nullfeldaufspaltung des betreffenden Fe-Komplexes geschuldet. Ab 200 K setzt der mutmaßliche SCO des zweiten Metallzentrums ein mit einer Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ von 355 K. Auch dieser ist im gegebenen Temperaturfenster unvollständig und erreicht bei 400 K einen maximalen χ_{MT} -Wert von $4.65 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Der Vergleich mit den Simulationen in Abbildung 112 deutet auch im Falle von **17** auf das Erreichen eines Zustandes mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 7/2$ mit zwei radikalverbrückten HS- Fe^{2+} -Ionen hin, die ferrimagnetisch miteinander kommunizieren.

Um die Reproduzierbarkeit der magnetischen Charakterisierung von **17** und **18** zu untermauern, wurden von allen synthetisierten Chargen jeweils χ_{MT} -Kurven aufgenommen und in je einem Diagramm zusammen aufgetragen (Anhang, Abschnitt 10.8). Es zeigt sich, dass alle Chargen eines Verbindungstyps einen nahezu identischen Kurvenverlauf aufzeigen. Die geringfügigen Abweichungen sind dem Messfehler der magnetischen Analyse geschuldet.

In Abbildung 113 wird auch die χ_{MT} -Kurve der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**19a**) aufgeführt, deren magnetische Eigenschaften fast identisch sind zu denen von **18** und deren temperaturabhängige Änderungen der Bindungslängen in Abschnitt 5.5.1 als struktureller Beweis für den stattfindenden SCO verwendet worden sind. Jedoch konnte nur der Spinübergang des ersten Metallions in **19a** zweifelsfrei durch die Bindungslängenänderungen bewiesen werden. Die dargestellte χ_{MT} -Kurve erklärt diese Beschränkung: Die Röntgenstrukturanalysen von **19a** wurden bei 95 K, 150 K und 323 K aufgenommen. Der $1/2$ -Grundzustand erstreckt sich laut Abbildung 113 von 0 K bis 100 K mit einem nahezu konstanten χ_{MT} -Wert von ca. $0.57 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Ab 100 K vollzieht sich der SCO des ersten Metallions mit einer Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$

von 196 K. Dieser ist bei 275 K ($1.86 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$) abgeschlossen, woraufhin der $\chi_M T$ -Wert wieder ansteigt und den Spinübergang des zweiten Metallzentrums andeutet, der jedoch außerhalb des betrachteten Temperaturfensters liegt. Der maximale $\chi_M T$ -Wert erreicht bei 400 K $3.53 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Somit liegen die Röntgenstrukturen von **19a** bei 95 K und 150 K vor und diejenige bei 323 K nach dem Spinübergang des ersten Fe-Zentrums. Auf diese Weise können nur die mit dem ersten SCO assoziierten Bindungslängenänderungen detektiert werden. Für eine analoge röntgenstrukturelle Beobachtung des zweiten Spinübergangs müsste eine Messtemperatur von über 400 K angewendet werden, was jedoch nicht geschehen ist, um eine Zerstörung der untersuchten Einkristalle zu verhindern. Diese beinhalten ein Ethermolekül pro Komplexbation, das bei zu hohen Temperaturen aus dem Kristall entweichen könnte, woraufhin dieser irreversibel beschädigt und unbrauchbar für jegliche Einkristall-Röntgenstrukturanalysen werden würde. Da **19a** eine ähnliche Reproduktionsproblematik wie **16** aufwies (vgl. Abschnitt 5.5 und 5.5.1), wurde auf weitergehende Festkörperstudien mit **19a** verzichtet. Diese wurden stattdessen mit **17** und **18** durchgeführt, wie die nachfolgende Mößbauer-spektroskopische Charakterisierung noch offenbaren wird.

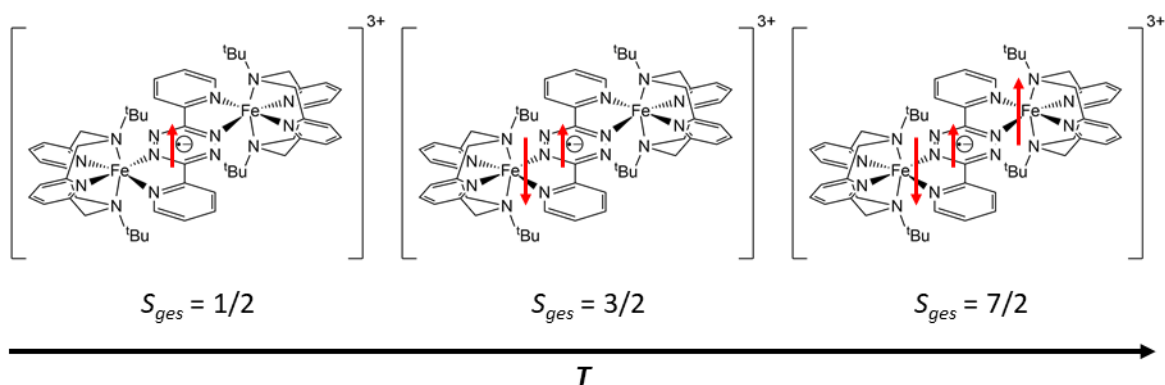


Abbildung 114: Schematischer Verlauf des zweistufigen Spin Crossovers des Verbindungstyps $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ mit steigender Temperatur. Die roten Pfeile deuten die Existenz und Ausrichtung der möglichen Spinträger an.

Abbildung 111 und Abbildung 113 zeigen eindrucksvoll den Einfluss des Gegenions auf den Spinzustand und SCO des Komplexbations $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$. Durch die Gegenwart von PF_6^- , ClO_4^- und AsF_6^- liegt unterhalb von 100 K ein $1/2$ -Grundzustand vor mit zwei radikalverbrückten

diamagnetischen LS-Fe²⁺-Ionen. Durch Applizierung von OTf⁻ wird dagegen im gleichen Temperaturbereich ein 3/2-Grundzustand favorisiert, in dem sich eines der beiden Metallzentren schon im HS-Zustand befindet. Dieser wird mit den anderen Gegenionen erst bei deutlich höheren Temperaturen erreicht (> 250 K). Durch die Variation der Gegenionen, aber auch der Lösungsmittelmoleküle, kommt es zu einer Änderung der Kristallgeometrie und der Stärke der intermolekularen Austauschpfade. Dadurch wird die Verteilung der Gitterphononen beeinflusst, was sich wiederum auf die Festkörpereigenschaften, in diesem Fall die magnetischen Charakteristika, auswirkt (vgl. Abschnitt 2.2).^[14,16] Auch in der Literatur finden sich Beispiele für den signifikanten Einfluss von Gegenion und Lösungsmittel auf die SCO-Eigenschaften eines Komplexes. So weisen die radikalischen mononuklearen Co(II)-Verbindungen von Gass et al., die einen paramagnetischen N-Oxid-Liganden beinhalten, abhängig vom integrierten Gegenion und co-kristallisiertem Lösungsmittel unterschiedliche Grundzustände und SCO-Verläufe auf, wobei ein Spinübergang nicht in allen Fällen auftritt, obwohl die Komplektation immer dasselbe ist.^[163,196]

Bisher wurden sämtliche magnetische Analysen auf den festen Aggregatzustand bezogen. Im Falle von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**16**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (**17**) wurde das SCO-Verhalten auch mittels der Evans-NMR-Spektroskopie in gelöster Form verfolgt (Abbildung 115), zumindest in dem Temperaturfenster, das das verwendete Lösungsmittel CD₃CN ermöglicht. Bei 250 K befinden sich **16** und **17** gemäß der vorangegangenen magnetischen Charakterisierung im Festkörper im 3/2-Zustand, der durch die antiferromagnetische Kommunikation zwischen den HS-Fe²⁺-Ionen und dem organischen Radikal zustande kommt. Der χ_{MT} -Wert in Lösung beläuft sich an diesem Punkt für **16** auf 2.18 cm³Kmol⁻¹ und für **17** auf 2.04 cm³Kmol⁻¹. Im Vergleich zu den analogen Werten in fester Form (2.12 cm³Kmol⁻¹ für **16** bzw. 2.37 cm³Kmol⁻¹ für **17**) sind diese nur leicht erhöht bzw. sogar niedriger. Diese Beobachtung entspricht nicht der Erwartung, dass der HS-Zustand in gelöster Form aufgrund der Verdünnung und des fehlenden Kristalldrucks im Vergleich zum LS-Zustand favorisiert wird.^[16,76] Mit steigenden Temperaturen zeigen **16** und **17** einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf mit einem rapide ansteigenden χ_{MT} -Wert, der bei 350 K sein Maximum erreicht mit 4.00 cm³Kmol⁻¹ für **16** bzw. 4.04 cm³Kmol⁻¹ für **17**. Diese χ_{MT} -Werte sind höher als die entsprechenden Parameter im Festkörper (3.63 cm³Kmol⁻¹ für **16** bzw. 3.70 cm³Kmol⁻¹ für **17**), was auf die erwartete Verschiebung des SCO-Gleichgewichts auf die HS-

Seite in gelöster Form hindeutet.^[16,76] Die Erkenntnisse der Evans-NMR-spektroskopischen Untersuchung von **16** und **17** belegen eindeutig, dass der im Festkörper detektierte SCO auch in Lösung stattfindet. Im dargestellten Temperaturfenster ist der Spinübergang des zweiten Fe-Ions ersichtlich, der jedoch bei 350 K noch nicht abgeschlossen ist.

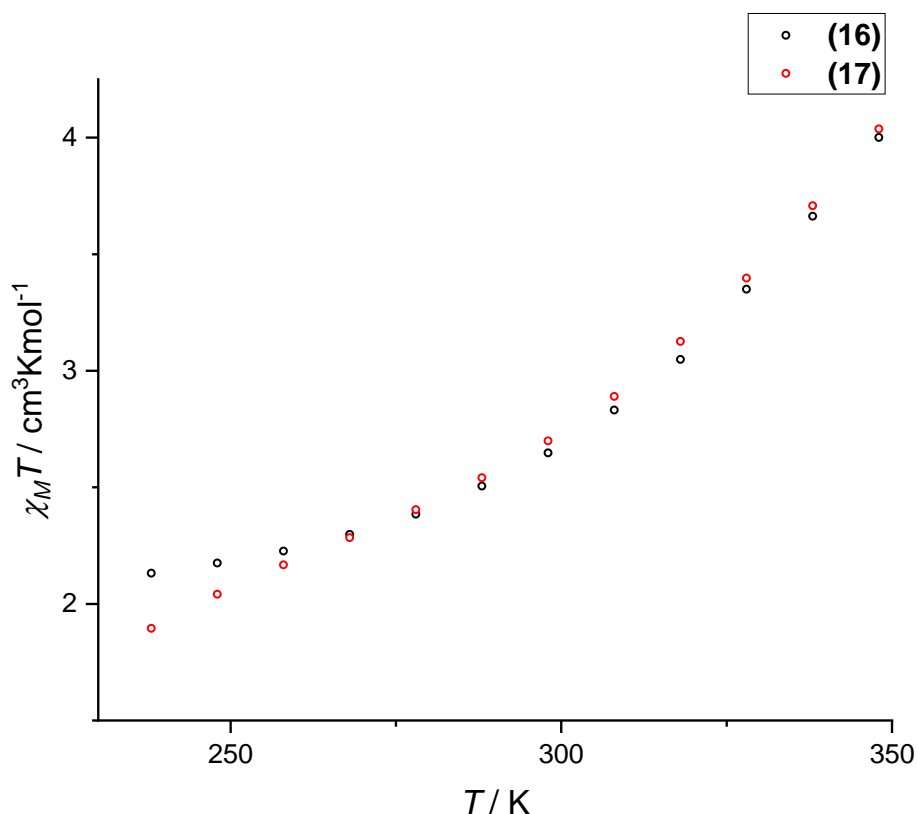


Abbildung 115: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{EtCN}$ (16) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) in Abhängigkeit der Temperatur, ermittelt in gelöster Form in CD_3CN mit Hilfe der Evans-NMR-Spektroskopie.

In Übereinstimmung mit der Beobachtung eines mit steigender Temperatur synchronen Anwachsens aller Bindungen des SCO-Zentrums im Komplekation $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (Abschnitt 5.5.1) lässt sich für alle radikalverbrückten homodinuklearen Fe-Komplexe dieser magnetischen Charakterisierung ein in gelöster und fester Form gradueller ein- bis zweistufiger Spinübergang feststellen (vgl. Abschnitt 2.2, Abbildung 8). Dies bedeutet, dass das Ausmaß der

intermolekularen kooperativen Wechselwirkungen in den hier betrachteten Systemen als schwach einzustufen ist. Das heißt, es besteht nur eine geringe Weiterleitung der durch den SCO bedingten strukturellen Änderungen zwischen den einzelnen Metallkomplexen im Festkörper.^[16,17] Somit konnte zwar einerseits in Analogie zu *Schmitz'* bian-Komplexen^[76] mit dem Komplexkation $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ ein System entwickelt werden, dessen SCO-Eigenschaften sich durch die reversible Reduktion des bptz-Liganden ein- und ausschalten lassen. Zudem hat die vorangegangene magnetische Charakterisierung gezeigt, dass durch die Verwendung verschiedener Gegenionen und Lösungsmittel sich gezielt unterschiedliche elektronische Grundzustände ansteuern lassen. Andererseits lassen sich für die $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ -Vertreter nur graduelle, keine abrupten Spinübergänge detektieren, wie sie für Festkörper häufig beobachtet werden können. Darüber hinaus lassen sich keine Hystereseerscheinungen registrieren, was eine Grundvoraussetzung für die Nutzung in elektronischen Anwendungen beispielsweise als Speichermedien darstellt (vgl. Abschnitt 2.2).^[16,17] Dennoch erbrachte die Verwendung des zweizähligen Chelatliganden bptz im Vergleich zu *Schmitz'* bian-Komplexen^[76] zusätzliche Synergieeffekte, die aus der intramolekularen Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren resultieren (vgl. Zielsetzung, Kapitel 4). So wurde ersichtlich, dass der SCO der Fe^{2+} -Ionen nicht unabhängig voneinander stattfindet. Die Spinübergänge erfolgten nicht simultan, sondern sukzessiv hintereinander, was eine Folge der intramolekularen Kommunikation zwischen den Metallionen ist. Außerdem liefern die hier präsentierten radikalverbrückten homodinuklearen Fe-Verbindungen wichtige Erkenntnisse zum Einfluss des Oxidationszustandes des Brückenliganden und der integrierten Gegenionen und co-kristallisierten Lösungsmittel auf die elektronischen und magnetischen Festkörpereigenschaften. In den folgenden Abschnitten werden diese Aspekte durch Mößbauer-, ESR- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen noch weiter vertieft.

5.5.4 Mößbauer-spektroskopische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit $\text{bptz}^{0/-}$ und Fe^{2+}

Die dinuklearen eisenhaltigen Komplexe dieses Kapitels wurden auch Mößbauer-spektroskopisch untersucht. Bevor jedoch auf die SCO-fähigen Vertreter, die im vorherigen Abschnitt intensiv diskutiert worden sind, eingegangen wird, werden zunächst die experimentellen Resultate der bptz^0 -verbrückten Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**13**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**20**) vorgestellt.

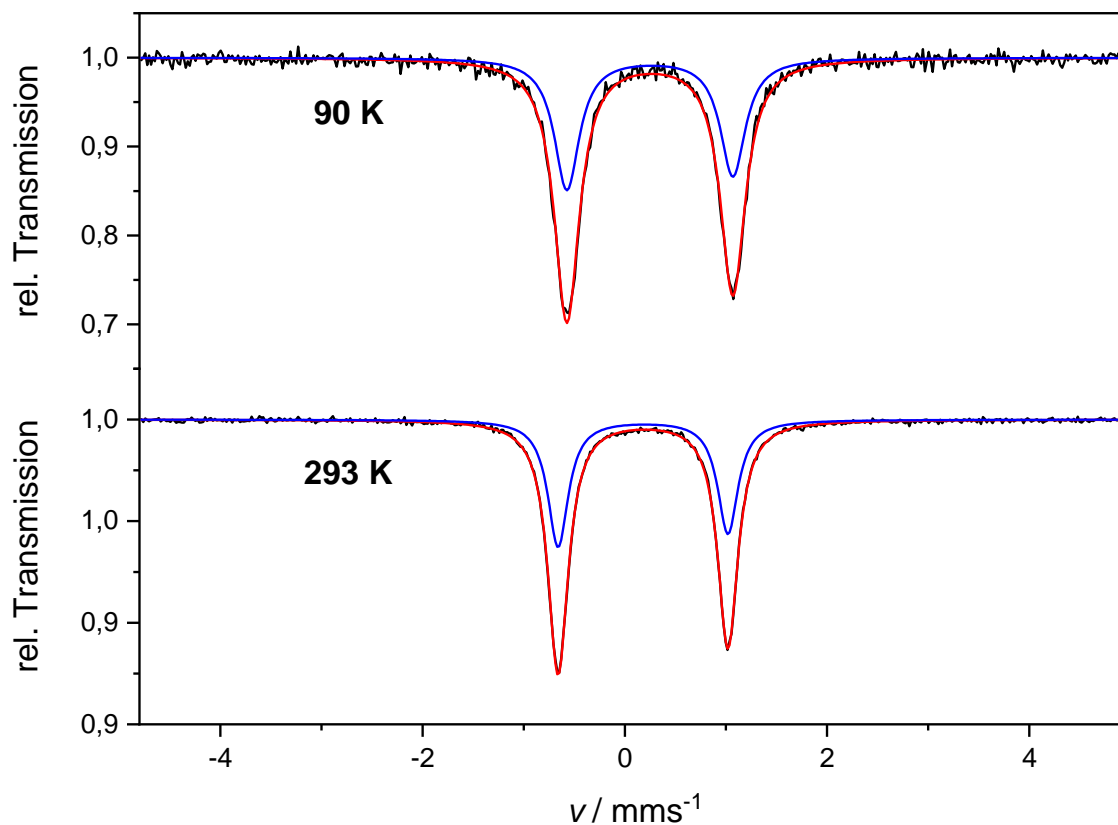


Abbildung 116: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**13**) bei verschiedenen Temperaturen und die jeweils zugehörige Anpassung.

Tabelle 54: Mößbauer-Parameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13**) bei verschiedenen Temperaturen.**

T / K	δ / mms^{-1}	$\Delta E_Q / \text{mms}^{-1}$
90	0.25	1.64
293	0.18	1.68

Die vorliegenden Abbildungen zeigen jeweils das Mößbauer-Spektrum mit dazugehöriger Anpassung der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**13**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**20**) bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 54 und Tabelle 55 zu finden. Die gefundenen Isomershifte δ sind alle kleiner 0.50 mms^{-1} , was typisch für diamagnetische LS Fe^{2+} -Ionen ist^[13,30,33,197] und somit die Ergebnisse der vorgegangenen strukturellen (Abschnitt 5.5.1) und NMR-spektroskopischen Charakterisierung (Abschnitt 5.5.2) untermauert. Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q sollte für LS Fe^{2+} -Ionen im Bereich kleiner 1.00 mms^{-1} lokalisiert sein.^[13,30] Diese Annahme steht im Gegensatz zu den Quadrupolaufspaltungen von **13** und **20** mit Werten größer als 1.50 mms^{-1} . Diese Beobachtung ist dem starken π -Akzeptorcharakter des neutralen bptz-Liganden in den diskutierten Fe-Komplexen geschuldet. Durch diesen wird Elektronendichte vom t_{2g} -Orbitalsatz des LS Fe^{2+} -Ions auf den Brückenliganden übertragen. In der Folge wird die Elektronenverteilung in den beteiligten Metall-d-Orbitalen asymmetrischer, sodass die Quadrupolaufspaltung über das erwartete Maß anwächst.^[76,197] Auch der von Schmitz^[76] verwendete starke π -Akzeptorligand bian bewirkt in der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ eine Quadrupolaufspaltung von 1.40 mms^{-1} , was den Erklärungsansatz zusätzlich untermauert.

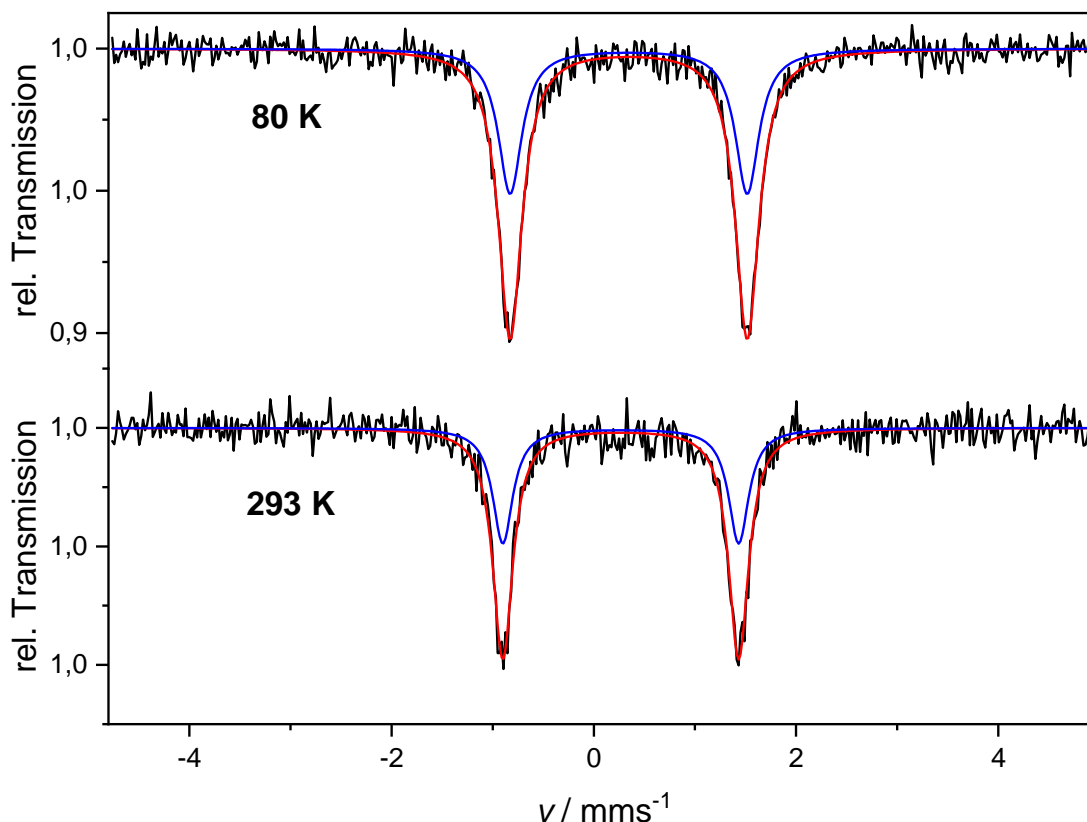


Abbildung 117: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (20) bei verschiedenen Temperaturen und die jeweils zugehörige Anpassung.

Tabelle 55: Mößbauer-Parameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (20) bei verschiedenen Temperaturen.

T / K	δ / mms^{-1}	$\Delta E_Q / \text{mms}^{-1}$
80	0.35	2.35
293	0.27	2.33

Bei beiden Verbindungen kann eine leichte Abnahme des Isomershifts mit wachsender Temperatur detektiert werden. Dieses Phänomen wird als Doppler-Shift zweiter Ordnung (engl. Second-order Doppler shift, δ_{SOD}) bezeichnet. Dieser ist ein temperaturabhängiger relativistischer Beitrag zum experimentellen Isomershift. Im Temperaturbereich des flüssigen Heliums (8 K) ist δ_{SOD} nahezu nicht vorhanden, in dem des flüssigen Stickstoffs (77 K) erreicht er maximal -0.02 mms^{-1} . Erst bei Raumtemperatur nimmt δ_{SOD} Ausmaße von bis zu -0.1 mms^{-1} an. Zudem ist der Doppler-

Shift zweiter Ordnung von der Molekülmasse abhängig. Je massenreicher ein Molekül, desto kleiner ist δ_{SOD} .^[197]

Beim Vergleich der Mößbauerparameter von **13** und **20** fällt die höhere Quadrupolaufspaltung (+ 0.65 mms⁻¹) des ^tButyl-substituierten Systems gegenüber seinem methylierten Pendant auf. Dieses Resultat ist auf den sterischen Einfluss der ^tButyl-Gruppen zurückzuführen, die eine im Vergleich zu den Methyl-Resten höhere Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders bewirken, was bereits im Rahmen der strukturellen Charakterisierung der dinuklearen Fe-Komplexe (vgl. Abschnitt 5.2.1 und Abschnitt 5.5.1) dargelegt worden ist. Der größere Verzerrungsgrad in **20** hat wiederum eine asymmetrischere Elektronenverteilung in den Metallzentren zur Folge, sodass die zugehörige Quadrupolaufspaltung ansteigt.^[33]

Die Diskussion der Mößbauer-spektroskopischen Resultate der bptz⁰-verbrückten dinuklearen Fe-Komplexe **13** und **20** liefert eine gute Ausgangsbasis für die Interpretation der folgenden Mößbauer-Spektren der radikalverbrückten Systeme $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (**17**) und $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (**18**). Da diese SCO-Eigenschaften aufweisen (vgl. Abschnitt 5.5.3), wurden **17** und **18** intensiver Mößbauer-spektroskopisch untersucht als die vorherigen Substanzen. Konkret wurden, angefangen bei 8 K bzw. 10 K, Mößbauer-Spektren in Abständen von 10 bis 30 K aufgenommen bis zu einer Maximaltemperatur von 400 K, um die SCO-induzierten Änderungen der Mößbauer-Parameter mit möglichst vielen Datenpunkten abbilden zu können. Dies erforderte jedoch eine Anreicherung der Komplexe **17** und **18** mit 20 % ⁵⁷Fe, dem Mößbauer-aktiven Fe-Isotop^[197], um die Messzeiten für jedes einzelne Mößbauer-Spektrum deutlich zu verkürzen, um etwaigen Messschwankungen und -ungenauigkeiten zu begegnen, deren Wahrscheinlichkeit mit steigender Messdauer zunimmt. Eine präparative Beschreibung der Anreicherung der Verbindungen **17** und **18** mit ⁵⁷Fe ist im experimentellen Teil dieser Dissertation (Abschnitt 7.3.3.21) enthalten. Zur Übersichtlichkeit sind in den folgenden Abbildungen jedoch nur einige ausgewählte Messtemperaturen aufgeführt, die die Änderungen der Mößbauer-Parameter im Zuge des Spinübergangs gut wiedergeben. Eine Auflistung sämtlicher aufgenommenener Mößbauer-spektren ist im Anhang (Abschnitt 10.10) gegeben.

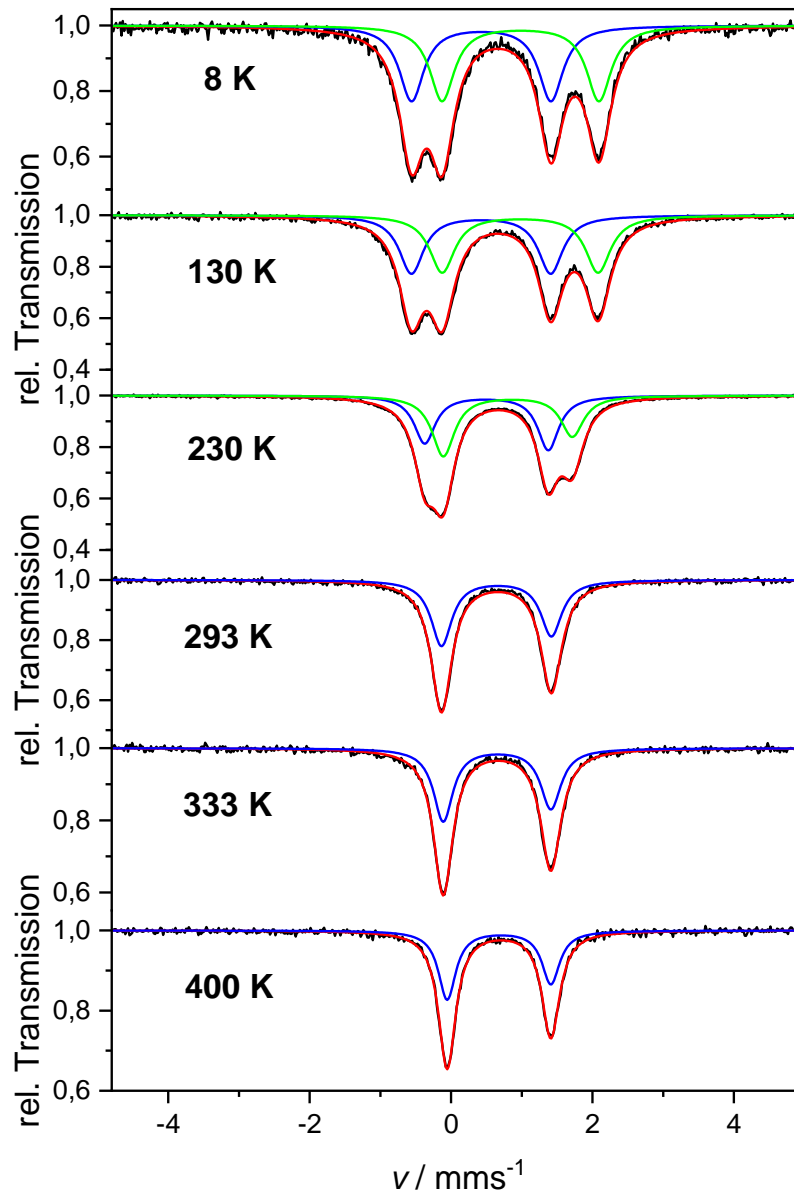


Abbildung 118: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei verschiedenen Temperaturen und die jeweils zugehörige Anpassung.

Tabelle 56: Mößbauer-Parameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei verschiedenen Temperaturen.

T / K	$\delta_1 / \text{mms}^{-1}$	$\Delta E_{Q1} / \text{mms}^{-1}$	$\delta_2 / \text{mms}^{-1}$	$\Delta E_{Q2} / \text{mms}^{-1}$
8	0.43	1.97	0.98	2.22
130	0.42	1.97	0.98	2.21
230	0.50	1.75	0.80	1.82
293	0.64	1.55	-	-
333	0.65	1.52	-	-
400	0.68	1.47	-	-

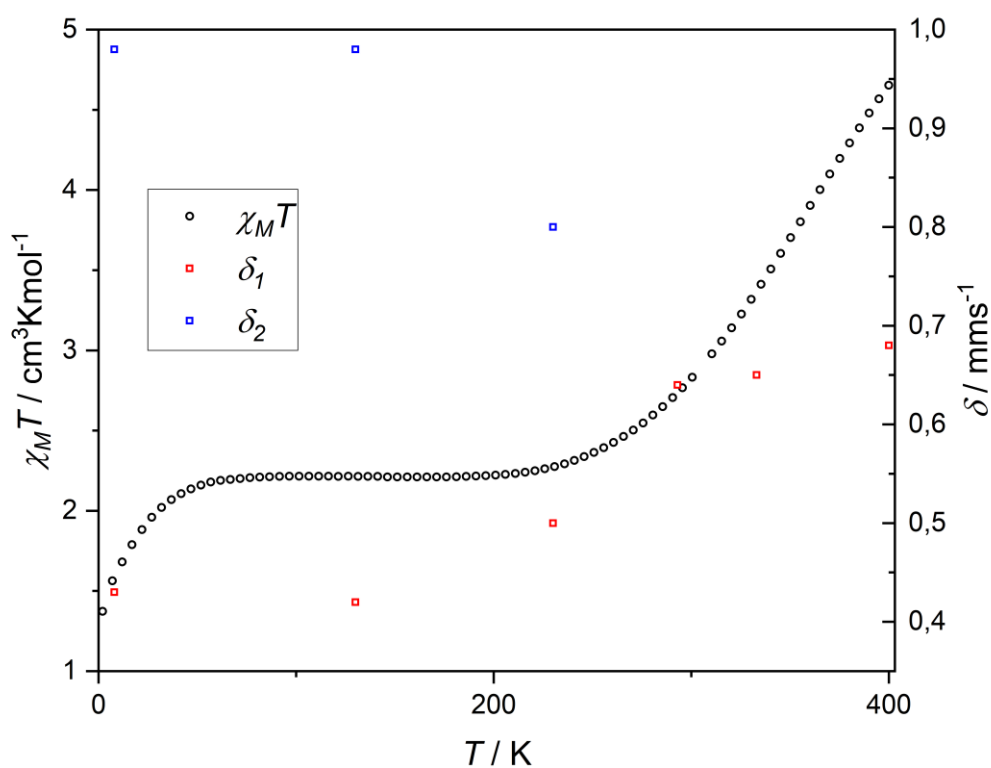


Abbildung 119: Änderung der Isomershifte δ (rote und blaue Quadrate) und des Produkts $\chi_M T$ (schwarze Punkte) mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) in Abhängigkeit der Temperatur.

Gemäß der magnetischen Charakterisierung (Abschnitt 5.5.3) zeichnet sich **17** durch einen 3/2-Grundzustand aus mit einer dominanten antiferromagnetischen Kopplung zwischen dem HS Fe²⁺-Ion und dem Radikalliganden. Dieser magnetische Grundzustand findet sich auch im Mößbauer-Spektrum bei 8 K (Abbildung 118) wieder. Es lassen sich zwei Quadrupoldoublets detektieren, wie es für das Vorliegen zweier unterschiedlicher Eisenzentren erwartet wird. Das Doublet mit einem Isomershift von 0.43 mms⁻¹ und einer Quadrupolaufspaltung von 1.97 mms⁻¹ lässt sich dem diamagnetischen LS Fe²⁺-Ion zuordnen, das andere mit einem Isomershift von 0.98 mms⁻¹ und einer Quadrupolaufspaltung von 2.22 mms⁻¹ wiederum dem HS Fe²⁺-Zentrum.^[13,30,33,197] Die Existenz zweier diskreter Quadrupoldoublets deutet auf eine hohe Energiebarriere hin, die bei tiefen Temperaturen ein Scrambling verhindert, sodass die Metallzentren in ihren jeweiligen Spinzuständen verbleiben. Wird nun die Temperatur sukzessive erhöht, bleiben die Mößbauer-Parameter von **17** (Tabelle 56) zunächst nahezu unverändert, bis eine Messtemperatur von 230 K erreicht wird. Ab dieser setzt der Spinübergang des verbliebenen LS Fe²⁺-Ions ein (Abbildung 119), der sich deutlich im zugehörigen Mößbauer-Spektrum bemerkbar macht. Ab 230 K kommt es zu einer Verschmelzung der beiden Quadrupoldoublets, die schon bei 293 K abgeschlossen ist, sodass bis 400 K nur noch ein mittleres Doublet zu erkennen ist. Der Spinübergang ist laut Abbildung 119 jedoch bis 400 K nicht vollständig abgeschlossen, sodass immer noch zwei diskrete Quadrupoldoublets sichtbar sein müssten. Deren Koaleszenz zu einem mittleren Doublet ist auf den stattfindenden SCO zurückzuführen, der in diesem Fall schneller ist als die Zeitskala des Mößbauerexperiments.^[26,76] Diese hohe SCO-Geschwindigkeit ist wahrscheinlich den steigenden Temperaturen geschuldet, die zu einer Überwindung der bereits erwähnten, thermischen Energiebarriere führen, die bei tiefen Temperaturen ein Scrambling noch verhindert hatte. Dieses verursacht nun eine Signalverbreiterung und damit letztlich die beobachtete Koaleszenz der ehemals diskreten Quadrupoldoublets.^[76]

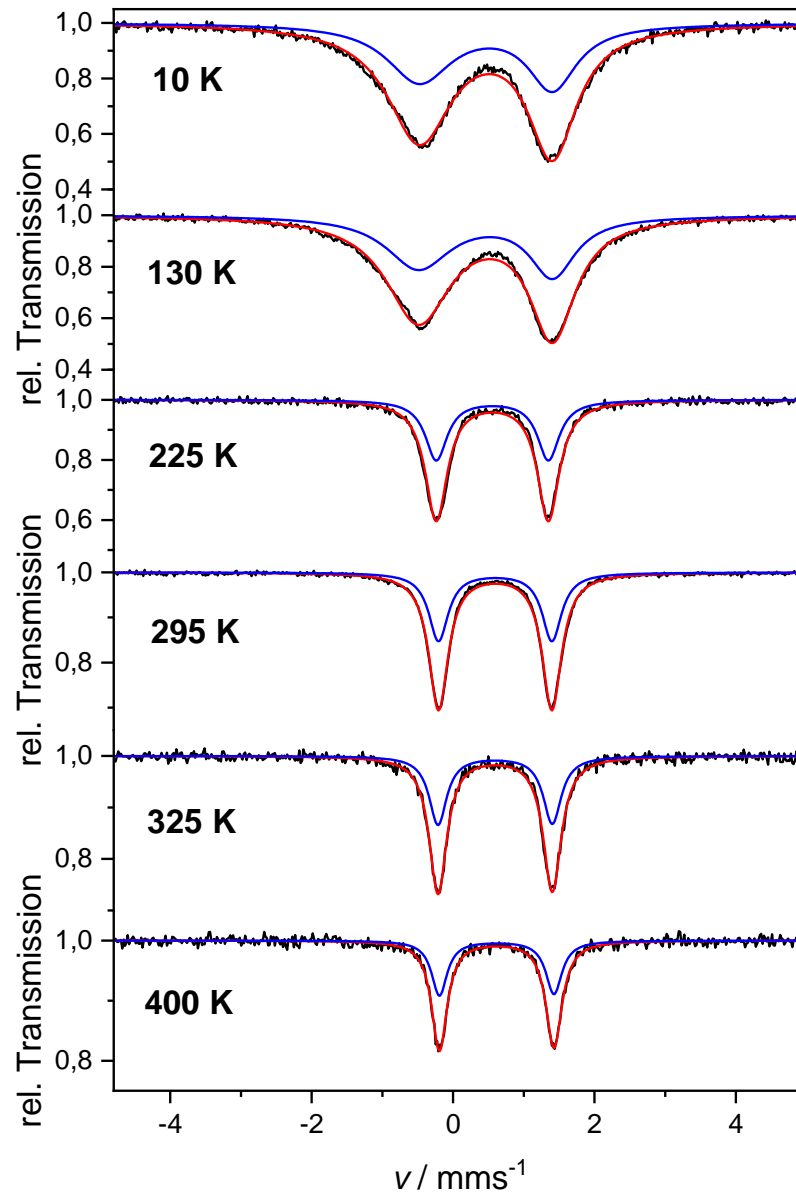


Abbildung 120: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei verschiedenen Temperaturen und die jeweils zugehörige Anpassung.

Tabelle 57: Mößbauer-Parameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18**), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei verschiedenen Temperaturen.**

T / K	δ / mms^{-1}	$\Delta E_Q / \text{mms}^{-1}$
10	0.46	1.88
130	0.46	1.90
225	0.56	1.59
295	0.60	1.60
325	0.59	1.62
400	0.62	1.62

Abbildung 120 zeigt die bei verschiedenen Messtemperaturen detektierten Mößbauer-Spektren der Verbindung **18**. Das bei 10 K aufgenommene Messsignal spiegelt den Grundzustand wider, der im Zuge der magnetischen Charakterisierung (Abschnitt 5.5.3 bzw. Abbildung 121) beschrieben worden ist, laut derer **18** aus zwei diamagnetischen LS Fe-Zentren besteht, die über einen radikalischen Brückenliganden miteinander verknüpft sind, sodass ein Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ resultiert. Das detektierte Quadrupoldublett mit einem Isomershift von 0.46 mms^{-1} korreliert gut mit den in **18** enthaltenen LS Fe^{2+} -Ionen.^[13,30,33,197]

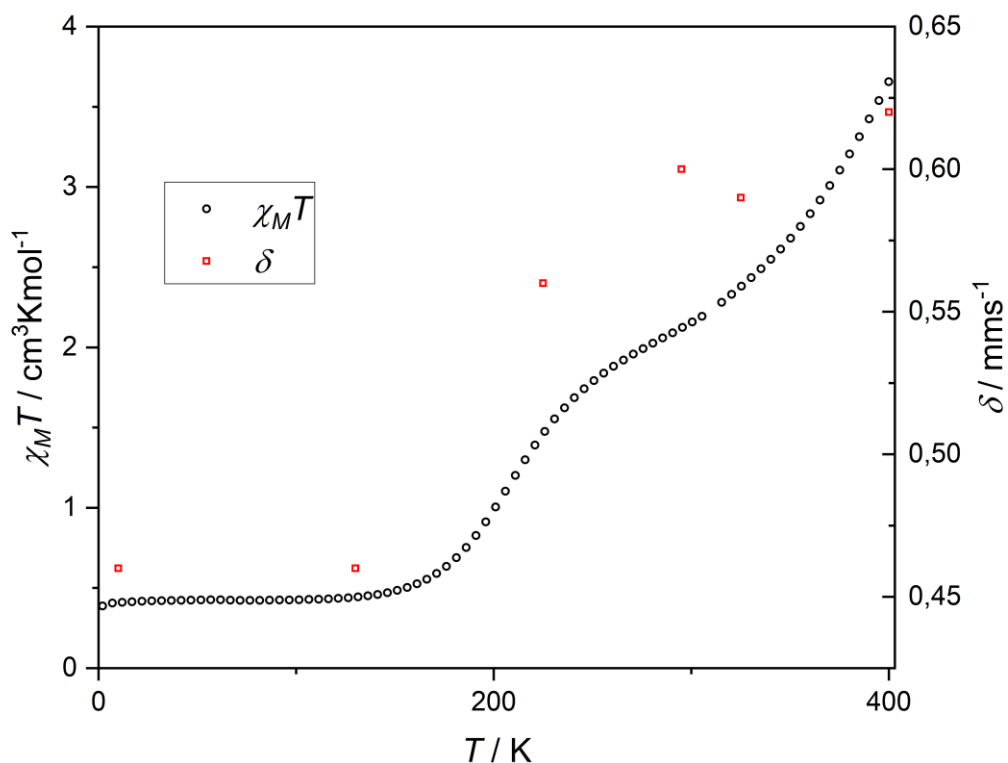


Abbildung 121: Änderung des Isomershifts δ (rote Quadrate) und des Produkts $\chi_M T$ (schwarze Punkte) mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18**) in Abhängigkeit der Temperatur.**

Wird nun die Temperatur bis auf 400 K erhöht, kann eine Zunahme des Isomershifts von 0.46 mms^{-1} auf 0.62 mms^{-1} (Abbildung 121) und ein Abfall der Quadrupolaufspaltung von 1.88 mms^{-1} auf 1.62 mms^{-1} registriert werden (Tabelle 57). Gemäß der vorangegangenen magnetischen Charakterisierung von **18** (Abschnitt 5.5.3 bzw. Abbildung 121) setzt ab 100 K der SCO des ersten Metallions ein, der bei 290 K abgeschlossen ist und in einen $3/2$ -Grundzustand mündet mit einem HS Fe^{2+} -Ion, das antiferromagnetisch mit dem radikalischen bptz-Liganden interagiert. In Analogie zu **17** sollten zwei diskrete Quadrupoldoublets sichtbar werden, je eins für das LS und HS Fe^{2+} -Ion. Dennoch ist weiterhin nur ein Doublet in den Mößbauer-Spektren von **18** bis 400 K zu erkennen. Auch der Spinübergang des zweiten Metallions in **18**, der ab 290 K einsetzt und bis 400 K noch nicht vollständig abgeschlossen ist, ist anhand der zugehörigen Mößbauer-Spektren

nicht zu erkennen. Die Spinübergänge der Metallionen in **18** werden jedoch ersichtlich, wenn man die temperaturabhängigen Änderungen der Isomerverschiebungen und des Produkts χ_{MT} miteinander vergleicht (Abbildung 121). Der Anstieg des Isomershifts von 10 K bis 295 K korreliert mit dem SCO des ersten Eisenzentrums, das Anwachsen von 325 K bis 400 K mit dem unvollständigen Spinübergang des zweiten Fe^{2+} -Ions. Insgesamt deutet das Fehlen diskreter Quadrupoldoublets darauf hin, dass der SCO-Prozess schneller als die Zeitskala des Mößbauerexperiments verläuft, sodass nur ein gemittelt Signal zu detektieren ist.^[26,76] Der SCO von **18** ist zudem schneller als der von **17**, da eine Koaleszenz der Quadrupoldoublets schon bei tiefen Temperaturen beobachtet werden kann. Somit muss die thermische Energiebarriere, die ein Scrambling verhindert, in **18** kleiner als in **17** sein. Der im Kontext von **17** angeführte Temperaturfaktor, der den SCO-Prozess beschleunigt, kann hier aber nur für den zweiten Spinübergang ab 290 K als Begründung herangezogen werden, nicht für den ersten ab 100 K. Für diesen SCO bei solch niedrigen Temperaturen gilt ein anderer Erklärungsansatz. Dieser basiert auf der reduzierten Spindifferenz von $\Delta S = 1$ für den Spinübergang von einem 1/2- zu einem 3/2-System und der tetragonalen Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders, die durch den Diazapyridinophan-Liganden in allen in dieser Dissertation diskutierten dinuklearen Systemen hervorgerufen wird (vgl. Abschnitt 5.2.1). Durch diese zwei Faktoren, reduzierte Spindifferenz und tetragonale Verzerrung, wird die in **18** wirksame Spin-Bahn-Kopplung erhöht, was wiederum zu einer Beschleunigung des assoziierten SCO-Vorgangs führt.^[26,76] Auch *Schmitz* konnte im Zuge der Mößbauer-spektroskopischen Charakterisierung der SCO-fähigen Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)$ eine Koaleszenz der erwartbaren Mößbauer-Doublets feststellen.^[76]

Die mit ^{57}Fe -angereicherten Chargen von **17** und **18** wurden auch magnetisch charakterisiert. Die dabei erhaltenen χ_{MT} -Kurven sind im Anhang (Abschnitt 10.8) zusammen mit denjenigen der restlichen, nicht angereicherten Chargen aufgetragen, um die Vergleichbarkeit der Mößbauer-spektroskopischen Daten dieses Abschnitts mit den Ergebnissen der vorangegangenen magnetischen Charakterisierung von **17** und **18** (Abschnitt 5.5.3) zu untermauern.

In Übereinstimmung mit den Mößbauer-spektroskopischen Resultaten der bptz^0 -verbrückten Komplexe **13** und **20** sind auch die Quadrupolaufspaltungen der LS Eisenzentren in **17** und **18** mit Werten über 1.50 mms^{-1} zu groß.^[13,30,33,197] Auch hier kann der π -Akzeptorcharakter des bptz -

Liganden als Erklärungsansatz herangezogen werden.^[76,197] Auffällig ist jedoch, dass durch den reduzierten Zustand des Brückenliganden die Quadrupolaufspaltung in **17** und **18** im Vergleich zu **20** gesenkt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die infolge der Elektronenaufnahme des bptz-Liganden induzierte Abnahme der π -Akzeptorstärke die gleichzeitig erfolgende Zunahme des σ -Donorcharakters übersteigt (vgl. Abschnitt 5.5.1). Als Konsequenz wird weniger Elektrodichte zwischen den Metallionen und dem Brückenliganden ausgetauscht, sodass die Asymmetrie der Elektronenverteilung in den Eisenzentren und damit ihre Quadrupolaufspaltung abnimmt.^[76] Dasselbe Phänomen konnte *Schmitz* beobachten, als er die Mößbauerparameter von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ mit denjenigen des radikalischen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)$ verglich.^[76]

5.5.5 ESR-spektroskopische Charakterisierung radikalverbrückter homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz⁻ und Fe²⁺

Die radikalverbrückten Substanzen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (**14**), $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**16**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (**18**) wurden ESR-spektroskopisch in gelöster bzw. fester Form bei unterschiedlichen Messtemperaturen untersucht. Die dabei enthaltenen ESR-Spektren sind in den folgenden Abbildungen inklusive der jeweils zugehörigen Anpassung dargestellt und untermauern die vorherigen Ergebnisse der strukturellen (Abschnitt 5.5.1) und magnetischen Charakterisierung (Abschnitt 5.5.3) der betreffenden Substanzen. Deren Inversionssignal, die jeweils einzig beobachtbare ESR-Resonanz, bei einem gemittelten realen g -Wert von 1.992 für **14**, 1.960 für **16** und 1.931 für **18** spiegelt das vorhandene radikalverbrückte System zweier LS Fe²⁺-Ionen wider, innerhalb dessen der paramagnetische Brückenligand den einzigen ESR-aktiven Spinträger bildet. Die durch die Anpassung erhaltenen gemittelten g -Werte (Tabelle 58) sind kleiner als der des freien Elektrons ($g_e = 2.002^{[173]}$).

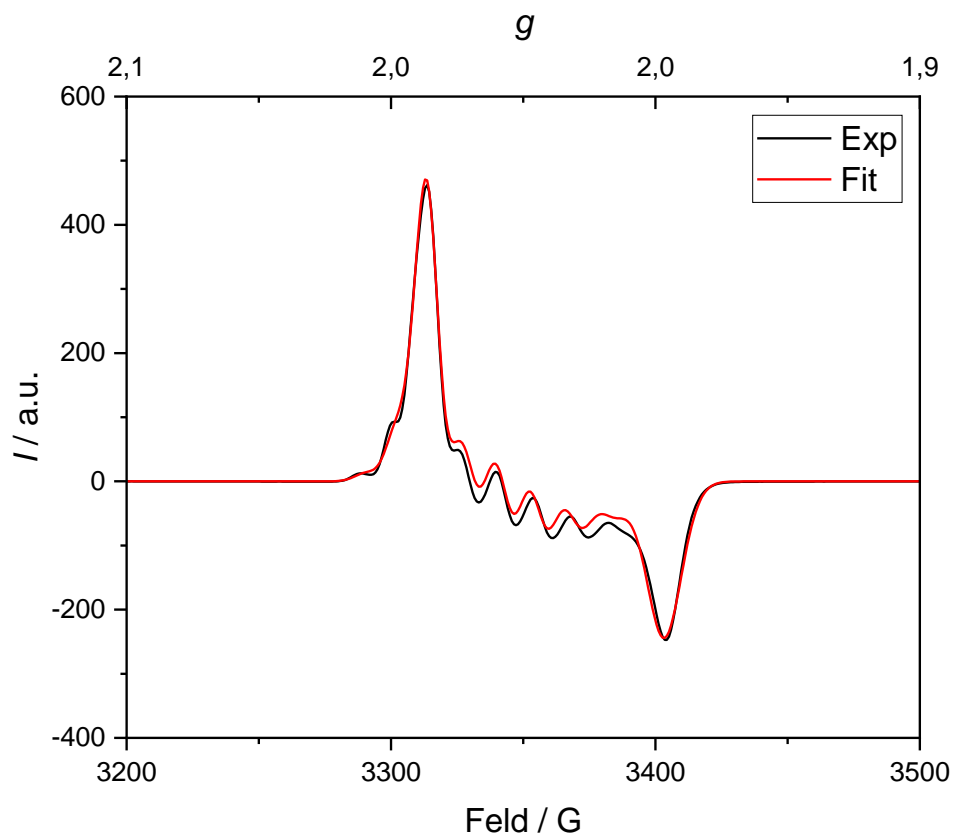


Abbildung 122: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (14**) bei 41 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).**

Laut *Kaim* et. al sollte die Elektronendichte in bptz-radikalverbrückten Systemen mit diamagnetischen Metallionen im π^* -Ligandorbital (a_u) am zentralen Tetrazinring lokalisiert sein. Daraus ergibt sich eine isotrope Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons mit den vier benachbarten N-Kernen (^{14}N , $I = 1$), sodass ein symmetrisches Neun-Linien-Spektrum resultieren sollte.^[147–149] Im Falle von **14** (Abbildung 122) ist eine solche Linienstruktur erkennbar, jedoch ist diese von asymmetrischer Natur in Übereinstimmung mit einer vorliegenden Anisotropie von $\Delta g_{\text{max}} - g_{\text{min}} = 0.052$. Dies bedeutet, dass mindestens zwei unterschiedliche Hyperfeinwechselwirkungen des ungepaarten Elektrons zu den vier N-Kernen existieren müssen, sodass die durchgeführte Anpassung zwei verschiedene Kopplungskonstanten mit $a_1 = 30.48 \text{ MHz}$ und $a_2 = 33.25 \text{ MHz}$ (Tabelle 58) beinhaltet. Auch die berechnete Spindichteverteilung in **14** (Abbildung 124) spricht für die

beschriebene elektronische Asymmetrie im zugehörigen radikalischen zweikernigen Fe-System. Die Elektronendichte ist erkennbar nicht nur am zentralen Tetrazinring vorhanden, sondern auch an den Metallionen in jeweils unterschiedlichen Metall-d-Orbitalen, obwohl die vorangegangene strukturelle (Abschnitt 5.5.1) und magnetische Charakterisierung (Abschnitt 5.5.3) das diamagnetische Wesen der Eisenzentren bestätigt hat. Durch diese partielle Lokalisierung der Elektronendichte an den Fe²⁺-Ionen kommt die Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung der Metallionen zum Tragen, die zu der bereits erwähnten Absenkung der realen g -Werte der hier diskutierten Verbindungen führt (vgl. Abschnitt 5.2.7.1).^[13,105,180,181] Die Berechnung der Spindichteverteilung in **14** ergab entgegen anderslautender experimenteller Resultate (Abschnitte 5.5.1 und 5.5.3) ein intermediate (IS) Fe²⁺-Ion ($S = 1$, blaue Spindichte). Dieses wechselwirkt antiferromagnetisch mit dem ungepaarten Elektron des Tetrazinrings ($S = 1/2$, rote Spindichte), sodass der der Rechnung vorgegebene Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ resultiert. Anscheinend ist der antiferromagnetisch gekoppelte IS-Zustand im Rahmen der durchgeführten DFT-Rechnungen stabiler als das real existierende LS-System.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Betrachtung der berechneten Spindichteverteilung (Abbildung 124) in **16** und **18**. Auch in den ^tButyl-substituierten Systemen ist die Elektronendichte zwischen dem π^* -Ligandorbital am zentralen Tetrazinring und den Metall-d-Orbitalen aufgeteilt. Diese elektronische Asymmetrie ist im Vergleich zu **14** stärker ausgeprägt mit größeren Abweichungen vom g -Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.002^{[173]}$) (-0.042 für **16** bzw. -0.071 für **18**) und höheren g -Anisotropien (0.097 für **16** bzw. 0.102 für **18**). Folglich sind auch die ESR-Resonanzen von **16** (Abbildung 123) und **18** (Abbildung 126) deutlich anisotroper als das ESR-Spektrum von **14** und darüber hinaus von axialer Natur^[180] mit einem Metallcharakter, was der vorhandenen Spindichte an den Metallzentren geschuldet ist. Als ursächlich für die im Vergleich zum methylierten Pendant insgesamt anisotroperen ESR-Signale der ^tButyl-haltigen Substanzen kann der größere Verzerrungsgrad in den betreffenden Komplexen angenommen werden, der durch die sterisch anspruchsvollen ^tButyl-Gruppen hervorgerufen wird (vgl. strukturelle Charakterisierungen, Abschnitt 5.2.1 und Abschnitt 5.5.1).

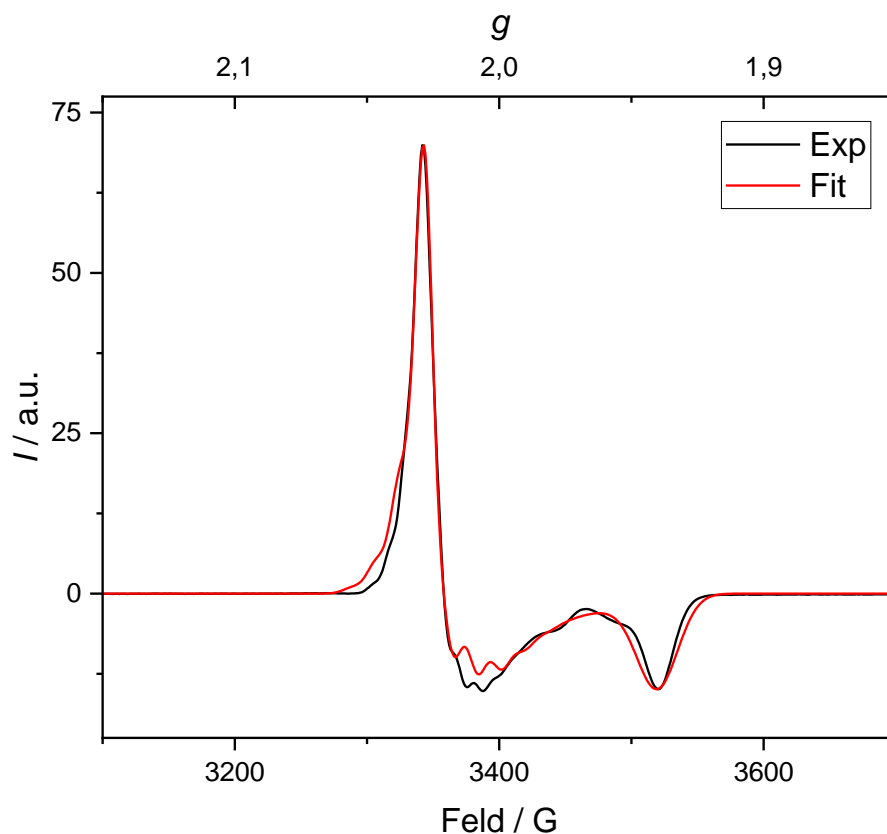


Abbildung 123: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (16**) bei 41 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 2 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).**

Analog zu **14** ergab auch die Spindichteberechnung von **16** und **18** ein theoretisches energetisches Minimum, das nicht den experimentellen Resultaten (LS Fe^{2+}) entspricht: Es ist Elektronendichte in Metall-d-Orbitalen an beiden Eisenzentren erkennbar. Diese weisen jedoch eine antiparallele Spinpolarisation auf, sodass sich wieder der geforderte Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ ergibt. Letztlich lässt sich also für beide Spindichteverteilungen in Abbildung 124 festhalten, dass eine Wiederholung der durchgeführten DFT-Rechnungen unter anderen Vorgaben erforderlich ist, um die real existierenden Spinsysteme korrekt wiederzugeben.

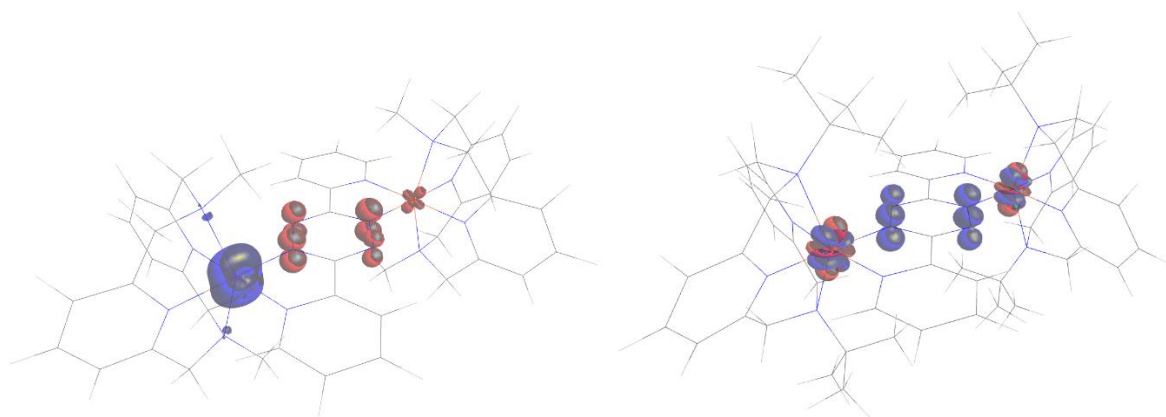


Abbildung 124: Berechnete Spindichteverteilung in den Komplekkationen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (jeweils $S_{\text{ges}} = 1/2$).

Die Linienstruktur von **16** deutet vage die Existenz der Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons des Brückenliganden mit den vier benachbarten N-Kernen (^{14}N , $I = 1$) an. Aufgrund der großen Anisotropie der betreffenden ESR-Resonanz kann in Analogie zu **14** davon ausgegangen werden, dass auch hier die vier möglichen Kopplungspfade nicht identisch sind, sodass wieder mindestens zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten resultieren. Diese konnten jedoch nicht im Zuge der durchgeführten Anpassung des Signals ermittelt werden, da die erkennbar nicht aufgelösten Hyperfeinstrukturen zu Linienverbreiterungseffekten führen.^[105]

Im Gegensatz zu allen übrigen Verbindungen dieser Dissertation wurden die ESR-Spektren von **17** und **18** in fester Form aufgenommen, um einer möglichen partiellen Dissoziation der radikalverbrückten homodinuklearen Komplexe (Abbildung 51) in Lösung vorzubeugen. Beim Vergleich mit den flüssig-ESR-spektroskopischen Resultaten von **16** offenbaren sich jedoch keine Anzeichen für eine mögliche Dissoziation in Lösung. Es sollte an dieser Stelle aber darauf hingewiesen werden, dass die möglichen Dissoziationsprodukte womöglich nicht ESR-aktiv sind oder nur mit einem so geringen Prozentsatz auftreten, dass sie vom Hauptsignal der radikalischen dinuklearen Substanz überlagert werden.

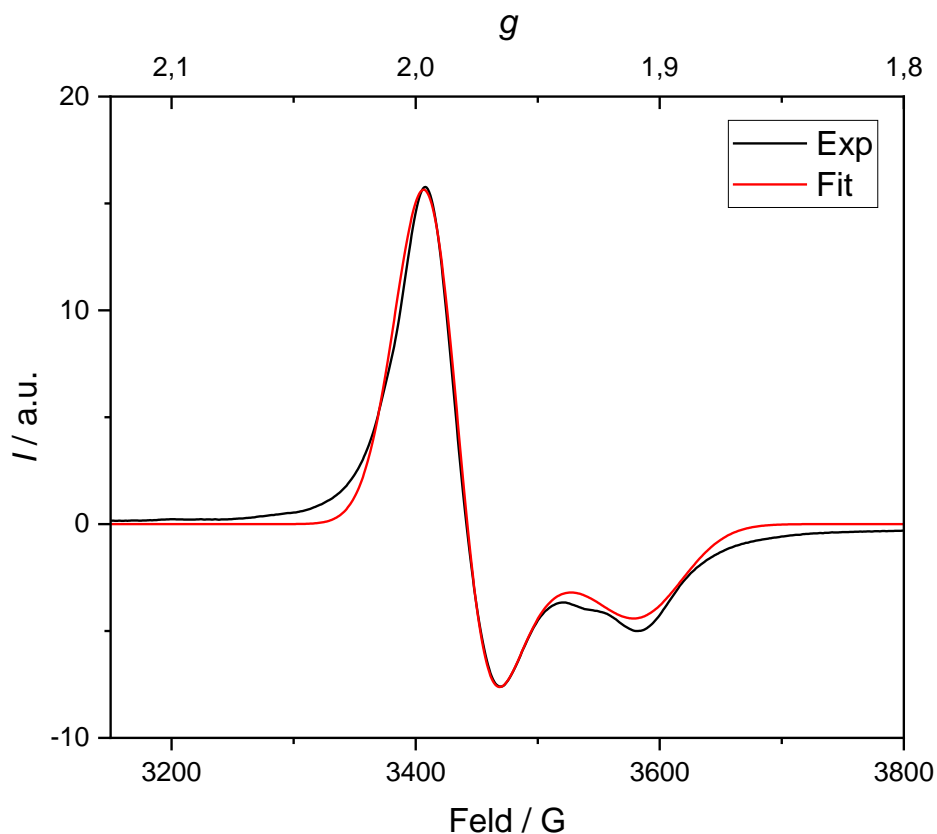


Abbildung 125: Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17**) bei 40 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).**

Das ESR-Spektrum von **17** (Abbildung 125) ist mit denen von **16** und **18** vergleichbar mit einer ähnlichen Abweichung vom g -Wert des freien Elektrons und g -Anisotropie (Tabelle 58), die zu einer analogen axialen Signalstruktur bei einem mittleren g -Wert von 1.926 mit Metallcharakter führen. Dieses Resultat widerspricht jedoch denjenigen der magnetischen Charakterisierung (vgl. Abschnitt 5.5.3), gemäß derer **17** eindeutig einen $3/2$ -Grundzustand bei niedrigen Temperaturen besitzt. Das zugehörige ESR-Spektrum weist aber nur eine Resonanz auf, die zu einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ passt. Dem vollständigen ESR-Spektrum (Anhang, Abschnitt 10.9) sind zwar zwei weitere Signale zu entnehmen, die jedoch nicht einem $3/2$ -Grundzustand zugeordnet werden können. Die erste Resonanz bei einem effektiven g -Wert von 7.554 gehört wahrscheinlich zu einer unbekanntem HS Fe-Verunreinigung, die nur im Zuge der ESR-spektroskopischen

Untersuchung sichtbar ist, aber nicht im Rahmen der vorherigen magnetischen und Mößbauer-spektroskopischen Charakterisierung. Eine Zuweisung der betreffenden Resonanz zum 3/2-Grundzustand wird durch das zugehörige Rhombogramm^[180] verhindert, das einen maximalen effektiven g -Wert von 6.000 erlaubt. Das zweite zusätzliche Signal bei einem effektiven g -Wert von 4.209 tritt auch im kompletten Spektrum von **18** ($g_{eff} = 4.208$, Anhang, Abschnitt 10.9) auf, weshalb es nicht zu einem 3/2-Zustand gehören kann. Außerdem korreliert die betreffende Resonanz sehr gut mit dem Signal der literaturbekannten HS Fe(III)-Verunreinigung, die häufig in ESR-Spektren von Fe-haltigen Verbindungen anzutreffen ist.^[198] Das Fehlen jeglicher Anzeichen für den erwarteten 3/2-Grundzustand im ESR-Spektrum von **17** ist auf Linienverbreiterungseffekte zurückzuführen: Im festen Aggregatzustand herrschen zwischen den ESR-aktiven Zentren stärkere Wechselwirkungen als in flüssiger Form. Diese führen wiederum zu einer beschleunigten Relaxation und damit zu stark verbreiterten Signalen. Je größer nun der Spin ist, desto stärker sind die erwähnten Interaktionen zwischen den ESR-aktiven Zentren und desto größer sind die Linienbreiten. In der Folge wird die zum 3/2-Zustand gehörige Resonanz sehr breit und schwach und ist nicht mehr zu detektieren.^[199] Darüber hinaus verhindern die dem festen Aggregatzustand geschuldeten großen Linienbreiten eine Auflösung der Hyperfeinstrukturen in den ESR-Spektren von **17** und **18**, die analog zu **14** und **16** die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des bptz-Liganden mit den vier N-Kernen (^{14}N , $I = 1$) des Tetrazinring widerspiegeln sollten.

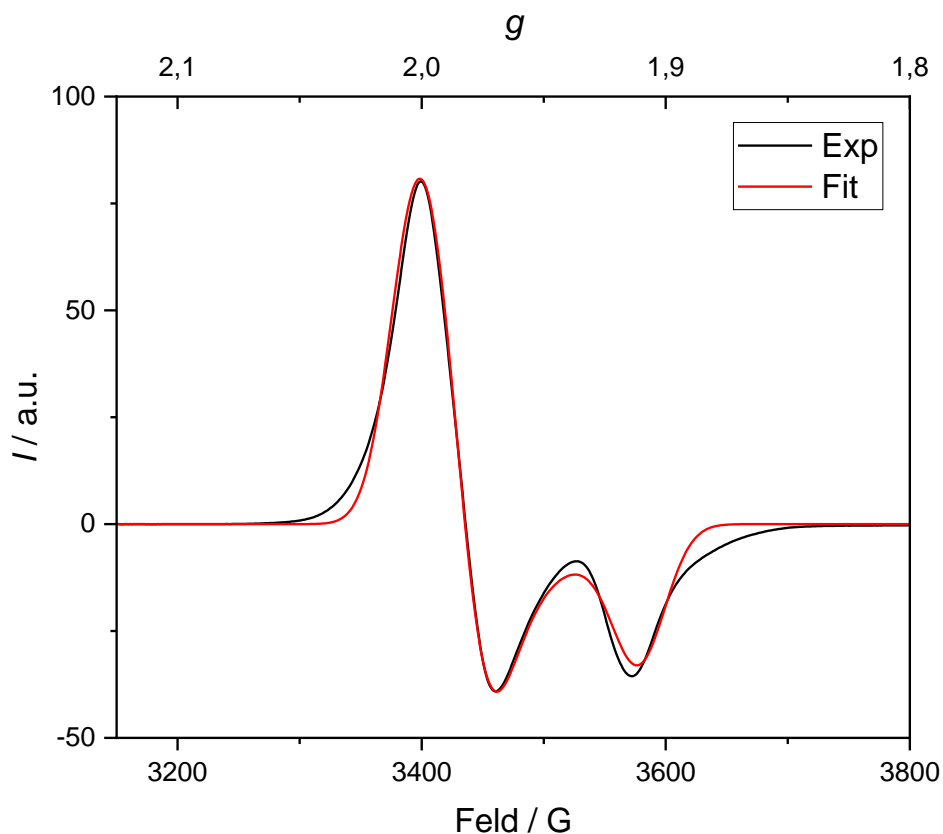


Abbildung 126: Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18**) bei 5 K mit einer Modulationsamplitude von 1 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).**

Da das ESR-Spektrum von **17** keine Signale zeigt, die zum $m_S = \pm 3/2$ -Zustand gehören, ist es auch nicht möglich gewesen im Rahmen der durchgeführten Anpassung (Tabelle 58) die Nullfeldaufspaltung des betreffenden dinuklearen Fe-Komplexes zu bestimmen. Der rapide Abfall des $\chi_M T$ -Werts von **17** bei Temperaturen unterhalb von 50 K (vgl. Abschnitt 5.5.3, Abbildung 113) deutet jedoch auf das Vorliegen einer existierenden Nullfeldaufspaltung hin. Auf Grund des Fehlens von röntgenstrukturellen Parametern zu **17** (vgl. Abschnitt 5.5.1) wurde die zugehörige hypothetische Spindichte auf Basis der Röntgenstruktur von **16** berechnet unter der Annahme eines $3/2$ -Grundzustandes (Abbildung 127). Wie zu erwarten, ist zum einen ein HS Fe^{2+} -Ion ersichtlich mit erkennbarer Elektronendichte im d_z^2 - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Zum anderen lässt sich analog zu **16** die Elektronendichte im π^* -Orbital des bptz-Liganden ausmachen, die zusätzlich zu einem

gewissen Anteil in den unbesetzten d-Orbitalen des LS Fe²⁺-Ions lokalisiert ist, was wiederum den Metallcharakter des 1/2-Signals im ESR-Spektrum von **17** erklärt. Der Vollständigkeit halber wurde darauf aufbauend auch die theoretische Spindichte im Komplexkation $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ berechnet, das sich im HS/HS-Status befindet (Abbildung 127), den nicht erreichbaren Endzustand nach dem zweistufigen SCO (vgl. Abschnitt 5.5.3). Nach dem Spinübergang beider Metallzentren würden erwartungsgemäß zwei HS Fe²⁺-Ionen vorliegen, wobei wieder nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich die Elektronendichte des Brückenliganden auch auf die Metallzentren verteilt. Dieses Szenario kann durch die zugehörige Spindichteverteilung weder bestätigt noch widerlegt werden.

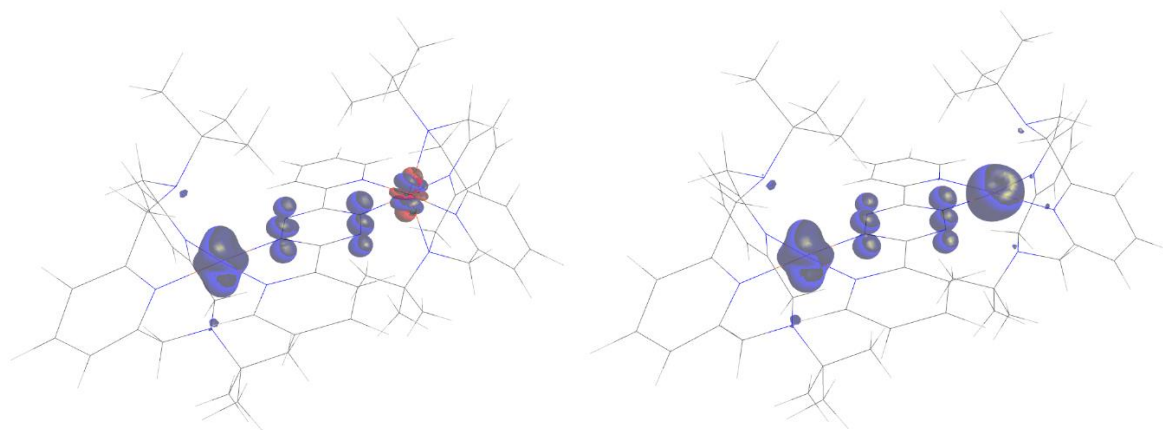


Abbildung 127: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ mit den hypothetischen Grundzuständen $S_{ges} = 3/2$ (links) und $S_{ges} = 7/2$ (rechts).

Tabelle 58: Anpassungsparameter für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindung
[[Fe(L-N₄Me₂)]₂(bptz)](PF₆)₃ · 1 MeCN (14), [[Fe(L-N₄^tBu₂)]₂(bptz)](PF₆)₃ · 2 EtCN (16), [[Fe(L-

N₄^tBu₂)]₂(bptz)](OTf)₃ (17) und [[Fe(L-N₄^tBu₂)]₂(bptz)](ClO₄)₃ (18).

	<i>g</i> ₁	<i>g</i> ₂	<i>g</i> ₃	Mittel	$\Delta g_{\text{Mittel}} - g_e$	$\Delta g_{\text{max}} - g_{\text{min}}$	<i>a</i> ₁ / MHz	<i>a</i> ₂ / MHz
14	2.015	1.998	1.963	1.992	-0.010	0.052	30.48	33.25
16	1.898	1.995	1.987	1.960	-0.042	0.097	-	-
17	1.866	1.965	1.947	1.926	-0.076	0.100	-	-
18	1.871	1.973	1.949	1.931	-0.071	0.102	-	-

Auch der strukturell ähnlich aufgebaute radikalverbrückte homodinukleare Komplex [[Fe(L-N₄Me₂)]₂(bpym)](BPh₄)₂(ClO₄) · 2 MeCN, der von *M. Reh* ESR-spektroskopisch untersucht worden ist, besitzt einen 1/2-Grundzustand mit einem *g*-Wert (*g* = 1.989) kleiner als der des freien Elektrons.^[13] In Analogie zu den hier vorgestellten Systemen kommt diese Absenkung des *g*-Werts durch eine partielle Lokalisierung des ungepaarten Elektrons des Brückenliganden an den Metallzentren zustande. Diese kann durch die vorhandene starke π -Interaktion zwischen den *t*_{2g}-Orbitalen der Fe²⁺-Ionen und dem SOMO der radikalischen Liganden erklärt werden.^[8,13,76,105]

5.5.6 UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung homodinuklearer Metallkomplexe mit bptz^{0/-} und Fe²⁺

Die Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**13**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (**14**) sowie die coulometrisch generierte Spezies $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (**14²⁺**) wurden UV/Vis-spektroskopisch bei Raumtemperatur in gelöster Form untersucht und die dabei erhaltenen Spektren in Abbildung 128 graphisch aufgetragen. Eine Gegenüberstellung der sichtbaren Absorptionsbanden ist in Tabelle 59 gegeben.

Die UV/Vis-spektroskopischen Resultate der radikalverbrückten Substanz **14** wurden schon in Abschnitt 5.2.3 diskutiert und in einen Kontext mit den anderen radikalischen homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe gesetzt. An dieser Stelle soll nun ein Vergleich mit den oxidierten Formen von **14** erfolgen.

Durch Oxidation von **14** wird die bptz⁰-verbrückte Spezies **13** erhalten. Diese Elektronenabgabe führt zu erheblichen Änderungen im Wellenlängenbereich größer als 300 nm. So verschwindet die charakteristische Radikalbande des Brückenliganden bei 404 nm. Stattdessen kann nun der für den neutralen, koordinierten bptz-Liganden typische $n-\pi^*$ -Übergang als Schulter bei etwa 550 nm ausgemacht werden, der fast die Position der entsprechenden Bande des freien bptz-Liganden einnimmt (vgl. Anhang, Abschnitt 10.3.2). Dieser bathochrome Shift erfolgt aus der Oxidation des Brückenliganden, infolge derer die Elektronendichte im bptz-Liganden abnimmt, sodass für den internen $n-\pi^*$ -Übergang weniger Energie aufgewendet werden muss. Diese bptz-Bande wird jedoch durch neue intensive MLCT-Übergänge zwischen 500 nm und 1000 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als 5000 Lmol⁻¹cm⁻¹ teilweise überlagert. Diese sind im Vergleich zu **14** deutlich intensiver und zu höheren Wellenlängen verschoben. Diese Beobachtung ist wieder der bereits erwähnten Ligandoxidation geschuldet. Durch diese ist der bptz-Ligand elektronenärmer, sodass der Ladungstransfer von den Metallionen auf den Brückenliganden energieärmer und damit erleichtert wird. Hinsichtlich des ultravioletten Wellenlängenbereichs lassen sich infolge der Elektronenabgabe nur wenige Neuerungen feststellen. Die Positionen der ligandinternen $\pi-\pi^*$ - bzw. $n-\pi^*$ -Übergänge der Pyridin-Einheiten des L-N₄Me₂-^[13,35,160] und bptz-

Liganden^[113,143,165] erfahren nur geringfügige Veränderungen. Darüber hinaus kann eine neue Schulter bei ca. 384 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $7463 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden.

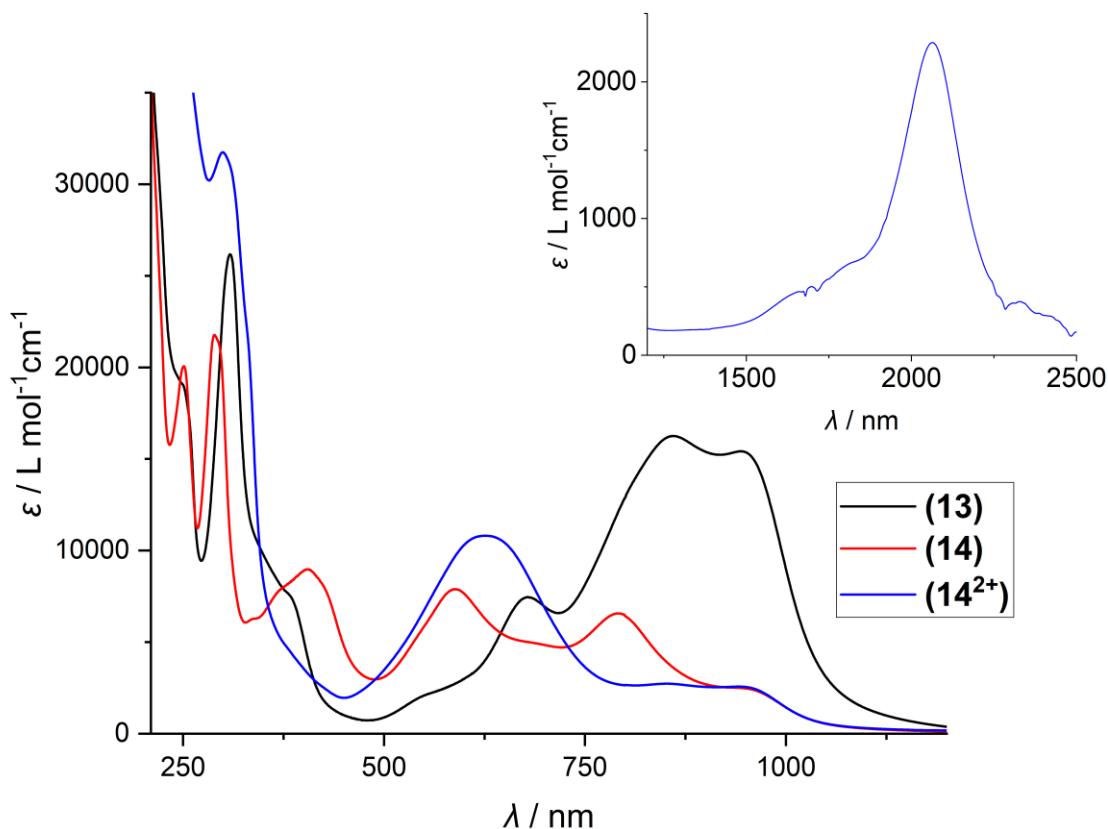


Abbildung 128: Lösungs-UV/Vis-Spektren der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**13**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (**14**) bei Raumtemperatur in MeCN und der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (**14²⁺**) in 0.2 M TBA-PF₆-MeCN.

Durch den Verlust eines weiteren Elektrons wird die gemischtvalente Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (**14²⁺**) generiert mit Eisenzentren im Oxidationszustand 2.5. Dies bedeutet, dass das Elektron im dinuklearen Komplex delokalisiert vorliegt mit gleichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an den beiden Metallionen. Die Einstufung als gemischtvalent fußt auf der Beobachtung einer IVCT-Bande bei 2062 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von

2288 Lmol⁻¹cm⁻¹. Des Weiteren kann eine rapide Intensitätsabnahme im Bereich der MLCT-Banden zwischen 750 nm und 1000 nm registriert werden mit einer Senkung des molaren Extinktionskoeffizienten von etwa 15000 Lmol⁻¹cm⁻¹ auf Werte unterhalb von 2000 Lmol⁻¹cm⁻¹. Im Gegensatz dazu kann eine neue intensive MLCT-Bande bei 626 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 10811 Lmol⁻¹cm⁻¹ detektiert werden. Diese verdeckt wahrscheinlich die ebenfalls existente charakteristische Marker-Bande des koordinierten bptz-Liganden im Bereich zwischen 500 nm und 550 nm.^[104,145,146] Die hypsochrome Verschiebung der MLCT-Banden im Vergleich zu **13** ist der Oxidation eines der beiden Eisenzentren geschuldet, durch die der Ladungstransfer vom Metallion zu den Liganden erschwert wird. Im ultravioletten Wellenlängenbereich ist nur noch eine breite sehr intensive Absorption bei 299 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 31744 Lmol⁻¹cm⁻¹ ersichtlich, die ligandinternen π - π^* - bzw. n - π^* -Übergängen der Pyridin-Einheiten des L-N₄Me₂-^[13,35,160] und bptz-Liganden^[113,143,165] zugeordnet werden kann.

Tabelle 59: Sichtbare Absorptionsbanden der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (**14**) bei Raumtemperatur in MeCN und der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (**14²⁺**) in 0.2 M TBA-PF₆-MeCN.**

13		14		14²⁺	
λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
307	26173	251	20065	299	31744
677	7469	289	21773	626	10811
857	16257	404	10137	837	1916
943	15429	589	8841	942	1776
		792	7623	2062	2288
		939	3141		

In Tabelle 60 sind die sichtbaren Absorptionsbanden der literaturbekannten Verbindung (NEt)_n[\{\text{Fe}(\text{CN})₄\}_2(\text{bptz})] aufgelistet. Analog zu den hier diskutierten Systemen ist es *Glöckle* et al. gelungen, den genannten Komplex in drei verschiedenen Oxidationsstufen zu charakterisieren:

radikalverbrückt ($n = 5$), bptz⁰-verbrückt ($n = 4$) und gemischtvalent ($n = 3$).^[114,120] Dies erlaubt nun einen Vergleich mit den in dieser Forschungsarbeit aufgedeckten oxidationsinduzierten Änderungen der Absorptionsbanden: In Analogie zur Umwandlung von **14** in **13** beobachten *Glöckle* et al.^[114,120] eine oxidationsbedingte Zunahme von intensiven MLCT-Banden im Bereich höherer Wellenlängen. Ebenso kann er bei fortschreitender Elektronenabgabe ein Absinken der vormals intensiven MLCT-Banden im Bereich zwischen 750 nm und 1000 nm festhalten bei gleichzeitigem Anwachsen einer neuen MLCT-Bande bei 610 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung wie die entsprechende Bande der gemischtvalenten Spezies **14**²⁺. Deren charakteristische IVCT-Absorption (2062 nm) liegt zudem im gleichen Wellenlängenbereich wie diejenige von (NEt)₃[{Fe(CN)₄]₂(bptz)] (2210 nm), ist jedoch um 325 cm⁻¹ hypsochrom verschoben und deutlich intensiver. Dies signalisiert, dass der intramolekulare Elektronentransfer in **14**²⁺ energieintensiver ist als derjenige in der aufgeführten Literaturverbindung. Wie bereits in Abschnitt 5.3.5 beschrieben, ist die Linienbreite des IVCT-Signals ein Maß für die Kopplungsstärke in polynuklearen Komplexen. Je größer die Linienbreite, desto schwächer ist die Kommunikation zwischen den Metallzentren. Für solche schwach gekoppelten Systeme kann die theoretische Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ mittels der Hush-Formel (Formel 27) bestimmt werden.^[107,141,189,190] Demnach ergibt sich für **14**²⁺ eine theoretische Linienbreite von 3347 cm⁻¹. Der tatsächliche experimentelle Wert beträgt ca. 851 cm⁻¹. Diese Diskrepanz deutet daraufhin, dass **14**²⁺ mitnichten ein schwach gekoppeltes System darstellt. Der zugehörige intramolekulare Elektronentransfer könnte folglich als Robin-Day Klasse III^[115] eingestuft werden. Diese Klassifizierung steht in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 3.5 aufgeführten dinuklearen bptz-verbrückten Beispielkomplexen aus der Literatur, die ebenfalls delokalisierte Valenzen aufweisen und als Robin-Day Klasse III betitelt worden sind. Diese Ladungsdelokalisierung resultiert aus dem energetisch niedrig liegenden π -MO (a_u) des bptz-Liganden, das starke intramolekulare Interaktionen zwischen den Metallzentren in polynuklearen Komplexen ermöglicht.^[104] *Glöckle* et al.^[114,120] klassifizieren ihr gemischtvalentes System (NEt)₃[{Fe(CN)₄]₂(bptz)] ebenfalls als Typ III mit einer schmalen, unsymmetrischen IVCT-Absorption, die eine theoretische Linienbreite von 3230 cm⁻¹ und einen experimentellen Wert von 1660 cm⁻¹ aufweist. Die sich daraus ergebende Diskrepanz ist mit 1570 cm⁻¹ kleiner als diejenige von **14**²⁺ mit 2496 cm⁻¹. Daraus folgt, dass der intramolekulare Elektronentransfer in **14**²⁺ stärker sein müsste als in der beschriebenen Referenzverbindung. Diese

Beobachtung ist dem elektronischen Einfluss der jeweils vorliegenden terminalen Liganden geschuldet. L-N₄Me₂ ist ein schwächerer π -Akzeptor als CN⁻, sodass in **14**²⁺ weniger Elektronendichte von den Metallionen zu den terminalen Liganden gezogen und somit der intramolekulare Elektronentransfer über den Brückenliganden weniger behindert wird.^[107,192]

Tabelle 60: Sichtbare Absorptionsbanden der literaturbekannten Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}_2(\text{bptz})]^{n-}$ bei Raumtemperatur in MeCN in unterschiedlichen Oxidationszuständen ($n = 5$: radikalverbrückt, $n = 4$: bptz⁰-verbrückt, $n = 3$: gemischtvalent).^[114]

$n = 5$		$n = 4$		$n = 3$	
λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\epsilon / \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
379	2860	447	5950	397	sh
496	6940	796	14950	610	10530
656	8510	885	sh	2210	750
767	sh	1085	sh		

Zum Abschluss dieses Kapitels sind in Abbildung 129 das Lösungs-UV/Vis-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (**16**), aufgenommen in MeCN, und in Abbildung 130 das Festkörper-UV/Vis-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (**17**) jeweils bei verschiedenen Messtemperaturen aufgeführt. Die Beschreibung und Interpretation der sichtbaren Absorptionen sind bereits in Abschnitt 5.2.3 erfolgt. An dieser Stelle soll der Fokus auf den temperaturinduzierten Änderungen der Banden liegen und deren Korrelation zu den SCO-Eigenschaften der radikalverbrückten Fe-Komplexe. Diese wurden schon in Abschnitt 5.5.3 diskutiert.

Es lässt sich sowohl für **16** als auch für **17** festhalten, dass mit steigender Temperatur die Intensität aller MLCT-Banden im Wellenlängenbereich zwischen 500 nm und 1000 nm sukzessive abnimmt. Dies ist ein Indiz für den stattfindenden SCO beider Komplexe, im Falle von **16** für den Spinübergang von der LS- zur HS-Konfiguration des ersten Metallions (Abbildung 111), im Falle von **17** für den des zweiten Metallzentrums (Abbildung 113) im jeweils vorliegenden Temperaturbereich. Der Nachweis eines stattfindenden SCOs mit Hilfe von Elektronenanregungsspektren

wurde schon im Rahmen der Beschreibung der theoretischen Grundlagen dieser Dissertation (Abschnitt 2.2) aufgeführt. Demnach zeigen Fe-LS-Verbindungen in der Regel deutlich stärkere Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums als Fe-HS-Komplexe.^[15–17] Aufgrund dessen sind Fe-LS-Substanzen deutlich intensiver gefärbt als ihre HS-Pendants, sodass sich ein Spinübergang häufig auch visuell durch einen Farbwechsel wahrnehmen lässt, wie entsprechende Beispiele aus der Literatur es beweisen.^[200] Ein möglicher optischer Farbwechsel im Zuge des SCOs von **16** und **17** konnte nicht registriert werden, da sämtliche korrespondierende magnetische Untersuchungen in geschlossenen Messsystemen erfolgt sind.

Abseits der SCO-Betrachtungen ist noch etwas auffällig beim Vergleich der hier präsentierten UV/Vis-Spektren: Während dasjenige von **16** in gelöster Form aufgenommen worden ist, erfolgte die UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung von **17** im festen Aggregatzustand. Trotz dieser unterschiedlichen Ausgangssituationen sind die Bandenstrukturen sehr ähnlich zueinander, was für die Stabilität des $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ -Systems in Lösung spricht. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Messungen von **1** (vgl. Abschnitt 5.2.3, Abbildung 39), die ebenfalls auf eine gewisse Lösungsmittelbeständigkeit der in dieser Forschungsarbeit diskutierten radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe hindeuten.

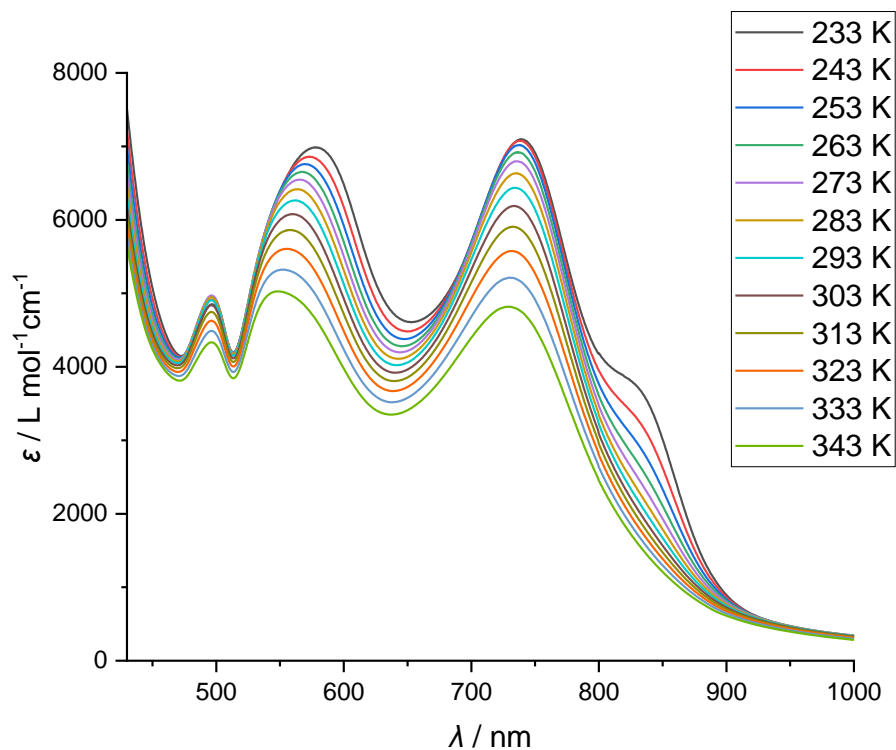


Abbildung 129: Lösungs-UV/Vis-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2$ EtCN (16) bei verschiedenen Temperaturen in MeCN.

Nach der Analyse und Interpretation der Charakteristika der radikal- und bptz^0 -verbrückten dinuklearen Fe-Komplexe sollen nun in der folgenden Zusammenfassung nochmals alle wichtigen Erkenntnisse dieser Dissertation gesammelt werden. Darüber hinaus soll zu jedem Themenschwerpunkt ein Ausblick auf mögliche Weiterentwicklungen dieser Forschungsarbeit gegeben werden.

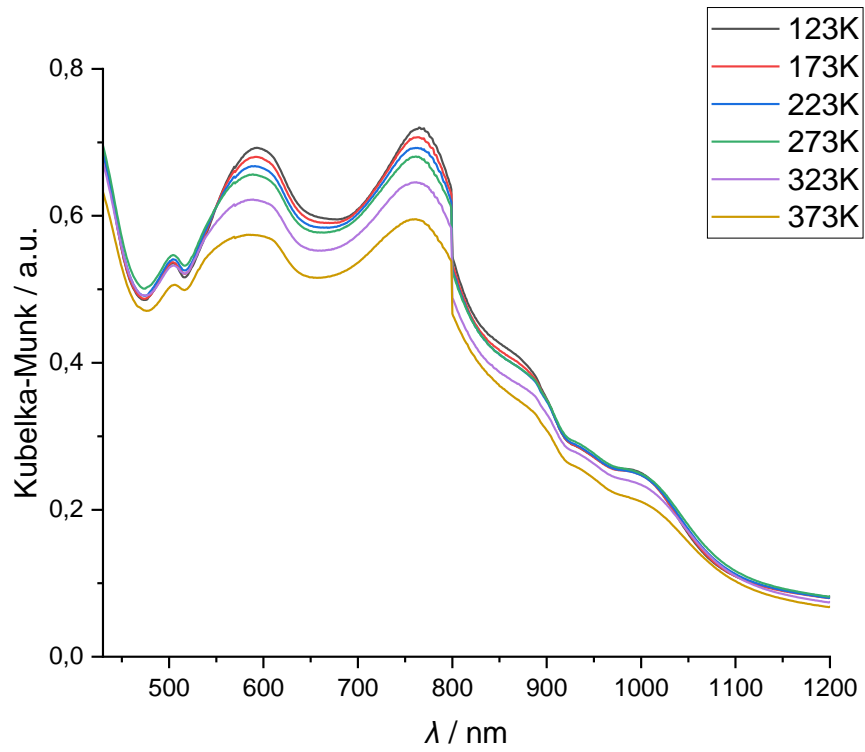


Abbildung 130: Festkörper-UV/Vis-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) bei verschiedenen Temperaturen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Hauptziele dieser Dissertation (vgl. Zielsetzung Kapitel 4) erreicht werden konnten. Einerseits konnte erfolgreich eine Reihe an radikal- ($n = 3$) und bptz⁰-verbrückten ($n = 4$) homodinuklearen Metallkomplexen (20 Verbindungen) der Form $[\{M(L-N_4R_2)\}_2(bptz)](X)_n$ mit dem verbrückenden bptz-Liganden, dem terminalen L-N₄Me₂- oder L-N₄^tBu₂-Liganden, unterschiedlichen Gegenionen ($X = PF_6^-$, ClO_4^- , AsF_6^- , OTf^-) und den 3d-Metallionen Fe²⁺, Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺ sowie Ru²⁺ als einzigem Vertreter der 4d-Metalle in Anlehnung an die bpym-haltige Verbindungsreihe, die *M. Reh* im Zuge seiner Doktorarbeit^[13] beschrieben hat, realisiert werden. In Übereinstimmung mit Literaturergebnissen^[99,139,142,154,155] ließ sich bptz leichter reduzieren als bpym (vgl. Anhang, Abschnitt 10.3.3), was die präparative Handhabung deutlich vereinfachte und die Entwicklung einer vergleichsweise simplen allgemeinen Syntheseroute (vgl. Abschnitt 5.2) erlaubte, die die Generierung einer Vielzahl an neuen bptz-verbrückten Systemen ermöglichte. Der im Vergleich zum bpym-Liganden größere intramolekulare Abstand zwischen den Metallzentren in dinuklearen bptz-haltigen Komplexen gestattete neben dem L-N₄Me₂-Liganden zudem die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren L-N₄^tBu₂-Makrozyklus, sodass pro Metallion (mit Ausnahme von Ru²⁺) jeweils zwei verschiedene dinukleare Komplexe mit dem radikal-anionischen bptz-Liganden synthetisiert werden konnten.

Die radikal- und bptz⁰-verbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe dieser Dissertation wiesen viele strukturelle Gemeinsamkeiten (vgl. Abschnitt 5.2.1, 5.3.1, 5.4.1 und 5.5.1) auf: Fast allen war ein Inversionszentrum in der Mitte des zentralen Tetrazinrings gemein, das zu einer Äquivalenz der Bindungsverhältnisse beider Komplexhälften führte. Die als terminale Liganden integrierten Diazapyridinophane erzwangen analog zu früheren Resultaten aus der Arbeitsgruppe Krüger^[13,33,76] eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung für die Metallionen, in der eine Faltung entlang der N_{Amin}-M-N_{Amin}-Bindungsachse vorlag und zwei zueinander cis-ständige Koordinationsstellen in der äquatorialen Ebene freiblieben. Diese wurden vom N_{Pyridin}-Atom und einem der N_{Tetrazin}-Zentren des bptz-Liganden eingenommen. Der Verzerrungsgrad des auf diese Weise aufgespannten Koordinationspolyeders war abhängig vom Typus der Substituenten

an den N_{Amin} -Atomen der Makrozyklen. Die Abweichung der Komplexsymmetrie von der eines idealen Oktaeders wuchs mit der Verwendung von t -Butyl- statt Methylresten stark an. Dies manifestierte sich vor allem in den großen Unterschieden zwischen den gemittelten axialen und äquatorialen Bindungslängen des Metallions zu den N-Donor-Atomen der Diazapyridinophan-Liganden.

Das aussagekräftigste strukturelle Charakteristikum für den reduzierten Zustand des Brückenliganden stellte dessen NN-Bindung im Tetrazinring dar. Durch die Elektronenaufnahme wird das antibindende π^* -Ligandorbital besetzt und damit die betreffende NN-Bindung geschwächt und elongiert im Vergleich zur Bindungssituation im freien bptz-Liganden.^[104,111] Diese Bindungsverlängerung konnte in allen radikalverbrückten Systemen dieser Forschungsarbeit festgestellt werden, was somit den Erfolg der vorherigen Reduktion mit Hydrazin belegte.

Im Falle von Fe^{2+} und Ru^{2+} war eine Synthese von bptz⁰- und radikalverbrückten Substanzen möglich. Dies erlaubte eine Analyse des Einflusses des Oxidationszustandes des bptz-Liganden auf die strukturellen Parameter der betrachteten Komplexe. Es zeigte sich die erwartete reduktionsbedingte Bindungsverlängerung der NN-Bindung im Tetrazinring durch die Besetzung des antibindenden π^* -MOs des Brückenliganden.^[104,111] Darüber hinaus führte die Elektronenaufnahme zu einer Veränderung des Torsionswinkels im Brückenliganden (Zunahme bei Ru^{2+} , Abnahme bei Fe^{2+}) und zu einem Anwachsen der M-N_{Tetrazin}-Bindung. Diese Bindungsverlängerung deutete darauf hin, dass die reduktionsinduzierte Schwächung der π -Akzeptorstärke des Brückenliganden die zeitgleich erfolgende Stärkung der σ -Donorfähigkeit überwiegte.

Auf Grundlage der durchgeführten Röntgenstrukturanalysen wurden die theoretischen Bindungslängen und die Spindichteverteilung in den radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen dieser Dissertation bestimmt. Durch die Vernachlässigung von Gegenionen und Lösungsmitteln waren die theoretischen Bindungslängen mit Ausnahme der NN-Bindung im Tetrazinring stets länger als die experimentell bestimmten. Dennoch spiegelten die berechneten Bindungen die beobachteten Bindungslängentrends in den hier diskutierten Systemen korrekt wider. Die ermittelte Spindichteverteilung bewies für alle Komplexkationen die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons des Brückenliganden in dessen π^* -LUMO an den vier N-Atomen des

zentralen Tetrazinrings in Übereinstimmung vorausgegangener Forschungsergebnisse von *Kaim et al.*^[104,147]

Neben allgemeinen strukturellen Parametern, die sich allen Verbindungen dieser Forschungsarbeit zuordnen lassen, wurden in diesem Kontext auch metallabhängige Charakteristika bestimmt. Dabei wurde der große Einfluss der jeweils vorliegenden d-Elektronenkonfiguration auf die Bindungsverhältnisse im verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeder deutlich. Je höher der Besetzungsgrad der antibindenden e_g^* -Orbitale, desto elongierter waren die Bindungen des Metallzentrums zu den N-Donor-Atomen der koordinierten Liganden. Im Allgemeinen konnten die Bindungslängen als diagnostisches Mittel zur Bestimmung des Spinzustands der Metallionen genutzt werden.^[33] Dabei offenbarte der Vergleich der experimentellen Bindungslängen mit entsprechenden Literaturwerten eine LS-Konfiguration sowohl für das Fe^{2+} - als auch für das Co^{2+} -Ion. Diese Beobachtung ist dem starken Ligandenfeld geschuldet, das durch die N-Donor-Liganden erzeugt wird.

Die Metallzentren in den radikalverbrückten homodinuklearen Co-Komplexen konnten sukzessiv oxidiert werden unter Beibehaltung des Radikalcharakters des Brückenliganden. Dies führte zur Bildung eines gemischtvalenten Co(II)/Co(III)- und eines reinen Co(III)/Co(III)-Komplexes und ermöglichte eine Studie des Einflusses des Metalloxidationszustandes auf die strukturellen Komplexeigenschaften. Durch die Oxidation des LS- Co^{2+} zu LS- Co^{3+} und die damit verknüpfte Entleerung des antibindenden d_z^2 -Orbital konnte eine deutliche Bindungsverkürzung zu den N-Donor-Atomen des Diazapyridinophan-Liganden und eine leichte Bindungsverlängerung zum bptz-Liganden detektiert werden.

Die Ergebnisse der röntgenkristallografischen Untersuchung der radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe dieser Dissertation wurden durch eine ESI-massenspektrometrische Charakterisierung untermauert (vgl. Abschnitt 5.2.2). Dabei bildete das Komplexkation $\{[M(L-N_4R_2)]_2(bptz)]^{3+}$ ($M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$; $R = Me, ^tBu$) fast immer den Molekülpeak der aufgenommenen Massenspektren der hier diskutierten dinuklearen Spezies. Dies bewies die relative Beständigkeit der Zielverbindungen in Lösung und unter den Ionisationsbedingungen der ESI-Massenspektrometrie. Daneben konnten aber auch mononukleare Zerfallsprodukte detektiert werden, die entweder das Produkt des Ionisationsprozesses oder von vorgelagerten Gleichgewichtsreaktionen in Lösung gewesen sind. Durch die teils unzureichende Auflösung des

verwendeten Massenspektrometers und die damit einhergehenden großen Linienbreiten war die charakteristische Isotopenverteilung der untersuchten Metallionen häufig nur schwer zu erkennen, vor allem in Hinblick auf den Molekülpeak. Deshalb bietet sich für zukünftige Studien eine Wiederholung der hier gezeigten ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen mit einem höher auflösenden Massenspektrometer an.

Die radikalverbrückten dinuklearen Spezies wurden außerdem UV/Vis-spektroskopisch in gelöster Form bei Raumtemperatur charakterisiert (vgl. Abschnitt 5.2.3 und Abschnitt 5.3.5). In diesem Zuge konnten zunächst wieder allgemeingültige Eigenschaften festgestellt werden, die unabhängig von den vorliegenden Resten an den N_{Amin} -Atomen der Makrozyklen und den Metallionen gewesen sind. So zeigten alle synthetisierten Verbindungen zwei intensive Absorptionsbanden im ultravioletten Wellenlängenbereich, die sich π - π^* - bzw. n - π^* -Übergängen der Pyridin-Funktionen des L- $N_4\text{Me}_2$ -^[13,35,160] bzw. des L- $N_4^t\text{Bu}_2$ -^[34,35] und bptz-Liganden^[113,143,165] zuordnen ließen. Darüber hinaus zeichneten sich alle aufgenommenen UV/Vis-Spektren durch eine breite Bande im Bereich zwischen 350 nm und 500 nm aus, die als charakteristische Markerbande des radikal-anionischen Brückenliganden identifiziert werden konnte. Diese Elektronenanregung in das energetisch niedrige π^* -MO des bptz-Liganden^[104] war im Vergleich zur entsprechenden Absorptionsbande des freien Brückenliganden bei 537 nm (vgl. Anhang, Abschnitt 10.3.2) reduktionsbedingt hypsochrom verschoben in Übereinstimmung mit vorherigen Ergebnissen von *Kaim* et al..^[104,109] Die Variation der Substituenten an den N_{Amin} -Atomen der Makrozyklen wirkte sich vor allem auf die Höhe des molaren Extinktionskoeffizienten aus. Beim Wechsel von Methyl- zu t Butyl-Resten konnte ein Anwachsen der molaren Extinktionskoeffizienten registriert werden. Dies war dem größeren Verzerrungsgrad geschuldet, der durch die t Butyl-Substituenten hervorgerufen worden ist und der das Laporte-Verbot^[10] teilweise aufhob.

Der größte Einfluss auf die Bandenzahl und -position der hier gezeigten UV/Vis-Spektren ergab sich durch die Variation der jeweils verwendeten Metallionen. Die diamagnetischen Zn-Komplexe mit ihrer d^{10} -Elektronenkonfiguration zeigten nur ligandzentrierte Übergänge, sodass vor allem die charakteristische Markerbande des radikal-anionischen bptz-Liganden eindeutig identifiziert werden konnte. Außerdem wurde das Elektronenanregungsspektrum der Zn-Spezies konzentrationsabhängig aufgenommen. Im Zuge dieser Messungen ergaben sich keine Anzeichen, die auf

eine mögliche Dissoziation der radikalverbrückten homodinuklearen Komplexe hindeuteten. Ein zumindest partieller Zerfall der zweikernigen Verbindungen in Lösung konnte jedoch auf Basis der vorliegenden UV/Vis-spektroskopischen Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Um diese Fragestellung endgültig zu klären, müssten zukünftig mononukleare Varianten der bptz-verbrückten Systeme dieser Dissertation synthetisiert und deren Absorptionsbanden mit denen der zweikernigen Modifikationen verglichen werden. In der Folge könnten auf diese Weise mögliche Dissoziationsprozesse in Lösung identifiziert werden.

Der Wechsel zu den paramagnetischen Metallionen Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} führte zu der Detektion neuer Absorptionsbanden mit Metallbeteiligung. So offenbarten die Ni- und Cu-haltigen Verbindungen eine ausgeprägte Bandenstruktur zwischen 600 nm und 1500 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten kleiner als $100 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. In diesem Gebilde waren mutmaßlich die erwartbaren dd-Übergänge der betrachteten Metallionen enthalten. Die möglichen dd-Übergänge der Fe- und Co-Komplexe wurden durch starke MLCT-Banden im Bereich zwischen 500 nm und 1000 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten größer als $3000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ überlagert. Auch das radikalverbrückte Ru-System offenbarte in diesem Wellenlängenbereich intensive MLCT-Absorptionen. Die Klassifikation dieser Signale als einen Ladungstransfer vom Metallion auf den Liganden fußte auf der leichten Oxidierbarkeit der betrachteten Metallspezies und den energetisch niedrig liegenden π^* -MOs der Liganden.^[35,104,139] Durch die vorherrschende starke π -Rückbindung in den Fe-, Ru- und Co-Verbindungen und die damit einhergehende hohe Elektronendichte am Brückenliganden war deren reduktionsbedingter hypsochromer Shift der markanten bptz-Bande im Vergleich zu den übrigen Metallionen besonders stark ausgeprägt.

Wie schon erwähnt, ist es im Falle von Fe^{2+} und Ru^{2+} gelungen, sowohl radikal- als auch bptz⁰-verbrückte Komplexe mit dem bptz-Liganden zu generieren. Dies erlaubte in UV/Vis-spektroskopischer Hinsicht eine Analyse des Einflusses des Oxidationszustandes des Brückenliganden auf die Absorptionsbanden (vgl. Abschnitt 5.3.5 und Abschnitt 5.5.6). Die wichtigste Konsequenz der Ligandoxidation war der bathochrome Shift der charakteristischen Marker-Bande des Brückenliganden zurück in den Wellenlängenbereich der entsprechenden Absorptionsbande des neutralen koordinierten oder freien bptz-Liganden (vgl. Anhang, Abschnitt 10.3.2) zwischen 500 nm und

550 nm.^[104,145,146] Dabei wurde der interne $n-\pi^*$ -Übergang des Tetrazinliganden von MLCT-Absorptionen überlagert, die im Vergleich zum radikalverbrückten Zustand intensiver und zu niedrigeren Energien verschoben waren. Diese bathochrome Verschiebung war der Oxidation des Brückenliganden geschuldet. Die verringerte Elektronendichte erleichterte den Ladungstransfer von den Metallionen auf den bptz-Liganden.

Über den bptz⁰-verbrückten Zustand hinaus war hinsichtlich der methyl-substituierten Fe- und Ru-Komplexe eine coulometrische Oxidation eines der beiden Metallzentren möglich, die die Ausbildung gemischtvalenter Spezies zur Folge hatte. Deren Existenz wurde durch die Detektion von IVCT-Banden bestätigt. Mit Hilfe der Hush-Formel wurde jeweils die theoretische Linienbreite berechnet und mit der experimentellen verglichen.^[107,141,189,190] Auf Basis dieser Gegenüberstellung wurde eine Einstufung der gemischtvalenten Fe-Verbindung als Robin-Day^[115] Klasse III und des betrachteten Ru-Komplexes als Übergangsfall zwischen der Robin-Day^[115] Klasse II und III vorgenommen.

Auch die elektrochemischen Charakteristika der Reihe an radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen wurden erörtert (vgl. Abschnitt 5.2.5 und Abschnitt 5.3.4). Dabei zeigten die Cyclovoltammogramme aller Substanzen sowohl die Oxidation des radikal-anionischen Brückenliganden als auch dessen Reduktion. Diese Redoxprozesse waren durch einen definierten Abstand^[139,142] von 1.0 bis 1.5 V zueinander korreliert und konnten auf diese Weise in allen Cyclovoltammogrammen identifiziert werden, was die Zuordnung der restlichen Signale erleichterte. Die genaue Position der Elektronenaufnahme und -abgabe des bptz-Liganden war dabei von der Natur der Substituenten an den N_{Amin}-Atomen der Makrozyklen und dem Typus der integrierten Metallionen abhängig. Im Vergleich zur Reduktion des freien bptz-Liganden ($E_{1/2} = -0.792$ V, vgl. Anhang, Abschnitt 10.3.3) ließ sich eine deutliche Verschiebung des zugehörigen Halbstufenpotentials im verbrückenden Zustand auf Werte größer als -0.112 V feststellen. Dieser positive Shift war auf den Einfluss der koordinierten elektrophilen Metallionen zurückzuführen, die die Elektronendichte im bptz-Liganden senkten und damit dessen Reduktion erleichterten.^[121,139,173] Auf diese Weise konnten sämtliche präparativen Reduktionsschritte dieser Dissertation mit dem vergleichsweise schwachen Reduktionsmittel Hydrazin durchgeführt werden. Durch Variation der organischen Reste an den N_{Amin}-Atomen der Diazapyridinophan-Liganden bei

gleichbleibenden Metallionen konnte ebenfalls eine positive Verschiebung der Oxidations- und Reduktionswellen der hier diskutierten dinuklearen Spezies registriert werden. Die ^tButyl-Gruppen bewirkten durch die längeren Bindungen zwischen den Metallionen und den N_{Amin}-Atomen der Makrozyklen eine geringe Elektronendichte an den Metallzentren und ebenso durch die damit assoziierte Abschwächung der π -Rückbindung am Brückenliganden. Auf diese Weise wurde deren Oxidation erschwert bzw. Reduktion erleichtert.

Darüber hinaus ergaben sich metallspezifische Unterschiede zwischen den Cyclovoltammogrammen. Die radikalverbrückten Verbindungen mit Ni²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺ als Zentralionen zeichneten sich durch eine irreversible Oxidation des Brückenliganden aus und offenbarten eine Reduktionswelle des gebildeten Dissoziationsprodukts im Umkehrstrom. Dabei handelte es sich mutmaßlich um die mononukleare Variante mit neutralem bptz-Liganden des jeweiligen zweikernigen Vorgängersystems. Um diese Hypothese zu überprüfen, müssten in Zukunft mononukleare Modifikationen der Ni-, Cu- und Zn-haltigen Komplexe synthetisiert und cyclovoltammetrisch untersucht werden. Durch den Vergleich der so erhaltenen Cyclovoltammogramme mit denen der radikalverbrückten Komplexe könnte die Existenz der postulierten Dissoziationsprodukte bewiesen werden.

Die erste Reduktionswelle des monoanionischen Brückenliganden in den Fe-, Ru-, Co-, Ni- und Zn-haltigen Komplexen besaß zumindest auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala ein reversibles Erscheinungsbild, was durch Anwendung der semiempirischen Formel nach *Nicholson*^[174] bestätigt werden konnte. Ein endgültiger Nachweis der Stabilität der generierten dianionischen Spezies durch eine coulometrische Analyse wurde jedoch nur im Falle der ^tButyl-substituierten Fe-Verbindung durchgeführt. Dabei offenbarte sich die irreversible Natur des betrachteten Redoxprozesses. Auf Grund der großen strukturellen Analogien lässt sich das gleiche Ergebnis auch für die noch ausstehende coulometrische Untersuchung der restlichen Metallionen erwarten.

Neben den Signalen, die mit dem bptz-Liganden assoziiert waren, konnten noch weitere Oxidations- und Reduktionsprozesse bei hohen Potentialen jenseits von ± 1.0 V ausgemacht werden, die mit der Elektronenabgabe bzw. -aufnahme der Metallionen und Makrozyklen korreliert wurden.

Hinsichtlich der Oxidationsseite stellten die radikalverbrückten Co-Verbindungen einen Sonderfall dieser Forschungsarbeit dar. Im Gegensatz zu den restlichen Metallionen konnte hier eine sukzessive Oxidation beider Co-Zentren vor derjenigen des Brückenliganden detektiert werden. Die so gebildeten Co(II)-Co(III)- und Co(III)-Co(III)-Komplexe beinhalteten weiterhin den bptz-Liganden in seinem radikal-anionischen Zustand und konnten sogar, wie bereits im Zuge der strukturellen Charakterisierung erwähnt, im Falle der methyl-substituierten Spezies präparativ durch Oxidation mit $[\text{FeCp}_2](\text{PF}_6)$ synthetisiert und charakterisiert werden, was die vorherige Interpretation der cyclovoltammetrischen Resultate bestätigte. Eine analoge präparative Beweiskette ist für das ^tButyl-substituierte Co-System nicht gelungen, stattdessen wurde es coulometrisch zweifach oxidiert und ESR-spektroskopisch untersucht. Es ergab sich ein System mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ mit einer Lokalisierung des ungepaarten Elektrons auf den Brückenliganden mit ersichtlicher Hyperfeinkopplung des Spinträgers mit den beiden Co-Kernen. Dieses Resultat verifiziert auch im Falle der ^tButyl-substituierten Co-Verbindung die Bevorzugung der zwei möglichen metallzentrierten Oxidationen vor derjenigen des bptz-Liganden. Nichtsdestotrotz sollte im Rahmen zukünftiger Forschungsarbeiten auch die präparative Realisierung des zweifach oxidierten ^tButyl-haltigen Co-Komplexes angestrebt werden, um einen endgültigen strukturellen Beweis für dessen Existenz zu erlangen.

Für die radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe mit Fe^{2+} und Ru^{2+} (vgl. Abschnitt 5.3.4) als Zentralion ließen sich insgesamt drei bzw. zwei reversibel erscheinende Oxidationswellen detektieren. Dabei konnte die erste eindeutig der Elektronenabgabe des radikal-anionischen bptz-Liganden zugewiesen werden durch die gezielte Synthese und Isolierung des einfach oxidierten Zustands, der laut röntgenkristallografischer Aufklärung den neutralen Tetrazin-Liganden beinhaltete. Damit bildete Fe^{2+} und Ru^{2+} die einzigen Übergangsmetallionen dieser Dissertation, die in der Lage gewesen sind, stabile bptz⁰-verbrückte Komplexe auszubilden. Auf Basis dieser Resultate konnten die restlichen Oxidationswellen der sukzessiven Elektronenabgabe der Metallionen zugeordnet werden. Dabei wurde die erste metallzentrierte Oxidation der methyl-substituierten Fe- und Ru-Komplexe auch coulometrisch analysiert und im Zuge dessen für reversibel befunden. Den elektrochemisch generierten Oxidationsprodukten wurde auf Basis von UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen ein gemischtvalenter Charakter nachgewiesen mit einer Delokalisierung des verbleibenden ungepaarten Elektrons zwischen den Metallzentren und dem

Brückenliganden. Eine analoge coulometrische Charakterisierung der ^tButyl-haltigen Pendants wurde nicht durchgeführt und bildet somit einen Bestandteil zukünftiger Forschungsarbeiten.

Über die bisher genannten analytischen Methoden hinaus wurden die radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe dieser Dissertation auch magnetisch und ESR-spektroskopisch untersucht. Im Falle der Zn-, Ru- und Fe-haltigen Verbindungen (vgl. Abschnitt 5.2.6, Abschnitt 5.3.3 und Abschnitt 5.5.5) wurden dabei die Ergebnisse der jeweiligen strukturellen Charakterisierung bestätigt, laut derer der radikal-anionische Tetrazinligand den einzigen paramagnetischen Komplexbestandteil bildete, der zum magnetischen Gesamtmoment beitrug. Folglich spiegelten die den Zn-Komplexen zugehörigen $\chi_M T$ -Geraden und die Inversionssignale in den ESR-Spektren bei einem g -Wert von ungefähr 2.000 ein System mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 1/2$ wider. Das durch die Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den vier N-Kernen des Tetrazinrings erwartbare symmetrische Nonett wurde im Falle von Zn^{2+} als Zentralion durch ein zweites Neun-Linien-Signal überlagert, das wahrscheinlich durch einen mononuklearen radikalischen Zn-Komplex verursacht worden ist. Dieses stellte mutmaßlich ein Dissoziationsprodukt des dinuklearen radikalischen Zn-Systems in Lösung dar und verkomplizierte das ESR-Spektrum in einer Weise, die eine Anpassung der ESR-Resonanzen zur Ermittlung der Kopplungskonstanten verhinderte. Um die postulierte Gleichgewichtsreaktion in Lösung zu beweisen, könnten man die ESR-spektroskopischen Analysen der Zn-Verbindungen konzentrationsabhängig wiederholen und die resultierenden Signaländerungen in Abhängigkeit der jeweils applizierten Konzentration bewerten.

Im Falle des radikalischen Ru-Komplexes war kein zweiter Signalsatz ersichtlich, der auf etwaige Neben- oder Dissoziationsprodukte hingedeutet hätte. Die zugehörige Anpassung der ESR-Resonanz ergab einen g -Wert von 1.987 und war somit durch die Einmischung angeregter Zustände mit einem Bahndrehimpuls (Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung)^[13,105,180,181] niedriger als derjenige des freien Elektrons. Jedoch waren bei der gegebenen Messtemperatur von 65 K nur stark verbreiterte Hyperfeinstrukturen zu erkennen, sodass die Anpassung unter Vernachlässigung der Kopplungskonstante des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins der N-Atome des Tetrazinrings erfolgt ist. Eine Wiederholung der ESR-spektroskopischen Untersuchung der radikalverbrückten Ru-Verbindung bei Raumtemperatur würde an dieser Stelle Abhilfe schaffen.

Die radikalverbrückten Fe-Spezies zeichneten sich durch g -Werte zwischen 1.931 und 1.992 aus. Diesen waren kleiner als derjenige des freien Elektrons, da die berechnete Spindichteverteilung eine signifikante Elektronendichte auch an den eigentlich diamagnetischen LS-Fe²⁺-Ionen aufzeigte. Die dadurch zum Tragen kommende Spin-Bahn-Kopplung^[13,105,180,181] führte zu einer Absenkung des g -Werts und zu einer vergleichsweise hohen Asymmetrie der korrespondierenden Inversionssignale in den ESR-Spektren.

Die magnetische und ESR-spektroskopische Charakterisierung ergab für die Ni- (Abschnitt 5.2.7), Cu- (Abschnitt 5.2.8) und Co-Komplexe (Abschnitt 5.4) jeweils ein System mit einer dominierenden starken ferromagnetischen Kopplung zwischen den Metallzentren und dem Radikalliganden. Dieses intramolekulare Kopplungsschema wurde in allen Fällen durch eine Anpassung der magnetischen Daten bestätigt. Zudem wurden die Spin-Only-Werte der betrachteten Komplexe errechnet und mit den experimentellen Resultaten verglichen. Dabei ergaben sich große Abweichungen, vor allem bei tiefen Temperaturen kleiner als 100 K, die durch die Nullfeldaufspaltung der Metallionen verursacht worden sind.

Die Oxidation der Metallzentren in dem radikalverbrückten methyl-substituierten Co-Komplex unter Erhalt des radikal-anionischen Zustands des Brückenliganden führte zu gravierenden Änderungen der magnetischen Charakteristika. Durch die sukzessive Elektronenabgabe der beiden Zentralionen wurde die Anzahl freier Spinträger und damit das detektierbare magnetische Gesamtmoment schrittweise gesenkt. Dabei offenbarte das Produkt der einfachen Oxidation ($S_{ges} = 1$) eine ferromagnetische Kopplung zwischen dem verbliebenen Co²⁺-Zentrum und dem organischen Radikal. Diese wiederum bildete den letzten verbliebenen paramagnetischen Komplexbestandteil des zweifach oxidierten Co-Komplexes ($S_{ges} = 1/2$), das sich somit analog zu den bereits beschriebenen radikalverbrückten dinuklearen Fe-, Zn- und Ru-Komplexen verhielt. Diese Analogie spiegelte sich auch in dessen ESR-Resonanz bei einem g -Wert von ungefähr 2.000 wider mit nicht vollständig aufgelöster, jedoch erkennbarer Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons des bptz-Liganden mit den Co-Kernen. Die gemischtvalente Co-Verbindung konnte aufgrund ihres ganzzahligen Spins nicht mit dem im Rahmen dieser Forschungsarbeit verwendeten Q-Band-Spektrometer ESR-spektroskopisch untersucht werden.

Die berechnete Spindichtevertelung in allen Komplexen visualisierte eine vorhandene Elektrodichte am zentralen Tetrazinring des bptz-Liganden, in den jeweils vorliegenden unvollständig besetzten Metall-d-Orbitalen und zu einem geringen Teil auch an den N_{Amin}-Atomen der Diazapyridinophan-Liganden. Daraus resultierten potenzielle Wechselwirkungen der verschiedenen ungepaarten Elektronen mit den Metall- und Stickstoffkernen. Mit Ausnahme der Cu-Substanzen waren diese Hyperfeinkopplungen jedoch in den untersuchten ESR-Spektren nicht oder nur teilweise ersichtlich. Dieses Fehlen war den großen Linienbreiten, die ihren Ursprung in nicht aufgelösten Hyperfeinwechselwirkungen hatten, und der großen Anisotropie der *g*-Werte geschuldet.^[105,181] Diese wurden zusammen mit anderen Parametern wie der Nullfeldaufspaltung für jedes ESR-Spektrum dieser Dissertation durch eine Anpassung ermittelt. Dabei ergaben sich stets Abweichungen der resultierenden *g*-Werte von dem des freien Elektrons. Diese waren im Falle der Metallionen mit A- und E-Grundtermen der Einmischung angeregter Zustände mit einem Bahnmoment (Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung) geschuldet.^[13,105,180,181] Mit Hilfe von temperaturabhängigen ESR-spektroskopischen Untersuchungen und durch Hinzunahme von Rhombogrammen^[180,182] und der Simulationssoftware *Visual Rhombo*^[180] wurde versucht, das Vorzeichen der jeweils zugrundeliegenden Nullfeldaufspaltung und die Größenordnung der vorherrschenden Rhombizität zu bestimmen. Auf Basis dieser Auswertung wurde anschließend die Anpassung des jeweiligen ESR-Spektrums bei der niedrigsten Messtemperatur durchgeführt. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die Rhombogramm-Methode immer mit einer gewissen Unsicherheit verbunden ist, vor allem hinsichtlich des Vorzeichens der Nullfeldaufspaltung. Um dieses mit einer größeren Genauigkeit zu bestimmen, müssten in Zukunft auch die temperaturabhängig aufgenommenen ESR-Spektren angepasst werden, was im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht erfolgt ist.

Andererseits konnte auch das zweite Hauptziel dieser Dissertation, die Synthese schaltbarer Fe(II)-SCO-Verbindungen in Anlehnung an vorherige Ergebnisse von *Schmitz* in der Arbeitsgruppe *Krüger*^[8,76] erreicht werden. Im Zuge der Untersuchung der Reihe an radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen stellte sich heraus, dass dessen Vertreter mit dem Komplexkation $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ und den Gegenionen PF_6^- , ClO_4^- , AsF_6^- , OTf^- SCO-Charakteristika aufwiesen (vgl. Kapitel 5.5). Diese konnten durch die reversible Elektronenaufnahme des

Brückenliganden ein- und ausgeschaltet werden in Analogie zu *Schmitz'* bian-haltigem mononuklearen Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$.^[8,76]

Im Falle des $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ -Systems war eine Variation des Gegenions erforderlich, da AsF_6^- und das bei den übrigen Metallionen ebenfalls verwendete PF_6^- stets zu intrinsisch inhomogenen Chargen führte mit alternierenden Lösungsmittelzusammensetzungen. Die Wahl fiel auf ClO_4^- und OTf^- , die zuverlässig die Synthese einer lösungsmittelfreien Modifikation des betrachteten Fe-Systems ermöglichten. Dies erwies sich als vorteilhaft für die Vergleichbarkeit und Konsistenz der nachfolgend beschriebenen Festkörper-Charakterisierungsmethoden. Jedoch waren deren Kristalle ungeeignet für eine röntgenkristallographische Strukturaufklärung, die neben der magnetischen Charakterisierung das wichtigste Werkzeug in der Untersuchung der SCO-Eigenschaften bildete. Deshalb musste auf die strukturellen Ergebnisse der AsF_6^- -Modifikation zurückgegriffen werden, die zwar eine ähnliche Lösungsmittelproblematik aufwies wie die PF_6^- -Variante, jedoch kein Inversionszentrum in der Mitte des Tetrazinrings besaß, sodass keine Mittelung der Bindungslängen stattfand.

Die temperaturabhängige Röntgenstrukturanalyse der AsF_6^- -Modifikation (vgl. Abschnitt 5.5.1) bewies eindeutig das Vorliegen eines thermisch induzierten, graduellen SCOs. Dabei konnte anhand der detektierten Bindungslängenvergrößerung im vorliegenden Temperaturfenster der Spinübergang eines der beiden Metallionen identifiziert werden. Die Existenz des SCO-Verhaltens demonstrierte, dass die durch die Ligandreduktion induzierte Abnahme der π -Akzeptorstärke des bptz-Liganden die simultan erfolgende Zunahme des σ -Donorcharakters überwiegte. Somit wurde die Ligandenfeldstärke des LS- Fe^{2+} -Ions so weit gesenkt, dass ein Spinübergang in die HS-Konfiguration möglich gewesen ist (vgl. Abschnitt 2.2 und Abschnitt 3.1).^[14,16,17,76]

Das Vorliegen eines thermisch induzierten SCOs im Falle der ^tButyl-substituierten radikalverbundenen Fe-Verbindungen wurde durch temperaturabhängige magnetische Messungen bestätigt (vgl. Abschnitt 5.5.3). Für das strukturell analoge methylierte Pendant konnte dagegen kein Spinübergang des LS- Fe^{2+} -Ions nachgewiesen werden. Durch den Wechsel von Methyl- zu ^tButyl-Gruppen an den N_{Amin} -Atomen der Diazapyridinophan-Liganden wurde die Ligandenfeldstärke der Fe^{2+} -Ionen gesenkt und somit ein SCO ermöglicht (vgl. Abschnitt 3.2).^[33] Dabei konnte der Spinübergang des ersten Metallzentrums anhand der bestimmten χ_{MT} -Kurven eindeutig belegt

werden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der strukturellen Charakterisierung (vgl. Abschnitt 5.5.1). Nach dem SCO lag ein HS-Fe²⁺-Ion vor, das eine antiferromagnetische Kopplung mit dem radikalischen Brückenligand einging, sodass ein Gesamtspin von $S_{ges} = 3/2$ resultierte. Mit weiterer Temperaturerhöhung deuteten die steigenden $\chi_M T$ -Werte auf den Spinübergang des zweiten Zentralions hin, der jedoch im verwendeten Messfenster unvollständig blieb. Durch diese experimentelle Limitierung konnte der HS/HS-Zustand des radikalverbrückten Fe-Komplexes (ferrimagnetische Kopplung, $S_{ges} = 7/2$) nicht zweifelsfrei verifiziert werden. Durch Simulation der $\chi_M T$ -Kurve eines 7/2-Zustands mit ferrimagnetischer Ordnung, die sich bei hohen Temperaturen der experimentellen $\chi_M T$ -Kurve annäherte, konnte jedoch ein wichtiges Indiz für die Existenz des zweiten SCO geliefert werden.

Im Zuge der magnetischen Studien dieser Forschungsarbeit offenbarte sich der enorme Einfluss der Gegenionen und co-kristallisierten Lösungsmittel auf das magnetische Verhalten, vor allem die Position des Spinübergangs. So konnten für die unterschiedlichen Lösungsmittel-Modifikationen des ^tButyl-substituierten Fe-Komplexes mit PF₆⁻ als Gegenion verschiedene Spinübergangstemperaturen registriert werden. Eine ähnliche Beobachtung konnte für den Vergleich zwischen den unterschiedlichen Gegenion-Modifikationen gemacht werden. Die Variation der Gegenionen führte darüber hinaus zu der Detektion verschiedener magnetischer Grundzustände. Während PF₆⁻, ClO₄⁻ und AsF₆⁻ einen 1/2-Grundzustand bei tiefen Temperaturen bewirkten, lag im Falle von OTf⁻ bereits ein HS-Fe²⁺-Ion vor mit einem Gesamtspin von $S_{ges} = 3/2$.

Durch Anwendung der Evans-NMR-Spektroskopie konnte das hier diskutierte SCO-Verhalten der dinuklearen radikalverbrückten Fe-Verbindungen auch in gelöster Form belegt werden mit im Vergleich zum festen Aggregatzustand höheren $\chi_M T$ -Werten. Diese Beobachtung war der Verschiebung des SCO-Gleichgewichts in Lösung auf die HS-Seite geschuldet.^[16,76]

Der in den ^tButyl-haltigen Fe-Systemen stattfindende SCO wurde auch durch die Resultate der Mößbauer- (vgl. Abschnitt 5.5.4) und UV/Vis-spektroskopischen Charakterisierung (vgl. Abschnitt 5.5.6) verifiziert. Die Mößbauer-Spektren der OTf-Modifikation bestätigten das Vorliegen eines 3/2-Grundzustandes bei tiefen Temperaturen durch die Detektion zweier Quadrupoldoublets, stellvertretend für das LS- und HS-Fe²⁺-Ion. Das Vorliegen zweier diskreter Signale deutete auf

eine hohe thermische Energiebarriere hin, die ein Scrambling verhinderte. Mit steigenden Temperaturen und dem Spinübergang des verbliebenen LS-Metallzentrums konnte eine Verschmelzung beider Quadrupoldoublets beobachtet werden, obwohl der SCO im betrachteten Temperaturfenster noch nicht abgeschlossen war. Diese Koaleszenz der Messsignale konnte auch für den gesamten Temperaturbereich der ClO_4^- -Modifikation festgestellt werden, obgleich dieses System einen 1/2-Grundzustand besitzt und der Spinübergang des ersten Metallions gemäß der magnetischen Charakterisierung (vgl. Abschnitt 5.5.3) bis 400 K vollständig abgeschlossen war, sodass theoretisch zwei Quadrupoldoublets analog zur OTf-Variante beobachtet werden müssten. Diese Koaleszenz signalisierte, dass die SCO-Geschwindigkeit in beiden Systemen schneller gewesen ist als die Zeitskala des Mößbauer-Experiments.^[26,76] Zudem war die Geschwindigkeit des Spinübergangs der ClO_4^- -Modifikation schneller als die des OTf-haltigen Komplexes, sodass im ersteren Fall ein Scrampling bereits bei tiefen Temperaturen beobachtet werden konnte. Die im Rahmen dieser Forschungsarbeit aufgenommenen Mößbauer-Daten sollten in Zukunft als Grundlage für eine Berechnung der zugrundeliegenden SCO-Geschwindigkeiten genommen werden.

Die UV/Vis-Spektren der PF_6^- - und OTf-Modifikation wiesen mit steigender Temperatur eine signifikante Abnahme der Intensität der MLCT-Banden im sichtbaren Wellenlängenbereich auf, was ein weiteres Indiz für den sich vollziehenden SCO gewesen ist (vgl. Abschnitt 2.2).

Abschließend lässt sich festhalten, dass es zwar in Analogie zu *Schmitz'* bin-Komplexen^[8,76] gelungen ist, mit dem redoxaktiven bptz-Liganden ein System zu entwickeln, dessen SCO-Eigenschaften sich durch die reversible Oxidation und Reduktion des Brückenliganden ein- und ausschalten lassen. Auch konnten durch die Applizierung verschiedener Gegenionen und Lösungsmittel unterschiedliche magnetische Grundzustände und Spinübergangstemperaturen angesteuert werden. Jedoch waren alle detektierten SCO dieser Dissertation nur von gradueller Natur, was auf das Vorliegen schwacher intermolekularer kooperativer Wechselwirkungen hindeutete. Es konnten keine Hystereseerscheinungen registriert werden, sodass die dinuklearen Fe-SCO-Verbindungen dieser Forschungsarbeit ungeeignet sind für eine mögliche Anwendung in elektronischen Bauteilen (vgl. Abschnitt 2.2).^[16,17] Dennoch erbrachte die Verwendung des zweizähligen Chelatliganden bptz für die Synthese dinuklearer Systeme im Vergleich zu *Schmitz'* einkernigen

bian-Komplexen^[8,76] (vgl. Zielsetzung, Kapitel 4) gewisse Synergieeffekte, die aus der intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Metallionen resultierten. Deren Kommunikation führte zu einem sukzessiven zweifachen SCO, statt einem simultanen Spinübergang beider Metallzentren. Darüber hinaus konnten mit Hilfe dieser Dissertation wichtige Erkenntnisse zum Einfluss des Oxidationszustands des bptz-Liganden und der Gegenionen und Lösungsmittel auf die elektronischen und magnetischen Charakteristika eines Komplexes geliefert werden. Diese Resultate bilden einen wichtigen Beitrag zur Grundlagenforschung und können als Ausgangsbasis für zukünftige Forschungsarbeiten genutzt werden, die bptz-haltige Verbindungen beinhalten.

7. Experimenteller Teil

7.1 Analysengeräte, -programme und -methoden

Die Elementaranalysen wurden von der analytischen Abteilung der Fachrichtung Organische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verfügung gestellt. Dabei wurden als Analysengeräte entweder der *Elemental Analyzer EA 2400 CHN* der Firma *Perkin Elmer* oder *vario Micro CUBE* der Firma *Elementar Analysesysteme GmbH* verwendet.

Die Kernspinresonanzspektren wurden mit Hilfe der FT-NMR-Spektrometer *Avance III* (400 MHz) der Firma *Bruker* im jeweils aufgeführten Lösungsmittel aufgenommen. Die Signale der Restprotonen bzw. der ^{13}C -Atome der deuterierten Lösungsmittel fungierten als interner Standard.^[201] Für die Auswertung der Kernresonanzspektren wurde das Programm *MestReNova 6.0.2-5475* der Firma *Mestrelab Research S.L.* herangezogen.

Für die Durchführung der magnetischen Messungen nach der Evans-Methode^[16,202–204] wurde ein FT-NMR-Spektrometer *Avance I* (600 MHz) der Firma *Bruker* verwendet. Als Probengefäß diente ein NMR-Röhrchen, in das ein nach unten verjüngtes, konzentrisch angepasstes Innenröhrchen positioniert wurde. Diese beinhaltete als Referenz das reine deuterierte Lösungsmittel, in das die Probe im äußeren Röhrchen gelöst worden ist. Die Gramm-Suszeptibilität χ_g wurde mit folgender Formel berechnet:^[16,202–204]

$$\chi_g = -\frac{3\Delta\nu}{4\pi\nu c_{\text{kor}}}$$

Formel 28

$\Delta\nu = \nu_{\text{Referenz}} - \nu_{\text{Probe}}$: Differenz der Frequenz des Lösungsmittelsignals in der Referenz und Probe
 ν : Messfrequenz des Spektrometers

c_{korr} : korrigierte Konzentration der Probe

Die molare Suszeptibilität χ_M wurde durch Multiplikation von χ_g mit der molaren Masse M der untersuchten Verbindung erhalten. Die Konzentration c der Probe wurde unter dem Gesichtspunkt der temperaturabhängigen Dichteveränderung des Lösungsmittels korrigiert.^[205] Im Falle des applizierten Acetonitrils wurde folgende Formel verwendet, um dessen Dichte bei der jeweils vorliegenden Messtemperatur zu berechnen:^[206]

$$d_T = [d_S + 10^{-3}\alpha(T - T_S) + 10^{-6}\beta(T - T_S)^2 + 10^{-9}\gamma(T - T_S)^3] \pm 10^{-4}\Delta$$

Formel 29

d_T : Dichte von MeCN bei Temperatur T

$$d_S = 0.8035 \quad \alpha = -1.055 \quad \beta = -0.138 \quad \gamma = -6 \quad T_S = 0^\circ\text{C} \quad \Delta = 0.0001$$

Im Anschluss wurde durch Division der berechneten Dichte durch die diejenige bei Raumtemperatur ein Faktor erhalten, mit dem die Konzentration der Probe bei der gegebenen Temperatur korrigiert worden ist.

Im Falle der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Verbindungen mit potenziell luftempfindlichen Metallionen (Fe^{2+}) erfolgte die Probenvorbereitung in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre mit entgasten und getrockneten deuterierten Lösungsmitteln.

Die Elektronenspinresonanzspektren wurden mit Hilfe eines *Elexsys E580*-Spektrometers und *ER 4102ST*-Resonators, beide von *Bruker*, aufgenommen. Die Messungen bei Raumtemperatur erfolgten mit in Acetonitril gelösten Proben, die in Flachzellen aus Quarzglas gegeben wurden. Die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen erforderten ein *ER 4122 SHQE*-Zubehör von *Bruker* und ein *ESR 900 continuous flow*-Kryostat von *Oxford Diffraction*. Als Kühlmittel diente Helium. Zur Einstellung der gewünschten Temperatur zwischen 10 K und 50 K wurde ein *ITC503-temperature controller* von *Oxford Diffraction* appliziert. Für Tieftemperatur-Messungen bei 70 K wurde ein *Finger-Dewar* der Firma *Bruker*, gefüllt mit flüssigem Stickstoff, unter den apparativen Bedingungen der Raumtemperatur-Analysen verwendet. Die generelle Probenvorbereitung erfolgte in

einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre mit entgasten und getrockneten Lösungsmitteln, um eine paramagnetische Verunreinigung der Proben mit molekularem Sauerstoff zu verhindern. Für sämtliche Tieftemperatur-Messungen wurden die Proben in einer 0.2 molL⁻¹ TBAP-DMF Lösung gelöst, in Quarzglasröhrchen gefüllt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Die aufgenommenen ESR-Spektren wurde mit Hilfe der Software *EasySpin*^[207] (Version 5.2.33) angepasst. Die angewandten Rhombogramme^[180,182] wurden mit Hilfe der Simulationssoftware Visual Rhombo^[180] den vorliegenden experimentellen Gegebenheiten und Resultaten angenähert.

Die Berechnung der effektiven *g*-Werte erfolgte mit folgender Formel:^[183]

$$g_{eff} = \frac{71.4484 \cdot \nu}{B}$$

Formel 30

ν = Messfrequenz [GHz] B = Magnetfeldstärke [mT]

Die Transmissions-IR-Spektren mit KBr-Presslingen wurden mit Hilfe eines *FT/IR-6100*-Spektrometers von *Jasco* aufgenommen. Dabei wurde jeweils eine Korrektur für atmosphärisches CO₂ und für ungerade Baselines durchgeführt. Ein *Quest Single Reflection ATR Accessory P/N GS10800* der Firma *Specac* diente zur Aufnahme der ATR-IR-Spektren. Dabei wurde dieses Zubehörteil entweder in Kombination mit dem bereits erwähnten *FT/IR-6100*-Spektrometer von *Jasco* oder mit einem *Perkin Elmer Spectrum Two FT/IR*-Spektrometer verwendet. Im letzteren Fall wurde eine automatische CO₂- und H₂O-Korrektur angewandt. Eine Baseline-Korrektur war hinsichtlich der ATR-IR-Spektren nicht erforderlich.

Die Elektronenanregungsspektren in MeCN bei Raumtemperatur wurden mit einem *Cary 5000 UV/VIS/NIR*-Spektrophotometer von *Varian* erhalten. Der Wellenlängenbereich erstreckte sich von 210 nm bis 2000 nm, in Ausnahmefällen bis 3000 nm. Für jede Messung (Doppelstrahl-Methode) wurden zwei *QX*- oder *QS*-Küvetten der Firma *Hellma* verwendet. Dabei enthielt eine die Probenlösung, die andere das reine Lösungsmittel als Referenz.

Die temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen in MeCN wurde am aufgeführten Spektrophotometer in Kombination mit einem *CoolSpek UV USP-203-A*-Kryostaten der Firma *Unisoku Scientific Instruments* durchgeführt. Als Hintergrund wurde das reine Lösungsmittel genommen. Analog zu den Evans-Messungen wurde auch hier eine Dichtekorrektur durchgeführt durch Hinzunahme der Formel 29, um der temperaturabhängigen Dichteveränderung des Lösungsmittels Rechnung zu tragen.

Für die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung potenziell luftempfindlicher Metallionen (Fe^{2+} , Co^{2+}) in Lösung wurden die Proben in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre mit entgasten und getrockneten Lösungsmitteln vorbereitet.

Bezüglich der temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen in fester Form wurde das erwähnte Spektrophotometer mit dem Zubehörteil *Praying Mantis™* der Firma *Harrick* ausgestattet. Zur Einstellung der Messtemperatur wurde der *Temperature Controller ATC-024-4* in Verbindung mit der *Low Temperature Reaction Chamber*, beide von *Harrick*, appliziert. Für alle Analysen wurde KBr sowohl als Trägermaterial als auch als Referenz verwendet. Zur Auswertung der erhaltenen Festkörper-UV/Vis-Spektren wurde die *Kubelka-Munk-Theorie*^[208] angewendet.

Die Mößbauer-Spektren wurden von *Dr. Harald Kelm* (Arbeitsgruppe Krüger, Anorganische Chemie, Technische Universität Kaiserslautern) aufgenommen. Dabei wurde ein Mößbauer-Spektrometer der Firma *WissEl GmbH* zusammen mit einem Closed-Cycle-Kyrostaten *ARS-4HW* von *Advanced Research* verwendet. Die Temperaturkontrolle wurde mit einer *Lakeshore 331S*-Einheit gewährleistet. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit dem Programm *WinNormos-for-Igor 6* der Firma *WissEl GmbH*. Die Isomerieverschiebungen wurden relativ zu derjenigen des $\alpha\text{-Fe}$ ($\delta = 0.107 \text{ mms}^{-1}$) gegenüber der angewandten Quelle (^{57}Co) angegeben. Die Proben wurden für die Untersuchung in einem *Delrin®*-Behälter gegeben.

Die cyclovoltammetrischen und coulometrischen Studien wurden bei Raumtemperatur in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre mit entgasten und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Dazu wurde ein *Potentiostat/Galvanostat 273 A* von *Princeton Applied Research* verwendet. Als Messaufbau diente ein Drei-Elektrodensystem bestehend aus einer gesättigten Kalomel-

Referenzelektrode (SCE), einem Pt-Blech der Firma *Metrohm GmbH* als Arbeitselektrode und einem Pt-Netz als Gegenelektrode. Im Falle der coulometrischen Analysen wurde das Pt-Blech durch ein Pt-Netz als Arbeitselektrode ersetzt. Die drei Elektroden ragten in ein konusförmiges Glasgefäß hinein, das die gerührte Probenlösung enthielt. Die Proben wurden in eine 0.2 molL^{-1} TBAP oder TBA-PF₆-MeCN-Lösung gegeben. Das TBAP und TBA-PF₆ dienten dabei als Elektrolyt. Die Scan-Geschwindigkeit wurde hinsichtlich der coulometrischen Untersuchungen zwischen 10 mV/s und 200 mV/s variiert. Die Bestimmung der Peakstromverhältnisse erfolgte nach der semiempirischen Methode nach *Nicholson*^[174,175].

Die Aufnahme der Elektrospray-Ionisation-Massenspektren gelang mit einem *ExpressionL-CMS*-Spektrometer von *Advion*, das die mit der Software *Advion Mass Express* ausgestattet gewesen ist. Als Eluent wurde MeCN verwendet. Es wurde die Methode *soft ionization* mit folgenden Parametern ausgewählt:

Capillary Temperature = 250 °C
Capillary Voltage = 160 V
Source Voltage Offset = 20 V
Source Voltage Span = 0 V
Source Gas Temperature = 250 °C
ESI Voltage = 3500 V

Die Auswertung der Massenspektren erfolgte mit dem Programm *Advion Data Express*. Die Massenspektren wurden mit der Software *IsoPro 3.1* simuliert.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von *Dr. Harald Kelm* (Arbeitsgruppe Krüger, Anorganische Chemie, Technische Universität Kaiserslautern) durchgeführt. Dabei wurde ein *Gemini S Ultra* der Firma *Rigaku Oxford Diffraction*, ausgestattet mit einer Mo- oder Cu-Strahlenquelle, verwendet. Die Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe von *CrysAlis Pro 1.171.38.41* und *1.171.40.67a* durchgeführt. Die erhaltenen Datensätze wurden mit der Software SIR97^[209] gelöst und mit dem Programm SHELXL-97^[210,211] verfeinert. Die perspektivischen Darstellungen der Komplekationen

mit thermischen Schwingungsellipsoiden mit einer 50 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit wurden mit dem Programm *XP* von George Sheldrick^[211] generiert. Zur Übersichtlichkeit wurden jeweils die H-Atome entfernt.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde von *Dr. Markus Schmitz* (Arbeitsgruppe Krüger, Anorganische Chemie, Technische Universität Kaiserslautern) ausgeführt. Im Zuge dessen wurde ein *Quantum Design MPMS3 Evercool SQUID*-Magnetometer mit einem 7 T-Magneten verwendet. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 2 K und 400 K in einem Magnetfeld mit einer Stärke von 0.2 T oder 0.5 T. Die Probensubstanzen wurden entweder in Gelatine-Kapseln, die innerhalb von Strohhalmen fixiert wurden, oder in *Quantum Design VSM*-Pulver-Kapseln, die an Probenhaltern aus Messing befestigt waren, platziert. Die Rohdaten wurden hinsichtlich des diamagnetischen Beitrags der Probenhalter und der verwendeten Kapseln korrigiert. Die molare magnetische Suszeptibilität wiederum wurde bezüglich des diamagnetischen Beitrags der jeweiligen Probe mit folgender Formel korrigiert:^[212]

$$\chi_M^{dia} = -0.5 \cdot M \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Formel 31

Die Bestimmung des TIP-Beitrags erfolgte über eine lineare Anpassung der erhaltenen magnetischen Suszeptibilitätskurven. Dabei wurde jeweils ein linear verlaufender Kurventeil als Basis für die lineare Anpassung verwendet. Danach wurde für jeden Datenpunkt die so errechnete Steigung mit der jeweils vorliegenden Messtemperatur multipliziert und von dem zugehörigen $\chi_M T$ -Wert abgezogen.

Die Lokalisierung der Spinübergangstemperaturen $T_{1/2}$ gelang, indem die erste Ableitung der magnetischen Suszeptibilitätskurven gebildet worden ist.

Die Anpassung der magnetischen Daten erfolgte mit der Software *PHI*.^[213] Diese wurde im Falle der Verbindungen **3**, **4**, **5**, **6**, **9**, **10** und **12** durch *Dr. Markus Schmitz* (Arbeitsgruppe Krüger, Anorganische Chemie, Technische Universität Kaiserslautern) ausgeführt.

Für die mikrowellenassisteden Synthese dieser Dissertation wurde eine *Discover SP* der Firma *CEM* verwendet. Im Rahmen der Probenvorbereitungen oder Messungen unter Stickstoffatmosphäre wurde entweder eine Glovebox *Labmaster130* von *Braun* oder eine in der Arbeitsgruppe Krüger selbst gebaute Glovebox genutzt.

Die DFT-Rechnungen wurden mit Hilfe des Programms *TmoleX Version 4.4.1*^[214] vorbereitet und auf den Rechenservern der Arbeitsgruppe *van Wüllen* des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Dabei wurde das Programm *Gaussian 09, Revision D.01*^[215] verwendet. Zur Visualisierung der berechneten Spindichtevertelungen wurde die Software *Avogadro Version 1.2.0*^[216] genutzt.

Die Erstellung der graphischen Auftragungen dieser Forschungsarbeit, die linearen Anpassungen der Kurven, deren Ableitung und Integration sowie sonstige Berechnungen wurden mit der Software *Origin® 2021b* durchgeführt. Die Strukturformeln und Reaktionsgleichungen wurden mit Hilfe von *ChemDraw Ultra* gezeichnet. Die Niederschrift erfolgte mit *Microsoft® Word 365*.

7.2 Ausgangsverbindungen und verwendete Chemikalien

Alle nicht im folgenden Abschnitt aufgeführten Ausgangsverbindungen, Filtermaterialien (Celite 545) und sonstige Chemikalien wie Lösungsmitteln waren kommerziell erhältlich und wurden von der Chemikalienausgabe der Technischen Universität Kaiserslautern bezogen oder direkt bei den Lieferanten bestellt.

Zur Trocknung und Entgasung der erforderlichen Lösungsmittel wurden Standardmethoden aus der Literatur^[217,218] verwendet.

Sämtliche beschriebenen Versuchsvorschriften, die der Literatur entnommen worden sind, sind entsprechend gekennzeichnet und wurden im Rahmen dieser Forschungsarbeit leicht modifiziert.

7.3 Versuchsvorschriften

7.3.1 Synthese der Liganden

7.3.1.1 Synthese von 2,6-Bis(*tert*-butylaminomethyl)pyridin^[159]

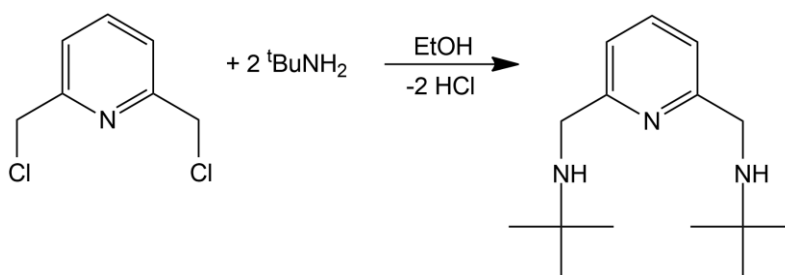


Abbildung 131: Reaktionsschema für die Synthese von 2,6-Bis(*tert*-butylaminomethyl)pyridin.

Tert-Butylamin (130 mL, 1244 mmol) wurde in Ethanol (800 mL) vorgelegt und tropfenweise mit 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin (22 g, 125 mmol), gelöst in Ethanol (350 mL), bei 60 °C versetzt. Anschließend wurde die gelbe klare Lösung für 12 h auf 60 °C und für weitere 6 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Natriumhydroxid (11 g, 275 mmol) hinzugefügt und die Lösung für 30 min auf 60 °C erhitzt, um die Löslichkeit des Natriumhydroxids in Ethanol zu verbessern. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, der durch Filtration entfernt wurde. Im nächsten Schritt wurde das Ethanol mit Hilfe eines Rotationsverdampfers komplett entfernt und der gelbe ölige Rückstand in Acetonitril (100 mL) aufgenommen. Die entstandene gelbe Suspension wurde filtriert und das Acetonitril entfernt. Durch Destillation des gelben Rohprodukts (75 °C, 0.06 mbar) konnte ein farbloses Öl erhalten werden.

Ausbeute: 27 g (108 mmol), 86 % (bezogen auf 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin)

Charakterisierung

$M = 249.40 \text{ g/mol (C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3)$

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2960, 2902, 2867, 1591, 1576, 1449, 1387, 1360, 1230, 1211, 1151, 1111, 1079, 1027, 993, 932, 905, 750, 717, 608, 566.$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur): $\delta [\text{ppm}] = 7.54 \text{ (t, 1 H, 4-pyH, } ^3\text{J} = 7.7 \text{ Hz)}, 7.16 \text{ (d, 2 H, 3,5-pyH}_2, ^3\text{J} = 7.7 \text{ Hz)}, 3.86 \text{ (s, 4 H, CH}_2\text{)}, 2.26 \text{ (br, 2 H, NH)}, 1.18 \text{ (s, 18 H, CH}_3\text{)}.$

7.3.1.2 Synthese von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan^[159]

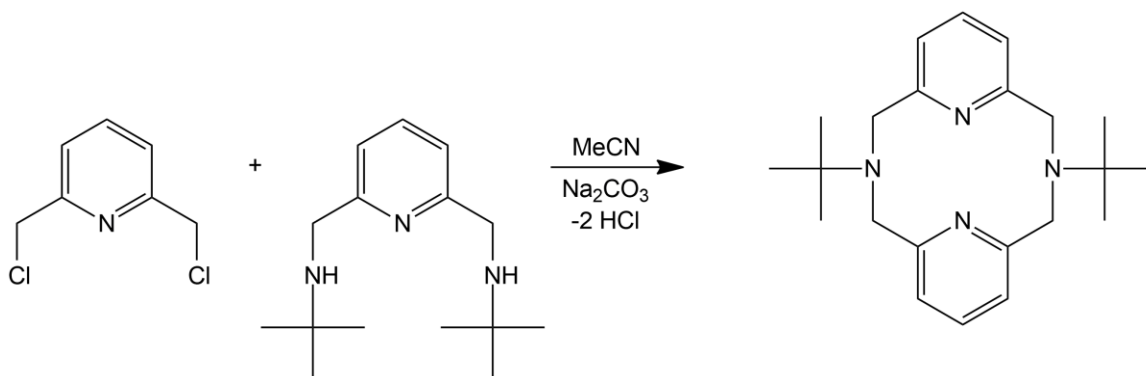


Abbildung 132: Reaktionsschema für die Synthese von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan.

2,6-Bis(*tert*-butylaminomethyl)pyridin (6.23 g, 25 mmol) und Natriumcarbonat (6.20 g, 59 mmol) wurden in Acetonitril (700 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde zum Sieden erhitzt und über einen Zeitraum von 8 h tropfenweise mit 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin (4.40 g, 25 mmol), gelöst in Acetonitril (200 mL), versetzt. Daraufhin wurde die farblose Suspension für weitere 42 h zum Sieden erhitzt. Im nächsten Schritt wurde diese in einem Eisbad gekühlt, filtriert und der Filterkuchen zwei Mal mit Acetonitril (jeweils 50 mL) gewaschen. Zum Schluss wurde das Produkt drei Mal mit Chloroform (jeweils 50 mL) aus dem Filterkuchen extrahiert und das Chloroform mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Es ergab sich ein farbloser pulverförmiger Feststoff als Produkt.

Ausbeute: 6.19 g (18 mmol), 72 % (bezogen auf 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin)

Charakterisierung

$M = 352.52 \text{ g/mol (C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4)$

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2963, 2952, 2901, 2871, 2823, 1588, 1574, 1461, 1387, 1367, 1361, 1249, 1240, 1220, 1197, 1104, 1085, 1000, 930, 915, 850, 808, 775, 757, 728, 620.$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur): $\delta [\text{ppm}] = 7.06 \text{ (t, 2 H, 4-pyH, } ^3\text{J} = 7.6 \text{ Hz)}, 6.72 \text{ (d, 4 H, 3,5-pyH}_2, ^3\text{J} = 7.6 \text{ Hz)}, 3.97 \text{ (br, 8 H, CH}_2\text{)}, 1.32 \text{ (s, 18 H, CH}_3\text{)}.$

7.3.1.3 Synthese von 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan^[219]

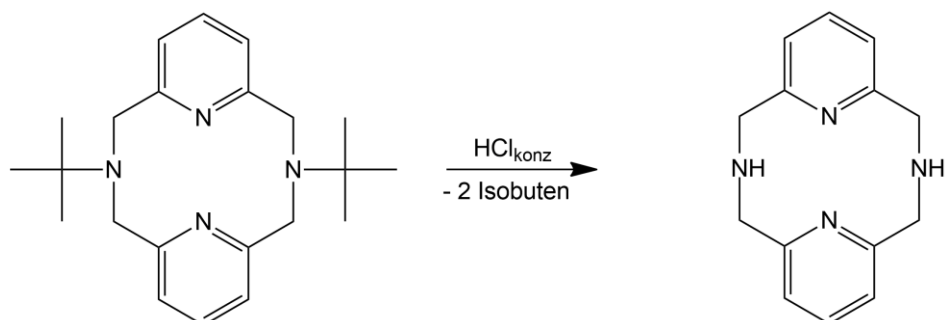


Abbildung 133: Reaktionsschema für die Synthese von 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan.

N,N'-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (10.26 g, 29 mmol) wurde in konzentrierter Salzsäure (100 mL) gelöst und für 24 h zum Sieden erhitzt. Nachdem die klare gelbe Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde die konzentrierte Salzsäure mittels eines Rotationsverdampfers komplett entfernt und der Rückstand unter Eiskühlung in einer 10 %-igen wässrigen Natriumhydroxidlösung (100 mL) aufgenommen. Die entstandene beige Suspension wurde daraufhin drei Mal mit Chlorform (jeweils 150 mL) extrahiert und die vereinigten Chloroformphasen über Natriumsulfat getrocknet. Zum Schluss wurde das Chloroform mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Es blieb ein beiger Feststoff als Produkt zurück.

Ausbeute: 6.29 g (26 mmol), 90 % (bezogen auf *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan)

Charakterisierung

$M = 240.30 \text{ g/mol}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3305, 2898, 2878, 2832, 1588, 1571, 1472, 1458, 1435, 1339, 1304, 1248, 1209, 1163, 1100, 1078, 1054, 1006, 950, 915, 881, 822, 801, 772, 743, 707, 689, 671, 586, 533.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 7.06 (t, 2 H, 4-pyH, $^3J = 7.6$ Hz), 6.48 (d, 4 H, 3,5-pyH₂, $^3J = 7.6$ Hz), 3.92 (s, 8 H, CH₂), 3.59 (br, 2 H, NH).

7.3.1.4 Synthese von *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan^[159]

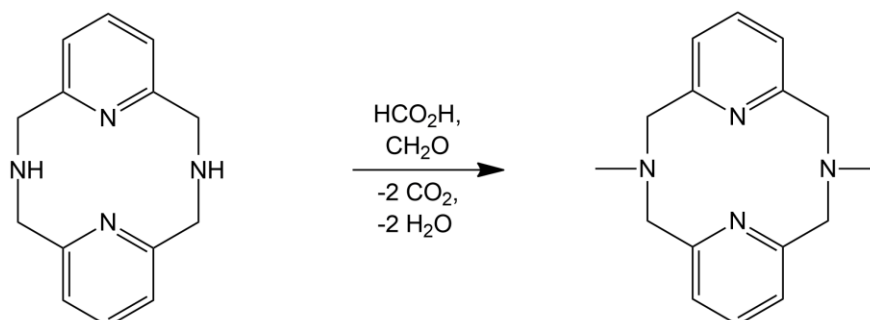


Abbildung 134: Reaktionsschema für die Synthese von *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan.

2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (6.29 g, 26 mmol) wurde in einer Mischung aus 98 %-iger Ameisensäure (60 mL) und einer 37 %-tigen wässrigen Formaldehyd-Lösung (10 mL) für 24 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die rotorange Lösung mit konzentrierter Salzsäure (30 mL) versetzt und das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers komplett entfernt. Im nächsten Schritt wurde eine 20 %-ige wässrige Natriumhydroxidlösung (100 mL) unter Eiskühlung dem Rückstand hinzugefügt und das Rohprodukt drei Mal mit Chloroform (jeweils 150 mL) extrahiert. Die vereinigten gelbbraunen organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform mit einem Rotationsverdampfer komplett entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (150 mL) aufgenommen und das Produkt über einen Zeitraum von drei Tagen in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach dem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur konnte das Produkt in Form von farblosen kristallinen Nadeln durch Filtration aus der Lösung isoliert werden. Danach wurde diese über Nacht im Kühlschrank gelagert, sodass weiteres kristallines Produkt gewonnen werden konnte.

Ausbeute: 4.11 g (15 mmol), 58 % (bezogen auf 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan)

Charakterisierung

$M = 268.36 \text{ g/mol (C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4)$

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2971, 2940, 2916, 2844, 2816, 2792, 2769, 1588, 1575, 1461, 1445, 1364, 1349, 1229, 1162, 1129, 1117, 1083, 1024, 1003, 967, 927, 908, 874, 852, 814, 757, 731, 666, 624.$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur): $\delta [\text{ppm}] = 7.14 \text{ (t, 2 H, 4-pyH, } ^3\text{J} = 7.4 \text{ Hz)}, 6.79 \text{ (d, 4 H, 3,5-pyH}_2, ^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz)}, 3.86 \text{ (s, 8 H, CH}_2\text{)}, 2.72 \text{ (s, 6 H, CH}_3\text{)}.$

7.3.1.5 Synthese von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin^[157,158]

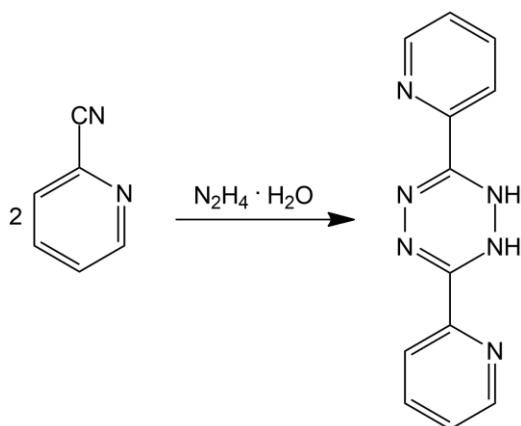


Abbildung 135: Reaktionsschema für die Synthese von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin.

Die folgende modifizierte Literatursynthese^[157,158] wurde von Samuel Brandstetter im Rahmen seines Forschungspraktikums^[220] in der Arbeitsgruppe Krüger im Wintersemester 2017/2018 durchgeführt.

2-Pyridincarbonitril (20.1 g, 193 mmol) wurde in einem Überschuss an Hydrazin-Monohydrat (20 mL, 412 mmol) gelöst und für 3 h zum Sieden erhitzt. Dabei fiel ein oranger Feststoff aus, der durch Zugabe von Ethanol (50 mL) suspendiert und für weitere 30 min zum Sieden erhitzt worden ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die orange Suspension filtriert und der Filterkuchen drei Mal mit Diethylether (jeweils 50 mL) gewaschen. Das orange pulverförmige Produkt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 15.71 g (66 mmol), 68 % (bezogen auf 2-Pyridincarbonitril)

Charakterisierung

$M = 238.25 \text{ g/mol (C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6)$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3342, 3293, 3058, 1587, 1564, 1470, 1445, 1384, 1344, 1288, 1251, 1155, 1116, 1089, 1077, 1040, 995, 979, 974, 902, 880, 793, 784, 768, 744, 719, 676, 666, 654, 622, 542, 490.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 8.58 – 8.56 (m, 4 H, H-1, H-7), 8.05 (dd, 2 H, H-4, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J = 2.1 \text{ Hz}$), 7.75 (td, 2 H, H-5, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$), 7.36 – 7.32 (m, 2 H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 148.51 (C-7), 147.63 (C-2), 146.75 (C-3), 136.84 (C-5), 124.98 (C-6), 121.41 (C-4).

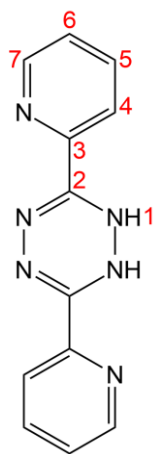


Abbildung 136: Nummerierung für die C-Atome von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin.

Elementaranalyse

C₁₂H₁₀N₆	C / %	H / %	N / %
berechnet	60.50	4.23	35.27
gefunden	60.06	4.46	34.97

7.3.1.6 Synthese von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin^[157,158]

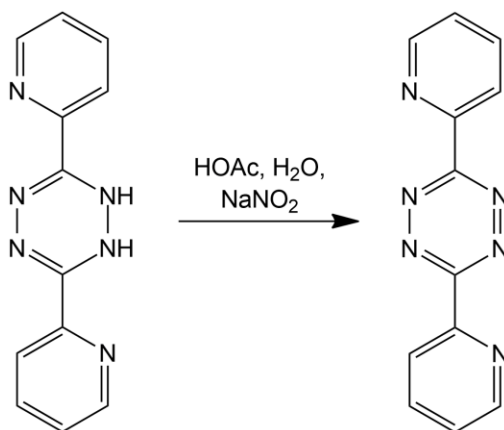


Abbildung 137: Reaktionsschema für die Synthese von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin.

Die folgende modifizierte Literatursynthese^[157,158] wurde von Samuel Brandstetter im Rahmen seines Forschungspraktikums^[220] in der Arbeitsgruppe Krüger im Wintersemester 2017/2018 durchgeführt.

3,6-Di(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (7.00 g, 29 mmol) wurde in einer Mischung aus Essigsäure (600 mL) und Wasser (400 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer gekühlten Natriumnitritlösung (18.42 g, 267 mmol in 50 mL Wasser) versetzt. Anschließend wurde das nun rotviolette Reaktionsgemisch für eine 1 h bei 0 °C gerührt. Im nächsten Schritt wurde dieses mit einer Ammoniaklösung (600 mL) neutralisiert, der ausgefallene rotviolette Feststoff durch Filtration isoliert und aus Acetonitril (250 mL) umkristallisiert. Zum Schluss wurde das Produkt mit Acetonitril (100 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.04 g (21 mmol), 72 % (bezogen auf 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin)

Charakterisierung

$M = 236.24 \text{ g/mol (C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6)$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3095, 3060, 3046, 1580, 1568, 1442, 1387, 1324, 1257, 1239, 1156, 1127, 1091, 1065, 1040, 992, 975, 919, 795, 742, 732, 619, 593, 555, 520.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 8.96 (ddd, 2 H, H-6, $^3J = 4.8 \text{ Hz}$, $^4J = 2.6 \text{ Hz}$, $^5J = 0.8 \text{ Hz}$), 8.72 (dd, 2 H, H-3, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J = 2.0 \text{ Hz}$), 7.99 (td, 2 H, H-4, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$), 7.57 – 7.54 (m, 2 H, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 163.9 (C-1), 151.1 (C-6), 150.1 (C-2), 137.6 (C-4), 126.7 (C-5), 124.6 (C-3).

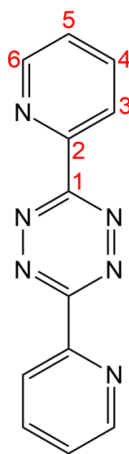


Abbildung 138: Nummerierung für die C-Atome von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin.

Elementaranalyse

C₁₂H₈N₆	C / %	H / %	N / %
berechnet	61.01	3.41	35.57
gefunden	60.91	3.41	35.17

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 254 (13477), 291 (26916), 537 (432).

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.792

Oxidationsseite: E_{pa} [V] vs. SCE = 0.494, 0.982, 1.454

7.3.2 Synthese der Bis-Chlorido-Vorstufen

Die folgenden Synthesen wurden in Falle luftempfindlicher Metallionen (Co^{2+} , Fe^{2+}) unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0) unter Verwendung der Standardschlenk- und Kanülentechnik^[217] durchgeführt. Die hierzu erforderlichen Lösungsmittel wurden zuvor nach Standardmethoden^[217] eigenständig entgast. Die Isolierung, Trocknung und Lagerung aller Bis-Chlorido-Vorstufen erfolgte an Luft.

7.3.2.1 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ ^[159]

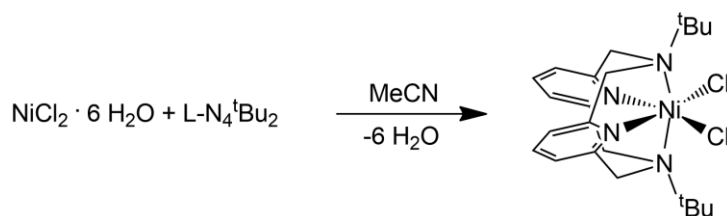


Abbildung 139: Reaktionsschema für die Synthese von $[\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$.

Nickel(II)chlorid-Hexahydrat (0.240 g, 1 mmol) und *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.350 g, 1 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) gelöst und für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die dunkelgrüne Lösung auf ca. 25 mL eingeeengt und filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die dunkelgrüne Lösung konnte ein grüner kristalliner Feststoff erhalten werden. Dieser wurde mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.194 g (0.40 mmol), 40 % (bezogen auf $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Charakterisierung

$M = 482.14 \text{ g/mol}$ ($\text{NiC}_{22}\text{Cl}_2\text{H}_{32}\text{N}_4$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3439 (Wasser), 2967, 2909, 1655, 1601, 1580, 1464, 1438, 1403, 1376, 1351, 1227, 1251, 1227, 1192, 1156, 1079, 1025, 1007, 967, 936, 904, 855, 794, 774, 754, 716, 640, 602, 556, 527, 494, 461.

7.3.2.2 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ ^[221]

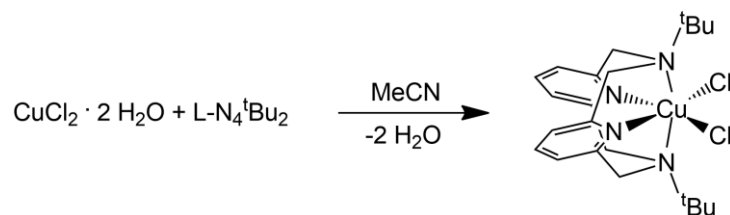


Abbildung 140: Reaktionsschema für die Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$.

Kupfer(II)chlorid-Dihydrat (0.162 g, 0.95 mmol) und *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.360 g, 1 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) gelöst und für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die hellgrüne Lösung auf ca. 25 mL eingeeengt und filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die hellgrüne Lösung konnte ein grüner kristalliner Feststoff erhalten werden. Dieser wurde mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.250 g (0.51 mmol), 54 % (bezogen auf $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Charakterisierung

$M = 486.97 \text{ g/mol}$ ($\text{CuC}_{22}\text{Cl}_2\text{H}_{32}\text{N}_4$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3447 (Wasser), 3089, 3061, 2960, 2926, 2891, 1600, 1577, 1462, 1429, 1400, 1376, 1346, 1292, 1262, 1198, 1164, 1124, 1087, 1059, 1029, 997, 966, 924, 852, 790, 774, 710, 642, 616, 557, 507.

7.3.2.3 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ ^[222]

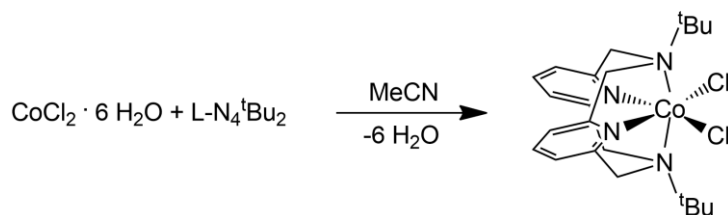


Abbildung 141: Reaktionsschema für die Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$.

Kobalt(II)chlorid-Hexahydrat (0.238 g, 1 mmol) und *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.351 g, 1 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) gelöst und für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die dunkelblaue Lösung auf ca. 25 mL eingeeengt und über Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die dunkelblaue Lösung konnte ein blauer kristalliner Feststoff erhalten werden. Dieser wurde mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.212 g (0.44 mmol), 44 % (bezogen auf $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Charakterisierung

$M = 482.36 \text{ g/mol}$ ($\text{CoC}_{22}\text{Cl}_2\text{H}_{32}\text{N}_4$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3473 (Wasser), 3066, 2968, 2903, 2744, 2360 (Acetonitril), 2014, 1646, 1600, 1578, 1463, 1436, 1402, 1378, 1351, 1295, 1264, 1249, 1227, 1195, 1155, 1080, 1024, 969, 937, 909, 857, 802, 714, 641, 616, 558, 526.

7.3.2.4 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ ^[159]

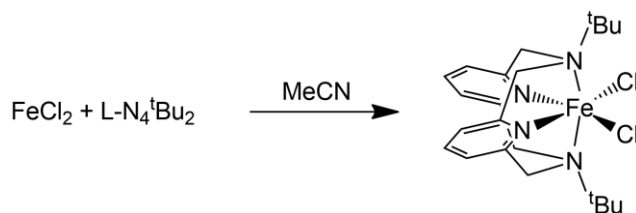


Abbildung 142: Reaktionsschema für die Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$.

Eisen(II)chlorid (0.120 g, 0.95 mmol) und *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.368 g, 1 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) gelöst und für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Lösung auf ca. 25 mL eingengt und über Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die gelbe Lösung konnte ein gelber kristalliner Feststoff erhalten werden. Dieser wurde mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.211 g (0.44 mmol), 46 % (bezogen auf FeCl_2)

Charakterisierung

$M = 479.28 \text{ g/mol}$ ($\text{FeC}_{22}\text{Cl}_2\text{H}_{32}\text{N}_4$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3481 (Wasser), 3067, 3032, 2969, 2902, 1645, 1599, 1578, 1462, 1436, 1402, 1379, 1350, 1295, 1263, 1249, 1227, 1195, 1155, 1078, 1022, 969, 937, 909, 857, 800, 754, 714, 640, 616, 558, 513.

7.3.2.5 Synthese von $[\text{Zn}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$

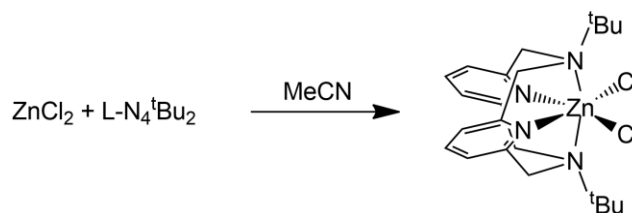


Abbildung 143: Reaktionsschema für die Synthese von $[\text{Zn}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$.

Die folgende Synthesevorschrift wurde in Analogie zu derjenigen der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ ^[159] erstellt.

Zink(II)chlorid (0.139 g, 1 mmol) und *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.355 g, 1 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) gelöst und für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die farblose Lösung auf ca. 25 mL eingengt und filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die farblose Lösung konnte ein farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden. Dieser wurde mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.329 g (0.68 mmol), 68 % (bezogen auf ZnCl_2)

Charakterisierung

$M = 486.81 \text{ g/mol}$ ($\text{ZnC}_{22}\text{Cl}_2\text{H}_{32}\text{N}_4$)

$\underline{\text{IR}}$ (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3478 (Wasser), 3195, 3067, 2969, 2901, 2744, 2012, 1932, 1648, 1599, 1461, 1436, 1402, 1378, 1350, 1298, 1250, 1227, 1197, 1155, 1081, 1022, 970, 936, 909, 859, 801, 715, 638, 616, 556, 512.

7.3.3 Synthese der homodinuklearen Übergangsmetallkomplexe

Die folgenden Synthesen wurden alle unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0) unter Verwendung der Standardschlenk- und Kanülentechnik^[217] durchgeführt. Die hierzu erforderlichen Lösungsmittel wurden zuvor nach Standardmethoden^[217] eigenständig entgast. Die Isolierung und Trocknung der folgenden Verbindungen erfolgten (mit Ausnahme von $\{[Ru(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**)) an Luft. Für kurze Zeiträume wurden diese an Luft, für eine dauerhafte Aufbewahrung jedoch unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0) gelagert.

7.3.3.1 Synthese von $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (**1**)

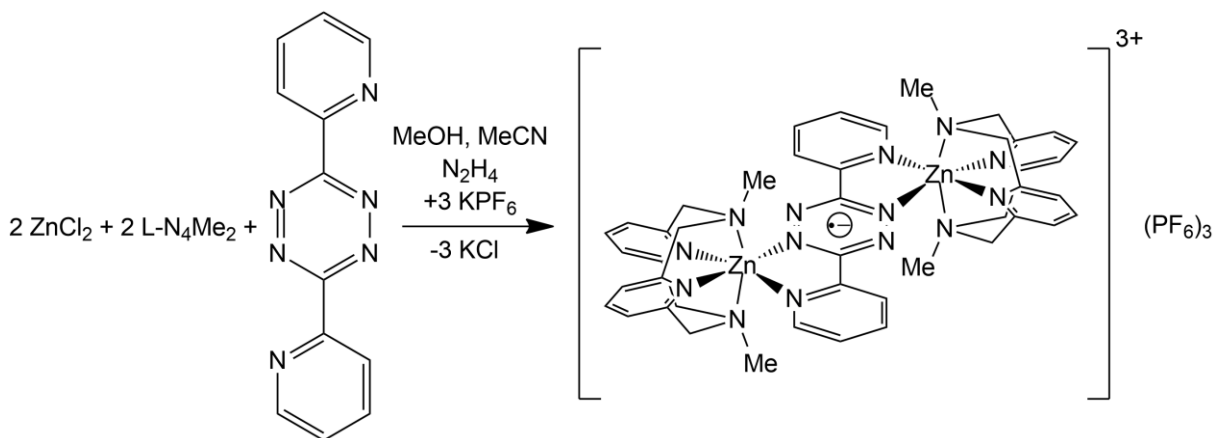


Abbildung 144: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (**1**).

Wasserfreies Zinkchlorid (0.072 g, 0.53 mmol) wurde zusammen mit *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.135 g, 0.50 mmol) in Methanol (50 mL) gelöst und innerhalb einer halben Stunde vier Mal mit dem Heißluftföhn zum Sieden erhitzt. Nachdem die farblose klare Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.060 g,

0.26 mmol) hinzugefügt. Die nun rot-violette Lösung wurde tropfenweise mit Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Kaliumhexafluorophosphat (0.143 g, 0.78 mmol) der nun dunkelorange Lösung zugesetzt und diese für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die gelbbraune Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und das Methanol komplett entfernt. Der gelbbraune Rückstand wurde in Acetonitril (20 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Mittels langsamer Diffusion von Diethylether in die gelbbraune Lösung konnten gelbgrüne kristalline Platten und ein farbloser Niederschlag erhalten werden. Daraufhin wurde die überstehende Lösung dekantiert, die Produkte mit Diethylether gewaschen und durch Sortieren mit einem Spatel voneinander getrennt. Die gelbgrünen kristallinen Platten wurden anschließend wieder in Acetonitril (20 mL) aufgenommen und durch Diffusion von Diethylether auskristallisiert. Zum Schluss wurden diese isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.099 g (0.07 mmol), 26 % (bezogen auf ZnCl_2)

Charakterisierung

$M = 1334.61 \text{ g/mol}$ ($\text{Zn}_2\text{C}_{44}\text{F}_{18}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_3$)

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1629, 1603, 1585, 1561, 1473, 1450, 1400, 1340, 1280, 1261, 1218, 1165, 1139, 1112, 1084, 1044, 1011, 975, 955, 904, 876, 825, 792, 756, 734, 648, 637, 618, 554, 507, 478.$

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Acetonitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

Zn₂C₄₈F₁₈H₅₄N₁₆P₃	C / %	H / %	N / %
berechnet	40.69	3.84	15.82
gefunden	40.54	3.90	15.79

$M (+ 2 \text{ MeCN}) = 1416.72 \text{ g/mol (Zn}_2\text{C}_{48}\text{F}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{P}_3)$

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Zn}_2\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_{14}$	300.76	300.80
$[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bptz})]^+$	$\text{ZnC}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_{10}$	568.18	568.30
$[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}]^+$	$\text{ZnC}_{16}\text{ClH}_{20}\text{N}_4$	367.07	367.10

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

$\lambda \text{ [nm]} (\epsilon \text{ [L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]) = 261 (28476), 291 (24168), 363 (726), 382 (682), 442 (1381).$

ESR-Spektrum (2.0 mM in MeCN bei Raumtemperatur, MA = 1 G und $\tilde{\nu} = 9.832604 \text{ GHz}$)

$g_{\text{eff}} = 2.006$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.914

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.693

Oxidationsseite: E_{pa} [V] vs. SCE = 0.592

Magnetische Messung

χT [$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$] (300 K) = 0.34

χT [$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$] (300 K) = 0.33 (TIP-korrigiert)

μ_{eff} [μ_B] (300 K) = 1.64

7.3.3.2 Synthese von $[\{Zn(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 0.5 Et_2O$ (2)

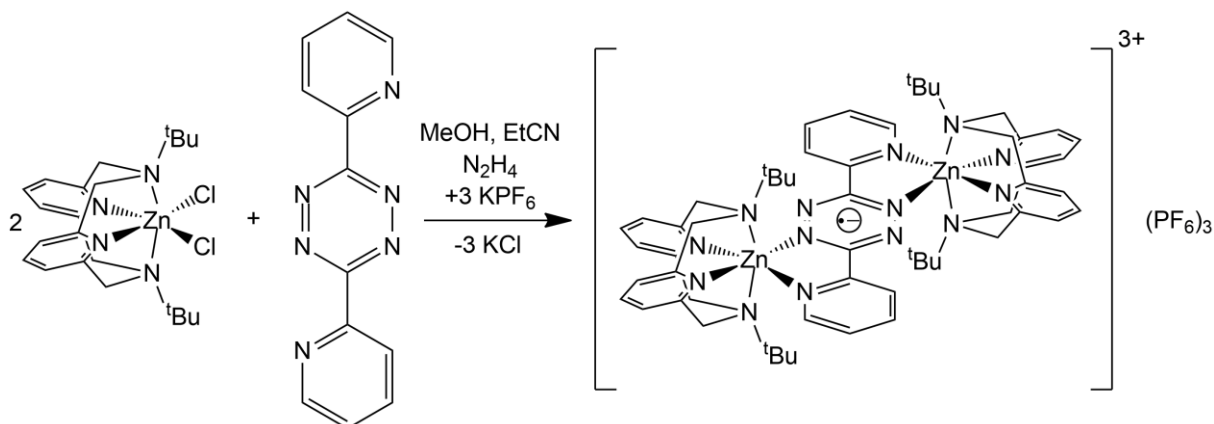


Abbildung 145: Reaktionsschema für die Synthese von $[\{Zn(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 0.5 Et_2O$ (2).

[Zn(L-N₄^tBu₂)Cl₂] (0.312 g, 0.64 mmol) und 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.078 g, 0.33 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gelöst und tropfenweise mit Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) versetzt. Danach wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde Kaliumhexafluorophosphat (0.186 g, 1.01 mmol) zu der gelbbraunen Lösung gegeben und diese für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nachdem die gelbbraune Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Methanol komplett entfernt und der Rückstand in Propionitril (30 mL) gelöst. Zum Schluss wurde über Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die gelbbraune Lösung konnten gelbgrüne kristalline Rauten und ein grüner amorpher Niederschlag erhalten werden. Eine Separierung der Komponenten war aufgrund der Feinheit des amorphen Niederschlags nicht möglich. Deswegen wurden beide Spezies gemeinsam isoliert, mit Diethylether gewaschen und erneut in Propionitril (30 mL) gelöst. Durch langsame Diethyletherdiffusion in die gelbbraune Lösung wurden im Folgenden ein gelbgrüner mikrokristalliner Niederschlag und farblose große Kristalle erhalten. Diese konnten mit einem Spatel aus dem Ansatz entfernt werden. Zum Schluss wurde der gelbgrüne mikrokristalline Niederschlag wieder in Propionitril (30 mL) aufgenommen

und durch Diffusion von Diethylether auskristallisiert. Das gelbgrüne kristalline Produkt wurde isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.198 g (0.13 mmol), 41 % (bezogen auf $[\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$)

Charakterisierung

$M = 1502.93 \text{ g/mol}$ ($\text{Zn}_2\text{C}_{56}\text{F}_{18}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{P}_3$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2973, 2924, 1602, 1584, 1467, 1452, 1434, 1398, 1375, 1352, 1337, 1279, 1262, 1223, 1191, 1169, 1153, 1109, 1078, 1053, 1030, 1016, 936, 915, 878, 833, 792, 750, 733, 711, 646, 555, 528.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurde ein halbes Molekül Diethylether pro Komplexbildung berücksichtigt.

$\text{Zn}_2\text{C}_{58}\text{F}_{18}\text{H}_{77}\text{N}_{14}\text{O}_{0.5}\text{P}_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	45.24	5.04	12.73
gefunden	45.04	4.94	12.75

$M (+ 0.5 \text{ Et}_2\text{O}) = 1540.00 \text{ g/mol}$ ($\text{Zn}_2\text{C}_{58}\text{F}_{18}\text{H}_{77}\text{N}_{14}\text{O}_{0.5}\text{P}_3$)

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Zn}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	357.49	357.20
$[\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bptz})]^+$	$\text{ZnC}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_{10}$	652.27	652.20
$[\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$	$\text{ZnC}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_6$	249.12	249.10
$[\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}]^+$	$\text{ZnC}_{22}\text{ClH}_{32}\text{N}_4$	451.16	451.20

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 265 (29737), 275 (28712), 295 (33564), 365 (1253), 390 (1155), 439 (2194).

ESR-Spektrum (2.1 mM in MeCN bei Raumtemperatur, MA = 1 G und $\tilde{\nu}$ = 9.831912 GHz)

$g_{\text{eff}} = 2.005$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.983

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.599

Oxidationsseite: E_{pa} [V] vs. SCE = 0.884

Magnetische Messung

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (300 \text{ K}) = 0.32$$

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (300 \text{ K}) = 0.25 \text{ (TIP-korrigiert)}$$

$$\mu_{\text{eff}} [\mu_{\text{B}}] (300 \text{ K}) = 1.60$$

7.3.3.3 Synthese von $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (3)

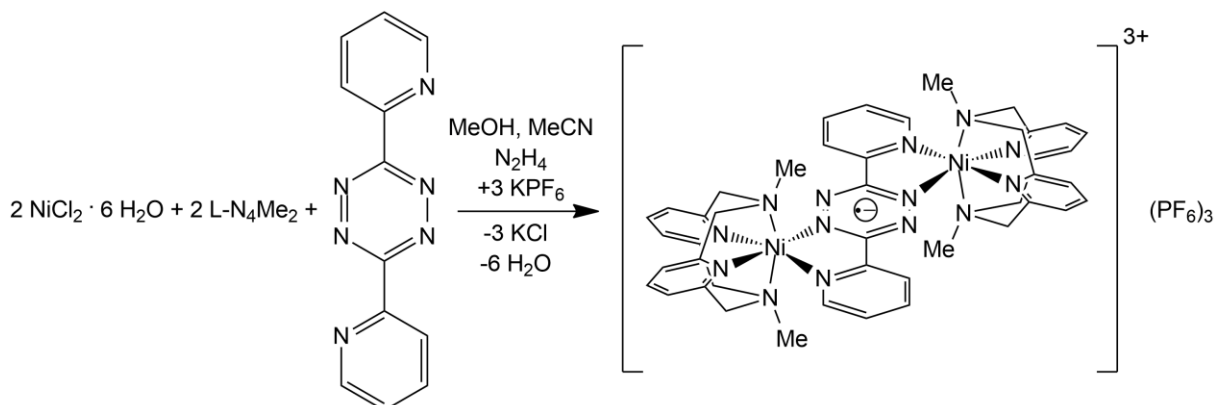


Abbildung 146: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (3).

Nickel(II)chlorid-Hexahydrat (0.122 g, 0.50 mmol) und *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.134 g, 0.50 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gelöst und innerhalb einer halben Stunde mit einem Heißluftföhn vier Mal zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die blaue Lösung zuerst mit 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.060 g, 0.25 mmol) und dann tropfenweise mit Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) versetzt. Anschließend wurde die braune Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Kaliumhexafluorophosphat (0.138 g, 0.75 mmol) hinzugefügt und die Reaktionslösung für 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Methanol komplett entfernt und der gelbbraune Rückstand in Acetonitril (20 mL) aufgenommen. Die entstandene Lösung wurde über Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die gelbbraune Lösung konnten braune kristalline Plättchen erhalten werden. Diese wurden mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.258 g (0.18 mmol), 72 % (bezogen auf $NiCl_2 \cdot 6H_2O$)

Charakterisierung

$M = 1325.27 \text{ g/mol (Ni}_2\text{C}_{44}\text{F}_{18}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_3)$

IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3667, 3593, 3438$ (Wasser), 3207, 3159, 3111, 3004, 2967, 2916, 2891, 2825, 2249 (Acetonitril), 1606, 1451, 1404, 1376, 1337, 1307, 1279, 1261, 1220, 1166, 1108, 1086, 1005, 978, 957, 833, 793, 758, 736, 655, 557, 468.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Acetonitril pro Komplekkation berücksichtigt.

Ni₂C₄₈F₁₈H₅₄N₁₆P₃	C / %	H / %	N / %
berechnet	40.96	3.87	15.92
gefunden	40.94	4.08	15.94

$M (+ 2 \text{ MeCN}) = 1407.37 \text{ g/mol (Ni}_2\text{C}_{48}\text{F}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{P}_3)$

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Ni}_2\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_{14}$	296.10	296.20
$[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bptz})]^+$	$\text{NiC}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_{10}$	562.19	562.10
$[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$	$\text{NiC}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6$	204.08	204.10

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 263 (23699), 289 (28176), 363 (4785), 465 (1587), 825 (92), 937 (106).

ESR-Spektrum (3 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 7 K, MA = 5 G und $\tilde{\nu}$ = 9.347641 GHz)

g_{eff} = 6.972, 5.708, 2.118

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.968

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.938

Oxidationsseite: E_{pa} [V] vs. SCE = 0.564, 1.664, 1.880

Magnetische Messung

χT [cm³·K·mol⁻¹] (300 K) = 4.15

μ_{eff} [μ_B] (300 K) = 5.76

7.3.3.4 Synthese von $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (4)

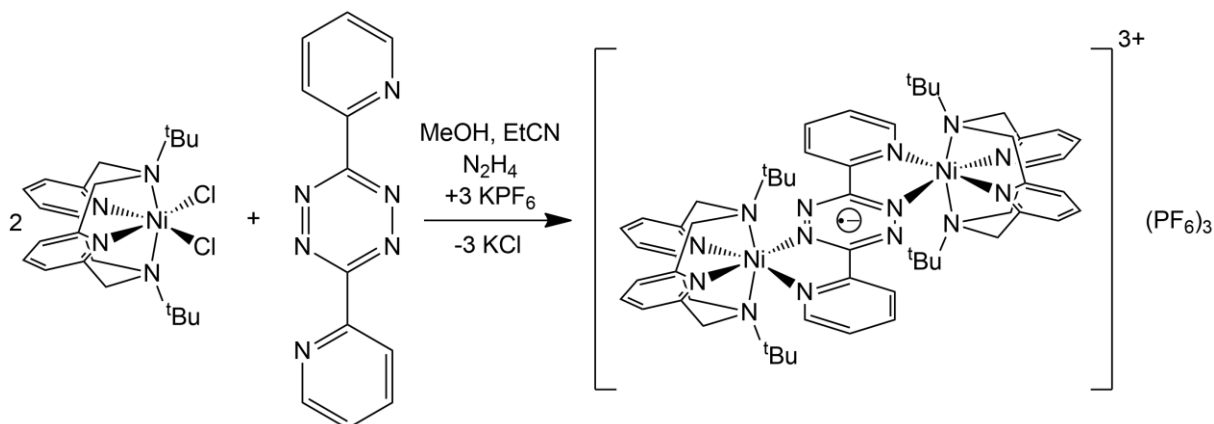


Abbildung 147: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (4).

$[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (0.138 g, 0.29 mmol) und 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.036 g, 0.15 mmol) wurden in Methanol (50 mL) aufgenommen, tropfenweise mit Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Kaliumhexafluorophosphat (0.088 g, 0.48 mmol) der gelbbraunen Lösung hinzugefügt und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Methanol komplett entfernt und der gelbbraune Rückstand in EtCN (30 mL) aufgenommen. Daraufhin wurde über Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die gelbbraune Lösung konnten braune kristalline Rauten erhalten werden. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.091 g (0.06 mmol), 41 % (bezogen auf $[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$)

Charakterisierung

$M = 1493.59 \text{ g/mol}$ ($\text{Ni}_2\text{C}_{56}\text{F}_{18}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{P}_3$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2984, 2948, 1605, 1588, 1469, 1440, 1404, 1353, 1279, 1258, 1225, 1187, 1158, 1119, 1103, 1072, 1038, 1017, 1003, 941, 911, 875, 829, 788, 752, 737, 710, 652, 555, 499, 485, 471.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Propionitril pro Komplekxkation berücksichtigt.

$\text{Ni}_2\text{C}_{62}\text{F}_{18}\text{H}_{82}\text{N}_{16}\text{P}_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	46.43	5.15	13.97
gefunden	46.44	5.46	13.85

M (+ 2 EtCN) = 1603.75 g/mol ($\text{Ni}_2\text{C}_{62}\text{F}_{18}\text{H}_{82}\text{N}_{16}\text{P}_3$)

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\{\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Ni}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	352.16	352.30
$[\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$	$\text{NiC}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_6$	246.13	246.20

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 253 (23773), 261 (24744), 295 (25386), 380 (4703), 462 (1659), 489 (1273), 650 (66), 826 (59), 938 (70), 1104 (81).

ESR-Spektrum (1.6 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 7 K, MA = 5 G und $\tilde{\nu} = 9.347682$ GHz)

$g_{eff} = 10.703, 9.162, 5.699, 3.608$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.890

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.849

Oxidationsseite: E_{pa} [V] vs. SCE = 1.960

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 0.867

Magnetische Messung

χT [$\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$] (300 K) = 4.27

μ_{eff} [μ_B] (300 K) = 5.84

7.3.3.5 Synthese von $\{[Cu(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (5)

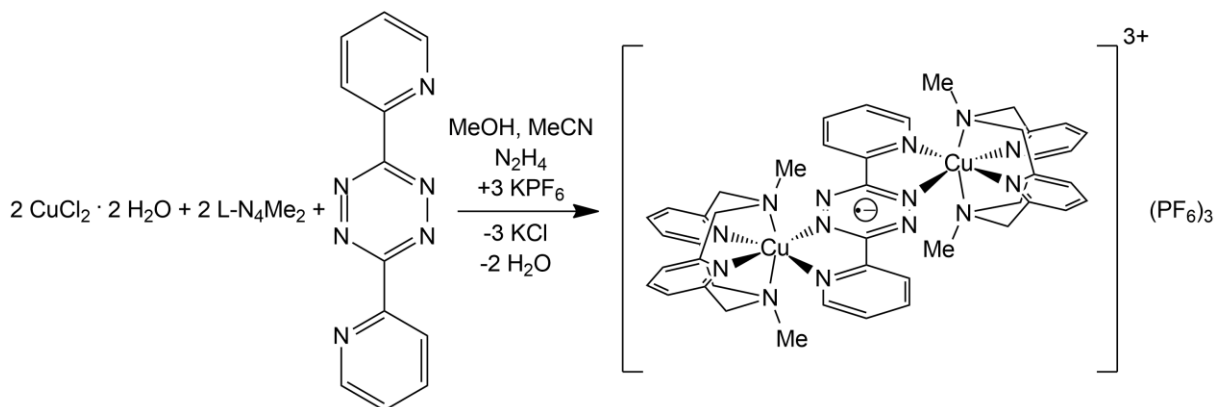


Abbildung 148: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Cu(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (5).

Kupfer(II)chlorid-Dihydrat (0.089 g, 0.52 mmol) wurde gemeinsam mit *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.136 g, 0.51 mmol) in Methanol (50 mL) gelöst und innerhalb einer Zeitspanne von 30 min mit einem Heißluftföhn vier Mal zum Sieden erhitzt. Die erhaltene grüne klare Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.064 g, 0.27 mmol) wurde hinzugegeben. Die nun rotbraune Lösung wurde anschließend tropfenweise mit Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Kaliumhexafluorophosphat (0.138 g, 0.75 mmol) hinzugegeben und die dunkelbraune Suspension für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Methanol komplett entfernt und der dunkelbraune Rückstand in Acetonitril (20 mL) aufgenommen und filtriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die dunkelbraune Lösung konnten braune kristalline Plättchen erhalten werden. Diese wurden nach einmaligem Umkristallisieren mittels erneuter Diethyletherdiffusion in Acetonitril (20 mL) isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.122 g (0.09 mmol), 35 % (bezogen auf $CuCl_2 \cdot 2H_2O$)

Charakterisierung

$M = 1334.93 \text{ g/mol}$ ($\text{Cu}_2\text{C}_{44}\text{F}_{18}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_3$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3444 (Wasser), 3113, 3088, 2991, 2953, 2912, 2889, 2864, 2822, 2248 (Acetonitril), 1606, 1582, 1473, 1450, 1413, 1385, 1376, 1335, 1280, 1263, 1233, 1217, 1168, 1124, 1092, 1027, 977, 956, 839, 793, 756, 737, 653, 557, 482.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Acetonitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

$\text{Cu}_2\text{C}_{48}\text{F}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{P}_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	40.69	3.84	15.82
gefunden	40.60	3.93	15.97

$M (+ 2 \text{ MeCN}) = 1417.05 \text{ g/mol}$ ($\text{Cu}_2\text{C}_{48}\text{F}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{P}_3$)

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bptz})]^{2+}$	$\text{CuC}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_{10}$	283.60	283.70
$[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6$	206.58	206.70
$[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})]^+$	$\text{CuC}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5$	372.14	372.00
$[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$	$\text{CuC}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5$	186.07	186.20

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 261 (31771), 287 (34131), 452 (2506), 617 (161), 793 (198).

ESR-Spektrum (1.7 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 7 K, MA = 5 G und $\tilde{\nu} = 9.353397$ GHz)

$g_{\text{eff}} = 4.382, 3.968, 2.041$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -0.500, -0.750, -1.400, -1.772

Oxidationsseite: E_{pa} [V] vs. SCE = 0.710

Magnetische Messung

χT [$\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$] (300 K) = 1.94

μ_{eff} [μ_{B}] (300 K) = 3.94

7.3.3.6 Synthese von $\{[Cu(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 1 EtCN$ (6)

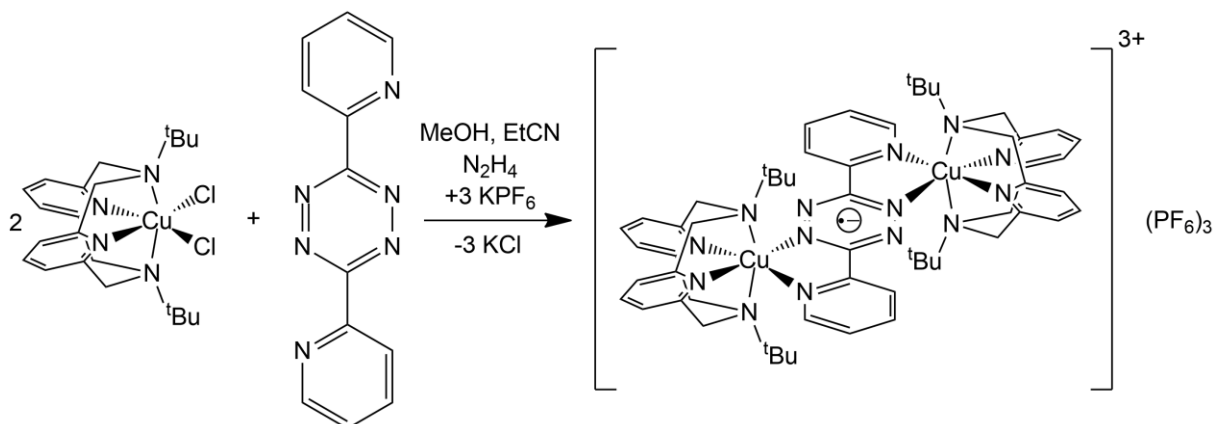


Abbildung 149: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Cu(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 1 EtCN$ (6).

$[Cu(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$ (0.243 g, 0.50 mmol) wurde zusammen mit 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.061 g, 0.26 mmol) in Methanol (50 mL) gegeben. Anschließend wurde tropfenweise Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) hinzugefügt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die dunkelbraune Lösung mit Kaliumhexafluorophosphat (0.140 g, 0.76 mmol) versetzt und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nachdem die dunkelbraune Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Methanol komplett entfernt und der Rückstand in Propionitril (30 mL) aufgenommen. Danach wurde dieser über Celite filtriert. Mittels langsamer Diffusion von Diethylether in die dunkelbraune Lösung wurden gelbbraune kristalline Plättchen erhalten. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.269 g (0.17 mmol), 68 % (bezogen auf $[Cu(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$)

Charakterisierung

$M = 1503.26 \text{ g/mol}$ ($\text{Cu}_2\text{C}_{56}\text{F}_{18}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{P}_3$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2972, 2896, 1603, 1579, 1466, 1434, 1410, 1365, 1352, 1336, 1301, 1281, 1262, 1222, 1194, 1172, 1110, 1089, 1058, 1028, 937, 924, 878, 831, 789, 750, 711, 651, 555, 478.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurde ein Molekül Propionitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

$\text{Cu}_2\text{C}_{59}\text{F}_{18}\text{H}_{77}\text{N}_{15}\text{P}_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	45.47	4.98	13.48
gefunden	45.67	5.25	13.02

$M (+ 1 \text{ EtCN}) = 1558.34 \text{ g/mol}$ ($\text{Cu}_2\text{C}_{59}\text{F}_{18}\text{H}_{77}\text{N}_{16}\text{P}_3$)

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\{\text{Cu}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Cu}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	356.16	356.10
$[\text{Cu}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bptz})]^{2+}$	$\text{CuC}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_{10}$	325.64	325.80
$[\text{Cu}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$	$\text{CuC}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_6$	248.63	248.70
$[\text{Cu}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})]^+$	$\text{CuC}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_5$	456.23	456.30

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 264 (38973), 294 (38537), 449 (3019), 474 (2213), 708 (97), 781 (122), 886 (112).

ESR-Spektrum (2.3 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 7 K, MA = 10 G und $\tilde{\nu} = 9.347642$ GHz)

$g_{\text{eff}} = 4.426, 3.892, 2.043$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -0.498, -0.780, -1.670

Oxidationsseite: E_{pa} [V] vs. SCE = 1.140

Magnetische Messung

χT [$\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$] (300 K) = 1.97

μ_{eff} [μ_{B}] (300 K) = 3.97

7.3.3.7 Synthese von $[\{Ru(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (7)

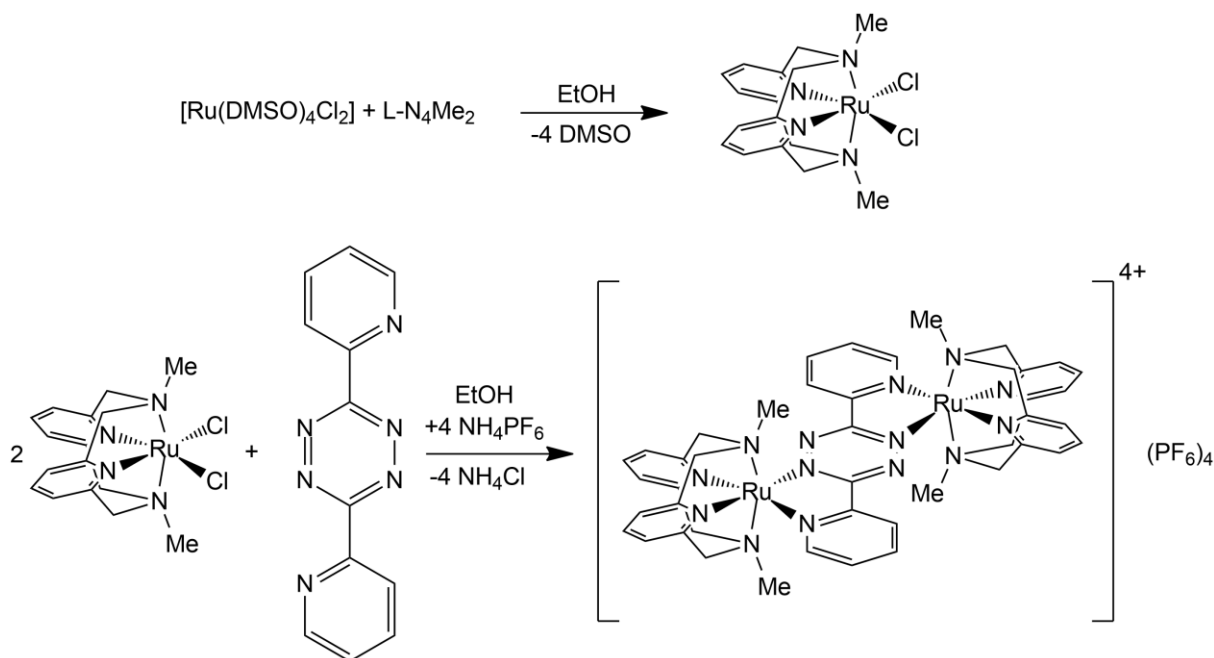


Abbildung 150: Reaktionsschema für die Synthese von $[\{Ru(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (7).

Die Synthese des $[Ru(DMSO)_4Cl_2]$ (Dichlorido-tetrakis(dimethylsulfoxid)-ruthenium(II)) erfolgte nach einer Literaturvorschrift.^[184] Die Generierung von $[\{Ru(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (7) ist angelehnt an eine mikrowellenassistierte Syntheseroute von *Brietzke et al.*^[38].

In Ethanol (25 mL) wurden Dichlorido-tetrakis(dimethylsulfoxid)-ruthenium(II) (0.242 g, 0.50 mmol) und *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.134 g, 0.50 mmol) suspendiert und für 45 min bei 120 °C im Rahmen einer mikrowellenassitierten Synthese erhitzt. Im Folgenden wurde 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.059 g, 0.25 mmol) zu der klaren orangen Lösung hinzugefügt und diese für weitere 45 min bei 120 °C erhitzt. Im Anschluss wurde das Ethanol komplett entfernt und der dunkelblaue Rückstand in Wasser (25 mL) aufgenommen. Danach wurden 10 mL einer gesättigten wässrigen Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung hinzugefügt

und die entstandene dunkelblaue Suspension filtriert. Im nächsten Schritt wurde der Filterkuchen mit Wasser gewaschen, an Luft auf der Fritte getrocknet und in Acetonitril (30 mL) aufgenommen. Zum Schluss wurde langsam Diethylether in die dunkelblaue Lösung hineindiffundiert. Es wurden dunkelblaue kristalline Platten erhalten. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.191 g (0.12 mmol), 48 % (bezogen auf $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$)

Charakterisierung

$M = 1554.95 \text{ g/mol}$ ($\text{Ru}_2\text{C}_{44}\text{F}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_4$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3095, 2982, 2931, 2906, 2885, 2251 (Acetonitril), 1605, 1581, 1482, 1450, 1418, 1375, 1320, 1301, 1249, 1228, 1157, 1111, 1077, 1029, 1012, 877, 823, 781, 750, 662, 637, 554, 490, 470.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Acetonitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

$\text{Ru}_2\text{C}_{48}\text{F}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{P}_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	35.22	3.32	13.69
gefunden	35.22	3.30	13.94

$M (+ 2 \text{ MeCN}) = 1637.06 \text{ g/mol}$ ($\text{Ru}_2\text{C}_{48}\text{F}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{P}_4$)

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 249 (19300), 298 (22743), 334 (17091), 447 (1781), 641 (14484), 685 (13698).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 8.62 (ddd, 2 H, H-16, $^3J = 5.6$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz), 8.45 (ddd, 2 H, H-13, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz), 8.12 (td, 2 H, H-14, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.90 (t, 2 H, H-3, $^3J = 7.9$ Hz), 7.85 (t, 2 H, H-8, $^3J = 7.9$ Hz), 7.78 – 7.75 (m, 2 H, H-15), 7.49 (d, 4 H, H-2, H-4, $^3J = 7.9$ Hz), 7.42 (d, 4 H, H-7, H-9, $^3J = 7.9$ Hz), 4.68 (d, 4 H, CH_2 , $^2J = 16.5$ Hz), 4.61 (d, 4 H, CH_2 , $^2J = 16.6$ Hz), 4.48 – 4.44 (m, 8 H, CH_2), 2.25 (s, 12 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 166.7 (C-11), 159.3 (L- N_4Me_2), 157.9 (L- N_4Me_2), 153.9 (C-16), 150.3 (C-12), 139.9 (C-3), 139.0 (C-8), 138.6 (C-14), 131.2 (C-15), 128.6 (C-13), 122.6 (C-2, C-4), 121.7 (C-7, C-9), 73.5 (CH_2), 73.0 (CH_2), 54.0 (CH_3).

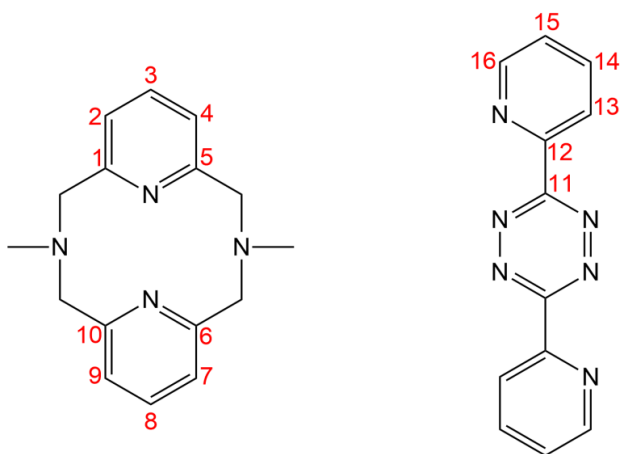


Abbildung 151: Nummerierung für die C-Atome von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7).

Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -0.720, -1.350, -1.940

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.189, -1.105

Oxidationsseite: $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 1.365

7.3.3.8 Synthese von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8)

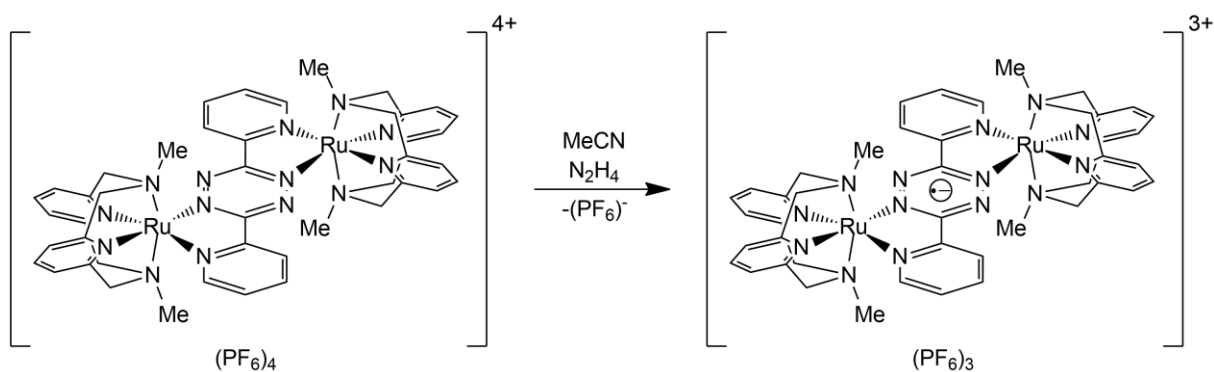


Abbildung 152: Reaktionsschema für die Synthese von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8).

$[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) (0.171 g, 0.11 mmol) wurde in Acetonitril (50 mL) vorgelegt und tropfenweise mit Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) versetzt. Anschließend wurde das Gemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und für eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt. Dabei kam es zu einer Farbänderung von dunkelblau zu dunkelviolet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf ca. 25 mL eingengt und über Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die dunkelviolet Lösung konnten schwarz erscheinende kristalline Platten erhalten werden. Zum Schluss wurde die überstehende Lösung dekantiert, das Produkt mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Ausbeute: 0.133 g (0.09 mmol), 82 % (bezogen auf $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7))

Charakterisierung

$M = 1409.99 \text{ g/mol}$ ($\text{Ru}_2\text{C}_{44}\text{F}_{18}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_3$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3106, 3010, 2921, 2886, 2250 (Acetonitril), 1606, 1570, 1478, 1448, 1435, 1402, 1375, 1338, 1299, 1277, 1248, 1157, 1117, 1092, 1079, 1016, 983, 877, 824, 790, 770, 759, 730, 646, 633, 555, 525, 497, 468.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Acetonitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

Ru₂C₄₈F₁₈H₅₄N₁₆P₃	C / %	H / %	N / %
berechnet	38.64	3.65	15.02
gefunden	38.68	3.81	15.22

M (+ 2 MeCN) = 1492.09 g/mol (Ru₂C₄₈F₁₈H₅₄N₁₆P₃)

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 249 (16237), 286 (19057), 370 (14281), 545 (8292).

ESR-Spektrum (2.3 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 65 K, MA = 5 G und $\tilde{\nu}$ = 9.349103 GHz)

$g_{\text{eff}} = 1.984$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.945

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -1.130

Oxidationsseite: $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.208, 1.358

7.3.3.9 Synthese von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9)

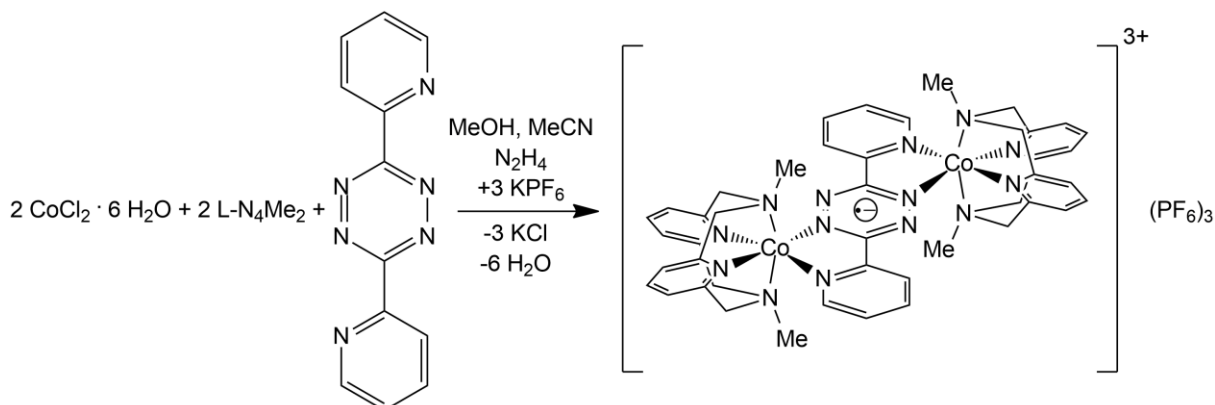


Abbildung 153: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9).

In Methanol (50 mL) wurden Kobalt(II)chlorid-Hexahydrat (0.118 g, 0.50 mmol) und *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.136 g, 0.51 mmol) gelöst und innerhalb einer halben Stunde vier Mal mit dem Heißluftföhn zum Sieden erhitzt. Nachdem die violette Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde diese mit 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.060 g, 0.25 mmol) versetzt. Danach wurde tropfenweise Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) zur dunkelblauen Lösung hinzugefügt und diese für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Kaliumhexafluorophosphat (0.140 g, 0.76 mmol) hinzugesetzt und die dunkelviolette Suspension für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Methanol komplett entfernt und der dunkelviolette Rückstand in Acetonitril (20 mL) gelöst und über Celite filtriert. Zum Schluss wurde Diethylether langsam in die dunkelviolette Lösung hineindiffundiert und nach einigen Tagen wurden schwarz erscheinende kristalline Plättchen erhalten. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.253 g (0.18 mmol), 72 % (bezogen auf $CoCl_2 \cdot 6H_2O$)

Charakterisierung

$M = 1325.71 \text{ g/mol (Co}_2\text{C}_{44}\text{F}_{18}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_3)$

IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3437$ (Wasser), 3092, 2968, 2908, 2884, 2818, 1609, 1580, 1449, 1423, 1380, 1335, 1308, 1279, 1257, 1218, 1166, 1119, 1092, 1021, 977, 959, 841, 786, 754, 635, 558.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Acetonitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

Co₂C₄₈F₁₈H₅₄N₁₆P₃	C / %	H / %	N / %
berechnet	40.95	3.87	15.92
gefunden	40.80	4.10	15.82

$M (+ 2 \text{ MeCN}) = 1407.82 \text{ g/mol (Co}_2\text{C}_{48}\text{F}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{P}_3)$

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Co}_2\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_{14}$	296.76	296.80
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bptz})]^+$	$\text{CoC}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_{10}$	563.18	563.00
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$	$\text{CoC}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6$	204.58	204.60

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 256 (22973), 287 (24889), 358 (6511), 512 (5478), 650 (5683).

UV/Vis-Spektrum (Festkörper bei Raumtemperatur)

λ [nm] = 220, 256, 288, 355, 509, 646.

ESR-Spektrum (1.7 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 8 K, MA = 10 G und $\tilde{\nu} = 9.351964$ GHz)

$g_{eff} = 5.371, 2.823, 1.896$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.668, -1.914

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.747

Oxidationsseite: $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 0.150, 0.294, 1.375

Magnetische Messung

χT [$\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$] (300 K) = 2.07

μ_{eff} [μ_B] (300 K) = 4.07

7.3.3.10 Synthese von $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (10)

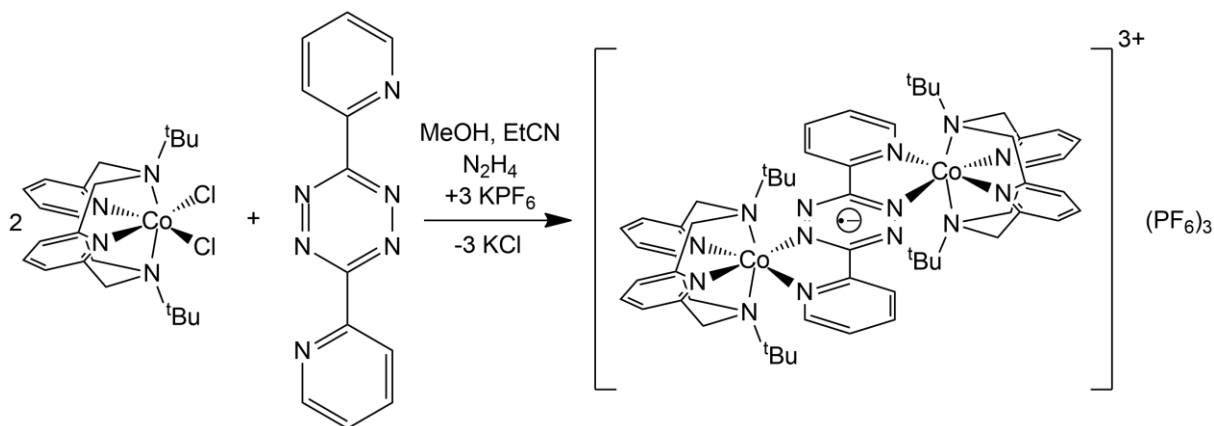


Abbildung 154: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (10).

$[Co(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$ (0.194 g, 0.40 mmol) und 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.048 g, 0.20 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gelöst, tropfenweise mit Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Kaliumhexafluorophosphat (0.112 g, 0.61 mmol) hinzugefügt und die dunkelviolette Suspension für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Methanol komplett entfernt, der dunkelviolette Rückstand in Propionitril (30 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die dunkelviolette Lösung konnten schwarz erscheinende kristalline Platten erhalten werden. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.226 g (0.14 mmol), 70 % (bezogen auf $[Co(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$)

Charakterisierung

$M = 1494.04 \text{ g/mol (Co}_2\text{C}_{56}\text{F}_{18}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{P}_3)$

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2975, 2919, 1606, 1579, 1469, 1456, 1424, 1400, 1386, 1366, 1336, 1296, 1282, 1258, 1221, 1190, 1172, 1153, 1112, 1087, 938, 921, 878, 832, 784, 752, 740, 711, 638, 555, 475, 463.$

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Propionitril pro Komplekkation berücksichtigt.

Co₂C₆₂F₁₈H₈₂N₁₆P₃	C / %	H / %	N / %
berechnet	46.42	5.15	13.97
gefunden	46.46	5.15	13.93

$M (+ 2 \text{ EtCN}) = 1604.20 \text{ g/mol (Co}_2\text{C}_{62}\text{F}_{18}\text{H}_{82}\text{N}_{16}\text{P}_3)$

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Co}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	352.82	353.10
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$	$\text{CoC}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_6$	246.62	246.60

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]) = 250 (26036), 290 (26184), 337 (8687), 515 (6726), 681 (7602).

ESR-Spektrum (2.0 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 7 K, MA = 10 G und $\tilde{\nu}$ = 9.347582 GHz)

g_{eff} = 5.210, 3.082, 1.999

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.760, -1.890

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.797

Oxidationsseite: $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 0.600, 0.985, 1.661

Magnetische Messung

χT [cm³·K·mol⁻¹] (300 K) = 2.08

μ_{eff} [μ_B] (300 K) = 4.08

7.3.3.11 Synthese von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (11)

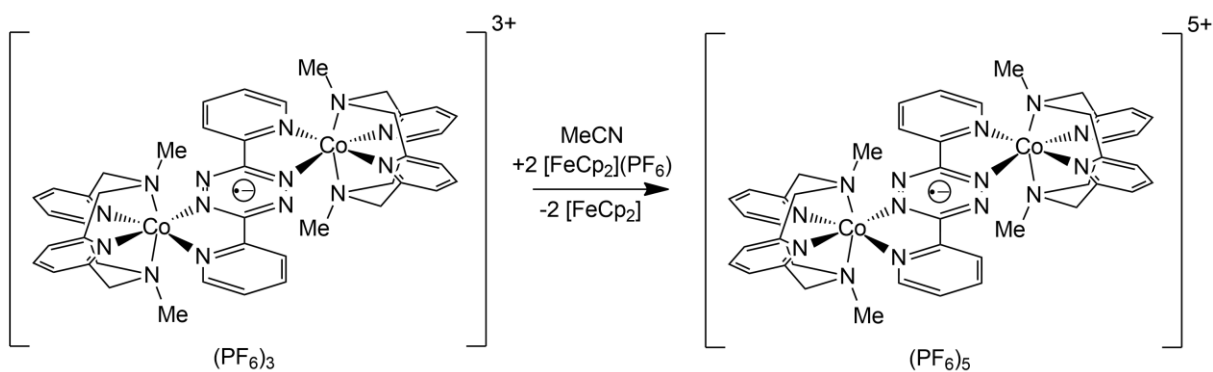


Abbildung 155: Reaktionsschema für die Synthese von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (11).

$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**9**) (0.157 g, 0.11 mmol) und Ferroceniumhexafluorophosphat (0.073 g, 0.22 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) vorgelegt und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Acetonitril komplett entfernt. Anschließend wurde der dunkelbraune Rückstand für eine Stunde im Ölpumpenvakuum getrocknet und währenddessen sporadisch mit dem Heißluftföhn erhitzt, um das gebildete Ferrocen durch Sublimation zu entfernen. Danach wurde Acetonitril (20 mL) hinzugegeben und über Celite filtriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die dunkelbraune Lösung konnten kleine rotbraune Kristalle erhalten werden. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.162 g (0.10 mmol), 91 % (bezogen auf $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**9**))

Charakterisierung

$M = 1615.64 \text{ g/mol (CO}_2\text{C}_{44}\text{F}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_5)$

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3668, 3599, 3097, 2999, 2971, 2922, 2250$ (Acetonitril), 1615, 1590, 1489, 1454, 1424, 1381, 1334, 1298, 1278, 1171, 1092, 1064, 1048, 1031, 984, 959, 941, 918, 822, 782, 746, 656, 640, 555, 497, 470.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurde ein Molekül Acetonitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

CO₂C₄₆F₃₀H₅₁N₁₅P₅	C / %	H / %	N / %
berechnet	33.35	3.10	12.68
gefunden	32.99	3.35	12.86

$M (+ 1 \text{ MeCN}) = 1656.70 \text{ g/mol (CO}_2\text{C}_{46}\text{F}_{30}\text{H}_{51}\text{N}_{15}\text{P}_5)$

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

$\lambda [\text{nm}] (\epsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]) = 254 (28825), 407 (3423), 472 (2104), 656 (554), 889 (195), 1061 (183).$

UV/Vis-Spektrum (Festkörper bei Raumtemperatur)

$\lambda [\text{nm}] = 219, 253, 471.$

366

ESR-Spektrum (2.1 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 70 K, MA = 10 G und $\tilde{\nu} = 9.416133$ GHz)

$$g_{eff} = 1.998$$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAPF₆-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.660, -1.800, -1.900

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 0.318, 0.161, -0.751

Oxidationsseite: $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 1.429

Magnetische Messung

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (300 \text{ K}) = 1.01$$

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (300 \text{ K}) = 0.40 \text{ (TIP-korrigiert)}$$

$$\mu_{eff} [\mu_B] (300 \text{ K}) = 2.85$$

7.3.3.12 Synthese von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4$ (**12**)

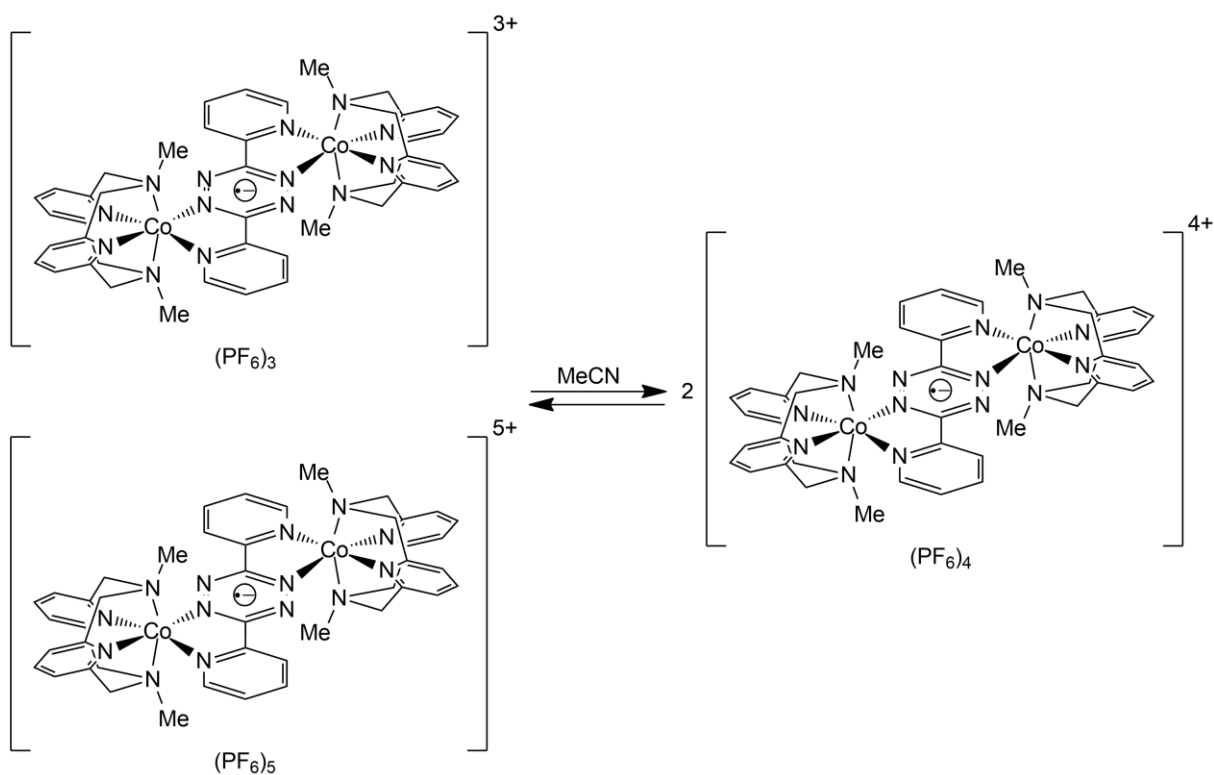


Abbildung 156: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4$ (12**).**

$\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (**9**) (0.057 g, 0.04 mmol) und $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_5 \cdot MeCN$ (**11**) (0.063 g, 0.04 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) gelöst und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die dunkelgrüne Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, auf ca. 25 mL eingengt und über Celite filtriert. Nach einer langsamen Diffusion von Diethylether konnten dunkelgrüne, verwachsene Kristalle erhalten werden, die zu einem geringen Teil mit rotbraunen Nadeln kontaminiert waren. Zum Schluss wurde die überstehende dunkelviolette Lösung dekantiert, die ausgefallenen Kristalle mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet. Mittels Kristallsortieren wurde versucht, die rotbraunen Nadeln zu entfernen, was aber nicht vollständig gelungen ist. Deshalb ist die folgende Ausbeute auf das Rohprodukt bezogen.

Ausbeute des Rohprodukts: 0.089 g (0.06 mmol), 75 % (bezogen auf $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**9**) bzw. $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (**11**))

Charakterisierung

$M = 1470.68 \text{ g/mol}$ ($\text{Co}_2\text{C}_{44}\text{F}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_4$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3655, 3582, 3100, 2997, 2968, 2907, 2885, 1613, 1583, 1489, 1450, 1426, 1381, 1337, 1318, 1286, 1262, 1218, 1169, 1126, 1105, 1086, 1044, 1021, 976, 959, 875, 826, 779, 748, 739, 683, 655, 634, 555, 498, 462.

Elementaranalyse

$\text{Co}_2\text{C}_{44}\text{F}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	35.93	3.29	13.33
gefunden	36.02	3.50	13.60

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 254 (30092), 288 (25005), 488 (3802), 655 (4507).

UV/Vis-Spektrum (Festkörper bei Raumtemperatur)

λ [nm] = 220, 255, 288, 350, 485, 663.

Magnetische Messung

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (300 \text{ K}) = 1.54$$

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (300 \text{ K}) = 1.05 \text{ (TIP-korrigiert)}$$

$$\mu_{\text{eff}} [\mu_{\text{B}}] (300 \text{ K}) = 3.51$$

7.3.3.13 Synthese von $\{[Fe(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (13)

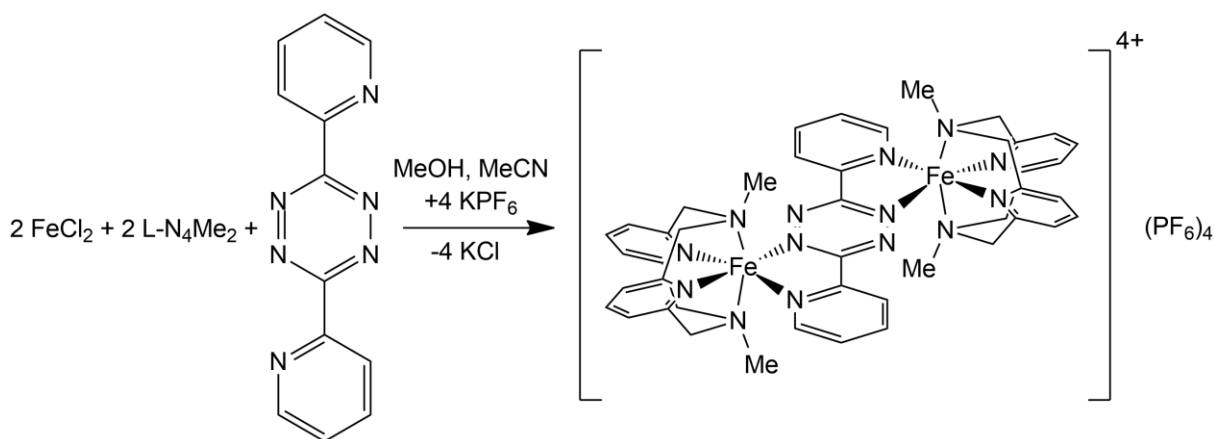


Abbildung 157: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Fe(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (13).

Wasserfreies Eisen(II)chlorid (0.064 g, 0.51 mmol) und *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.134 g, 0.50 mmol) wurden in Methanol (50 mL) vorgelegt und innerhalb von 30 min vier Mal mit dem Heißluftföhn zum Sieden erhitzt. Danach wurde die gelbe Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.060 g, 0.25 mmol) versetzt. Die nun dunkelblaue Lösung wurde daraufhin für eine Stunde zum Sieden gebracht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Kaliumhexafluorophosphat (0.184 g, 1.00 mmol) hinzugefügt und die dunkelblaue Suspension erneut für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Methanol komplett entfernt, der dunkelblaue Rückstand in Acetonitril (20 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die dunkelblaue Lösung konnten dunkelblaue kristalline Stäbchen erhalten werden. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.318 g (0.21 mmol), 82 % (bezogen auf FeCl₂)

Charakterisierung

$M = 1464.51 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{C}_{44}\text{F}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{P}_4$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3431 (Wasser), 3091, 2993, 2935, 2252 (Acetonitril), 1608, 1585, 1485, 1454, 1420, 1375, 1323, 1252, 1156, 1112, 1085, 1040, 986, 903, 839, 783, 752, 741, 659, 649, 557, 491.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Acetonitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

$\text{Fe}_2\text{C}_{48}\text{F}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{P}_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	37.28	3.52	14.49
gefunden	37.34	3.75	14.69

$M (+ 2 \text{ MeCN}) = 1546.61 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{C}_{48}\text{F}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_{16}\text{P}_4$)

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 307 (26173), 677 (7469), 857 (16257), 943 (15429).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 8.22 (t, 2 H, H-3, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 8.12 – 8.10 (m, 4 H, H-13, H-14), 7.91 (t, 2 H, H-8, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.86 (dd, 2 H, H-16, $^3\text{J} = 5.5$ Hz, $^4\text{J} = 2.0$ Hz), 7.78 (d, 4 H, H-2, H-4, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 7.70 – 7.65 (m, 2 H, H-15), 7.35 (d, 4 H, H-7, H-9, $^3\text{J} = 7.9$ Hz), 4.52 – 4.28 (m, 16 H, CH_2), 1.74 (s, 12 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 173.0 (C-11), 160.7 (L- N_4Me_2), 160.5 (L- N_4Me_2), 154.5 (C-16), 152.6 (C-12), 141.6 (C-3), 140.1 (C-8), 139.8 (C-13, C-14), 131.4 (C-15), 128.5 (C-13, C-14), 123.3 (C-2, C-4), 121.2 (C-7, C-9), 72.8 (CH_2), 72.0 (CH_2), 52.2 (CH_3).

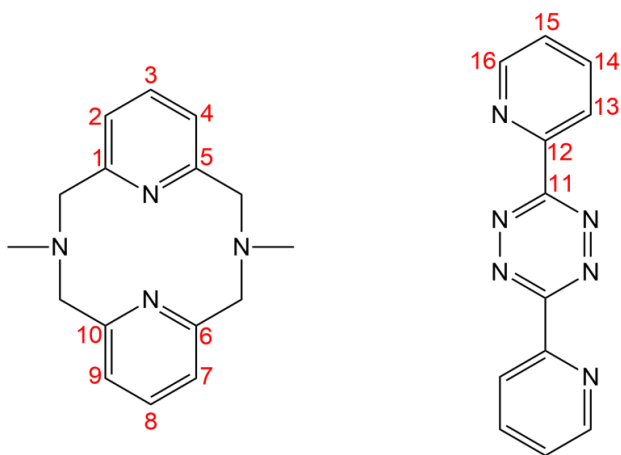


Abbildung 158: Nummerierung für die C-Atome von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.830
 $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.111, -1.128

Oxidationsseite: E_{pa} [V] vs. SCE = 0.875, 1.972
 $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 1.160

7.3.3.14 Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (14)

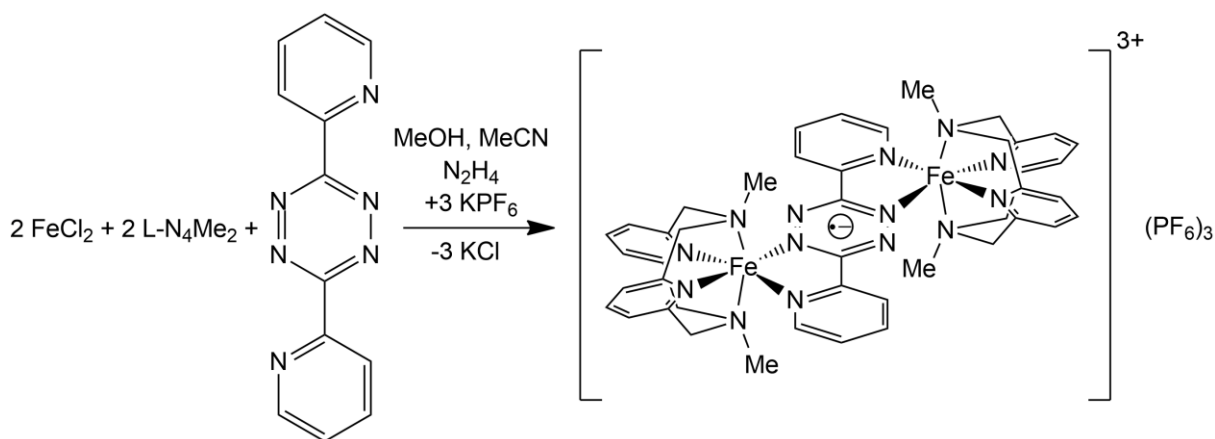


Abbildung 159: Reaktionsschema für die Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (14).

Wasserfreies Eisen(II)chlorid (0.062 g, 0.50 mmol) und *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (0.135 g, 0.50 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gelöst und innerhalb einer Zeitspanne von 30 min mit dem Heißluftföhn vier Mal zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Lösung mit 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.059 g, 0.25 mmol) versetzt. Anschließend wurde tropfenweise Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) der dunkelblauen Lösung zugesetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Kaliumhexafluorophosphat (0.140 g, 0.76 mmol) hinzugefügt und die schwarze Suspension für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Daraufhin wurde diese auf Raumtemperatur abgekühlt und das Methanol komplett entfernt. Der schwarze Rückstand wurde in Acetonitril (20 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die schwarze Lösung konnten schwarze kristalline Nadeln und ein kristalliner roter Feststoff erhalten werden. Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert, das inhomogene Produktgemisch mit Diethylether gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und erneut in Acetonitril (20 mL) aufgenommen. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die schwarze Lösung konnten schwarze kristalline

Nadeln ohne erkennbare Nebenprodukte isoliert werden. Diese wurden mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.099 g (0.07 mmol), 28 % (bezogen auf FeCl₂)

Charakterisierung

$M = 1319.53 \text{ g/mol}$ (Fe₂C₄₄F₁₈H₄₈N₁₄P₃)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3430 (Wasser), 3087, 2985, 2936, 2889, 1607, 1579, 1480, 1449, 1415, 1384, 1342, 1323, 1279, 1252, 1161, 1121, 1085, 1039, 1018, 988, 840, 778, 758, 648, 558, 499.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurde ein Molekül Acetonitril pro Komplekkation berücksichtigt.

Fe ₂ C ₄₆ F ₁₈ H ₅₃ N ₁₅ OP ₃	C / %	H / %	N / %
berechnet	40.61	3.78	15.44
gefunden	39.22	3.88	15.27

$M (+ 1 \text{ MeCN}) = 1360.60 \text{ g/mol}$ (Fe₂C₄₆F₁₈H₅₁N₁₅P₃)

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(MeCN) ₂] ²⁺	FeC ₂₀ H ₂₆ N ₆	203.08	203.10

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 251 (20065), 289 (21773), 404 (10137), 589 (8841), 792 (7623), 939 (3141).

ESR-Spektrum (1.9 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 41 K, MA = 5 G und $\tilde{\nu} = 9.348501$ GHz)

$g_{\text{eff}} = 2.016, 2.006, 1.962$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.814, -2.050

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -1.112

Oxidationsseite: $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.112, 1.162, 1.911

Magnetische Messung

χT [$\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$] (300 K) = 0.59

χT [$\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$] (300 K) = 0.32 (TIP-korrigiert)

μ_{eff} [μ_B] (300 K) = 2.17

7.3.3.15 Synthese von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15)

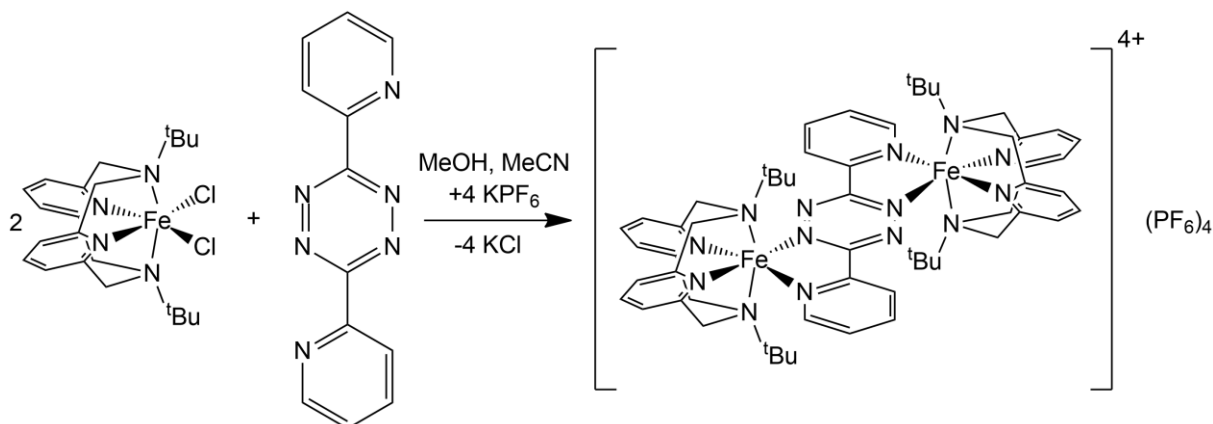


Abbildung 160: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15).

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (0.084 g, 0.18 mmol), 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.023 g, 0.10 mmol) und Kaliumhexafluorophosphat (0.071 g, 0.39 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gegeben und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Methanol komplett entfernt, der dunkelblaue Rückstand in Acetonitril (20 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Mittels Diffusion von Diethylether in die dunkelblaue Lösung wurden dunkelblaue kristalline Nadeln erhalten. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.061 g (0.04 mmol), 44 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$)

Charakterisierung

$M = 1632.83 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{C}_{56}\text{F}_{24}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{P}_4$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3437 (Wasser), 3110, 3020, 2990, 2954, 1607, 1586, 1476, 1442, 1421, 1408, 1374, 1325, 1289, 1261, 1176, 1152, 1115, 1046, 1015, 943, 840, 793, 753, 741, 706, 659, 616, 557, 488.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden drei Moleküle Acetonitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

$\text{Fe}_2\text{C}_{62}\text{F}_{24}\text{H}_{81}\text{N}_{17}\text{P}_4$	C / %	H / %	N / %
berechnet	42.41	4.65	13.56
gefunden	42.23	4.81	13.54

M (+ 3 MeCN) = 1755.99 g/mol ($\text{Fe}_2\text{C}_{62}\text{F}_{24}\text{H}_{81}\text{N}_{17}\text{P}_4$)

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 249 (22409), 306 (19861), 680 (5624), 895 (7914), 984 (8937).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 8.57 (t, 2 H, H-3, $^3J = 7.9$ Hz), 8.20 – 8.19 (m, 4 H, H-13, H-14), 8.14 – 8.09 (m, 6 H, H-2, H-4, H-8), 7.82 - 7.78 (m, 2 H, H-15), 7.66 (d, 2 H, H-16, $^3J = 5.6$ Hz), 7.54 (d, 4 H, H-7, H-9, $^3J = 8.0$ Hz), 4.28 - 4.07 (m, 12 H, CH_2), 3.96 – 3.92 (m, 4 H, CH_2), 0.99 (s, 11 H, CH_3), 0.29 (s, 10 H, CH_3), -0.05 (s, 12 H, CH_3).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur): δ [ppm] = 178.3 (C-11), 164.6 (L- N_4^tBu_2), 163.9 (L- N_4^tBu_2), 156.0 (C-16), 155.2 (C-12), 143.7 (C-3), 142.1 (C-2, C-4, C-8), 141.4 (C-13, C-14), 131.2 (C-15), 128.2 (C-13, C-14), 123.90 (C-2, C-4, C-8), 121.4 (C-7, C-9), 69.0 (L- N_4^tBu_2), 63.5 (CH_2), 63.0 (CH_2), 27.8 (CH_3), 26.5 (CH_3), 23.2 (CH_3).

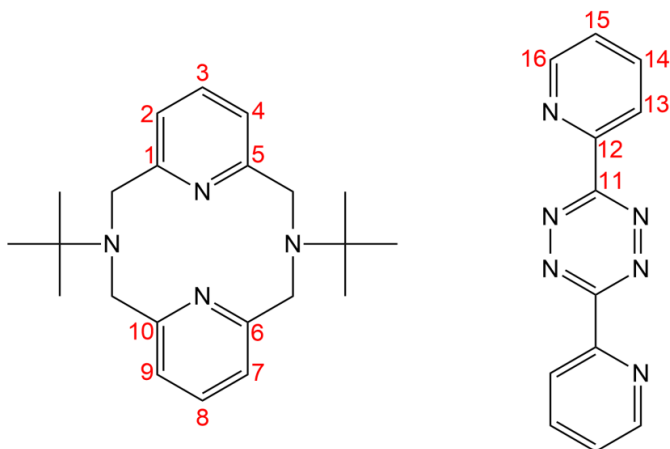


Abbildung 161: Nummerierung für die C-Atome von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -0.157, -1.850

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 0.157, -0.643

Oxidationsseite: E_{pa} [V] vs. SCE = 0.803, 1.178, 1.484

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 1.345

7.3.3.16 Synthese von $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (16)

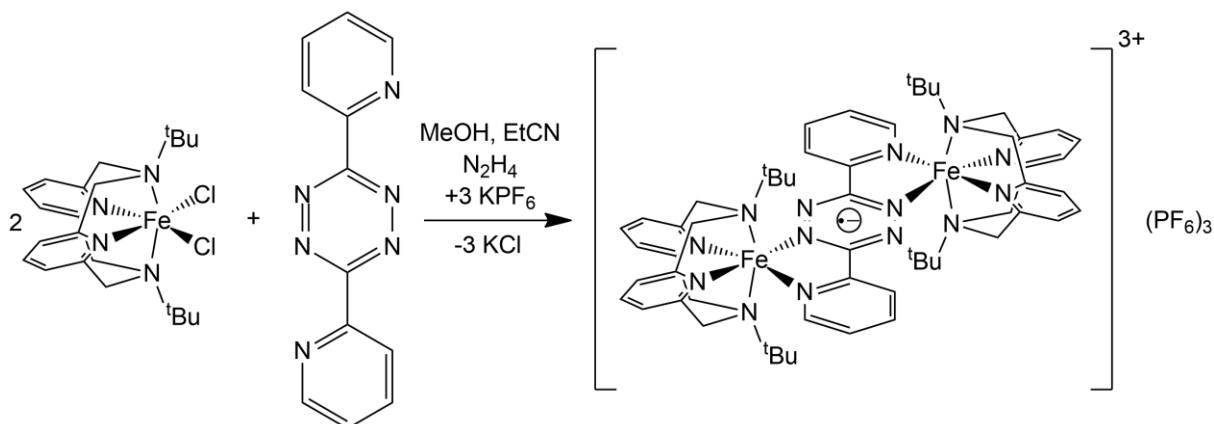


Abbildung 162: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (16).

$[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$ (0.188 g, 0.39 mmol) und 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.051 g, 0.22 mmol) wurden zusammen in Methanol (50 mL) vorgelegt. Danach wurde Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) zu der dunkelblauen Lösung hinzugefügt und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im nächsten Schritt wurde die schwarze Lösung mit Kaliumhexafluorophosphat (0.133 g, 0.72 mmol) versetzt und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Methanol komplett entfernt, der schwarze Rückstand in Propionitril (30 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Mittels Diffusion von Diethylether in die schwarze Lösung konnten dünne schwarze kristalline Plättchen erhalten werden. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.198 g (0.12 mmol), 62 % (bezogen auf $[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$)

Charakterisierung

$M = 1487.87 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{C}_{56}\text{F}_{18}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{P}_3$)

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2987, 2951, 2242$ (Propionitril), 1604, 1579, 1473, 1459, 1433, 1419, 1407, 1385, 1373, 1338, 1316, 1280, 1273, 1253, 1227, 1182, 1159, 1073, 900, 876, 830, 787, 754, 710, 676, 645, 555, 488, 469.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden zwei Moleküle Propionitril pro Komplekkation berücksichtigt.

$\text{Fe}_2\text{C}_{62}\text{F}_{18}\text{H}_{82}\text{N}_{16}\text{P}_3$	C / %	H / %	N / %
berechnet	46.60	5.17	14.02
gefunden	46.47	5.05	14.14

$M (+ 2 \text{ EtCN}) = 1598.02 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{C}_{62}\text{F}_{18}\text{H}_{82}\text{N}_{16}\text{P}_3$)

ESI-MS

Fragment	Summenformel	m/z (theo.)	m/z (exp.)
$[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	$\text{Fe}_2\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$	350.83	351.00
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$	$\text{FeC}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_6$	245.13	245.20
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}]^+$	$\text{FeC}_{22}\text{ClH}_{32}\text{N}_4$	443.17	443.20

UV/Vis-Spektrum (in MeCN bei Raumtemperatur)

λ [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) = 251 (19964), 291 (21782), 403 (7674), 496 (4261), 561 (5408), 734 (5532).

UV/Vis-Spektrum (Festkörper bei 273 K)

λ [nm] = 308, 379, 496, 596, 733, 883, 981.

ESR-Spektrum (2.3 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 41 K, MA = 2 G und $\tilde{\nu} = 9.346755$ GHz)

$g_{eff} = 1.998, 1.989, 1.897$

Cyclovoltammetrie (in 0.2 M TBAP-MeCN-Lösung)

Reduktionsseite: E_{pc} [V] vs. SCE = -1.839

$E_{1/2}$ [V] vs. SCE = -0.652

Oxidationsseite: $E_{1/2}$ [V] vs. SCE = 0.157, 1.343

Magnetische Messung

χT [$\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$] (2 K) = 0.50

χT [$\text{cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$] (2 K) = 0.50 (TIP-korrigiert)

μ_{eff} [μ_B] (2 K) = 2.01

7.3.3.17 Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17)

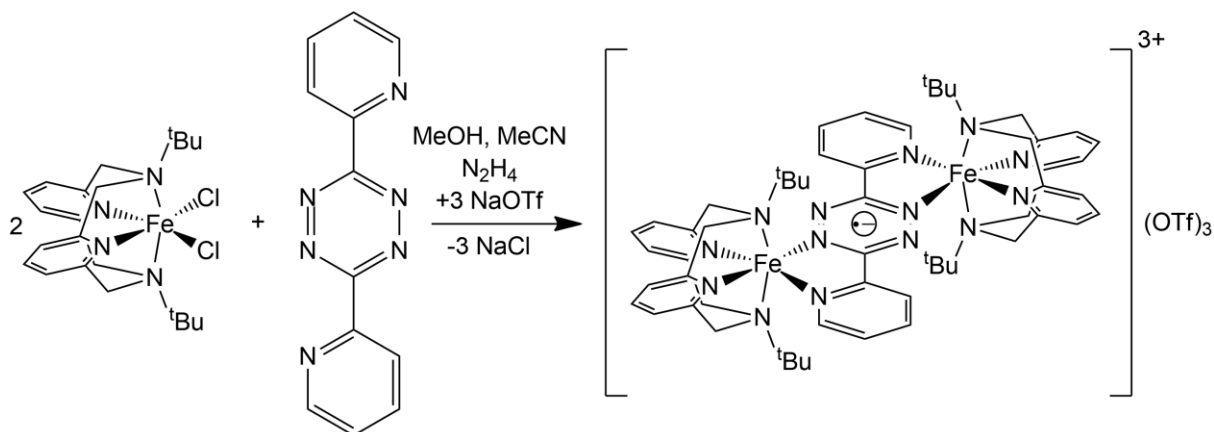


Abbildung 163: Reaktionsschema für die Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17).

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (0.132 g, 0.28 mmol) und 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.036 g, 0.15 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gelöst. Danach wurde Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) zu der dunkelblauen Lösung hinzugefügt und diese für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die nun schwarze Lösung mit Natriumtriflat (0.085 g, 0.49 mmol) versetzt und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Methanol komplett entfernt und der schwarze Rückstand in Acetonitril (30 mL) aufgenommen. Zum Schluss wurde über Celite filtriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die schwarze Lösung konnten schwarze dünne kristalline Plättchen erhalten werden. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, das Produkt mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.116 g (0.08 mmol), 57 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$)

Charakterisierung

$M = 1500.17 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{C}_{59}\text{F}_9\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{O}_9\text{S}_3$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3072, 2984, 2948, 2926, 1603, 1583, 1455, 1444, 1419, 1406, 1384, 1296, 1258, 1223, 1136, 1072, 1028, 961, 941, 912, 855, 795, 778, 753, 709, 675, 659, 634, 571, 516, 487, 464.

Elementaranalyse

$\text{Fe}_2\text{C}_{59}\text{F}_9\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{O}_9\text{S}_3$	C / %	H / %	N / %	S / %
berechnet	47.24	4.84	13.07	6.41
gefunden	47.03	4.72	13.09	6.56

UV/Vis-Spektrum (Festkörper bei Raumtemperatur)

λ [nm] = 220, 253, 296, 403, 504, 578, 763, 931, 983.

ESR-Spektrum (2.0 mM in 0.2 M TBAP-DMF-Lösung bei 40 K, MA = 10 G und $\tilde{\nu} = 9.346696 \text{ GHz}$)

$g_{\text{eff}} = 1.989, 1.979, 1.888$

ESR-Spektrum (Festkörper bei 5 K, MA = 5 G und $\tilde{\nu} = 9.367589 \text{ GHz}$)

$g_{\text{eff}} = 7.554, 4.209, 1.938$

Magnetische Messung

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (2 \text{ K}) = 1.38$$

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (2 \text{ K}) = 1,37 \text{ (TIP-korrigiert)}$$

$$\mu_{\text{eff}} [\mu_{\text{B}}] (2 \text{ K}) = 3.32$$

7.3.3.18 Synthese von $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](ClO_4)_3$ (18)

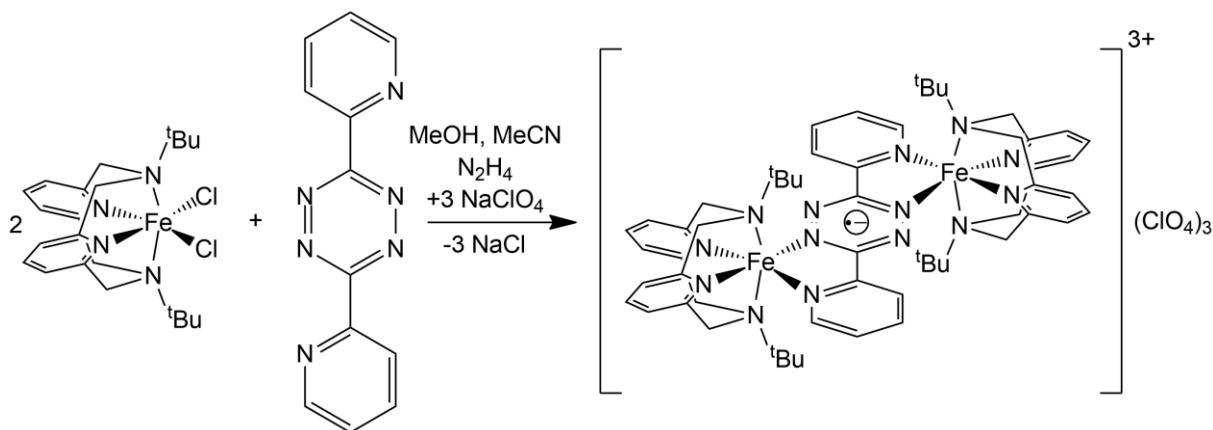


Abbildung 164: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](ClO_4)_3$ (18).

$[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$ (0.127 g, 0.27 mmol) und 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.033 g, 0.14 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gelöst und mit Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) versetzt. Dabei nahm die zunächst dunkelblaue Lösung eine schwarze Färbung an. Anschließend wurde diese für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und Natriumperchlorat (0.053 g, 0.43 mmol) hinzugegeben. Im nächsten Schritt wurde für eine Stunde zum Sieden erhitzt und die entstandene schwarze Suspension wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde das Methanol komplett entfernt, der schwarze Rückstand in Acetonitril (25 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Mittels langsamer Diffusion von Diethylether in die schwarze Lösung bildete sich ein schwarzer mikrokristalliner Niederschlag aus. Dieser wurde isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.109 g (0.08 mmol), 59 % (bezogen auf $[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$)

Charakterisierung

$M = 1351.32 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{C}_{56}\text{Cl}_3\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{O}_{12}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3082, 2975, 2923, 1600, 1581, 1455, 1429, 1403, 1375, 1334, 1278, 1257, 1224, 1180, 1072, 999, 958, 934, 897, 861, 841, 788, 751, 707, 676, 660, 642, 621, 562, 544, 530, 488, 462.

Elementaranalyse

$\text{Fe}_2\text{C}_{56}\text{Cl}_3\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{O}_{12}$	C / %	H / %	N / %
berechnet	49.77	5.37	14.51
gefunden	49.49	5.53	14.25

UV/Vis-Spektrum (Festkörper bei Raumtemperatur)

λ [nm] = 219, 253, 296, 493, 566, 717, 901, 940, 988.

ESR-Spektrum (Festkörper bei 5 K, MA = 1 G und $\tilde{\nu} = 9.371243 \text{ GHz}$)

$g_{\text{eff}} = 4.208, 1.949, 1.875$

Magnetische Messung

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (2 \text{ K}) = 0.39$$

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (2 \text{ K}) = 0.39 \text{ (TIP-korrigiert)}$$

$$\mu_{\text{eff}} [\mu_{\text{B}}] (2 \text{ K}) = 1.77$$

7.3.3.19 Synthese von $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](AsF_6)_3 \cdot 0.5 Et_2O$ (19)

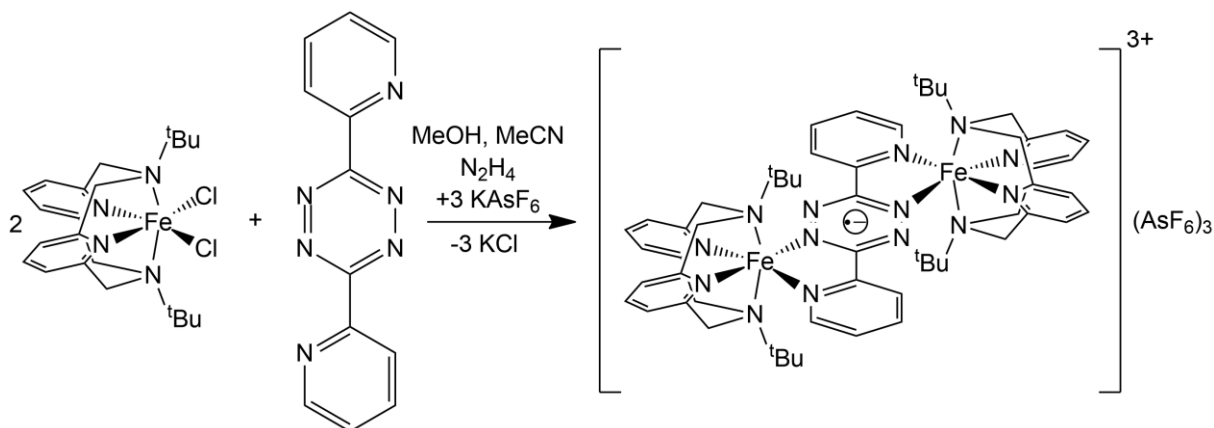


Abbildung 165: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](AsF_6)_3 \cdot 0.5 Et_2O$ (19).

$[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$ (0.340 g, 0.71 mmol) und 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.084 g, 0.36 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gegeben und mit Hydrazin-Monohydrat (0.1 mL) versetzt. Es kam zu einer Farbänderung von dunkelblau nach schwarz. Nachdem die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde Kaliumhexafluoroarsenat (0.246 g, 1.08 mmol) hinzugefügt und die schwarze Suspension für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das Methanol komplett entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril (30 mL) gelöst und über Celite filtriert. Mittels langsamer Diffusion von Diethylether in die schwarze Lösung konnten schwarze kristalline Plättchen erhalten werden. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.209 g (0.13 mmol), 37 % (bezogen auf $[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$)

Charakterisierung

$M = 1619.71 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{As}_3\text{C}_{56}\text{F}_{18}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2984, 2945, 2861, 1603, 1583, 1457, 1438, 1420, 1405, 1382, 1352, 1334, 1315, 1273, 1258, 1224, 1181, 1159, 1135, 1116, 1072, 1026, 997, 938, 911, 860, 842, 790, 752, 690, 642, 562, 546, 530, 464.

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurde ein halbes Molekül Diethylether pro Komplexbildung berücksichtigt.

$\text{Fe}_2\text{As}_3\text{C}_{58}\text{F}_{18}\text{H}_{77}\text{N}_{14}\text{O}_{0.5}$	C / %	H / %	N / %
berechnet	42.05	4.68	11.84
gefunden	42.38	4.65	12.14

$M (+ 0.5 \text{ Et}_2\text{O}) = 1656.77 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{As}_3\text{C}_{58}\text{F}_{18}\text{H}_{77}\text{N}_{14}\text{O}_{0.5}$)

UV/Vis-Spektrum (Festkörper bei Raumtemperatur)

λ [nm] = 218, 252, 296, 402, 497, 569, 737, 976.

Magnetische Messung

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (2 \text{ K}) = 0.45$$

$$\chi T [\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}] (2 \text{ K}) = 0.45 \text{ (TIP-korrigiert)}$$

$$\mu_{\text{eff}} [\mu_{\text{B}}] (2 \text{ K}) = 1.90$$

7.3.3.20 Synthese von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (20)

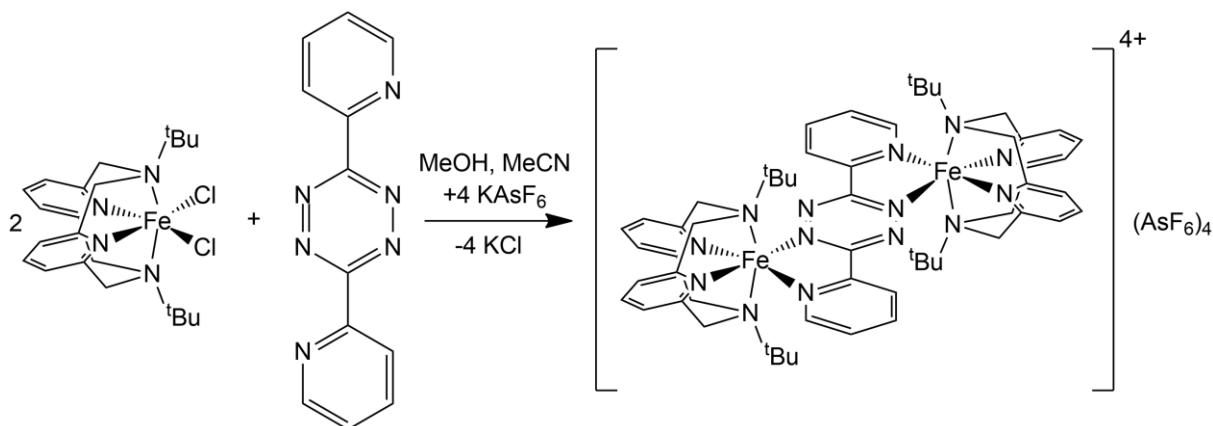


Abbildung 166: Reaktionsschema für die Synthese von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (20).

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (0.240 g, 0.50 mmol), 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-Tetrazin (0.059 g, 0.25 mmol) und Kaliumhexafluoroarsenat (0.232 g, 1.02 mmol) wurden in Methanol (50 mL) gegeben und für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Methanol komplett entfernt, der dunkelblaue Rückstand in Acetonitril (25 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Mittels Diffusion von Diethylether in die dunkelblaue Lösung wurden dunkelblaue kristalline Nadeln erhalten. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.386 g (0.20 mmol), 80 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$)

Charakterisierung

$M = 1808.62 \text{ g/mol}$ ($\text{Fe}_2\text{As}_4\text{C}_{56}\text{F}_{24}\text{H}_{72}\text{N}_{14}$)

Elementaranalyse

Für die folgende Elementaranalyse wurden drei Moleküle Acetonitril pro Komplexbildung berücksichtigt.

Fe₂As₄C₆₂F₂₄H₈₁N₁₇	C / %	H / %	N / %
berechnet	38.55	4.23	12.33
gefunden	38.43	4.23	12.16

$M (+ 3 \text{ MeCN}) = 1931.78 \text{ g/mol (Fe}_2\text{As}_4\text{C}_{62}\text{F}_{24}\text{H}_{81}\text{N}_{17})$

7.3.3.21 Synthese von $[\{^{57}\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ und $[\{^{57}\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$

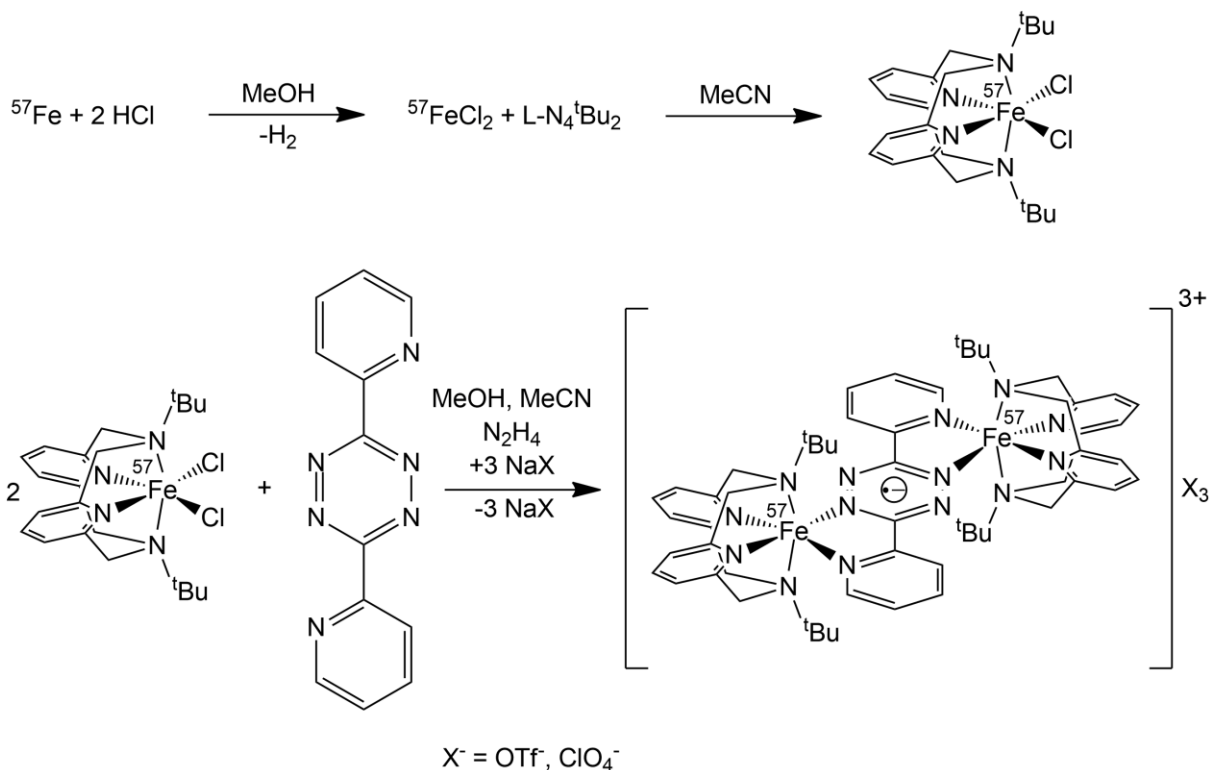


Abbildung 167: Reaktionsschema für die Synthese von $[\{^{57}\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$.

Die Synthese des wasserfreien FeCl_2 erfolgte in Anlehnung an eine etablierte Literaturvorschrift.^[223]

Fe - und ^{57}Fe -Pulver wurden in Methanol (50 mL) suspendiert und nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure (1 mL) für 3 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde weitere Salzsäure (0.5 mL) zu der farblosen Lösung hinzugegeben und für 2 h auf 80 °C erhitzt. Danach wurde diese Prozedur ein zweites Mal wiederholt. Im Anschluss wurde das Methanol komplett entfernt und der farblose Rückstand insgesamt zwei Mal mit Methanol (20 mL) versetzt, welches anschließend jeweils wieder entfernt worden ist. Zum Schluss wurde das Zwischenprodukt für 1 h bei 80 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

In der zweiten Stufe wurde der farblose Rückstand mit *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan und Acetonitril (50 mL) versetzt. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde diese auf 25 mL eingeeengt und über Celite filtriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether konnten danach gelbe Kristalle erhalten werden. Diese wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet. Die Durchführung der dritten Stufe vollzog sich in Analogie zu der Synthese der Verbindungen **17** und **18**. Die folgenden Tabellen beinhalten die jeweiligen Ansätze und Ausbeuten.

Tabelle 61: Ansatz und Ausbeute für die Synthese von $[\{^{57}\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g
Fe	0.84	0.047
⁵⁷ Fe	0.19	0.011
L-N ₄ ^t Bu ₂	1.02	0.359
[⁵⁷ Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂]	0.25	0.122
bptz	0.14	0.033
NaOTf	0.42	0.073
Ausbeute	0.134 g (0.09 mmol), 72 % (bezogen auf [⁵⁷ Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂])	

Elementaranalyse

⁵⁷ Fe ₂ C ₅₉ F ₉ H ₇₂ N ₁₄ O ₉ S ₃	C / %	H / %	N / %	S / %
berechnet	47.22	4.80	13.07	6.41
gefunden	47.13	4.82	13.22	6.42

Tabelle 62: Ansatz und Ausbeute für die Synthese von $\{^{57}\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})(\text{ClO}_4)_3$.

Substanz	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g
Fe	0.82	0.046
^{57}Fe	0.18	0.010
L-N ₄ ^t Bu ₂	1.02	0.360
[$^{57}\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2$]	0.33	0.158
bptz	0.17	0.040
NaClO ₄	0.54	0.066
Ausbeute	0.131 g (0.10 mmol), 61 % (bezogen auf [$^{57}\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2$])	

Elementaranalyse

$^{57}\text{Fe}_2\text{C}_{56}\text{Cl}_3\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{O}_{12}$	C / %	H / %	N / %
berechnet	49.75	5.33	14.51
gefunden	49.54	5.44	14.79

8. Literatur

- [1] W. Plass, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, 32, 323.
- [2] K. S. Kumar, M. Ruben, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2021**, 60, 7502.
- [3] X. Ma, E. A. Suturina, S. De, P. Négrier, M. Rouzières, R. Clérac, P. Dechambenoit, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, 57, 7841.
- [4] A. Benchohra, C. Méthivier, J. Landoulsi, D. Kreher, R. Lescouëzec, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2020**, 56, 6587.
- [5] T. J. Woods, M. F. Ballesteros-Rivas, S. M. Ostrovsky, A. V. Palii, O. S. Reu, S. I. Klokishner, K. R. Dunbar, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2015**, 21, 10302.
- [6] Y. Wang, J. Li, L. Zhang, C. Chen, R. Feng, Y. Zhao, Y.-Q. Zhang, G. Tan, Y. Song, X. Wang, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2018**, 47, 17211.
- [7] H. Hao, T. Jia, X. Zheng, P. Liu, Z. Zeng, *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 4808.
- [8] M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6098.
- [9] J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martínez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-García, M. Julve, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, 339, 17.
- [10] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **1998**.
- [11] H.-J. Krüger, *Molecular Magnetism in Coordination Complexes*. Vorlesung, **Wintersemester 2017/2018**.
- [12] X. Liu, X. Feng, K. R. Meihaus, X. Meng, Y. Zhang, L. Li, J.-L. Liu, K. S. Pedersen, L. Keller, W. Shi et al., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2020**, 59, 10610.
- [13] M. Reh, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2018**.
- [14] K. Senthil Kumar, Y. Bayeh, T. Gebretsadik, F. Elemo, M. Gebrezgiabher, M. Thomas, M. Ruben, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2019**, 48, 15321.
- [15] S. Brooker, *Chemical Society reviews* **2015**, 44, 2880.
- [16] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Spin crossover in transition metal compounds*, Springer, Berlin, [London], **2004**.
- [17] R. W. Hogue, S. Singh, S. Brooker, *Chemical Society reviews* **2018**, 47, 7303.
- [18] H. L. Feltham, A. S. Barltrop, S. Brooker, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, 344, 26.
- [19] P. Gütlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein journal of organic chemistry* **2013**, 9, 342.
- [20] A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2522.
- [21] L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1937**, 70, 2067.
- [22] K. Madeja, E. König, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1963**, 25, 377.
- [23] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184.
- [24] L. Wiehl, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1993**, 49, 289.

- [25]a) J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3158; b) C. Hannay, M.-J. Hubin-Franskin, F. Grandjean, V. Briois, A. Polian, S. Trofimenko, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5580.
- [26]H. R. Chang, J. K. McCusker, H. Toftlund, S. R. Wilson, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6814.
- [27]L. L. Martin, R. L. Martin, K. S. Murray, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1387.
- [28]H. A. Goodwin, E. S. Kucharski, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 1115.
- [29]a) B. J. Childs, D. C. Craig, M. L. Scudder, H. A. Goodwin, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *274*, 32; b) R. J. Dosser, W. J. Eilbeck, A. E. Underhill, P. R. Edwards, C. E. Johnson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, *0*, 810.
- [30]P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419.
- [31]J. C. Dabrowiak, P. H. Merrell, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1979.
- [32]A. Desideri, J. B. Raynor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2051.
- [33]H.-J. Krüger, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2450.
- [34]M. Graf, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2009**.
- [35]S. Reh, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2014**.
- [36]M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 950.
- [37]a) A. Vidal, F. Battistin, B. Milani, G. Balducci, E. Alessio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 321; b) D. H. Gibson, J. G. Andino, M. S. Mashuta, *Organometallics* **2005**, *24*, 5067.
- [38]T. Brietzke, W. Mickler, A. Kelling, U. Schilde, H.-J. Krüger, H.-J. Holdt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4632.
- [39]C. Jørgensen, *Coordination Chemistry Reviews* **1966**, *1*, 164.
- [40]M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275.
- [41]C. G. Pierpont, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *216-217*, 99.
- [42]W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752.
- [43]W. Kaim, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2019**, *48*, 8521.
- [44]a) G. S. Day, B. Pan, D. L. Kellenberger, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, *47*, 3634; b) M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2011**, *40*, 2419; c) J. I. van der Vlugt, E. A. Pidko, D. Vogt, M. Lutz, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7513.
- [45]a) A. C. Bowman, J. England, S. Sproules, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2242; b) J. England, C. C. Scarborough, T. Weyhermüller, S. Sproules, K. Wieghardt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4605; c) W. Kaim, M. Sieger, S. Greulich, B. Sarkar, J. Fiedler, S. Zálíš, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695*, 1052; d) D. Kalinina, C. Dares, H. Kaluarachchi, P. G. Potvin, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10110.
- [46]R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9741.
- [47]C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coordination Chemistry Reviews* **1981**, *38*, 45.
- [48]A. Grupp, M. Bubrin, F. Ehret, Q. Zeng, F. Hartl, H. Kvapilová, S. Zálíš, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 110.

- [49]S. Demir, I.-R. Jeon, J. R. Long, T. D. Harris, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 289-290, 149.
- [50]N. Mavragani, A. A. Kitos, J. L. Brusso, M. Murugesu, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2021**, 27, 5091.
- [51]D. I. Alexandropoulos, K. R. Vignesh, H. Xie, K. R. Dunbar, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2020**, 56, 9122.
- [52]U. Albold, H. Bamberger, P. P. Hallmen, J. van Slageren, B. Sarkar, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2019**, 58, 9802.
- [53]M. K. Singh, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2020**, 49, 4539.
- [54]R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru, R. E. P. Winpenney, *Nature chemistry* **2013**, 5, 673.
- [55]a) K. Osanai, A. Okazawa, T. Nogami, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14008; b) A. Cogne, J. Laugier, D. Luneau, P. Rey, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5510; c) D. Luneau, F. M. Romero, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5078; d) A. Okazawa, Y. Nagaichi, T. Nogami, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8859.
- [56]a) C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, P. Rey, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4223; b) X. Wang, P. Xu, X. Bao, F. Wang, Y. Chen, Y. Wei, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, 639, 176; c) Y.-L. Wang, Y.-Y. Gao, Y. Ma, Q.-L. Wang, L.-C. Li, D.-Z. Liao, *Journal of Solid State Chemistry* **2013**, 202, 276.
- [57]A. I. Poddel'sky, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253, 291.
- [58]A. E. Thorarinsdottir, R. Bjornsson, T. D. Harris, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 4634.
- [59]a) T. M. Barclay, R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, Z. Xu, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2002**, 1688; b) J. Britten, N. G. R. Hearn, K. E. Preuss, J. F. Richardson, S. Bin-Salamon, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3934; c) E. M. Fatila, M. Rouzières, M. C. Jennings, A. J. Lough, R. Clérac, K. E. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9596; d) V. Kumar, S. Shova, G. Novitchi, C. Train, *Comptes Rendus Chimie* **2019**, 22, 541; e) H. Kamebuchi, M. Okubo, A. Okazawa, M. Enomoto, J. Harada, K. Ogawa, G. Maruta, S. Takeda, N. Kojima, C. Train et al., *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, 16, 9086; f) G. Novitchi, S. Shova, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. Train, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 12122.
- [60]a) K. R. Meihaus, J. F. Corbey, M. Fang, J. W. Ziller, J. R. Long, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3099; b) J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14236; c) W. J. Evans, M. Fang, G. Zucchi, F. Furche, J. W. Ziller, R. M. Hoekstra, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11195; d) S. Demir, M. I. Gonzalez, L. E. Darago, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat Commun* **2017**, 8, 2144.
- [61]J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nature Chem* **2011**, 3, 538.
- [62]T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7856.
- [63]S. Demir, J. M. Zadrozny, M. Nippe, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18546.
- [64]S. Demir, M. Nippe, M. I. Gonzalez, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 4701.

- [65]a) C. A. Gould, L. E. Darago, M. I. Gonzalez, S. Demir, J. R. Long, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 10103; b) J. O. Moilanen, N. F. Chilton, B. M. Day, T. Pugh, R. A. Layfield, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 5521.
- [66]I.-R. Jeon, J. G. Park, D. J. Xiao, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16845.
- [67]O. Stetsiuk, A. Abhervé, N. Avarvari, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 5759.
- [68]X. Ma, E. A. Suturina, M. Rouzières, M. Platonov, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Clérac, P. Dechambenoit, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7721.
- [69]a) A. I. Olivos Suarez, V. Lyaskovskyy, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, B. de Bruin, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12510; b) V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270; c) O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440; d) V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg, T. R. Ward, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10228.
- [70]M. M. Khusniyarov, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1228.
- [71]D. M. D'Alessandro, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8957.
- [72]a) D. E. Freedman, D. M. Jenkins, A. T. Iavarone, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2884; b) A. I. Gaudette, I.-R. Jeon, J. S. Anderson, F. Grandjean, G. J. Long, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12617.
- [73]S. Fortier, J. J. Le Roy, C.-H. Chen, V. Vieru, M. Murugesu, L. F. Chibotaru, D. J. Mindiola, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14670.
- [74]F.-S. Guo, R. A. Layfield, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3130.
- [75]a) N. J. Hill, I. Vargas-Baca, A. H. Cowley, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2009**, 240; b) I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10584; c) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, M. A. Lopatin, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 388.
- [76]M. Schmitz, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2017**.
- [77]P. J. Kunkeler, P. J. van Koningsbruggen, J. P. Cornelissen, A. N. van der Horst, A. M. van der Kraan, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2190.
- [78]K. Katayama, M. Hirotsu, I. Kinoshita, Y. Teki, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13465.
- [79]J.-P. Sutter, M. Fettouhi, L. Li, C. Michaut, L. Ouahab, O. Kahn, *Angewandte Chemie International Edition* **1996**, *35*, 2113.
- [80]A. C. Bowman, C. Milsman, E. Bill, Z. R. Turner, E. Lobkovsky, S. DeBeer, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17353.
- [81]a) H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 894; b) M. Savastano, C. Bazzicalupi, C. Giorgi, C. García-Gallarín, M. D. La López de Torre, F. Pichierri, A. Bianchi, M. Melguizo, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8013; c) M. Savastano, C. Bazzicalupi, C. García, C. Gellini, M. D. La López de Torre, P. Mariani, F. Pichierri, A. Bianchi, M. Melguizo, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4518.
- [82]a) B. J. Jordan, M. A. Pollier, L. A. Miller, C. Tiernan, G. Clavier, P. Audebert, V. M. Rotello, *Organic Letters* **2007**, *9*, 2835; b) Q. Zhou, P. Audebert, G. Clavier, R. Méallet-Renault, F.

- Miomandre, Z. Shaukat, T.-T. Vu, J. Tang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21899; c) E. Kurach, D. Djurado, J. Rimarčík, A. Kornet, M. Wlostowski, V. Lukeš, J. Pécaut, M. Zagorska, A. Pron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2690.
- [83]a) M. D. Helm, A. Plant, J. P. A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4278; b) A.-C. Knall, C. Slugovc, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5131; c) F. Liu, Y. Liang, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11483.
- [84]G. Clavier, P. Audebert, *Chemical reviews* **2010**, *110*, 3299.
- [85]a) Z. Li, J. Ding, N. Song, J. Lu, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13160; b) Z. Li, J. Ding, N. Song, X. Du, J. Zhou, J. Lu, Y. Tao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1977.
- [86]a) C. Quinton, S.-H. Chi, C. Dumas-Verdes, P. Audebert, G. Clavier, J. W. Perry, V. Alain-Rizzo, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8351; b) C. Quinton, V. Alain-Rizzo, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, L. Vignau, P. Audebert, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 9700.
- [87]a) M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, D. E. Chavez, D. L. Naud, R. D. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12537; b) D. E. Chavez, S. K. Hanson, J. M. Veauthier, D. A. Parrish, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 6876; c) C. J. Snyder, D. E. Chavez, G. H. Imler, E. F. C. Byrd, P. W. Leonard, D. A. Parrish, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 16466.
- [88]a) T. Okubo, K. Himoto, K. Tanishima, S. Fukuda, Y. Noda, M. Nakayama, K. Sugimoto, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2373; b) M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2259; c) M. Vinu, K. Sivasankar, S. Prabu, J.-L. Han, C.-H. Lin, C.-C. Yang, J. Demel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 461; d) J. E. Clements, J. R. Price, S. M. Neville, C. J. Kepert, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 10164.
- [89]a) G. Beliu, A. J. Kurz, A. C. Kuhlemann, L. Behringer-Pliess, M. Meub, N. Wolf, J. Seibel, Z.-D. Shi, M. Schnermann, J. B. Grimm et al., *Commun Biol* **2019**, *2*, 261; b) E. Koushki, R. Tayebee, M. Esmaeili, *Appl. Phys. B* **2020**, *126*, 1.
- [90]F. Zucchi, G. Trabaneli, G. Brunoro, *Corrosion Science* **1992**, *33*, 1135.
- [91]Y. Zhao, Y. Li, Z. Qin, R. Jiang, H. Liu, Y. Li, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13338.
- [92]A. Pinner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 2126.
- [93]J. G. Erickson, P. F. Wiley, V. P. Wystrach, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1956**.
- [94]N. Saracoglu, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4199.
- [95]a) W. Skorianetz, E. Sz. Kováts, *HCA* **1970**, *53*, 251; b) W. Skorianetz, E. Sz. Kováts, *HCA* **1971**, *54*, 1922.
- [96]a) A. Kotschy, Z. Novák, B. Bostai, M. Csékei, K. Lörincz, *HETEROCYCLES* **2003**, *60*, 2653; b) O. Stetsiuk, S. R. Petrusenko, L. Sorace, A. Lupan, A. A. A. Attia, V. N. Kokozay, A. El-Ghayoury, N. Avarvari, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11966; c) I. Nazarenko, F. Pop, Q. Sun, A. Hauser, F. Lloret, M. Julve, A. El-Ghayoury, N. Avarvari, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8855.
- [97]a) J. Yang, M. R. Karver, W. Li, S. Sahu, N. K. Devaraj, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5222; b) H. Wu, N. K. Devaraj, *Accounts of Chemical Research* **2018**, *51*, 1249.
- [98]E. W. Stone, A. H. Maki, *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 1635.
- [99]T. Troll, *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 1311.

- [100] a) H. Fischer, I. Umminger, F. A. Neugebauer, H. Chandra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 837; b) H. Malkus, M. A. Battiste, R. M. White, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 479; c) F. A. Neugebauer, R. Siegel, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1985**, *118*, 2157.
- [101] R. Gleiter, V. Schehlmann, J. Spanget-Larsen, H. Fischer, F. A. Neugebauer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5756.
- [102] D. J. Min, F. Miomandre, P. Audebert, J. E. Kwon, S. Y. Park, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 503.
- [103] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chemical reviews* **1996**, *96*, 877.
- [104] W. Kaim, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *230*, 127.
- [105] B. Sarkar, S. Frantz, W. Kaim, C. Duboc, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2004**, 3727.
- [106] J. E. Johnson, C. de Groff, R. R. Ruminski, *Inorganica Chimica Acta* **1991**, *187*, 73.
- [107] M. M. Vergara, M. E. G. Posse, F. Fagalde, N. E. Katz, J. Fiedler, B. Sarkar, M. Sieger, W. Kaim, *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *363*, 163.
- [108] a) W.-Y. Yeh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 659; b) M. Maekawa, T. Miyazaki, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4258; c) M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, *Inorganica Chimica Acta* **2017**, *467*, 204.
- [109] M. Bach, S. Roy, B. Sarkar, M. Bubrin, M. Niemeyer, J. Fiedler, C. Duboc, W. Kaim, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, *641*, 327.
- [110] a) E. C. Constable, C. E. Housecroft, B. M. Kariuki, N. Kelly, C. B. Smith, *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, *5*, 199; b) B. L. Schottel, J. Bacsá, K. R. Dunbar, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2005**, 46; c) E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Reymann, S. Schaffner, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 991.
- [111] M. Schwach, H.-D. Hausen, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2242.
- [112] S. Ye, W. Kaim, B. Sarkar, B. Schwederski, F. Lissner, T. Schleid, C. Duboc-Toia, J. Fiedler, *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, *6*, 1196.
- [113] K. C. Gordon, A. K. Burrell, T. J. Simpson, S. E. Page, G. Kelso, M. I. J. Polson, A. Flood, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **2002**, *2002*, 554.
- [114] M. Glöckle, W. Kaim, N. E. Katz, M. García Posse, E. H. Cutin, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3270.
- [115] M. B. Robin, P. Day in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Elsevier, **1968**, pp. 247–422.
- [116] O. A. Lenis-Rojas, C. Roma-Rodrigues, A. R. Fernandes, F. Marques, D. Pérez-Fernández, J. Guerra-Varela, L. Sánchez, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Fernández et al., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7127.
- [117] A. Palo, G. La Ganga, F. Nastasi, M. Guelfi, M. Bortoluzzi, G. Pampaloni, F. Puntoriero, S. Campagna, F. Marchetti, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **2021**, *2021*, 861.
- [118] B. S. Dolinar, S. Gómez-Coca, D. I. Alexandropoulos, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2283.

- [119] S. R. Batten, J. Bjernemose, P. Jensen, B. A. Leita, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. P. Smith, H. Toftlund, *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2004**, 3370.
- [120] M. Glöckle, N. E. Katz, M. Ketterle, W. Kaim, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 336, 55.
- [121] W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2909.
- [122] M. Maekawa, H. Konaka, T. Minematsu, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, M. Munakata, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 1317.
- [123] T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, *Organometallics* **2001**, 20, 1437.
- [124] V. V. Pakal'nis, A. Y. Sokolov, A. A. Slisenko, M. E. Borovitev, S. P. Tunik, O. V. Sizova, *Russ J Gen Chem* **2009**, 79, 980.
- [125] L. Saghatforoush, Z. Khoshtarkib, H. Keypour, M. Hakimi, *Polyhedron* **2016**, 119, 160.
- [126] a) G. Li, K. Parimal, S. Vyas, C. M. Hadad, A. H. Flood, K. D. Glusac, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11656; b) K. Parimal, E. H. Witlicki, A. H. Flood, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 4628.
- [127] N. M. Shavaleev, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2003**, 808.
- [128] C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 3477.
- [129] C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 773.
- [130] B. S. Dolinar, D. I. Alexandropoulos, K. R. Vignesh, T. James, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 908.
- [131] D. I. Alexandropoulos, B. S. Dolinar, K. R. Vignesh, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 11040.
- [132] E. C. Constable, C. E. Housecroft, B. M. Kariuki, N. Kelly, C. B. Smith, *Comptes Rendus Chimie* **2002**, 5, 425.
- [133] M. Du, X.-H. Bu, K. Biradha, M. Shionoya, *Journal of Chemical Research* **2002**, 2002, 247.
- [134] L. Saghatforoush, Z. Khoshtarkib, V. Amani, A. Bakhtiari, M. Hakimi, H. Keypour, *Journal of Solid State Chemistry* **2016**, 233, 311.
- [135] L. Saghatforoush, K. Moeini, V. Golsanamlou, V. Amani, A. Bakhtiari, Z. Mardani, *Inorganica Chimica Acta* **2018**, 483, 392.
- [136] F. A. Neugebauer, C. Kriger, H. Fischer, R. Siegel, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1983**, 116, 2261.
- [137] M. Glöckle, K. Hübler, H. J. Kümmerer, G. Denninger, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2263.
- [138] W. Kaim, *Reviews of Chemical Intermediates* **1987**, 8, 247.
- [139] W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 68.
- [140] X.-H. Bu, K. Tanaka, M. Shionoya, K. Biradha, H. Morishita, S. Furusho, *Chem. Commun.* **2000**, 971.
- [141] S. Chellamma, M. Lieberman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3177.
- [142] A. Klein, S. Hasenzahl, W. Kaim, J. Fiedler, *Organometallics* **1998**, 17, 3532.
- [143] S. Kohlmann, S. Ernst, W. Kaim, *Angewandte Chemie* **1985**, 97, 698.

- [144] M. Glöckle, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3072.
- [145] W. Kaim, R. Reinhardt, J. Fiedler, *Angewandte Chemie International Edition* **1997**, *36*, 2493.
- [146] W. Kaim, S. Berger, S. Greulich, R. Reinhardt, J. Fiedler, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *582*, 153.
- [147] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, P. Welkerling, *Chemical Physics Letters* **1985**, *118*, 431.
- [148] W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3442.
- [149] S. Kohlmann, V. Kasack, E. Roth, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 4047.
- [150] W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 173.
- [151] A. Klein, E. J. L. McInnes, T. Scheiring, S. Zališ, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2979.
- [152] A.-L. Barra, L.-C. Brunel, F. Baumann, M. Schwach, M. Moscherosch, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3855.
- [153] P. F. H. Schwab, F. Fleischer, J. Michl, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 443.
- [154] D. H. Geske, G. R. Padmanabhan, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1651.
- [155] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3365.
- [156] a) W. Kaim, S. Ernst, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5010; b) W. Kaim, A. Dogan, M. Wanner, A. Klein, I. Tiritiris, T. Schleid, D. J. Stufkens, T. L. Snoeck, E. J. L. McInnes, J. Fiedler et al., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4139.
- [157] J. F. Geldard, F. Lions, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 318.
- [158] H. Bakkali, C. Marie, A. Ly, C. Thobie-Gautier, J. Graton, M. Pipelier, S. Sengmany, E. Léonel, J.-Y. Nédélec, M. Evain et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2156.
- [159] H.-J. Krüger, *Habilitationsschrift*, Universität Hamurg, Hamurg, **1997**.
- [160] H.-J. Krüger, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1995**, *128*, 531.
- [161] K. Parimal, S. Vyas, C.-H. Chen, C. M. Hadad, A. H. Flood, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *374*, 620.
- [162] N. S. Oxtoby, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 82.
- [163] I. A. Gass, S. Tewary, G. Rajaraman, M. Asadi, D. W. Lupton, B. Moubaraki, G. Chastanet, J.-F. Létard, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5055.
- [164] N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie. [mit 188 Tabellen]*, de Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**.
- [165] S. Samanta, S. Das, P. Biswas, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *202*, 23.
- [166] S. Ghosh, *A Mechanistic Insight into the Nickel-Catalyzed Homocoupling Reaction of Terminal Alkynes*, **2018**.
- [167] A. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [168] a) Y. Nishida, S. Kida, *BCSJ* **1972**, *45*, 461; b) G. Backes, D. Reinen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1975**, *418*, 217.
- [169] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), can be found under <https://sdfs.db.aist.go.jp>.
- [170] A. K. EL-Qisairi, H. A. Q. [Nachname nicht vorhanden], *J. of Applied Sciences* **2007**, *7*, 2661.

- [171] Q. Jaradat, K. Barqawi, T. S. Akasheh, *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *116*, 63.
- [172] R. Beckert, E. Fanghänel, W. D. Habicher, H.-J. Knölker, P. Metz, K. Schwetlick, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2015**.
- [173] W. Kaim, T. Scheiring, M. Weber, J. Fiedler, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 1883.
- [174] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406.
- [175] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 823.
- [176] M. Schmitz, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2009**.
- [177] B. F. Becker, H. P. Fritz, *Eur. J. Org. Chem.* **1976**, *1976*, 1015.
- [178] Stephen Creager in *Handbook of Electrochemistry*, **2007**, 57-IV.
- [179] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197.
- [180] W. R. Hagen, *Biomolecular EPR spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [181] B. Sarkar, S. Frantz, S. Roy, M. Sieger, C. Duboc, G. Denninger, H.-J. Kümmerer, W. Kaim, *Journal of Molecular Structure* **2008**, *890*, 133.
- [182] W. R. Hagen in *Advances in Inorganic Chemistry* (Ed.: R. Cammack), Academic Press, **1992**, pp. 165–222.
- [183] R. S. Drago, *Physical methods for chemists*, Saunders College Pub, Ft. Worth, **1992**.
- [184] T. B. Rauchfuss (Ed.) *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2010**.
- [185] M. Newell, J. D. Ingram, T. L. Easun, S. J. Vickers, H. Adams, M. D. Ward, J. A. Thomas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 821.
- [186] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [187] J. Poppe, W. Kaim, A. B. Altabef, N. E. Katz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, *0*, 2105.
- [188] S. Ernst, V. Kasack, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1146.
- [189] N. S. Hush, *Electrochimica Acta* **1968**, *13*, 1005.
- [190] F. A. Cotton, *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 8*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [191] J. Poppe, M. Moscherosch, W. Kaim, *Inorganic chemistry* **1993**, *32*, 2640.
- [192] W. Kaim, G. K. Lahiri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1778.
- [193] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chemical reviews* **2001**, *101*, 2655.
- [194] C. J. O'Connor in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: S. J. Lippard), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1982**, pp. 203–283.
- [195] A. Djemel, O. Stefanczyk, C. Desplanches, K. Kumar, R. Delimi, F. Benaceur, S. Ohkoshi, G. Chastanet, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 3210.
- [196] I. A. Gass, S. Tewary, A. Nafady, N. F. Chilton, C. J. Gartshore, M. Asadi, D. W. Lupton, B. Moubaraki, A. M. Bond, J. F. Boas et al., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7557.
- [197] P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [198] a) R. Aasa, *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 3919; b) A. J. Simaan, F. Banse, J. J. Girerd, K. Wieghardt, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6538.
- [199] H.-J. Krüger, *Mündliche Mitteilung*, Technische Universität Kaiserslautern, **2021**.

- [200] a) A. Hauser, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 2741; b) A. Hauser, J. Adler, P. Gütlich, *Chemical Physics Letters* **1988**, *152*, 468; c) S. Decurtins, P. Gutlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174.
- [201] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [202] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [203] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39.
- [204] C. Piguët, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815.
- [205] Ostfeld David, Cohen Irwin A., *Polytechnic Institute of Brooklyn* **1972**, *49*, 829.
- [206] E. W. Washburn, C. J. West, N. E. Dorsey, *International critical tables of numerical data, physics, chemistry, and technology*, Knovel, Norwich, N.Y., **2003**.
- [207] S. Stoll, A. Schweiger, *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* **2006**, *178*, 42.
- [208] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1969**.
- [209] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J Appl Cryst* **1999**, *32*, 115.
- [210] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst C* **2015**, *71*, 3.
- [211] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst A* **2008**, *64*, 112.
- [212] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [213] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1164.
- [214] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *Journal of Computational Chemistry* **2010**, *31*, 2967.
- [215] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson et al., *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- [216] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J Cheminform* **2012**, *4*, 17.
- [217] S. Hünig, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie. Mit Einführungspraktikum*, Lehmanns Media - LOB.de, Berlin, **2006**.
- [218] K. Schwetlick, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [219] C. V. Huber, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2008**.
- [220] Samuel Brandstetter, *Forschungsbericht*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2018**.
- [221] J. R. Khusnutdinova, J. Luo, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3920.
- [222] S. P. Meneghetti, P. J. Lutz, J. Fischer, J. Kress, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2705.
- [223] G. Winter, D. W. Thompson, J. R. Loehe in *Inorganic Syntheses* (Eds.: A. Wold, J. K. Ruff), McGraw Hill, New York, **2007**, pp. 99–104.
- [224] K. Wzgarda-Raj, A. J. Rybarczyk-Pirek, S. Wojtulewski, M. Palusiak, *Acta crystallographica. Section E, Crystallographic communications* **2019**, *75*, 86.
- [225] A. K. EL-Qisairi, *Journal of Coordination Chemistry* **2007**, *60*, 1069.

9. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name

Niklas Bäsch

Werdegang

11/2021 - heute	Hessenwasser GmbH & Co. KG Sachgebietskoordinator Qualitäts- und Risikomanagement Abteilung Wassergüte
10/2017 – 10/2021	Promotion Technische Universität Kaiserslautern Fachbereich Chemie Fachrichtung Anorganische Chemie Arbeitskreis Prof. H.-J. Krüger, Ph. D Titel der Promotionsarbeit: „Radikalverbrückte homodinukleare Übergangsmetallkomplexe mit Spin Cross-over-Eigenschaften“
06/2015 – 08/2017	Master of Science, Chemie Johannes Gutenberg-Universität Mainz Masterarbeit in der anorganischen Chemie: „Verbrückung übergangsmetallhaltiger Metallakronen mit Biscarboxylat-Liganden“

10/2015 – 03/2016	<p>Forschungspraktikum, Chemie</p> <p>University of Manchester, England</p> <p>Forschungsarbeit in der anorganischen Chemie: „Synthesis and characterization of heterometallic chains and rings“</p>
10/2011 – 05/2015	<p>Bachelor of Science, Chemie</p> <p>Johannes Gutenberg-Universität Mainz</p> <p>Bachelorarbeit in der analytischen Chemie: „Kalibrierung einer Online-Methode zum Nachweis von Iod in der Gasphase und qualitativer Nachweis von hypoiodiger Säure mittels Massenspektrometrie“</p>
04/2011 – 09/2011	<p>Zivildienst</p> <p>St. Elisabeth Krankenhaus, Mayen</p>
09/2004 – 03/2011	<p>Abitur</p> <p>Megina-Gymnasium, Mayen</p>

10. Anhang

10.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zeeman-Aufspaltung für die Spinzustände $S = 1$ und 2 . ^[10]	5
Abbildung 2: Darstellung der magnetischen Suszeptibilität χ und des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur. ^[10]	8
Abbildung 3: Energiediagramm für eine antiferromagnetische (a) und ferromagnetische Kopplung (b) zwischen zwei $S = 1/2$ -Spinzentren mit der Zeeman-Aufspaltung erster Ordnung für den $S = 1$ -Zustand. ^[10]	12
Abbildung 4: magnetische Kopplungsszenarien: a) Antiferromagnetische Kopplung über Ligandorbitale mit σ - oder π -Symmetrie b) Ferromagnetische Kopplung über Ligandorbitale mit σ -Symmetrie oder zwei zueinander orthogonale Ligandorbitale. ^[10]	14
Abbildung 5: Hystereseverhalten eines Ferromagneten unterhalb der Néel-Temperatur. ^[13]	16
Abbildung 6: Low Spin- und High Spin-Elektronenkonfiguration eines oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} -Ions.	17
Abbildung 7: Adiabatische Potentialkurven für die Spinzustände des Fe^{2+} -Ions. ^[16]	19
Abbildung 8: SCO-Varianten: a) graduell, b) abrupt, c) mit Hysterese, d) zweistufig, e) unvollständig. ^[16]	22
Abbildung 9: schematische Darstellung eines Mößbauer-Experiments (A = Antriebssystem, S = Strahlenquelle, B = Blendensystem, P = Probe, Z = Zählrohr). ^[10]	26
Abbildung 10: Energiediagramm für den Grundzustand I_G und angeregten Zustand I_A eines ^{57}Fe -Kerns. Letzterer zeigt eine Quadrupolaufspaltung in zwei M_A -Zustände. ^[10]	27
Abbildung 11: Schematische Darstellung eines dinuklearen Metallkomplexes mit einem bis-bidentaten Brückenliganden und zwei tetradentaten Endliganden.	34
Abbildung 12: Strukturformel des Cyclam-Liganden und seines Methyl-Derivats.	35
Abbildung 13: Strukturformel des Diazapyridinophan-Liganden mit der Abkürzung des Methyl- und <i>tert</i> -Butyl-Derivats.	36
Abbildung 14: Strukturformeln diverser Diimin-Liganden.	37
Abbildung 15: Strukturformel des $pndc^{2-}$ - und $bbzim^{2-}$ -Liganden.	39
Abbildung 16: Klassifikationen des „noninnocent“-Verhaltens: a) delokalisierte Resonanzstrukturen, b) Valenztautomerie, c) radikalverbrücktes dinukleares System, d) gemischtvalentes System.	41
Abbildung 17: Schematische Übersicht möglicher Klassen redoxaktiver Liganden. ^[42]	42
Abbildung 18: Klassifikationen des „noninnocent“-Verhaltens im Falle eines fünfgliedrigen Chelatrings. ^[43]	43
Abbildung 19: Schematische Übersicht der gängigen radikalischen Ligandtypen. ^[50]	44
Abbildung 20: Allgemeine Vorgehensweise während der Pinner-Reaktion.	51
Abbildung 21: Oxidationsstufen der Tetrazinklasse (von links nach rechts: Aromat, Radikalanion, 1,4-Dihydro-Form).	52

Abbildung 22: Koordinationsmöglichkeiten an den bptz-Liganden (von links nach rechts: dinuklear transoid, dinuklear cisoid, mononuklear).	54
Abbildung 23: Oxidationsstufen des bptz-Liganden mit Nummerierung der Atome des Tetrazinrings (von links nach rechts: Aromat, Radikalanion, 1,4-Dihydro-Form).	56
Abbildung 24: Schematische Darstellung des LUMOs und SLUMOs de bptz-Liganden. ^[104]	58
Abbildung 25: Allgemeine Vorgehensweise bei der Synthese der radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe (M = divalentes Metallion; R = ^t Bu, Me).	61
Abbildung 26: Allgemeine Syntheseroute zu den radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen (M = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺) mit L-N ₄ Me ₂ als terminaler Ligand.	65
Abbildung 27: Allgemeine Syntheseroute zu den radikalverbrückten homodinuklearen Übergangsmetallkomplexen (M = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺) mit L-N ₄ ^t Bu ₂ als terminaler Ligand.	66
Abbildung 28: Allgemeine Nummerierung der Atome des Komplexkations $[\{M(L-N_4R_2)\}_2(bptz)]^{3+}$ mit M = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ und R = Me oder ^t Bu.	70
Abbildung 29: Änderung der Bindungslängen in Abhängigkeit des jeweils vorliegenden Metallions für radikalverbrückte Komplexe des Typs $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ (M = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺). Die axialen und äquatorialen Bindungen zum L-N ₄ Me ₂ -Liganden wurden gemittelt.	72
Abbildung 30: Änderung der Bindungslängen in Abhängigkeit des jeweils vorliegenden Metallions für radikalverbrückte Komplexe des Typs $[\{M(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ (M = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺). Die axialen und äquatorialen Bindungen zum L-N ₄ ^t Bu ₂ -Liganden wurden gemittelt.	73
Abbildung 31: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (3) bei 150 K.	75
Abbildung 32: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{Cu(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (5) bei 150 K.	76
Abbildung 33: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{Cu(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ (6a) bei 150 K.	77
Abbildung 34: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1) bei 150 K.	78
Abbildung 35: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{Zn(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot Et_2O$ (2a) bei 150 K.	79
Abbildung 36: Mögliche Zerfallsprodukte der radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe mit M ²⁺ = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ und R = Me, ^t Bu, die im Zuge der ESI-massenspektrometrischen Untersuchung auftreten können. Die Prozentangabe in Klammern gibt die Intensitätsverteilung wieder für die Massenspektren der Metallionen Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ und Zn ²⁺	86
Abbildung 37: Lösungs-UV/Vis-Spektren des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit M = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ bei Raumtemperatur in MeCN. Die vertikalen Linien markieren die Grenzen zwischen den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen.	88
Abbildung 38: Lösungs-UV/Vis-Spektren des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit M = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ bei Raumtemperatur in MeCN. Die vertikalen Linien markieren die Grenzen zwischen den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen.	90
Abbildung 39: Konzentrationsabhängiges Lösungs-UV/Vis-Spektrum von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1) bei Raumtemperatur in MeCN aufgenommen mit unterschiedlichen Küvettenschichtdicken.	92
Abbildung 40: Lösungs-UV/Vis-Spektren im Bereich höherer Wellenlängen des Verbindungstyps $[\{M(L-N_4R_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3$ mit M = Ni ²⁺ , Cu ²⁺ und R = Me oder ^t Bu bei Raumtemperatur in MeCN.	96

Abbildung 41: Position der für den bptz-Liganden charakteristischen Marker-Bande in Abhängigkeit des jeweiligen Metallions.	98
Abbildung 42: Vergleich der IR-Spektren des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} mit dem des freien bptz-Liganden bei Raumtemperatur.	100
Abbildung 43: Vergleich der IR-Spektren des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} mit dem des freien bptz-Liganden bei Raumtemperatur.	103
Abbildung 44: Mögliche Zerfallsprodukte der irreversiblen ersten Oxidation des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4R_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Ni^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} und $R = Me$, tBu	106
Abbildung 45: Cyclovoltammogramme des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}$ (lila), Co^{2+} (blau), Ni^{2+} (rot), Cu^{2+} (grün), Zn^{2+} (schwarz) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.	108
Abbildung 46: Cyclovoltammogramme des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}$ (lila), Co^{2+} (blau), Ni^{2+} (rot), Cu^{2+} (grün), Zn^{2+} (schwarz) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.	114
Abbildung 47: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindung $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.	122
Abbildung 48: Änderung des Produkts χ_{MT} der kontaminierten Verbindung $\{[Zn(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 0.5 Et_2O$ (2) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.	123
Abbildung 49: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1) bei Raumtemperatur in MeCN mit einer Modulationsamplitude von 1 G.	125
Abbildung 50: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(bptz)]^{3+}$ (links) und $\{[Zn(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)]^{3+}$ (rechts).	126
Abbildung 51: Postuliertes Gleichgewicht der radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe mit $M^{2+} = Fe^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{2+} und $R = Me$ oder tBu in MeCN.	126
Abbildung 52: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $\{[Zn(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 0.5 Et_2O$ (2) bei Raumtemperatur in MeCN mit einer Modulationsamplitude von 1 G.	127
Abbildung 53: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindung $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (3) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.	130
Abbildung 54: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindung $\{[Ni(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (4) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.	131
Abbildung 55: Schematische Darstellung des ferromagnetischen Kopplungspfad im Komplexkation $\{[Ni(L-N_4R_2)]_2(bptz)]^{3+}$ mit $R = Me$ oder tBu	132
Abbildung 56: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (3) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).	134
Abbildung 57: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $\{[Ni(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (4) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).	136
Abbildung 58: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(bptz)]^{3+}$ (links) und $\{[Ni(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)]^{3+}$ (rechts).	137

Abbildung 59: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.	139
Abbildung 60: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (4) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.	140
Abbildung 61: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.	143
Abbildung 62: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.	144
Abbildung 63: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).	147
Abbildung 64: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).	148
Abbildung 65: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (links) und $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (rechts).	150
Abbildung 66: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.	151
Abbildung 67: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.	153
Abbildung 68: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7).	156
Abbildung 69: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8).	157
Abbildung 70: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) bei 150 K.	160
Abbildung 71: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) bei 150 K.	162
Abbildung 72: ^1H -Spektrum von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).	165
Abbildung 73: Nummerierung für die C-Atome von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.	165
Abbildung 74: Aromatischer Bereich des ^1H -Spektrums von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).	167
Abbildung 75: ^{13}C -Spektrum von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).	168
Abbildung 76: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) bei 65 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).	172
Abbildung 77: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$	173

Abbildung 78: Cyclovoltammogramm der Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s...	176
Abbildung 79: Lösungs-UV/Vis-Spektren der Verbindungen $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) und $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) bei Raumtemperatur in MeCN und der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (7^+) in 0.2 M TBA- PF_6 -MeCN.....	181
Abbildung 80: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (11).	188
Abbildung 81: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (12).	189
Abbildung 82: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9) bei 150 K.....	190
Abbildung 83: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (10) bei 150 K.....	193
Abbildung 84: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (11a) bei 150 K.....	194
Abbildung 85: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (12a) bei 150 K.....	196
Abbildung 86: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindungen $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (11) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (12) und die jeweils zugehörige Anpassung (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur (im Falle von (11)).	198
Abbildung 87: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (10) (schwarze Punkte) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.....	201
Abbildung 88: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9) bei 8 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).	204
Abbildung 89: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (10) bei 7 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).	205
Abbildung 90: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (links) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (rechts).	206
Abbildung 91: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.	208
Abbildung 92: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (10) bei verschiedenen Temperaturen in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G und einer mit der jeweiligen Temperatur gewichteten Intensität.	210
Abbildung 93: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (11) bei 70 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).	211
Abbildung 94: Berechnete Spindichteverteilung im Komplexkation $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{5+}$ (links) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{4+}$ (rechts).....	212
Abbildung 95: Lösungs-ESR-Spektrum der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (10^{2+}) bei 70 K in 0.2 M TBA- PF_6 -MeCN mit einer Modulationsamplitude von 10 G (schwarze Linie) und die dazu-gehörige Anpassung (rote Linie).	215

Abbildung 96: Festkörper-UV/Vis-Spektren der Verbindungen $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot \text{MeCN}$ (11) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4$ (12) bei Raumtemperatur in KBr.	217
Abbildung 97: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13).	222
Abbildung 98: Syntheseroute für den Komplex $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15).	222
Abbildung 99: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (14a) bei 150 K.	225
Abbildung 100: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$ (16a) bei 150 K.	228
Abbildung 101: Perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19a) bei 95 K.	231
Abbildung 102: ^1H -Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).	236
Abbildung 103: Nummerierung für die C-Atome von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.	237
Abbildung 104: Aromatischer Bereich des ^1H -Spektrums von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).	238
Abbildung 105: ^{13}C -Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).	240
Abbildung 106: ^1H -Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).	241
Abbildung 107: Nummerierung für die C-Atome von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.	242
Abbildung 108: Aromatischer Bereich des ^1H -Spektrums von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).	243
Abbildung 109: ^{13}C -Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).	244
Abbildung 110: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (14) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.	248
Abbildung 111: Änderung des Produkts χ_{MT} des Verbindungstyps $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ mit drei und zwei co-kristallisierten EtCN-Molekülen in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.	250
Abbildung 112: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (16) (schwarze Punkte) und Simulationen des χ_{MT} -Kurvenverlaufs (Linien) unter der Annahme verschiedener Spinzustände S und Kopplungskonstanten J in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.	251
Abbildung 113: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19a) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur.	253
Abbildung 114: Schematischer Verlauf des zweistufigen Spin Crossovers des Verbindungstyps $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ mit steigender Temperatur. Die roten Pfeile deuten die Existenz und Ausrichtung der möglichen Spinträger an.	256

Abbildung 115: Änderung des Produkts χ_{MT} der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (16) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) in Abhängigkeit der Temperatur, ermittelt in gelöster Form in CD_3CN mit Hilfe der Evans-NMR-Spektroskopie.	258
Abbildung 116: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13) bei verschiedenen Temperaturen und die jeweils zugehörige Anpassung.	260
Abbildung 117: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (20) bei verschiedenen Temperaturen und die jeweils zugehörige Anpassung.	262
Abbildung 118: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei verschiedenen Temperaturen und die jeweils zugehörige Anpassung.	264
Abbildung 119: Änderung der Isomershifte δ (rote und blaue Quadrate) und des Produkts χ_{MT} (schwarze Punkte) mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) in Abhängigkeit der Temperatur.	265
Abbildung 120: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei verschiedenen Temperaturen und die jeweils zugehörige Anpassung.	267
Abbildung 121: Änderung des Isomershifts δ (rote Quadrate) und des Produkts χ_{MT} (schwarze Punkte) mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T und durchgeführter TIP-Korrektur der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18) in Abhängigkeit der Temperatur.	269
Abbildung 122: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (14) bei 41 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).	273
Abbildung 123: Lösungs-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (16) bei 41 K in 0.2 M TBAP-DMF mit einer Modulationsamplitude von 2 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).	275
Abbildung 124: Berechnete Spindichtevertellung in den Komplexkationen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ (jeweils $S_{ges} = 1/2$).	276
Abbildung 125: Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) bei 40 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).	277
Abbildung 126: Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18) bei 5 K mit einer Modulationsamplitude von 1 G (schwarze Linie) und die dazugehörige Anpassung (rote Linie).	279
Abbildung 127: Berechnete Spindichtevertellung im Komplexkation $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$ mit den hypothetischen Grundzuständen $S_{ges} = 3/2$ (links) und $S_{ges} = 7/2$ (rechts).	280
Abbildung 128: Lösungs-UV/Vis-Spektren der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (14) bei Raumtemperatur in MeCN und der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (14^{2+}) in 0.2 M TBA-PF ₆ -MeCN.	283
Abbildung 129: Lösungs-UV/Vis-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (16) bei verschiedenen Temperaturen in MeCN.	288
Abbildung 130: Festkörper-UV/Vis-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) bei verschiedenen Temperaturen.	289
Abbildung 131: Reaktionsschema für die Synthese von 2,6-Bis(<i>tert</i> -butylaminomethyl)pyridin.	312
Abbildung 132: Reaktionsschema für die Synthese von <i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan.	314
Abbildung 133: Reaktionsschema für die Synthese von 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan.	316

Abbildung 134: Reaktionsschema für die Synthese von <i>N,N'</i> -Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan.	318
Abbildung 135: Reaktionsschema für die Synthese von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin.	320
Abbildung 136: Nummerierung für die C-Atome von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin. .	321
Abbildung 137: Reaktionsschema für die Synthese von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin.	323
Abbildung 138: Nummerierung für die C-Atome von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin.	324
Abbildung 139: Reaktionsschema für die Synthese von [Ni(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂].	326
Abbildung 140: Reaktionsschema für die Synthese von [Cu(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂].	328
Abbildung 141: Reaktionsschema für die Synthese von [Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂].	329
Abbildung 142: Reaktionsschema für die Synthese von [Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂].	330
Abbildung 143: Reaktionsschema für die Synthese von [Zn(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂].	331
Abbildung 144: Reaktionsschema für die Synthese von [{Zn(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 2 MeCN (1).	332
Abbildung 145: Reaktionsschema für die Synthese von [{Zn(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 0.5 Et ₂ O (2).	336
Abbildung 146: Reaktionsschema für die Synthese von [{Ni(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 2 MeCN (3).	340
Abbildung 147: Reaktionsschema für die Synthese von [{Ni(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 2 EtCN (4).	343
Abbildung 148: Reaktionsschema für die Synthese von [{Cu(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 2 MeCN (5).	346
Abbildung 149: Reaktionsschema für die Synthese von [{Cu(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 1 EtCN (6).	349
Abbildung 150: Reaktionsschema für die Synthese von [{Ru(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₄ · 2 MeCN (7).	352
Abbildung 151: Nummerierung für die C-Atome von [{Ru(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₄ · 2 MeCN (7). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.	354
Abbildung 152: Reaktionsschema für die Synthese von [{Ru(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 2 MeCN (8).	356
Abbildung 153: Reaktionsschema für die Synthese von [{Co(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 2 MeCN (9).	359
Abbildung 154: Reaktionsschema für die Synthese von [{Co(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 2 EtCN (10).	362
Abbildung 155: Reaktionsschema für die Synthese von [{Co(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₅ · MeCN (11).	365
Abbildung 156: Reaktionsschema für die Synthese von [{Co(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₄ (12).	368
Abbildung 157: Reaktionsschema für die Synthese von [{Fe(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₄ · 2 MeCN (13).	371
Abbildung 158: Nummerierung für die C-Atome von [{Fe(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₄ · 2 MeCN (13). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.	373
Abbildung 159: Reaktionsschema für die Synthese von [{Fe(L-N ₄ Me ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 1 MeCN (14).	374
Abbildung 160: Reaktionsschema für die Synthese von [{Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₄ · 3 MeCN (15).	377
Abbildung 161: Nummerierung für die C-Atome von [{Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₄ · 3 MeCN (15). Die Protonen H-2 und H-4 bzw. H-7 und H-9 sind als chemisch äquivalent zu betrachten.	379
Abbildung 162: Reaktionsschema für die Synthese von [{Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](PF ₆) ₃ · 2 EtCN (16).	380
Abbildung 163: Reaktionsschema für die Synthese von [{Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](OTf) ₃ (17).	383
Abbildung 164: Reaktionsschema für die Synthese von [{Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](ClO ₄) ₃ (18).	386
Abbildung 165: Reaktionsschema für die Synthese von [{Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](AsF ₆) ₃ · 0.5 Et ₂ O (19).	389
Abbildung 166: Reaktionsschema für die Synthese von [{Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](AsF ₆) ₄ · 3 MeCN (20).	392
Abbildung 167: Reaktionsschema für die Synthese von [{ ⁵⁷ Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂) ₂ (bptz)](OTf) ₃	394
Abbildung 168: Synthese von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz). ^[157,158,220]	424
Abbildung 169: ¹ H-Spektrum von bptz (CDCl ₃ , 400 MHz, Raumtemperatur).	426
Abbildung 170: Nummerierung der C-Atome von bptz.	426
Abbildung 171: Aromatischer Bereich des ¹ H-Spektrums von bptz (CDCl ₃ , 400 MHz, Raumtemperatur).	427
Abbildung 172: ¹³ C-Spektrum von bptz (CDCl ₃ , 400 MHz, Raumtemperatur).	428

Abbildung 173: ATR-IR-Spektrum von bptz bei Raumtemperatur.	430
Abbildung 174: Lösungs-UV/Vis-Spektrum von bptz bei Raumtemperatur in MeCN. Die vertikale Linie markiert die Grenze zwischen den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen.	431
Abbildung 175: Cyclovoltammogramm (Oxidationsseite) von bptz bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.	432
Abbildung 176: Cyclovoltammogramm (Reduktionsseite) von bptz bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.	433
Abbildung 177: IR-Spektrum von $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1).	435
Abbildung 178: IR-Spektrum von $\{[Zn(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 0.5 Et_2O$ (2).	436
Abbildung 179: IR-Spektrum von $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (3).	436
Abbildung 180: IR-Spektrum von $\{[Ni(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (4).	437
Abbildung 181: IR-Spektrum von $\{[Cu(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (5).	437
Abbildung 182: IR-Spektrum von $\{[Cu(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 1 EtCN$ (6).	438
Abbildung 183: IR-Spektrum von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9).	438
Abbildung 184: IR-Spektrum von $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (10).	439
Abbildung 185: IR-Spektrum von $\{[Fe(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 1 MeCN$ (14).	439
Abbildung 186: IR-Spektrum von $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}(PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (16).	440
Abbildung 187: ESI-Massenspektrum und -simulation von $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}^{3+}$	441
Abbildung 188: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Zn(L-N_4Me_2)(bptz)]^+$	441
Abbildung 189: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Zn(L-N_4Me_2)Cl]^+$	442
Abbildung 190: ESI-Massenspektrum und -simulation von $\{[Zn(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}^{3+}$	442
Abbildung 191: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Zn(L-N_4^tBu_2)(bptz)]^+$	443
Abbildung 192: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Zn(L-N_4^tBu_2)(MeCN)_2]^{2+}$	443
Abbildung 193: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Zn(L-N_4^tBu_2)Cl]^+$	444
Abbildung 194: ESI-Massenspektrum und -simulation von $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}^{3+}$	444
Abbildung 195: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Ni(L-N_4Me_2)(bptz)]^+$	445
Abbildung 196: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Ni(L-N_4Me_2)(MeCN)_2]^{2+}$	445
Abbildung 197: ESI-Massenspektrum und -simulation von $\{[Ni(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}^{3+}$	446
Abbildung 198: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Ni(L-N_4^tBu_2)(MeCN)_2]^{2+}$	446
Abbildung 199: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Cu(L-N_4Me_2)(bptz)]^{2+}$	447
Abbildung 200: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)_2]^{2+}$	447
Abbildung 201: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)]^{2+}$	448
Abbildung 202: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)]^+$	448
Abbildung 203: ESI-Massenspektrum und -simulation von $\{[Cu(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}^{3+}$	449
Abbildung 204: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Cu(L-N_4^tBu_2)(bptz)]^{2+}$	449
Abbildung 205: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Cu(L-N_4^tBu_2)(MeCN)_2]^{2+}$	450
Abbildung 206: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Cu(L-N_4^tBu_2)(MeCN)]^+$	450
Abbildung 207: ESI-Massenspektrum und -simulation von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)\}^{3+}$	451
Abbildung 208: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Co(L-N_4Me_2)(bptz)]^+$	451
Abbildung 209: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Co(L-N_4Me_2)(MeCN)_2]^{2+}$	452
Abbildung 210: ESI-Massenspektrum und -simulation von $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}^{3+}$	452
Abbildung 211: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Co(L-N_4^tBu_2)(MeCN)_2]^{2+}$	453
Abbildung 212: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Fe(L-N_4Me_2)(MeCN)_2]^{2+}$	453
Abbildung 213: ESI-Massenspektrum und -simulation von $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)\}^{3+}$	454
Abbildung 214: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Fe(L-N_4^tBu_2)(MeCN)_2]^{2+}$	454

Abbildung 215: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}]^+$	455
Abbildung 216: $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von bptz (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur).....	456
Abbildung 217: HMBC-Spektrum von bptz (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur).....	457
Abbildung 218: HMQC-Spektrum von bptz (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur).....	457
Abbildung 219: $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN (7)}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).....	458
Abbildung 220: HMBC-Spektrum von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN (7)}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).....	458
Abbildung 221: HMQC-Spektrum von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN (7)}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).....	459
Abbildung 222: $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN (13)}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).....	459
Abbildung 223: HMBC-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN (13)}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).....	460
Abbildung 224: HMQC-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN (13)}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).....	460
Abbildung 225: $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN (15)}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).....	461
Abbildung 226: HMBC-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN (15)}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).....	461
Abbildung 227: HMQC-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN (15)}$ (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).....	462
Abbildung 228: Cyclovoltammogramm (Reduktionsseite bis -1.4 V) von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN (4)}$ bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.....	463
Abbildung 229: Cyclovoltammogramm (Oxidationsseite) von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN (7)}$ bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.....	464
Abbildung 230: Cyclovoltammogramm (Reduktionsseite) von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN (7)}$ bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.....	464
Abbildung 231: Cyclovoltammogramm (Reduktionsseite) von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN (8)}$ bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.....	465
Abbildung 232: Änderung des Produkts χ_{MT} der Chargen der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.....	466
Abbildung 233: Änderung des Produkts χ_{MT} der Chargen der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.....	467
Abbildung 234: Vollständiges Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) bei 40 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G.....	468
Abbildung 235: Vollständiges Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18) bei 5 K mit einer Modulationsamplitude von 1 G.....	468
Abbildung 236: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 8 K bis 170 K und die jeweils zugehörige Anpassung.....	469

Abbildung 237: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 200 K bis 230 K und die jeweils zugehörige Anpassung.	470
Abbildung 238: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 235 K bis 293 K und die jeweils zugehörige Anpassung.	471
Abbildung 239: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 313 K bis 400 K und die jeweils zugehörige Anpassung.	472
Abbildung 240: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 10 K bis 60 K und die jeweils zugehörige Anpassung.	473
Abbildung 241: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 70 K bis 180 K und die jeweils zugehörige Anpassung.	474
Abbildung 242: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 195 K bis 295 K und die jeweils zugehörige Anpassung.	475
Abbildung 243: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 325 K bis 400 K und die jeweils zugehörige Anpassung.	476

10.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auftreten des Bahndrehmoments bei verschiedenen Grundtermen eines oktaedrischen Metallkomplexes. ^[10]	11
Tabelle 2: Gängige Reduktionsmittel mit ihren Reduktionspotentialen (vs. Fc/Fc+) in den jeweiligen Lösungsmitteln. ^[50]	53
Tabelle 3: Übersicht der Verbindungen, die nach der Syntheseroute in Abbildung 26 hergestellt worden sind.....	65
Tabelle 4: Übersicht der Verbindungen, die nach der Syntheseroute in Abbildung 27 hergestellt worden sind.....	66
Tabelle 5: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen und -winkel bei 150 K des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4R_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ und $R = Me$ oder tBu	69
Tabelle 6: Literaturbekannte charakteristische NN-Bindungslängen in radikal-anionischen bptz-verbrückten homodinuklearen Metallkomplexen.....	71
Tabelle 7: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen von $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1) und $\{[Zn(L-N_4tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot Et_2O$ (2a) mit den berechneten Bindungslängen des jeweiligen Komplexkations.....	82
Tabelle 8: Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen von $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (3).....	83
Tabelle 9: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen von $\{[Cu(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (5) und $\{[Cu(L-N_4tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ (6a) mit den berechneten Bindungslängen des jeweiligen Komplexkations.....	83
Tabelle 10: Theoretische und experimentelle Massenpeaks des Komplexkations $\{[M(L-N_4R_2)]_2(bptz)]^{3+}$ mit $M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ und $R = Me, tBu$	85
Tabelle 11: Sichtbare Absorptionsbanden des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur in MeCN.	89
Tabelle 12: Sichtbare Absorptionsbanden des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur in MeCN.	91
Tabelle 13: IR-Banden des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur.	101
Tabelle 14: IR-Banden des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur.	104
Tabelle 15: Oxidations- und Reduktionswellen mit den dazugehörigen anodischen Spitzenpotentialen E_{pa} , kathodischen Spitzenpotentialen E_{pc} und Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ des Verbindungstyps $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.	111
Tabelle 16: Ergebnisse der Nicholson-Methode ^[174,175] mit dem Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v für den Verbindungstyp $\{[M(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3$ mit $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$	111
Tabelle 17: Oxidations- und Reduktionswellen mit den dazugehörigen anodischen Spitzenpotentialen E_{pa} , kathodischen Spitzenpotentialen E_{pc} und Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ des Verbindungstyps $\{[M(L-$	

$\text{N}_4^t\text{Bu}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ mit $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.	117
Tabelle 18: Ergebnisse der Nicholson-Methode ^[174,175] mit dem Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v für den Verbindungstyp $\{[\text{M}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ mit $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	118
Tabelle 19: Anpassungsparameter für die magnetischen Daten der Verbindungen $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3) und $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (4).	132
Tabelle 20: Anpassungsparameter für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindungen $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3) und $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (4) bei 7 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G.	135
Tabelle 21: Mögliche Zuordnung der beobachteten ESR-Resonanzen für $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3) und $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (4) zu den m_S -Zuständen mit der jeweiligen temperaturabhängigen Änderung der Signalintensität (+ zunehmend, - abnehmend, \pm erst zu- dann abnehmend).	138
Tabelle 22: Anpassungsparameter für die magnetischen Daten der Verbindungen $\{[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) und $\{[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6).	144
Tabelle 23: Anpassungsparameter unter Vernachlässigung der Hyperfein-Wechselwirkungen für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindungen $\{[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) und $\{[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6) bei 7 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G bzw. 10 G.	149
Tabelle 24: Mögliche Zuordnung der beobachteten ESR-Resonanzen für $\{[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) und $\{[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6) zu den m_S -Zuständen mit der jeweiligen temperaturabhängigen Änderung der Signalintensität (+ zunehmend, - abnehmend, \pm erst zu- dann abnehmend).	151
Tabelle 25: Vergleich der vorläufigen ESR-Anpassungsparameter der Verbindungen $\{[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5) und $\{[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6) mit Referenzsubstanzen aus der Literatur. ^[181]	154
Tabelle 26: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) und $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) mit den berechneten Bindungslängen desjeweiligen Komplexkations.	158
Tabelle 27: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel bei 150 K von $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) und $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8).	158
Tabelle 28: Vergleich charakteristischer Bindungslängen von $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) und $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) mit entsprechenden Literaturwerten.	163
Tabelle 29: Zuordnungen der Signale im ^1H - und ^{13}C -Spektrum von $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7).	170
Tabelle 30: Anpassungsparameter für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindung $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) bei 65 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G.	173
Tabelle 31: Vergleich der ESR-Anpassungsparameter der Verbindung $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) mit Referenzsubstanzen aus der Literatur. ^[181]	174
Tabelle 32: Oxidations- und Reduktionswellen mit den dazugehörigen kathodischen Spitzenpotentialen E_{pc} und Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ der Verbindung $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.	177

Tabelle 33: Ergebnisse der Nicholson-Methode ^[174,175] mit dem Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten v für die Verbindungen $\{[Ru(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (7) und $\{[Ru(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (8).....	178
Tabelle 34: Vergleich der elektrochemischen Resultate mit den detektierten metall- (M) und ligandzentrierten (L) Elektronenübergängen von 8 mit $\{[Ru(bpy)_2]_2(bptz)](PF_6)_3$ (in 0.1 M TBAP-MeCN vs. SCE) ^[188] und $\{[Ru(NH_3)_4]_2(bptz)](PF_6)_3$ (in 0.01 M TBAP-MeCN vs. Ag/AgCl) ^[106]	179
Tabelle 35: Sichtbare Absorptionsbanden der Verbindungen $\{[Ru(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (7) und $\{[Ru(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (8) bei Raumtemperatur in MeCN und der coulometrisch generierten Spezies $\{[Ru(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_5$ (7^+) in 0.2 M TBA-PF ₆ -MeCN.....	182
Tabelle 36: UV/Vis-spektroskopische Resultate von strukturell analogen bptz ⁰ -verbrückten dinuklearen Ru-Komplexen. ^[106,141]	183
Tabelle 37: Vergleich der IVCT-Bande der coulometrisch generierten Spezies $\{[Ru(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_5$ (7^+) mit der strukturell analoger gemischtvalenter dinuklearer Ru-Komplexe. ^[107]	184
Tabelle 38: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9) und $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (10) mit den berechneten Bindungslängen desjeweiligen Komplexkations.	192
Tabelle 39: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9), $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_5 \cdot 3 MeCN$ (11a) und $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (12a).	195
Tabelle 40: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel bei 150 K von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9), $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_5 \cdot 3 MeCN$ (11a) und $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (12a).	195
Tabelle 41: Anpassungsparameter für die magnetischen Daten der Verbindungen $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9), $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (10) und $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4$ (12).	199
Tabelle 42: Anpassungsparameter unter Vernachlässigung der Hyperfein-Wechselwirkungen für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindungen $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9), $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (10), $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_5 \cdot MeCN$ (11) und der coulometrisch generierten Spezies $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_5$ (10^{2+}) bei 7 K bzw. 70 K mit einer Modulationsamplitude von 10 G.....	207
Tabelle 43: Mögliche Zuordnung der beobachteten ESR-Resonanzen für $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9) und $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 EtCN$ (10) zu den m_S -Zuständen mit der jeweiligen temperaturabhängigen Änderung der Signalintensität (+ zunehmend, - abnehmend, ± erst zu- dann abnehmend).	209
Tabelle 44: Vergleich der ESR-Anpassungsparameter der coulometrisch generierten Spezies $\{[Co(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_5$ (10^{2+}) mit Referenzsubstanzen aus der Literatur.	216
Tabelle 45: Sichtbare Absorptionsbanden der Verbindungen $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (9), $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_5 \cdot MeCN$ (11) und $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4$ (12) in fester Form bei Raumtemperatur in KBr.	218
Tabelle 46: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $\{[Fe(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (14a) und $\{[Fe(L-N_4^tBu_2)]_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 4 EtCN$ (16a) mit den berechneten Bindungslängen desjeweiligen Komplexkations.	227

Tabelle 47: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei 150 K von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13), $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (14a), $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$ (16a).....	229
Tabelle 48: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel bei 150 K von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13), $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (14a), $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$ (16a).....	229
Tabelle 49: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei verschiedenen Messtemperaturen von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19a).....	233
Tabelle 50: Ausgewählte experimentelle Bindungswinkel bei verschiedenen Messtemperaturen von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19a).....	234
Tabelle 51: Ausgewählte experimentelle Bindungslängen bei verschiedenen Messtemperaturen von Fe(II)-Referenzverbindungen mit dem L-N ₄ ^t Bu ₂ -Liganden. ^[33]	235
Tabelle 52: Zuordnungen der Signale im ¹ H- und ¹³ C-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13).....	245
Tabelle 53: Zuordnungen der Signale im ¹ H- und ¹³ C-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15).....	246
Tabelle 54: Mößbauer-Parameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13) bei verschiedenen Temperaturen.....	261
Tabelle 55: Mößbauer-Parameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (20) bei verschiedenen Temperaturen.....	262
Tabelle 56: Mößbauer-Parameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ⁵⁷ Fe, bei verschiedenen Temperaturen.....	265
Tabelle 57: Mößbauer-Parameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ⁵⁷ Fe, bei verschiedenen Temperaturen.	268
Tabelle 58: Anpassungsparameter für die ESR-spektroskopischen Daten der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (14), $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (16), $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18).	281
Tabelle 59: Sichtbare Absorptionsbanden der Verbindungen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (14) bei Raumtemperatur in MeCN und der coulometrisch generierten Spezies $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5$ (14 ²⁺) in 0.2 M TBA-PF ₆ -MeCN.....	284
Tabelle 60: Sichtbare Absorptionsbanden der literaturbekannten Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{CN})_4\}_2(\text{bptz})]^n$ bei Raumtemperatur in MeCN in unterschiedlichen Oxidationszuständen ($n = 5$: radikalverbrückt, $n = 4$: bptz ⁰ -verbrückt, $n = 3$: gemischtvalent). ^[114]	286
Tabelle 61: Ansatz und Ausbeute für die Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$	395
Tabelle 62: Ansatz und Ausbeute für die Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$	396
Tabelle 63: Zuordnungen und Korrelationen der Signale im ¹ H- und ¹³ C-Spektrum von bptz.	429
Tabelle 64: Ergebnisse der Nicholson-Methode ^[174,175] mit dem Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten für die erste Reduktion von bptz.	434
Tabelle 65: Auflistung aller Modifikationen der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$	477
Tabelle 66: Verbindungsübersicht.	479

10.3 Synthese und Charakterisierung von bptz

10.3.1 Synthese von bptz

3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz) wurde in einer Pinner-Reaktion^[92] (Abschnitt 3.5) nach einer modifizierten Reaktionsvorschrift in Anlehnung an *Geldard et al.*^[157] und *Bakkali et al.*^[158] hergestellt. Im Zuge dessen wurde 2-Pyridincarbonitril in einem Überschuss an Hydrazin-Monohydrat erhitzt, um 3,6-Di(2-pyridyl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (H₂bptz) als Intermediat zu erhalten. Dieses wurde im zweiten Schritt mit NaNO₂ zum gewünschten Produkt oxidiert. Eine detaillierte Reaktionsbeschreibung dazu ist im experimentellen Teil dieser Dissertation enthalten (Abschnitt 7.3.1).

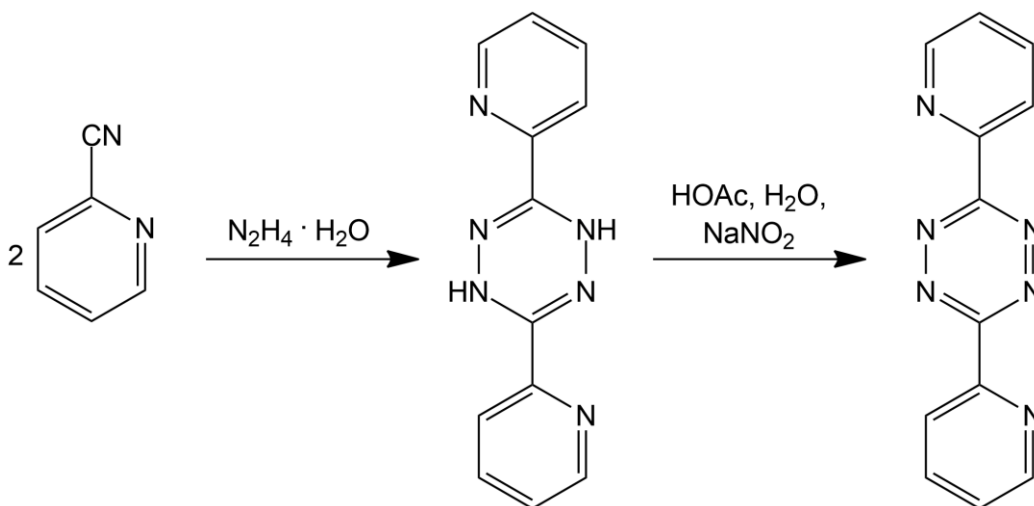


Abbildung 168: Synthese von 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz).^[157,158,220]

Sowohl H₂bptz als auch bptz wurden in analysenreiner Form als oranger bzw. rotvioletter Feststoff erhalten. Eine erneute Kristallisation, um röntgenstrukturgeeignete Einkristalle zu generieren, wurde im Rahmen dieser Dissertation nicht durchgeführt, da die jeweiligen Röntgenstrukturen schon literaturbekannt sind.^[151,162,224] Auf eine Diskussion der Bindungslängen wird an dieser Stelle verzichtet. Diese wird im Verlauf des Ergebnisteils (Kapitel 5) nachgeholt im Kontext der

Röntgenstrukturen der erhaltenen radikalverbrückten homodinuklearen Metallkomplexe, um die Bindungslängen des freien und komplexierten bptz direkt miteinander vergleichen zu können.

10.3.2 Spektroskopische Charakterisierung von bptz

Auch die spektroskopischen Eigenschaften von bptz sind bereits literaturbekannt (NMR^[106,139,170,225], IR^[113,165,170,171,225], UV/Vis^[113,143,165]). Dennoch wurde der Ligand spektroskopisch untersucht, um den Erfolg der vorangegangenen Synthese zu belegen und eine bessere Vergleichbarkeit der spektroskopischen Charakteristika des freien und gebundenen bptz zu gewährleisten, indem für beide Varianten dieselben Spektrometer unter gleichen Messbedingungen verwendet werden. Nichtsdestotrotz sollen jeweils auch Literaturwerte zum Vergleich herangezogen werden, um die Richtigkeit der Messergebnisse und deren Interpretation zu untermauern.

NMR-spektroskopische Untersuchung von bptz

Abbildung 169 und Abbildung 172 zeigen das Ergebnis der NMR-spektroskopischen Untersuchung des freien bptz-Liganden bei Raumtemperatur, gelöst in CDCl₃. Wie zu erwarten, ergeben sich vier Protonensignale im aromatischen Bereich, jeweils mit einer Integration von zwei, und sechs Kohlenstoffresonanzen auf Grund der zwei äquivalenten Pyridyl-Einheiten.^[106,170] Daneben können noch zwei weitere Signale im Hochfeld bei 2.02 ppm und 1.98 ppm beobachtet werden, die keiner bekannten Verunreinigung^[186] zugeordnet werden können.

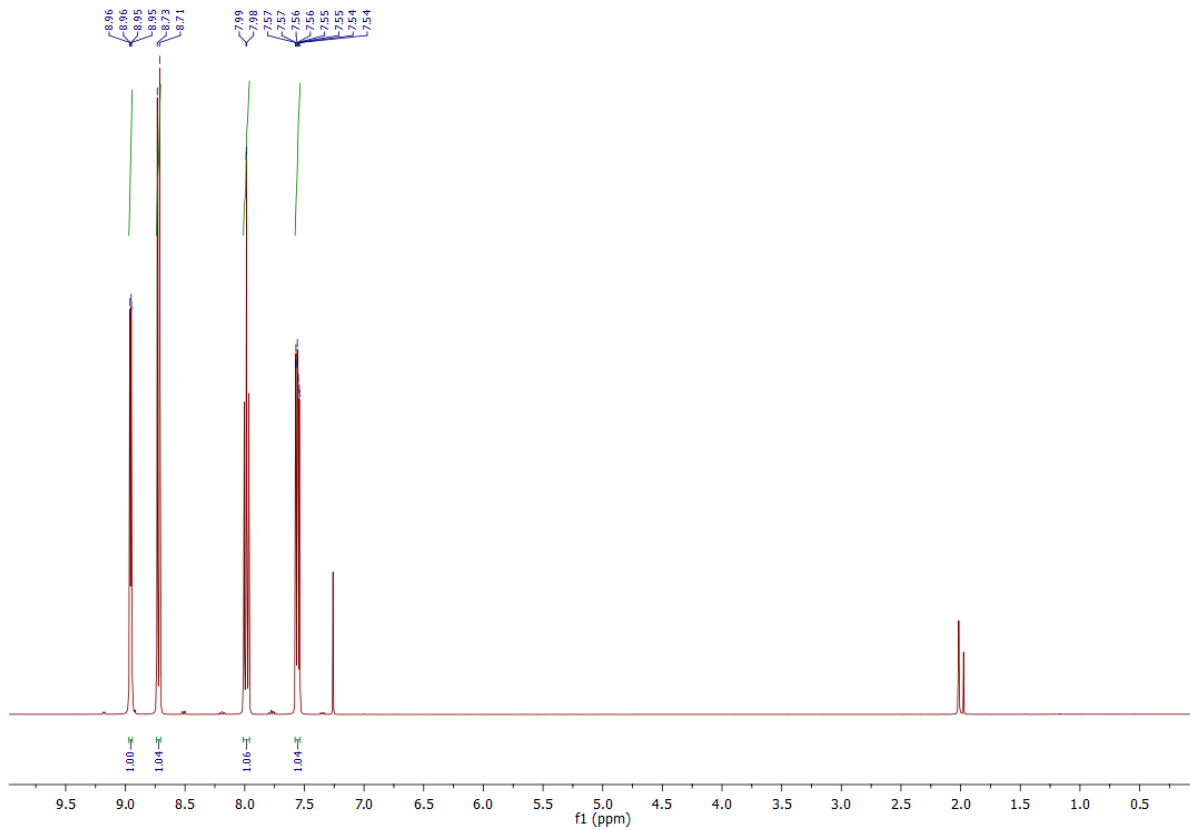


Abbildung 169: ^1H -Spektrum von bptz (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur).

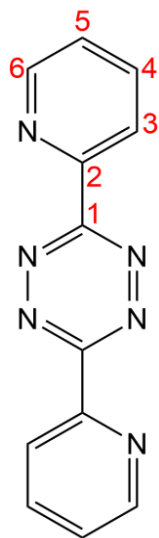


Abbildung 170: Nummerierung der C-Atome von bptz.

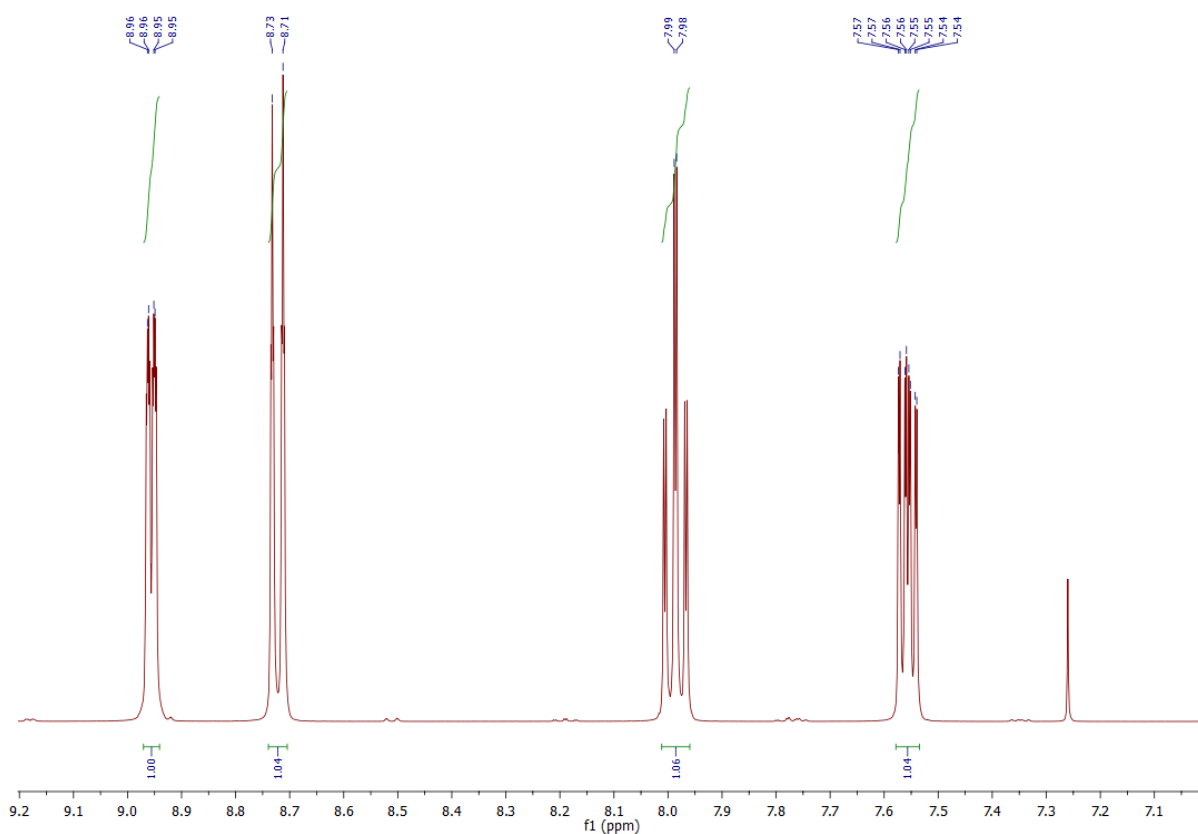


Abbildung 171: Aromatischer Bereich des ^1H -Spektrums von bptz (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur).

Mit Hilfe der Atomnummerierung aus Abbildung 170 und zusätzlichen 2D-NMR-Experimenten (Abschnitt 10.6), die sich im Anhang dieser Dissertation befinden, ergibt sich folgende Signalzuordnung: Das doppelt dublettierte Dublett bei 8.96 ppm ($^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, $^5J = 0.8$ Hz) gehört zu H-6, das durch seine direkte Nachbarschaft zum elektronegativen Stickstoffatom am stärksten entschirmt vorliegt. Das Proton H-3 ist durch seine Nähe zum N-reichen Tetrazinring am zweitstärksten tieffeldverschoben und kann somit dem dublettierten Dublett bei 8.72 ppm ($^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz) zugeordnet werden. Zudem zeigt die durchgeführte HMBC-Untersuchung eine Kopplung von H-3 zu C-1, das im Tetrazinring liegt, was die aufgestellte Zuweisung untermauert. Nachdem die Positionen Drei und Sechs vergeben worden sind, erlaubt das HH-COSY-Experiment nun eine Zuteilung der verbliebenen zwei Protonensignale. Demnach zeigt H-3 eine Korrelation mit dem dublettierten Triplet bei 7.99 ppm ($^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), sodass dieses zu H-4 gehören

muss. Folglich verbleibt nur das Multiplett von 7.57 – 7.54 ppm als Resonanz für H-5, das im HH-COSY-Spektrum eine Wechselwirkung mit H-6 zeigt. Folgerichtig zeigt das 2D-NMR-Experiment ebenfalls die erwartbare Beziehung zwischen den Signalen von H-4 und H-5.

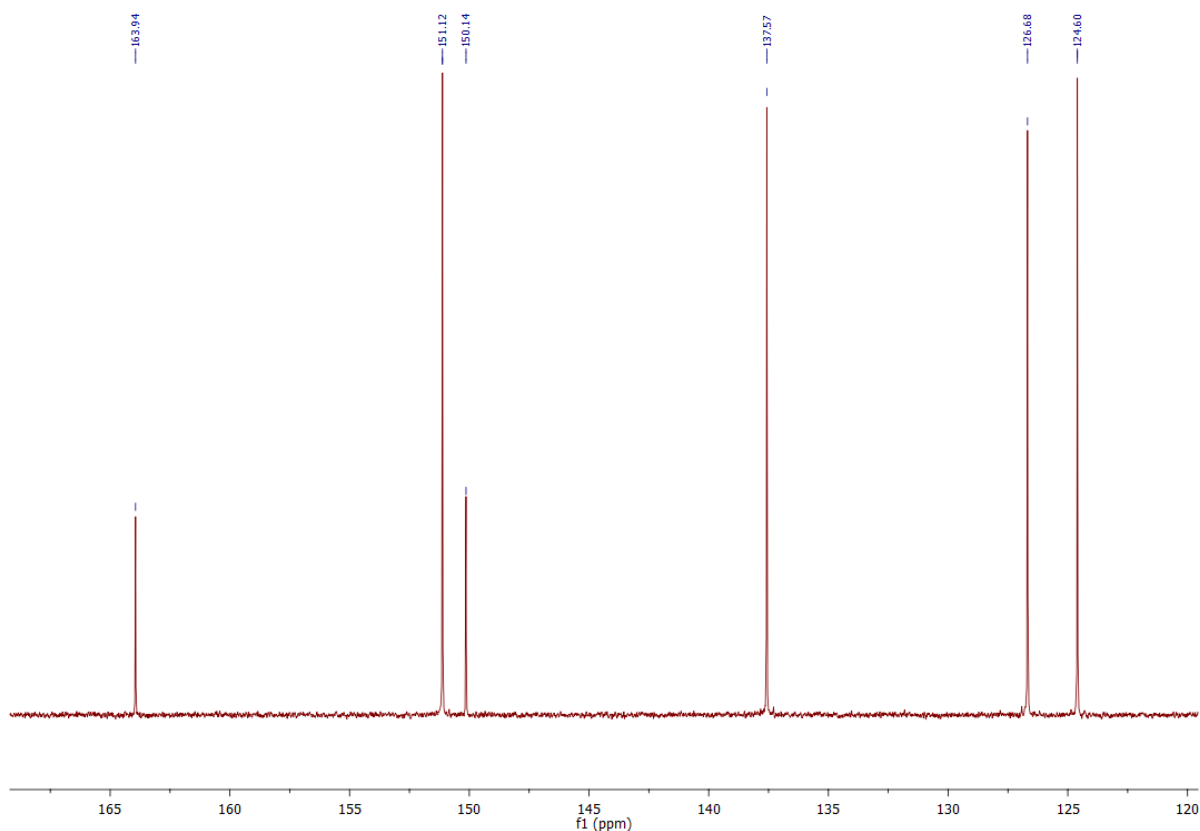


Abbildung 172: ^{13}C -Spektrum von bptz (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur).

Auf Basis der angewendeten HMQC-Untersuchung lassen sich die Korrelationen zwischen den vier aromatischen Protonen und den dazu gehörigen Kohlenstoffatomen in der Pyridyl-Einheit erkennen (Tabelle 63). Danach verbleiben von den sechs unterschiedlichen Kohlenstoffatomen im freien bptz noch zwei Stück, die keine Protonen tragen und sich auf Grund ihrer Position im Ligandgerüst zuordnen lassen. Da C-1 direkt im Tetrazinring an zwei elektronegative Stickstoffatome gebunden ist, ist dieses von allen Kohlenstoffatomen am stärksten tieffeldverschoben und gehört somit zum Signal bei 163.9 ppm. Folglich muss das letzte Signal bei 150.1 ppm C-2 zugewiesen werden.

Die beobachteten Resonanzen im ^1H - und ^{13}C -Spektrum von bptz und deren vorangegangene Interpretation stehen im Einklang mit Literaturwerten.^[106,139,170,225]

Tabelle 63: Zuordnungen und Korrelationen der Signale im ^1H - und ^{13}C -Spektrum von bptz.

^1H -Spektrum	Zuordnung	^{13}C -Spektrum	Zuordnung
Signal/ppm		Signal/ppm	
8.96	H-6	151.1	C-6
8.72	H-3	124.6	C-3
7.99	H-4	137.6	C-4
7.57 – 7.54	H-5	126.7	C-5
-	-	163.9	C-1
-	-	150.1	C-2

IR-spektroskopische Untersuchung von bptz

Das bei Raumtemperatur aufgenommene ATR-IR-Spektrum von bptz ist in Abbildung 173 zu sehen. Dieses zeigt die charakteristischen literaturbekannten Schwingungsbanden der Strukturelemente des Tetrazin-Liganden: Aromatische C-H-Valenzschwingungen finden sich bei 3095 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} und 3046 cm^{-1} wieder.^[172] Die Signale bei 1580 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} , 1442 cm^{-1} und 1387 cm^{-1} liegen im Bereich der typischen Ringschwingungen von Aromaten, wobei die Bande bei 1580 cm^{-1} der C=N- und die bei 1568 cm^{-1} der C=C-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Signale bei 1127 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 742 cm^{-1} repräsentieren aromatische C-H-Deformationsschwingungen. Zudem äußert sich die Ringschwingung der Pyridyl-Einheiten in den Banden bei 992 cm^{-1} und 919 cm^{-1} .^[113,170–172]

Eine Auflistung sämtlicher Schwingungsbanden des bptz-Liganden, einschließlich derer, die nicht zugeordnet worden sind, befindet sich im experimentellen Teil dieser Dissertation (Abschnitt 7.3.1).

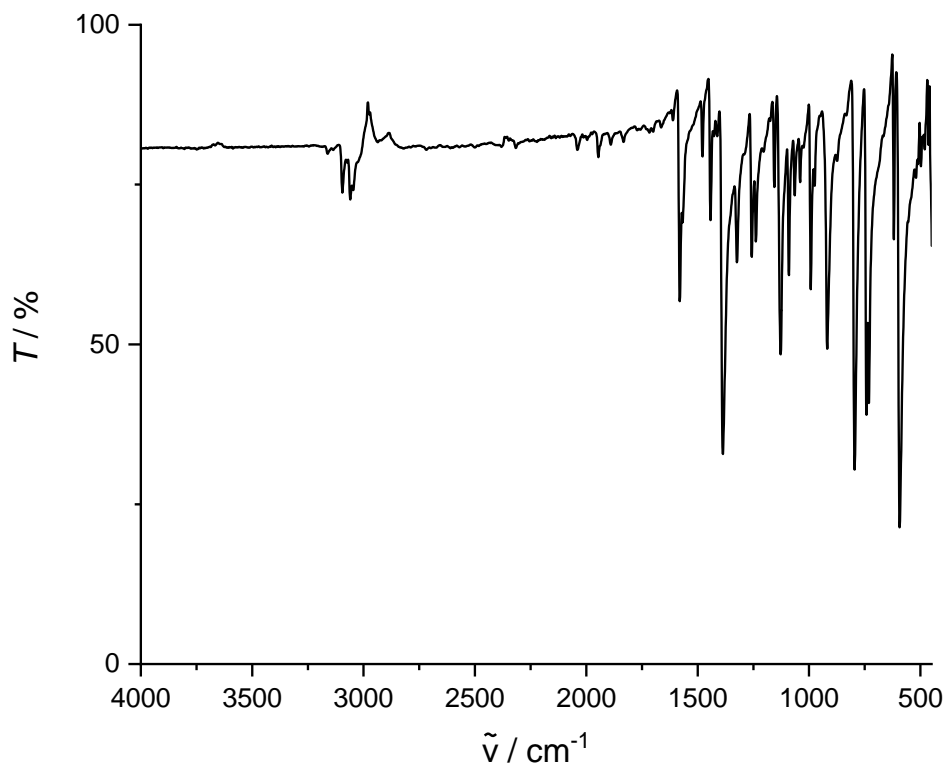


Abbildung 173: ATR-IR-Spektrum von bptz bei Raumtemperatur.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von bptz

Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von bptz wurde bei Raumtemperatur, gelöst in MeCN durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 174 grafisch aufgetragen und stimmen mit den Resultaten anderer Forschungsgruppen überein.^[113,143,165] Demnach zeigt bptz zwei intensive π - π^* - bzw. n - π^* -Übergänge im ultravioletten Wellenlängenbereich bei 254 nm und 291 nm. Weitaus wichtiger ist jedoch die für diesen Liganden charakteristische Absorptionsbande (n - π^* -Übergang) im sichtbaren Bereich bei 537 nm. Diese resultiert aus einer

Elektronenanregung in das energetisch niedrig liegende unbesetzte π^* -MO des bptz und ist verantwortlich für die kräftige pinke Farbe des Moleküls.^[104]

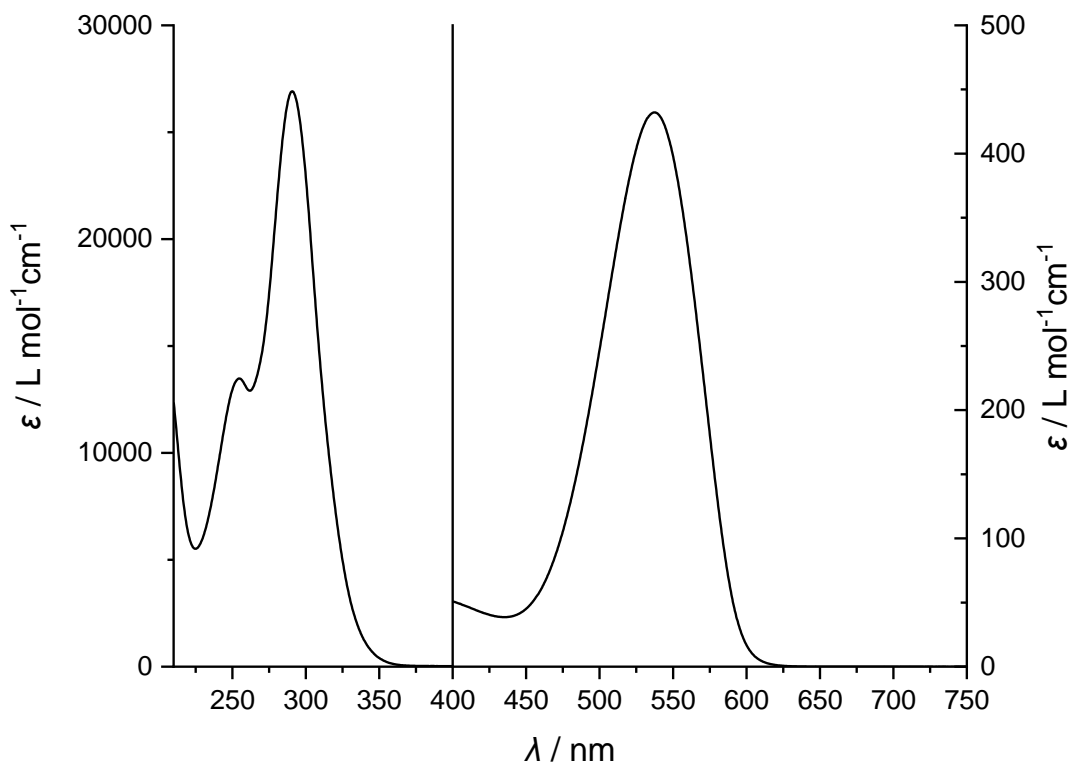


Abbildung 174: Lösungs-UV/Vis-Spektrum von bptz bei Raumtemperatur in MeCN. Die vertikale Linie markiert die Grenze zwischen den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen.

10.3.3 Elektrochemische Charakterisierung von bptz

Elektrochemische Untersuchungen von bptz sind ebenfalls in der Literatur^[139,142] bekannt. Trotzdem wurde der Ligand cyclovoltammetrisch untersucht, um dessen elektronische Eigenschaften in freier und gebundener Form durch die Anwendung gleicher Messbedingungen besser

miteinander vergleichen zu können. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme sind nachfolgend aufgeführt.

Auf der Oxidationsseite können drei irreversible Prozesse bei 0.494 V, 0.982 V und 1.454 V beobachtet werden, die wahrscheinlich dissoziativer Natur sind.

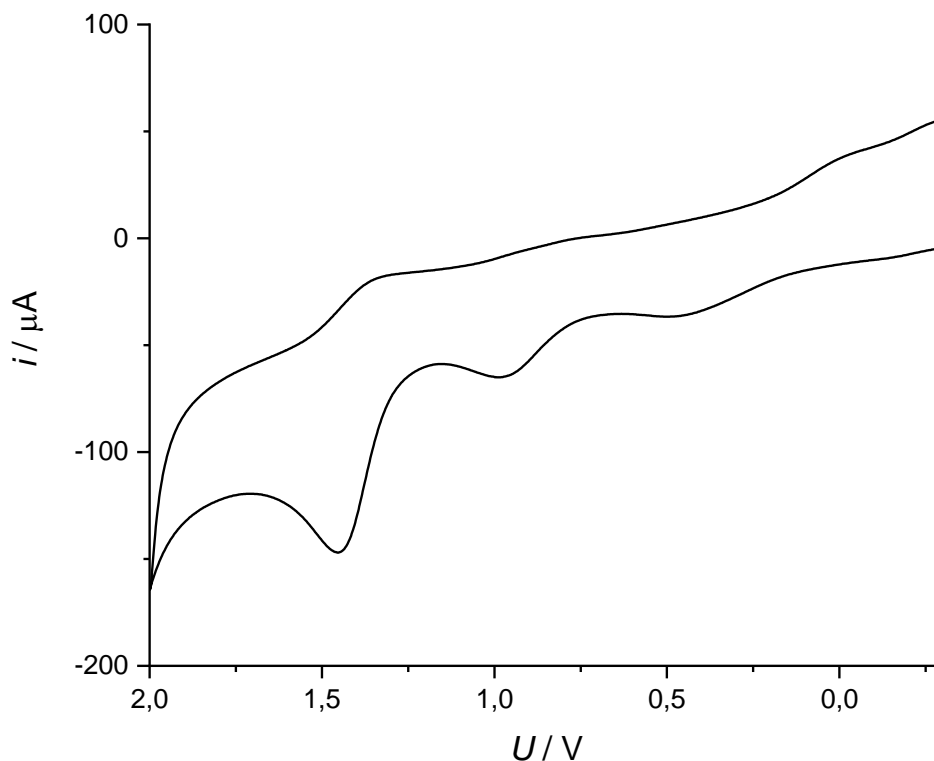


Abbildung 175: Cyclovoltammogramm (Oxidationsseite) von bptz bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Weitaus wichtiger für die Nutzung von bptz als redoxaktiven Brückenliganden ist dessen Reduktionsseite. Diese offenbart bei einem Halbstufenpotential von -0.792 V eine auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala reversible Reduktion zur radikal-anionischen Variante des Moleküls.^[139,142]

Die beobachtete Reversibilität wird ebenfalls durch Anwendung der semiempirischen Formel nach *Nicholson*^[174] bestätigt, nach der ein reversibler oder quasireversibler Ladungstransfer unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit und ohne eine damit verbundene chemische

Reaktion vorliegt, wenn das Verhältnis des anodischen i_{pa} und kathodischen Spitzenstroms i_{pc} gleich oder nahe eins liegt.^[175]

In der Literatur ist noch ein zweiter, irreversibler Reduktionsprozess bekannt, der einen Abstand von ca. 1 – 1.5 V zum ersten haben sollte.^[139,142] Jedoch äußerte sich hier im betrachteten Messfenster bis -2 V kein weiterer Ladungstransfer. Möglicherweise erscheint dieser, wenn man den Messbereich über -2 V erweitert, jedoch wird bei solch hohen Potentialen auch die verwendete Kombination aus Leitsalz und Lösungsmittel zersetzt^[177–179], was die Identifikation der zweiten Reduktion von bptz erschweren wird.

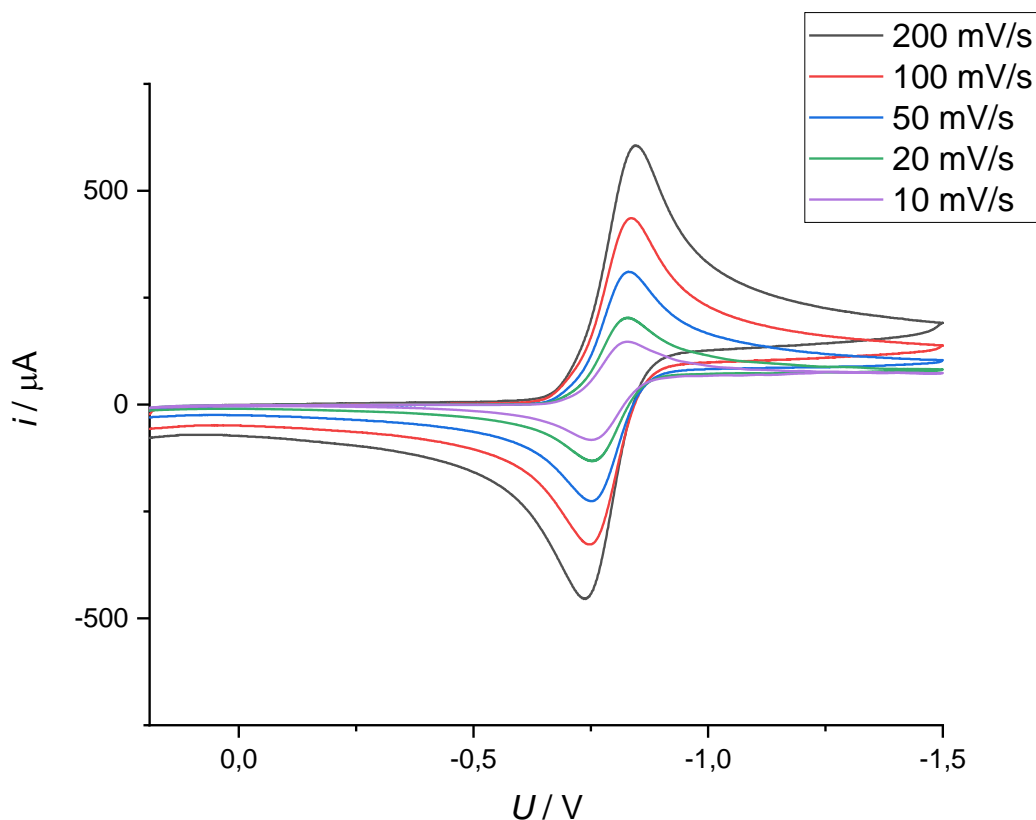


Abbildung 176: Cyclovoltammogramm (Reduktionsseite) von bptz bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

Tabelle 64: Ergebnisse der Nicholson-Methode^[174,175] mit dem Verhältnis des anodischen und kathodischen Spitzenstroms bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten für die erste

Reduktion von bptz.

Vorschubgeschwindigkeit / mV/s	i_{pa} / i_{pc}
200	0.9850
100	0.9830
50	0.9571
20	0.9215
10	0.8816

Auf Grund seiner sechs elektronegativen N-Atome und dem daraus resultierenden niedrigen π^* -MO lässt sich bptz im Vergleich zu ähnlichen N-haltigen Heterozyklen relativ leicht reduzieren.^[104,139] Beispielsweise ist das Halbstufenpotential der ersten Reduktion von bptz deutlich größer als das des bpym-Liganden, der von *M. Reh* in seiner Dissertation verwendet worden ist ($E_{1/2} = -1.786$ V vs. SCE).^[13] Die leichte reversible Reduzierbarkeit von bptz und damit dessen Eignung als redoxaktiver Ligand (vgl. Abschnitt 3.5) konnte also mit der durchgeführten cyclovoltammetrischen Messung bestätigt werden.

10.4 IR-Spektren

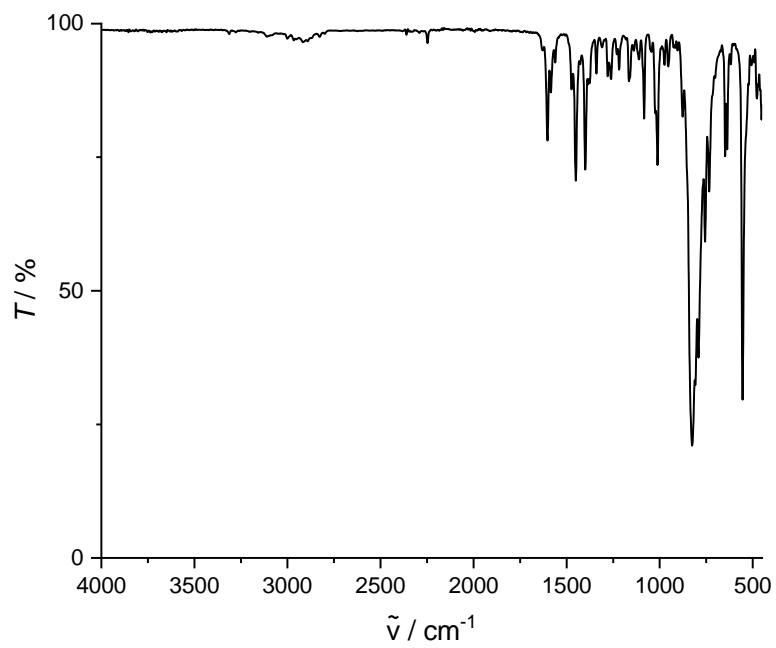


Abbildung 177: IR-Spektrum von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)](PF_6)_3 \cdot 2 MeCN$ (1).

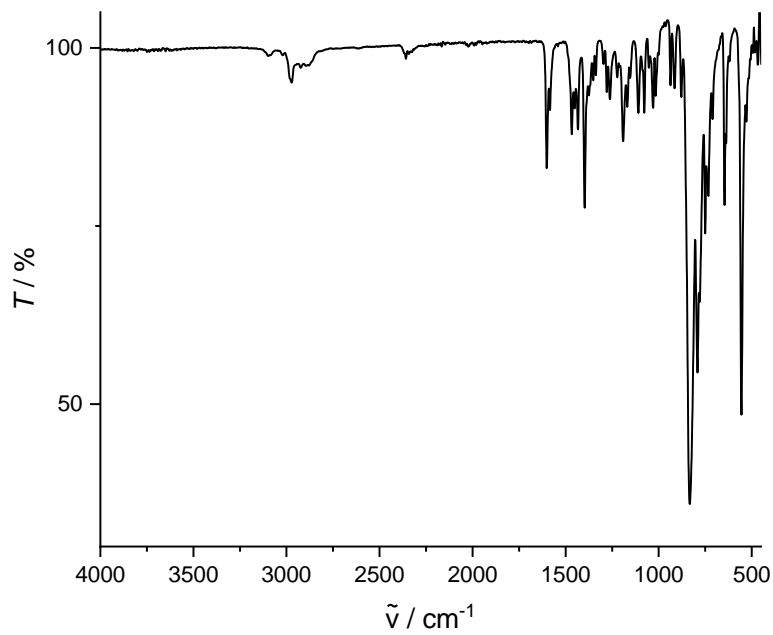


Abbildung 178: IR-Spektrum von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ (2).

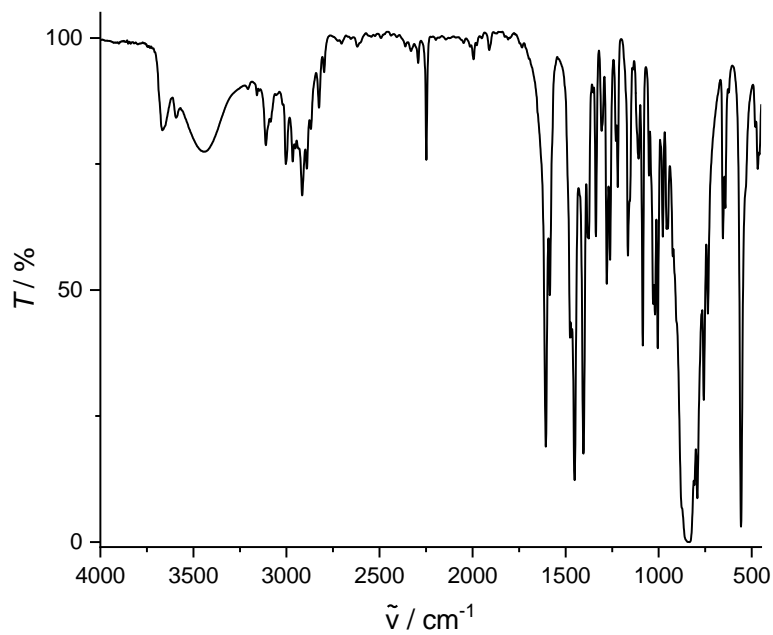


Abbildung 179: IR-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3).

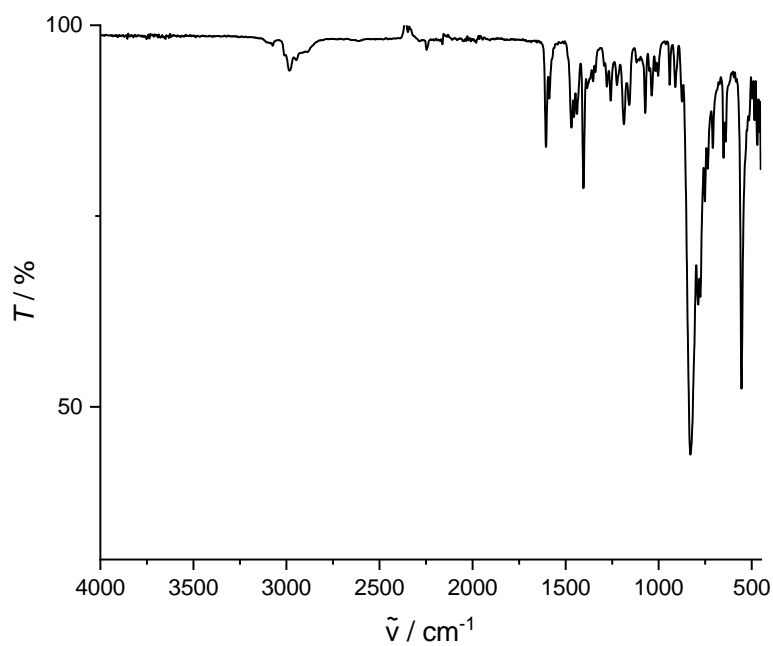


Abbildung 180: IR-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{EtCN}$ (4).

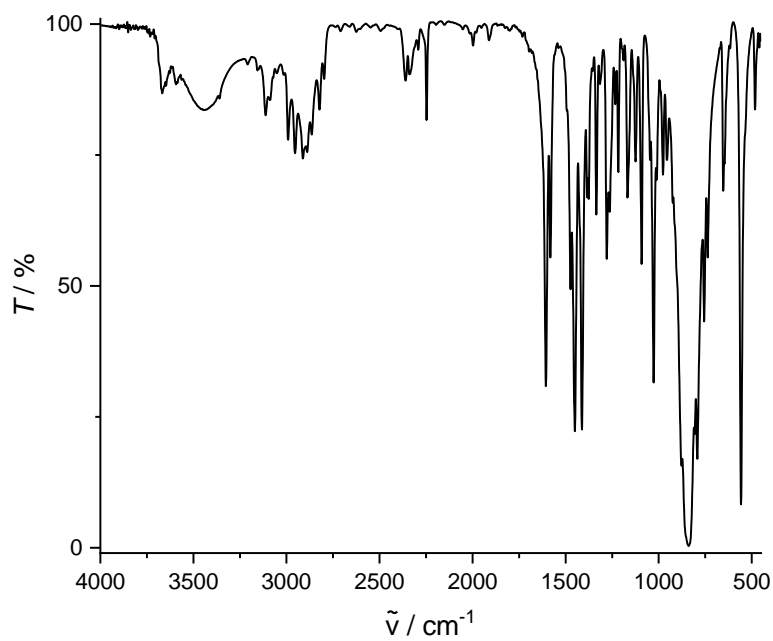


Abbildung 181: IR-Spektrum von $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (5).

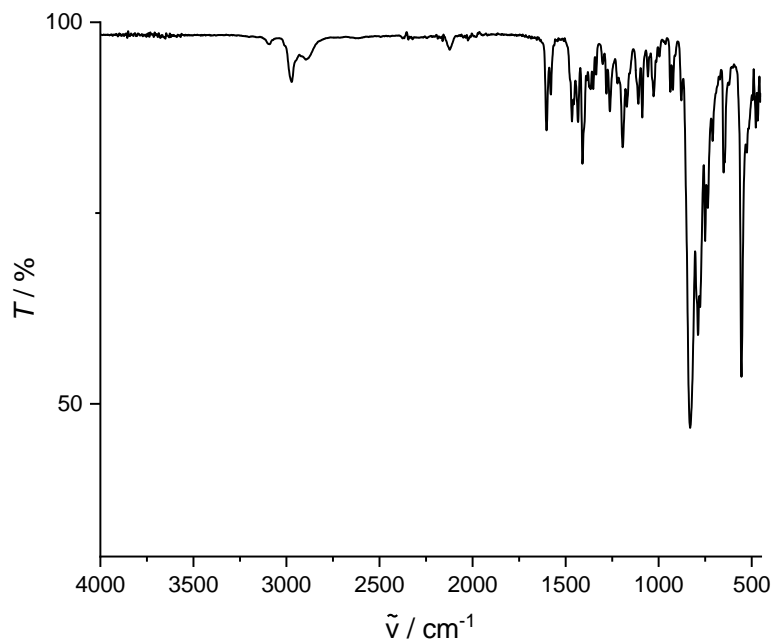


Abbildung 182: IR-Spektrum von $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$ (6).

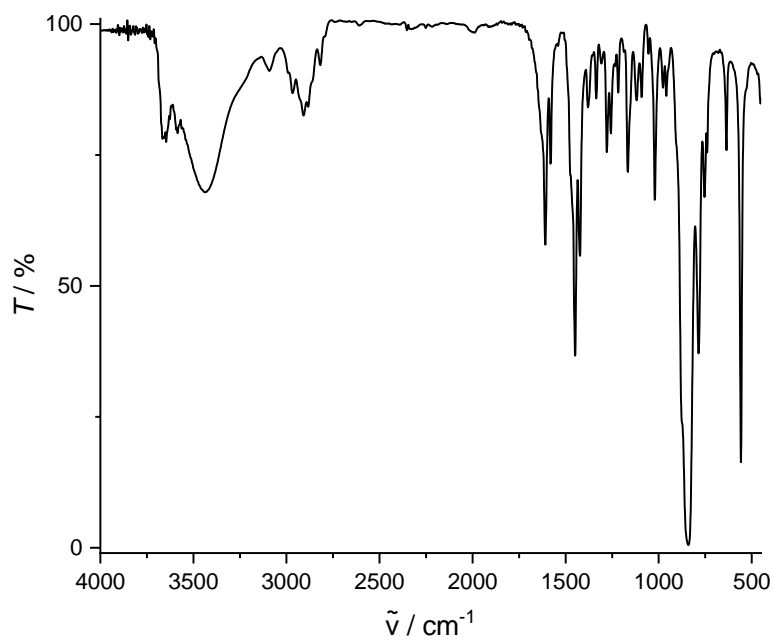


Abbildung 183: IR-Spektrum von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9).

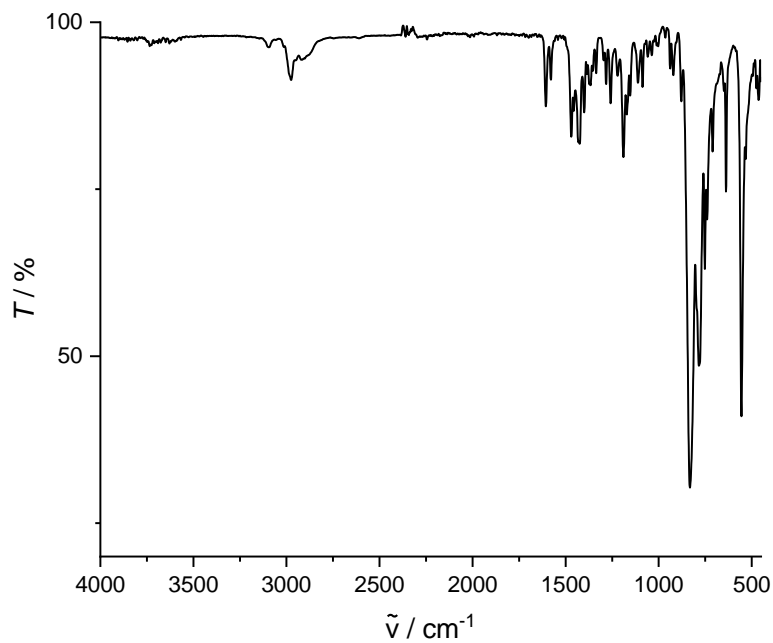


Abbildung 184: IR-Spektrum von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (10).

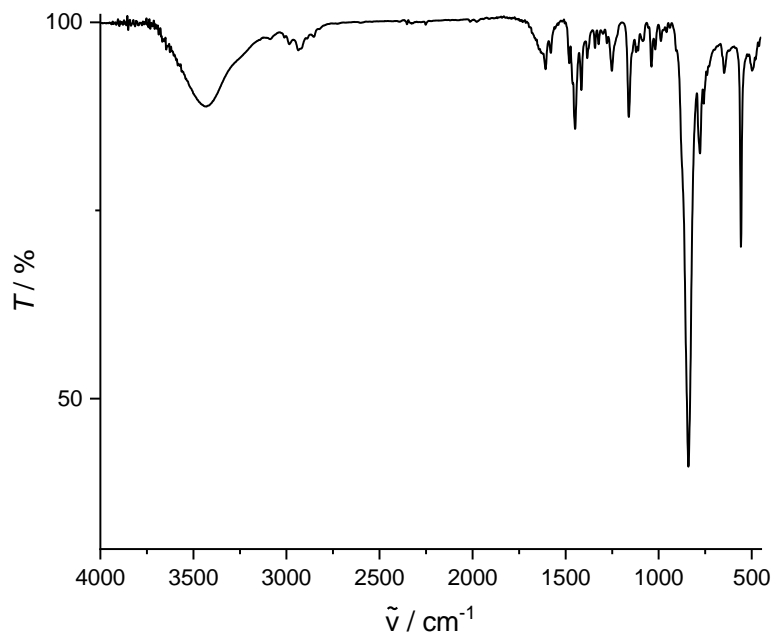


Abbildung 185: IR-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ MeCN}$ (14).

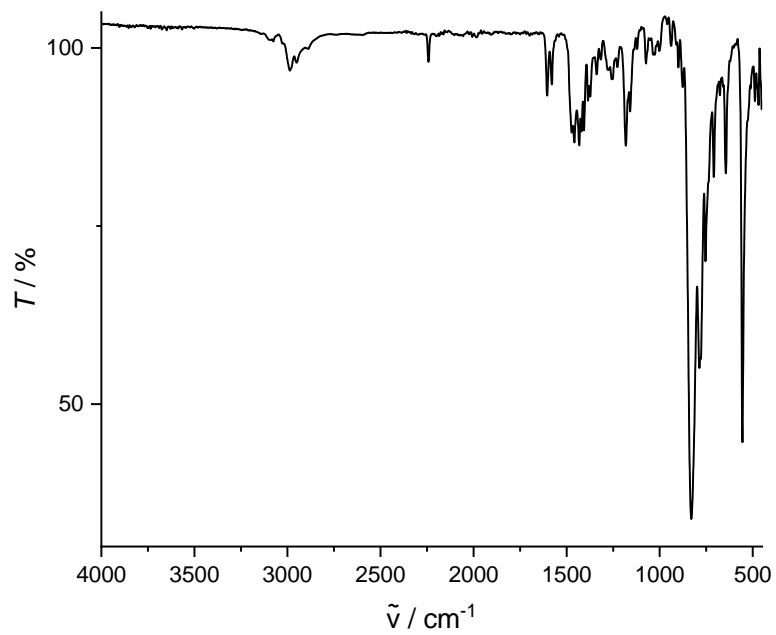


Abbildung 186: IR-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (16).

10.5 ESI-Massenspektren und -simulationen

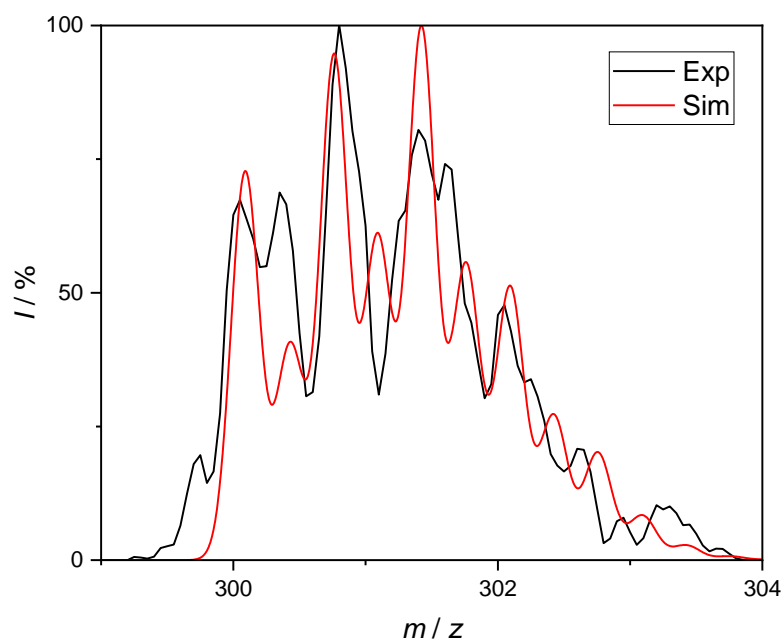


Abbildung 187: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Zn(L-N_4Me_2)_2(bptz)]^{3+}$.

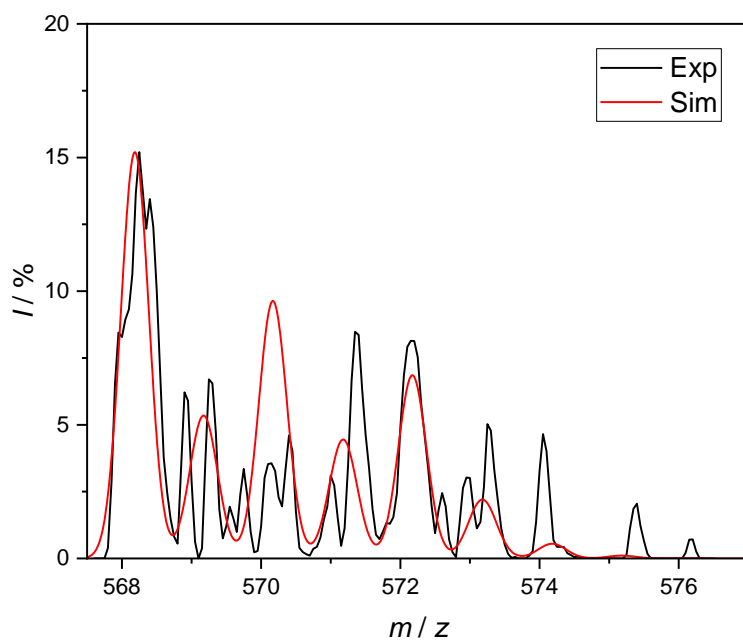


Abbildung 188: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Zn(L-N_4Me_2)(bptz)]^+$.

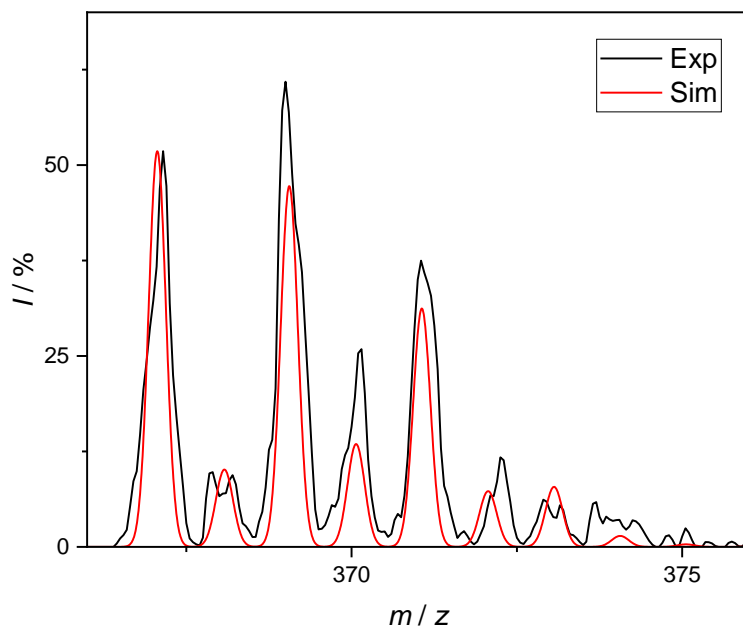


Abbildung 189: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}]^+$.

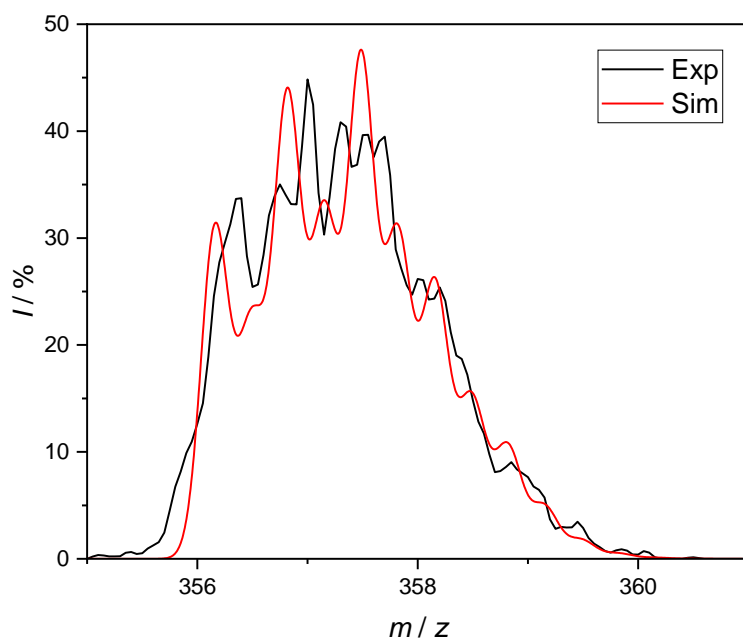


Abbildung 190: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$.

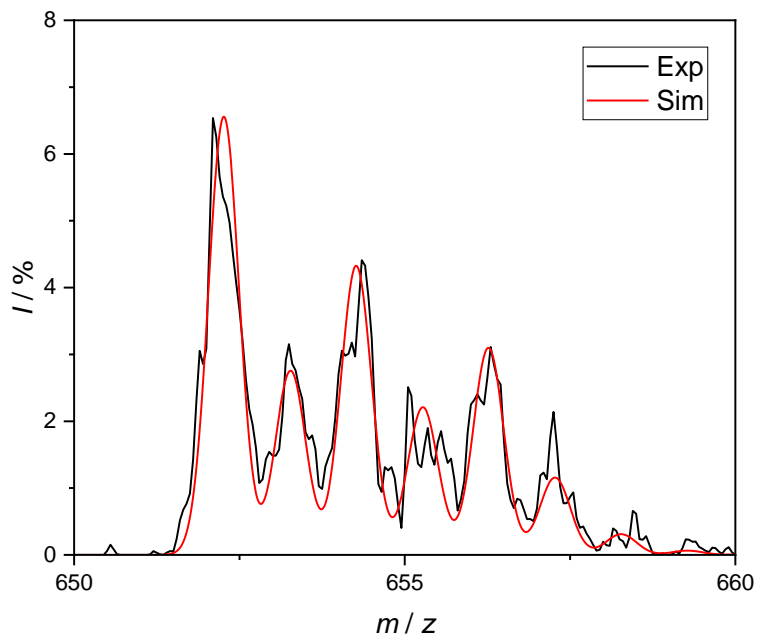


Abbildung 191: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bptz})]^+$.

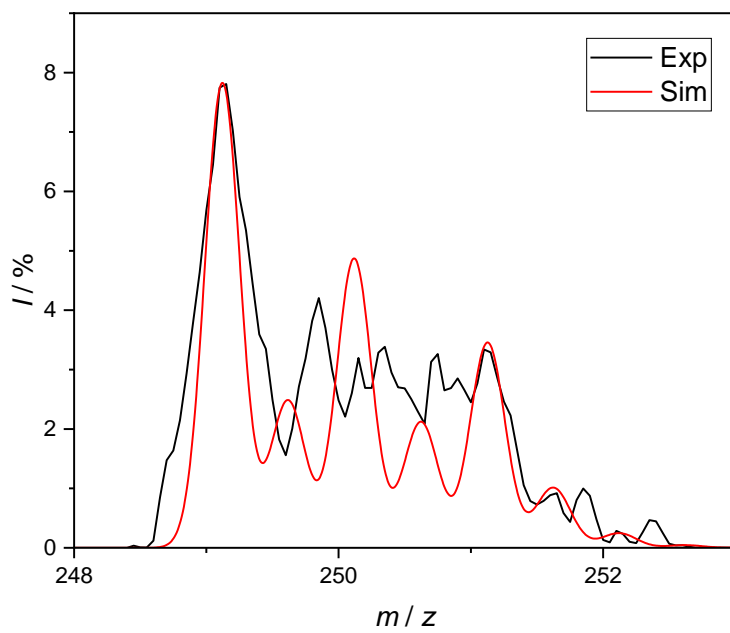


Abbildung 192: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$.

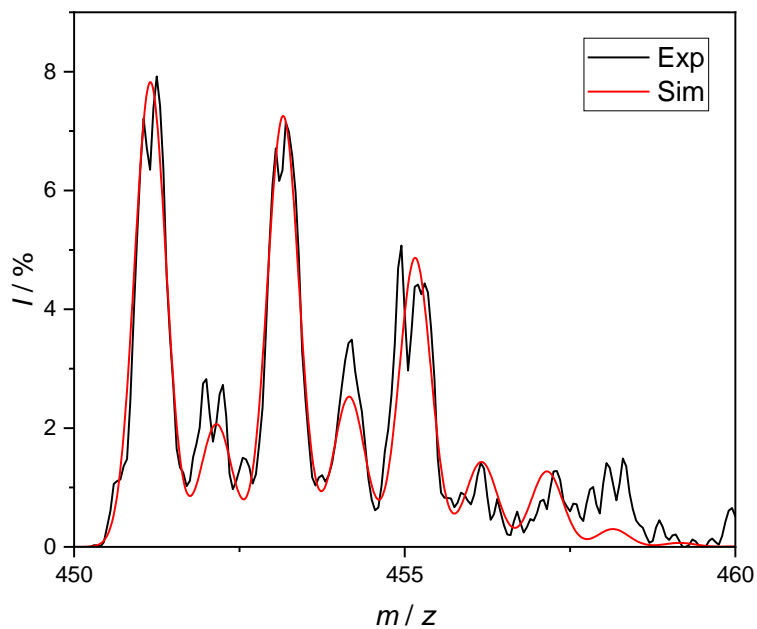


Abbildung 193: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}]^+$.

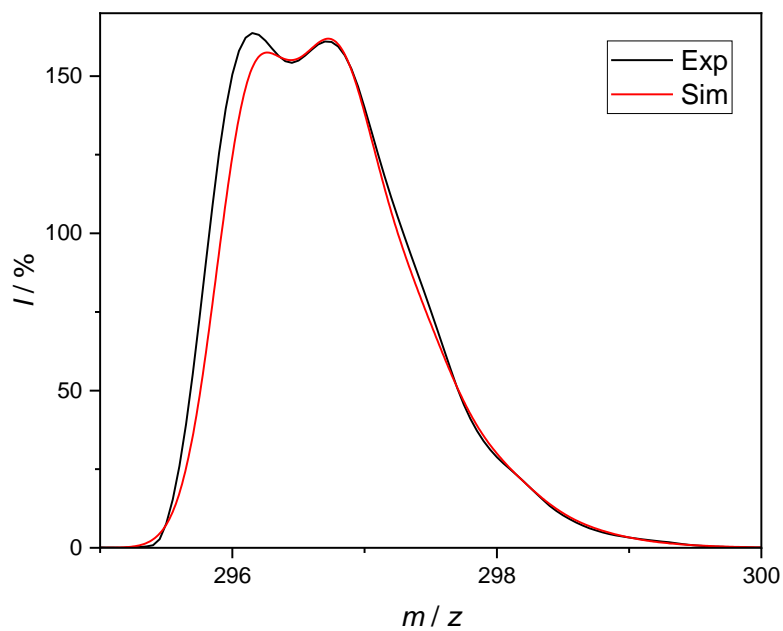


Abbildung 194: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$.

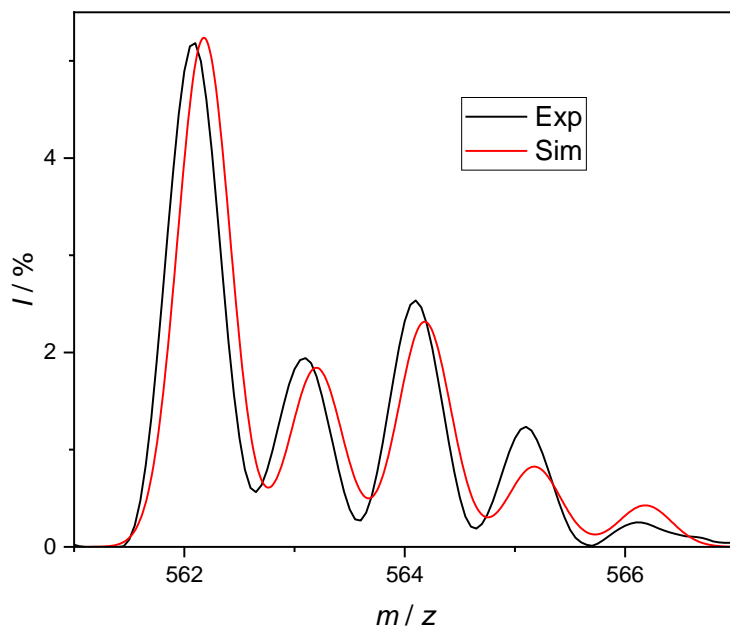


Abbildung 195: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bptz})]^+$.

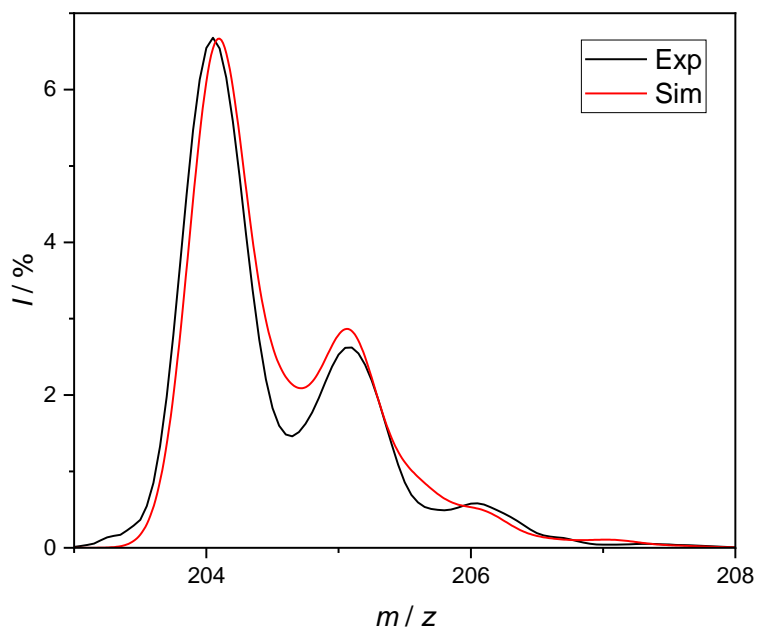


Abbildung 196: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$.

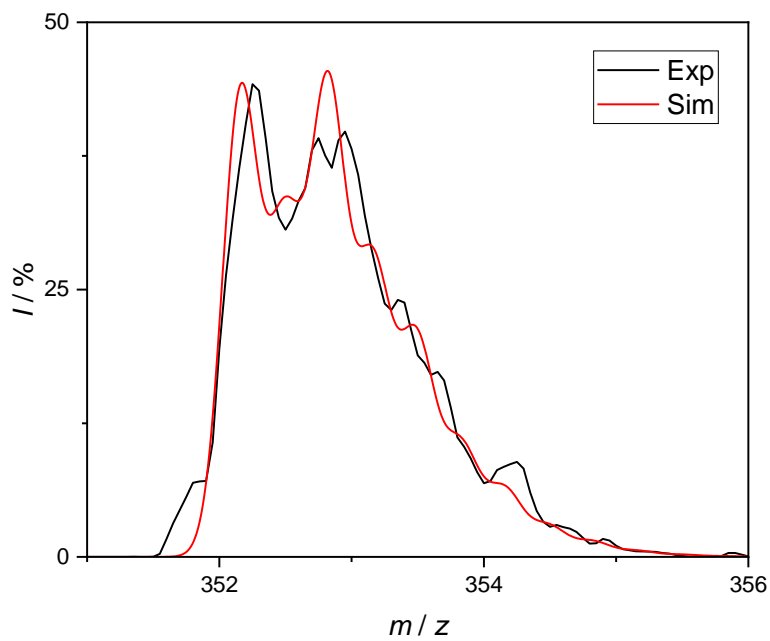


Abbildung 197: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\{Ni(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)]^{3+}$.

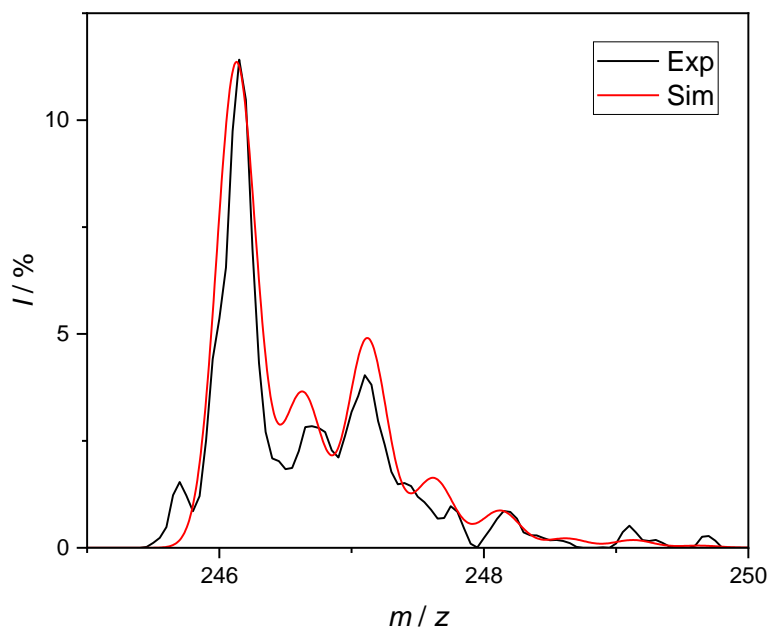


Abbildung 198: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Ni(L-N_4^tBu_2)(MeCN)_2]^{2+}$.

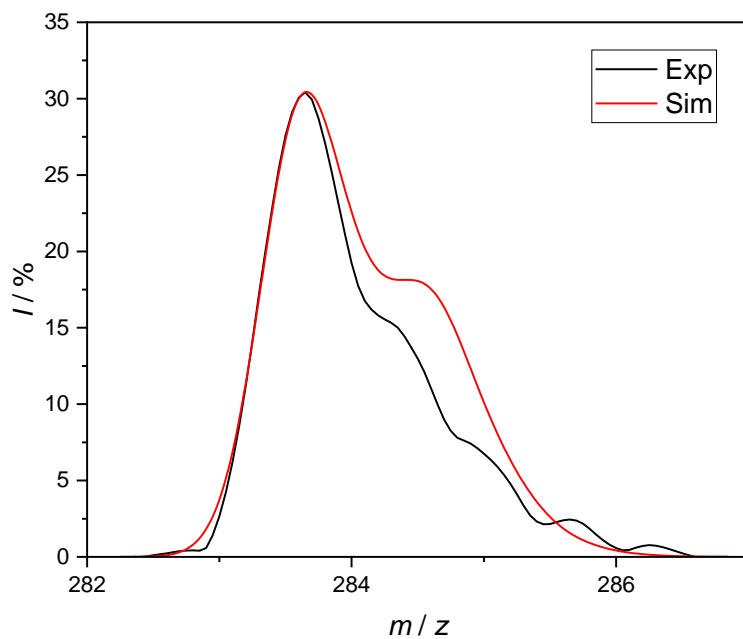


Abbildung 199: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bptz})]^{2+}$.

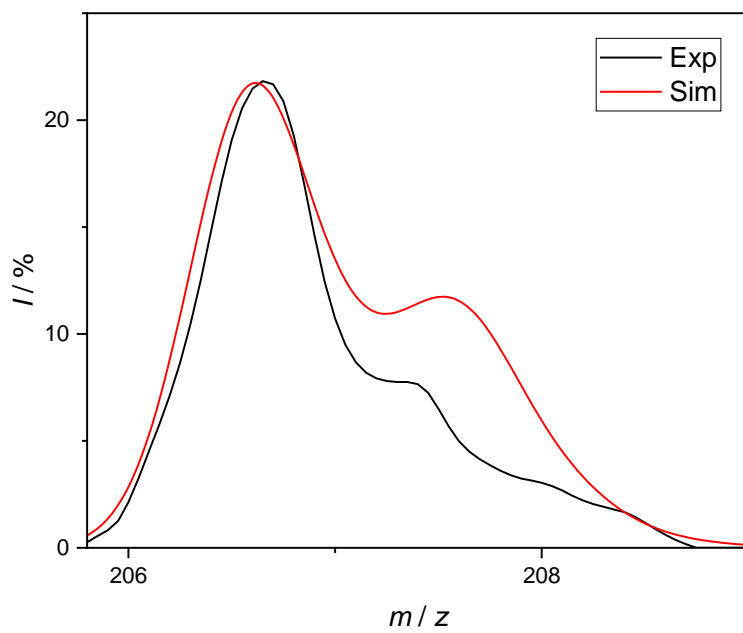


Abbildung 200: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$.

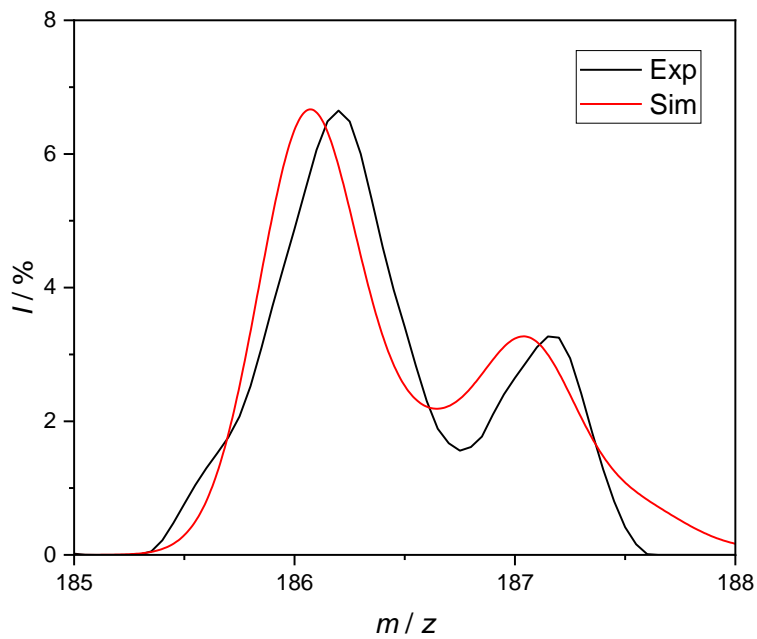


Abbildung 201: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$.

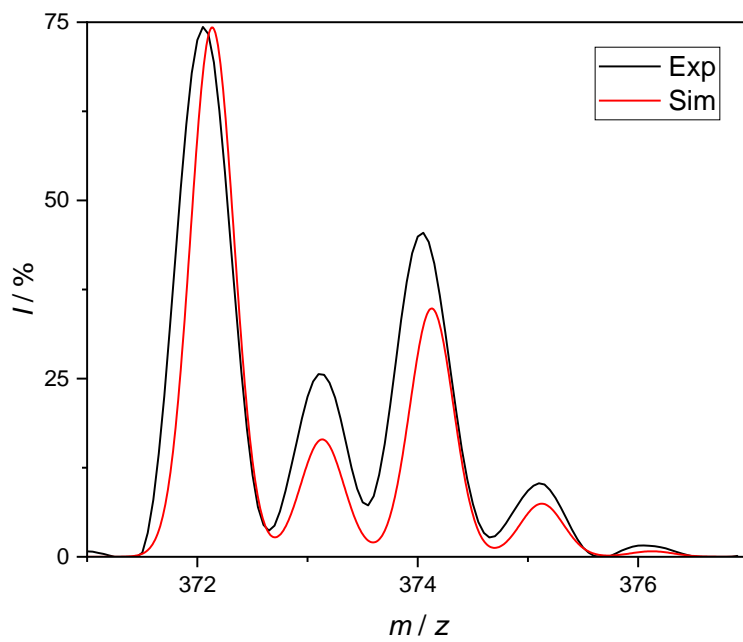


Abbildung 202: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})]^+$.

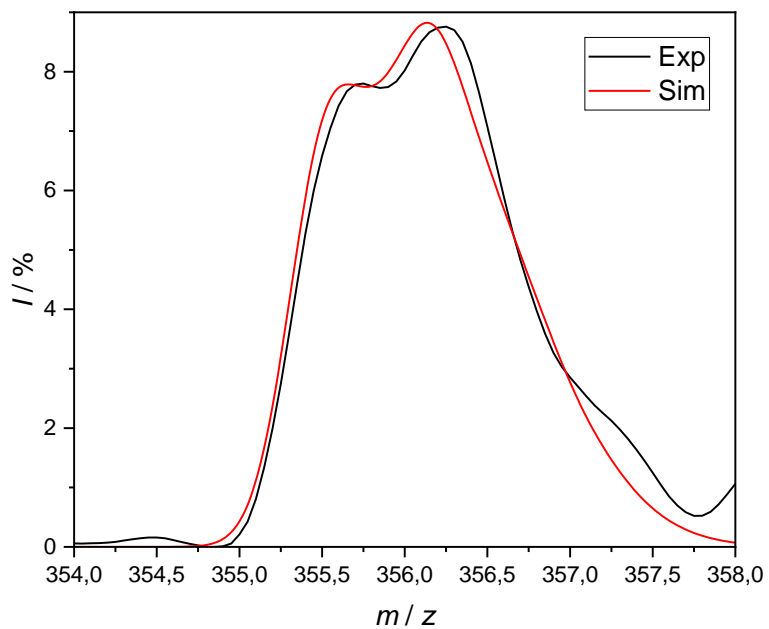


Abbildung 203: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)_2(\text{bptz})\}^{3+}]$.

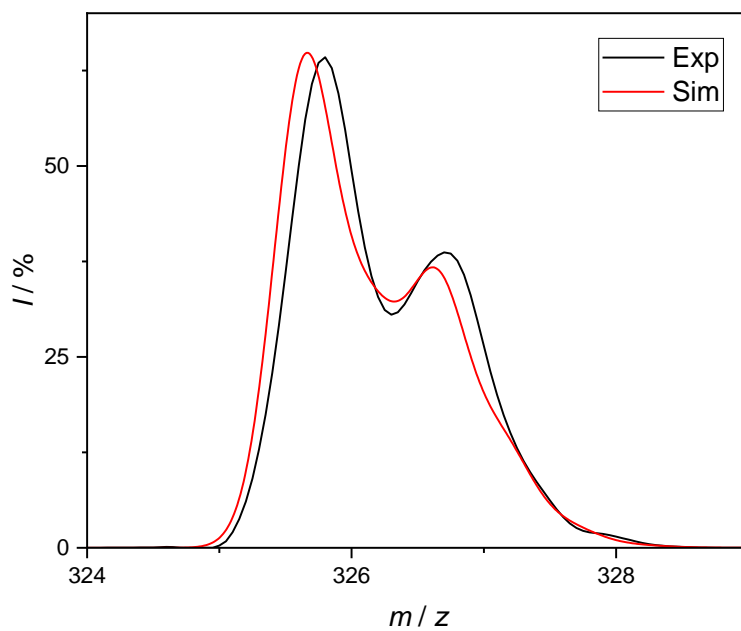


Abbildung 204: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bptz})]^{2+}$.

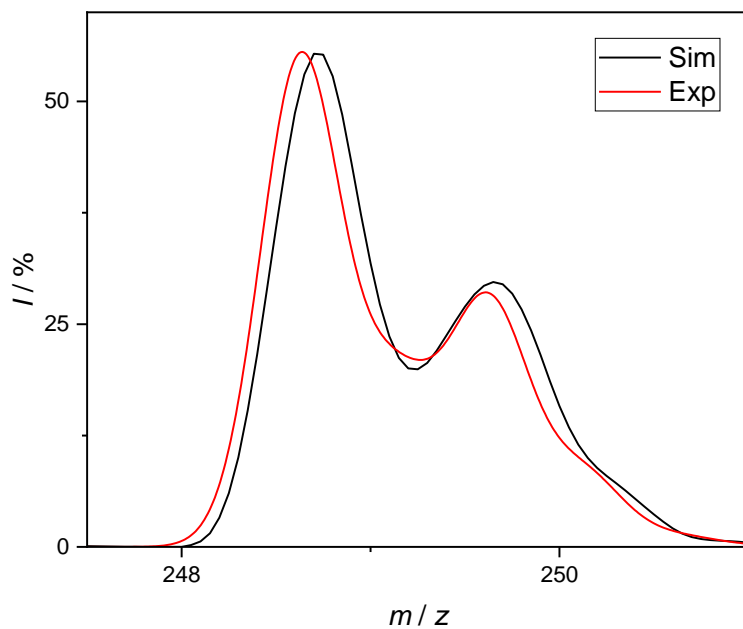


Abbildung 205: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$.

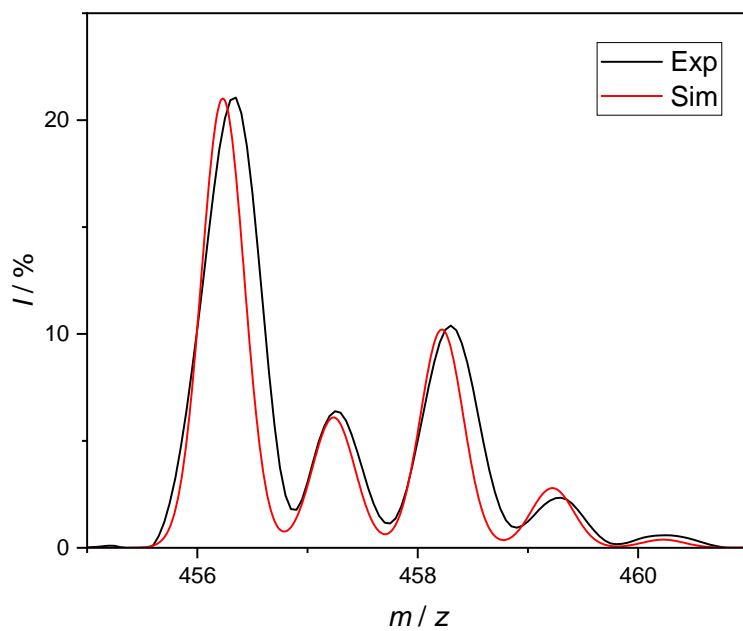


Abbildung 206: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})]^+$.

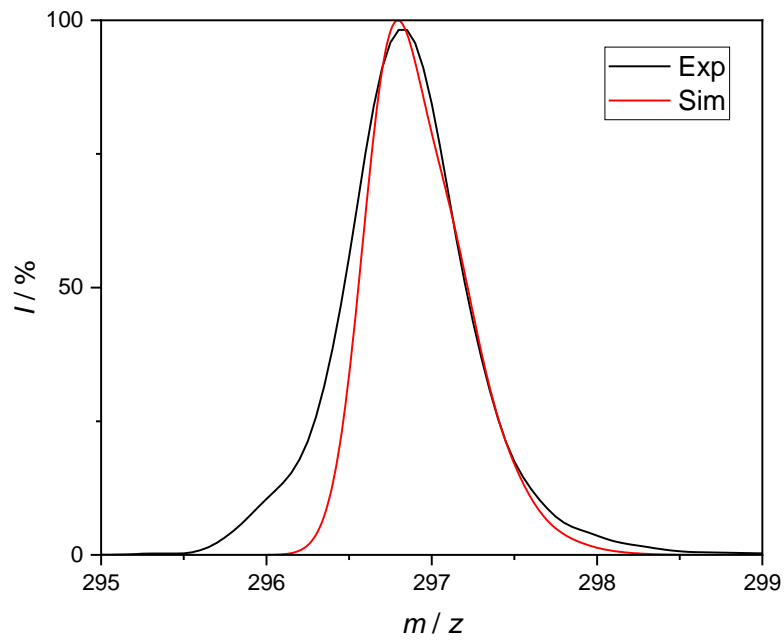


Abbildung 207: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(bptz)]^{3+}$.

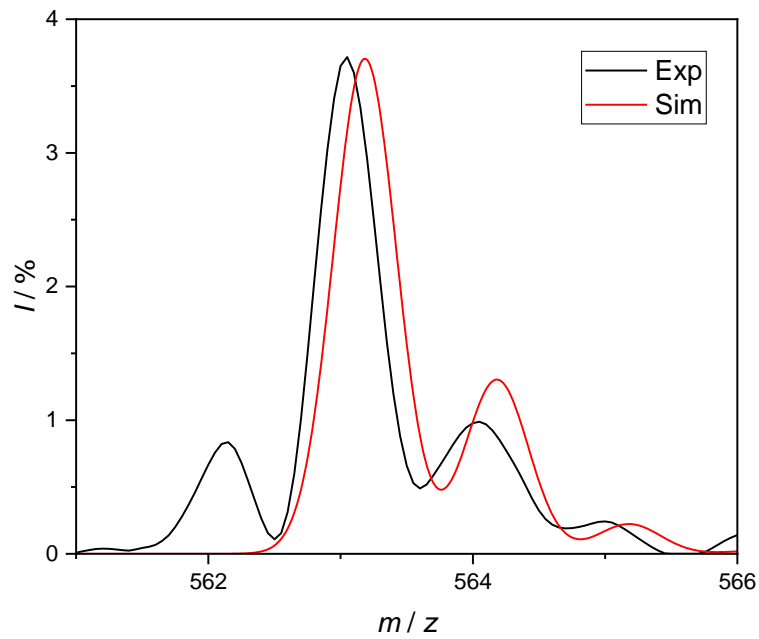


Abbildung 208: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Co(L-N_4Me_2)(bptz)]^+$.

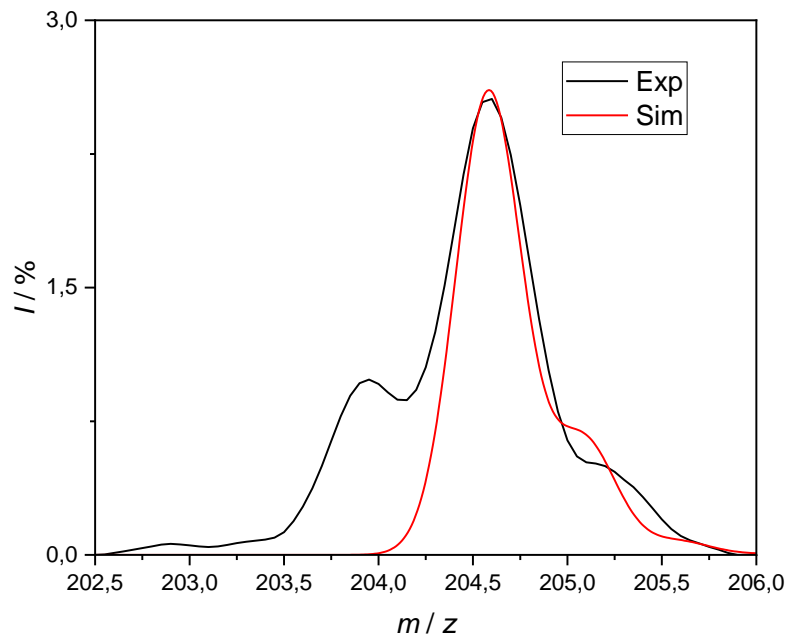


Abbildung 209: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$.

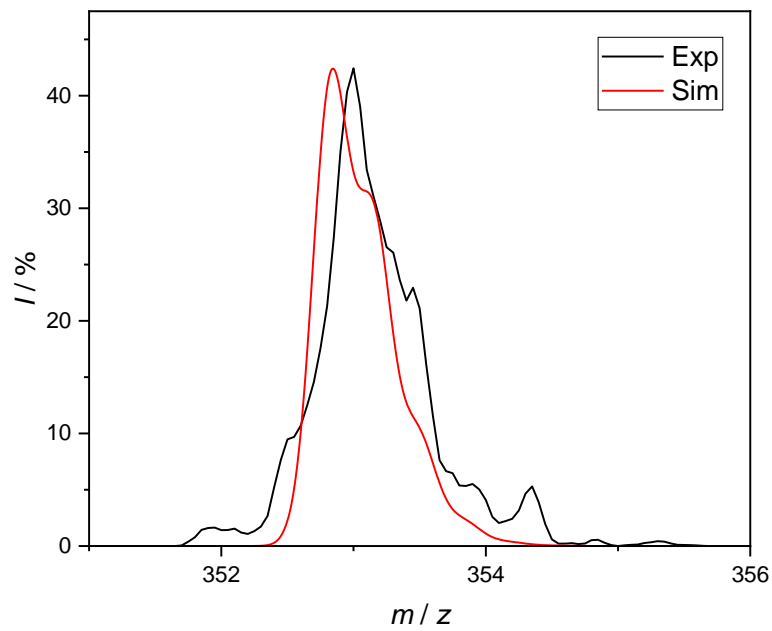


Abbildung 210: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})]^{3+}$.

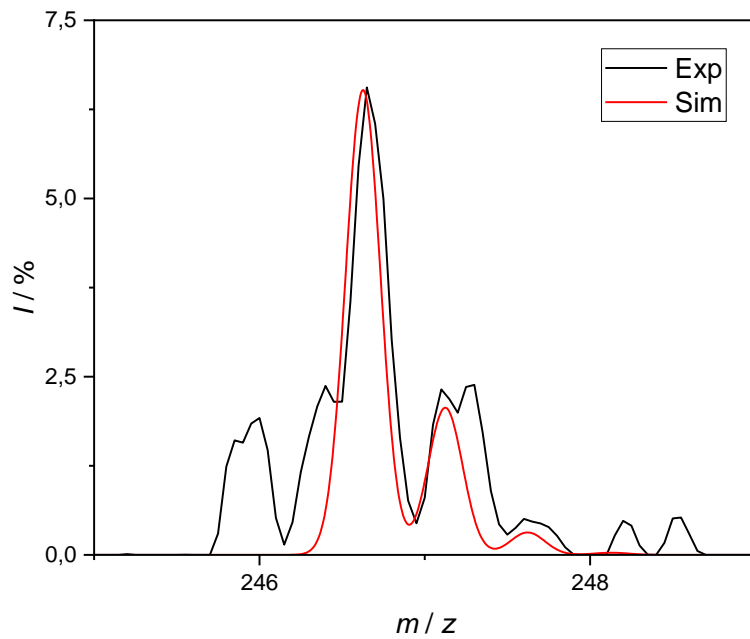


Abbildung 211: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$.

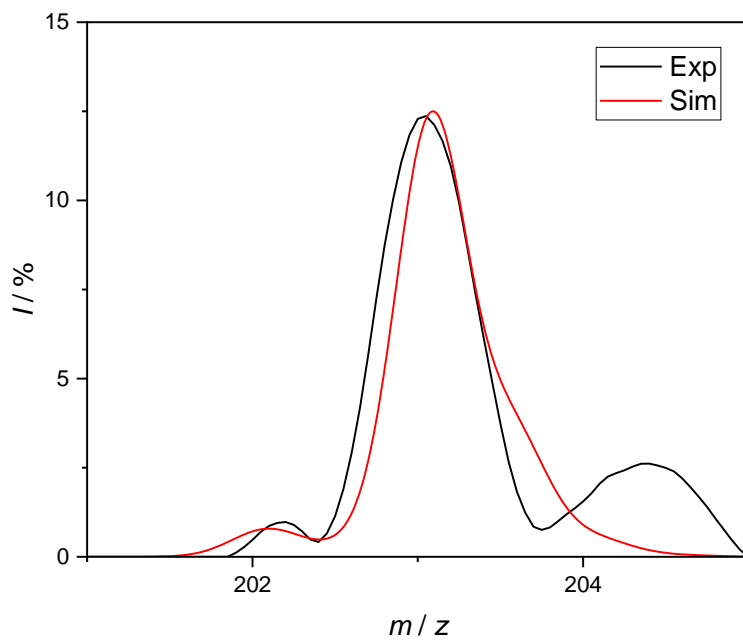


Abbildung 212: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$.

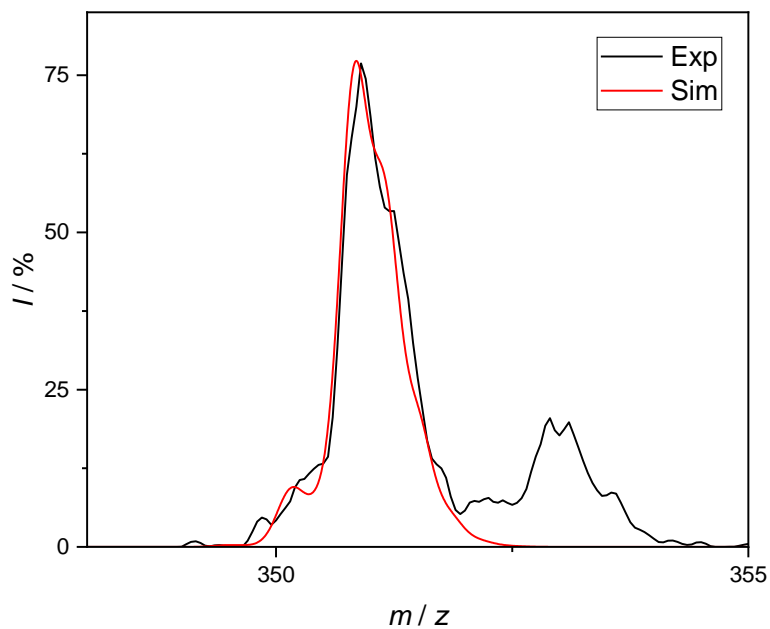


Abbildung 213: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\{Fe(L-N_4^tBu_2)\}_2(bptz)]^{3+}$.

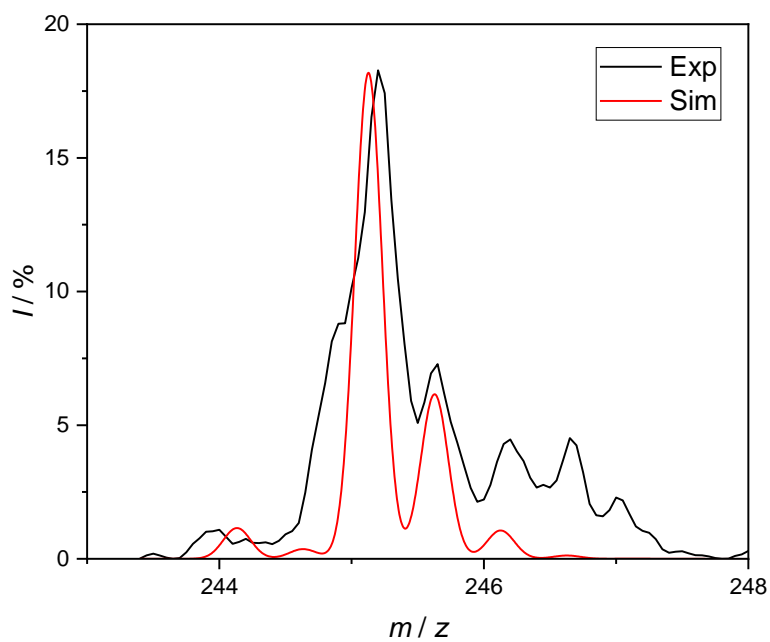


Abbildung 214: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[Fe(L-N_4^tBu_2)(MeCN)_2]^{2+}$.

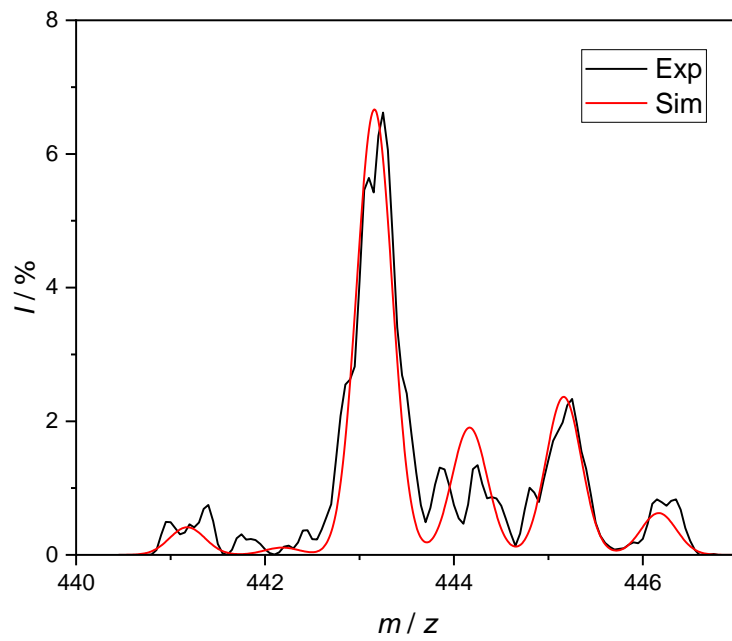


Abbildung 215: ESI-Massenspektrum und -simulation von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}]^+$.

10.6 NMR-Spektren

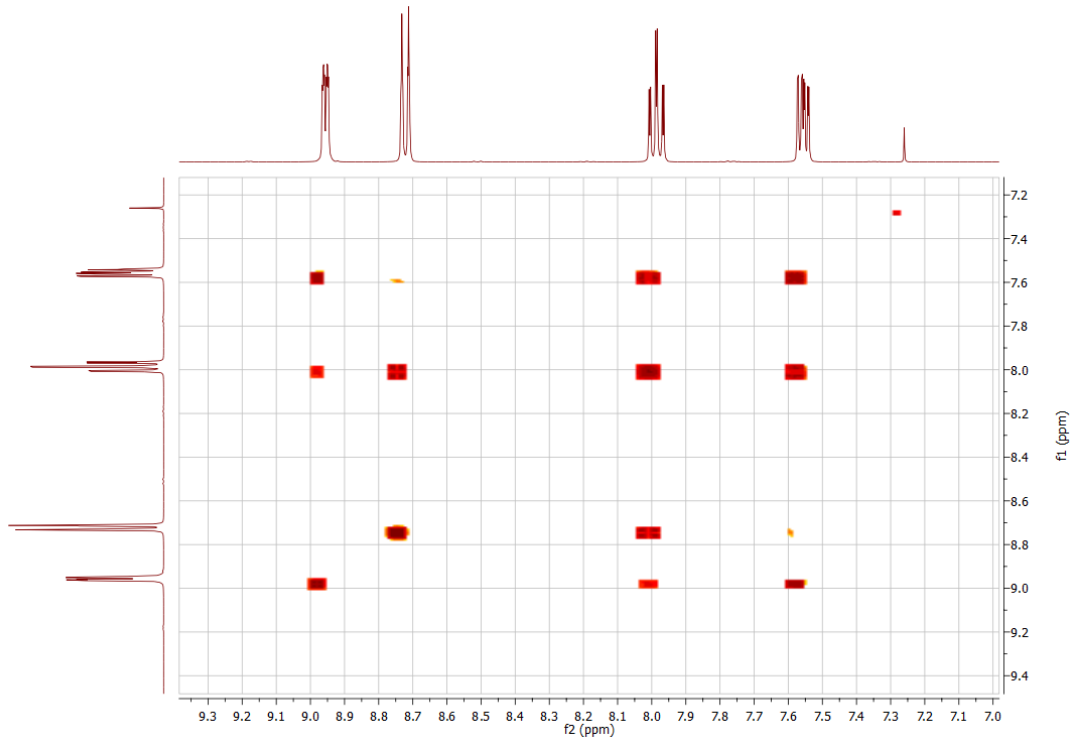


Abbildung 216: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von bptz (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur).

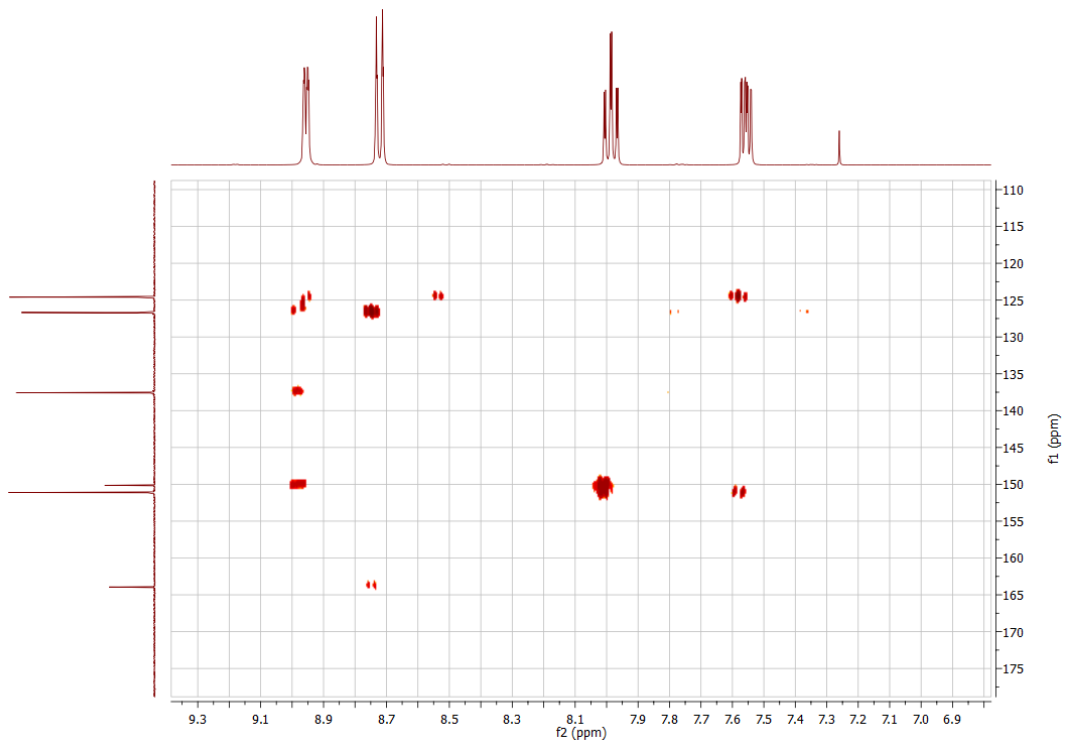


Abbildung 217: HMBC-Spektrum von bptz (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur).

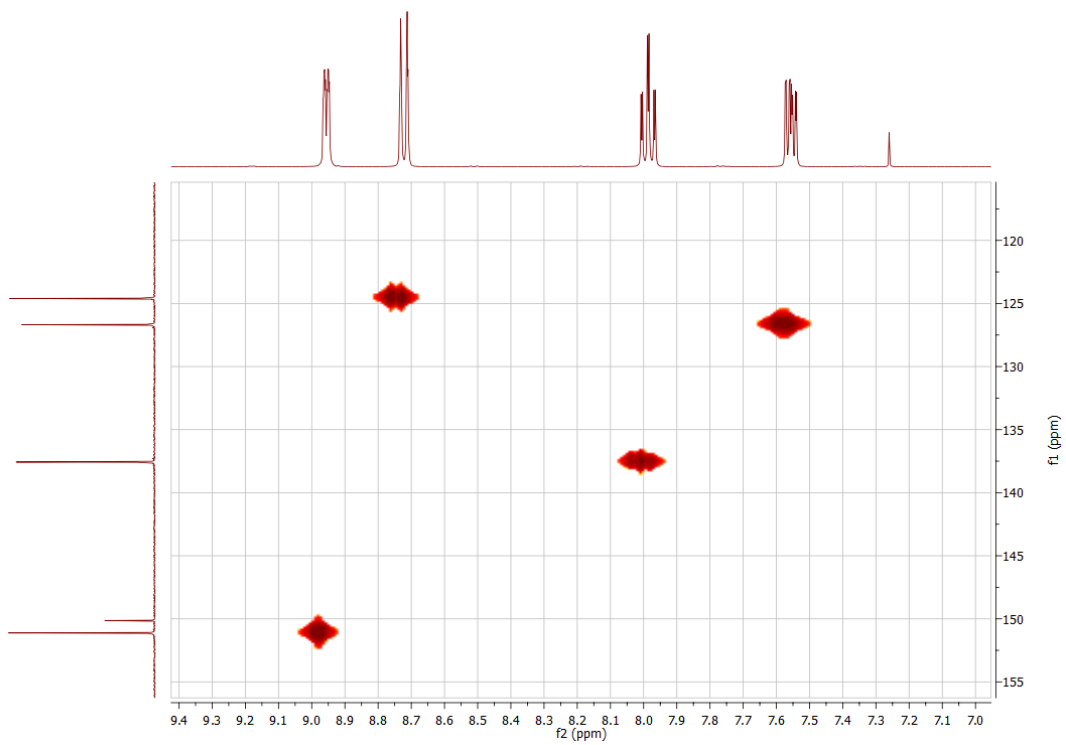


Abbildung 218: HMQC-Spektrum von bptz (CDCl_3 , 400 MHz, Raumtemperatur).

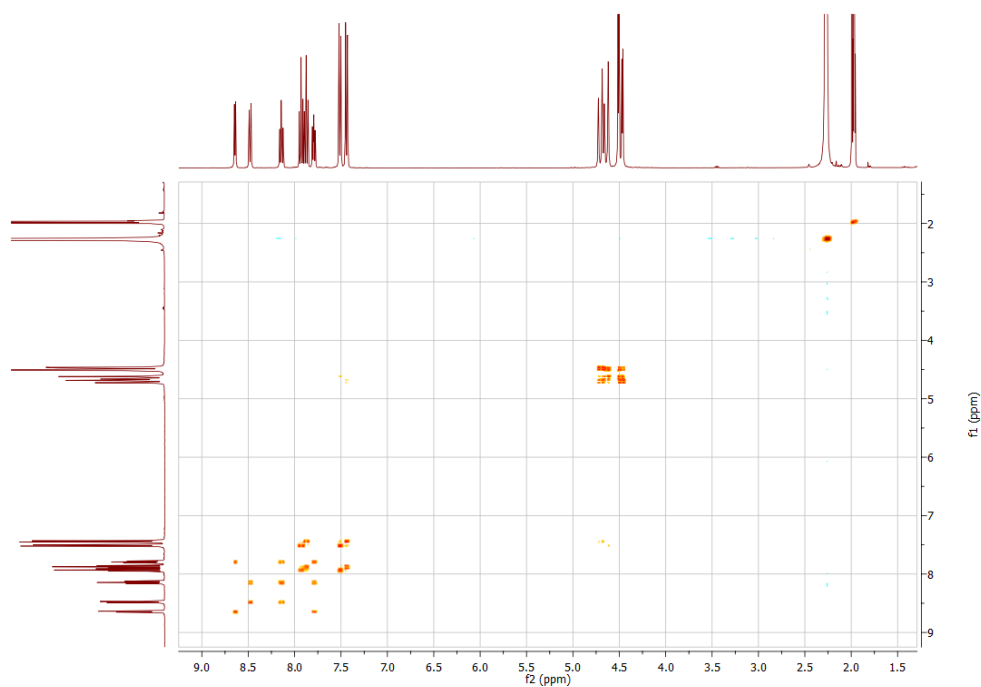


Abbildung 219: $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN} (7) (\text{CD}_3\text{CN}, 400 \text{ MHz}, \text{Raumtemperatur})$.

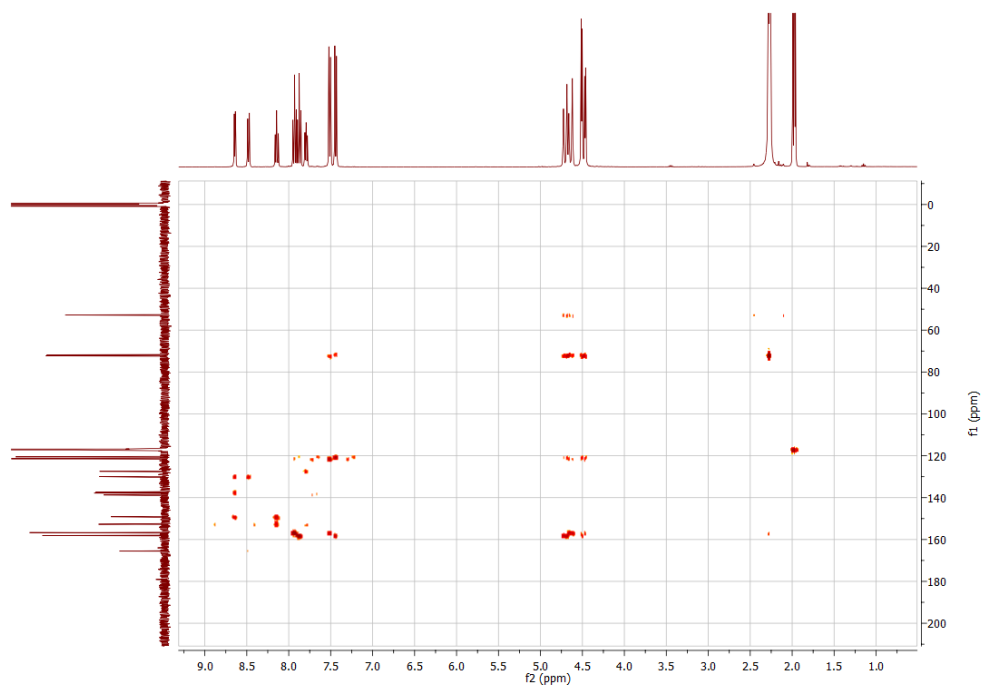


Abbildung 220: HMBC-Spektrum von $\{[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN} (7) (\text{CD}_3\text{CN}, 400 \text{ MHz}, \text{Raumtemperatur})$.

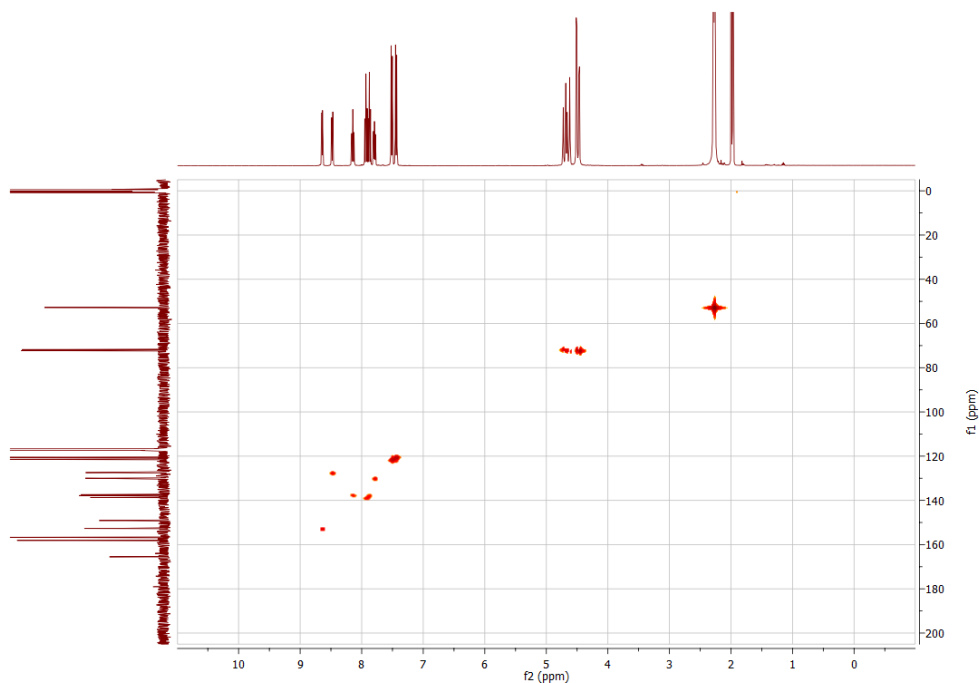


Abbildung 221: HMQC-Spektrum von $\{[Ru(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (7) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

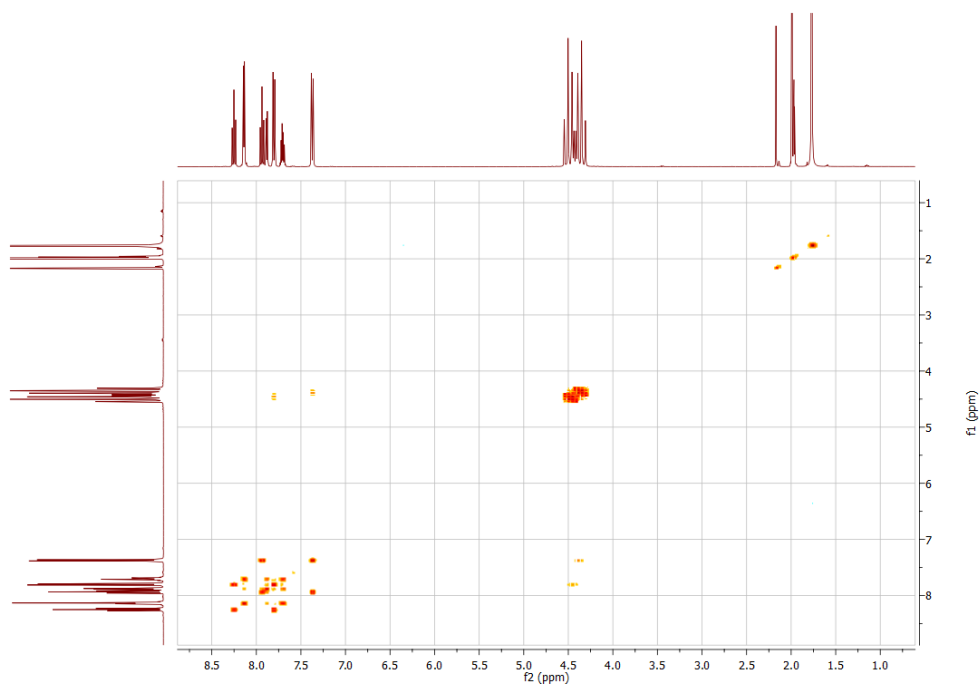


Abbildung 222: 1H - 1H -COSY-Spektrum von $\{[Fe(L-N_4Me_2)]_2(bptz)](PF_6)_4 \cdot 2 MeCN$ (13) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

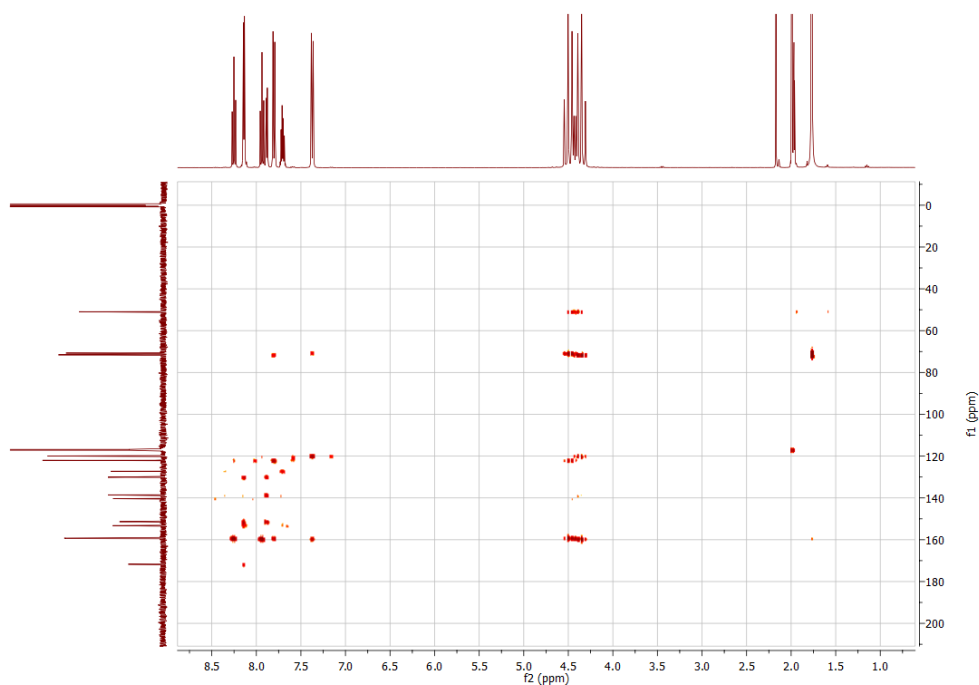


Abbildung 223: HMBC-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

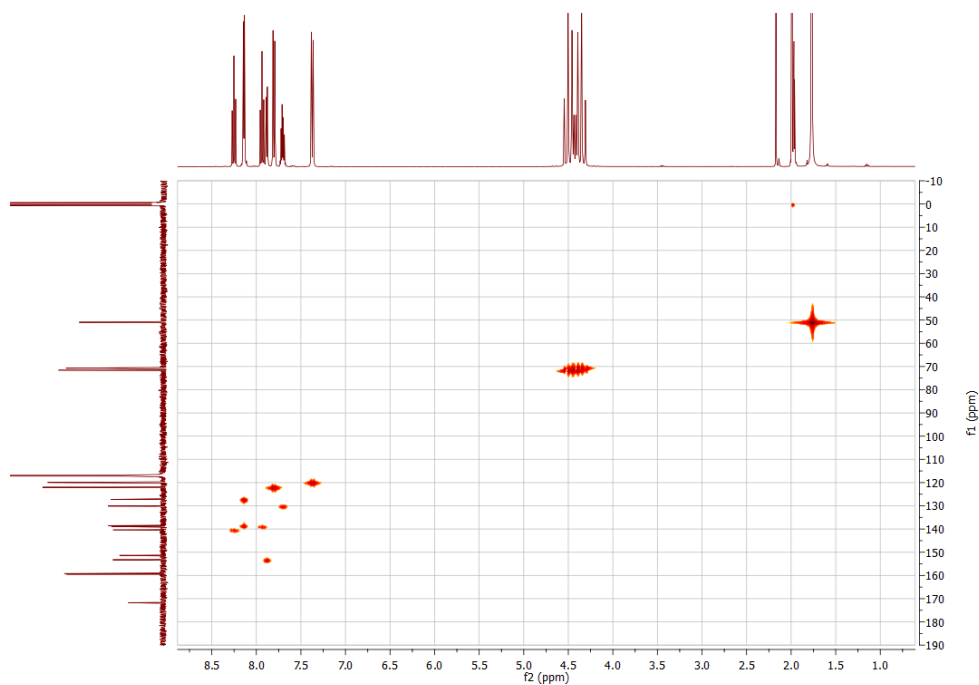


Abbildung 224: HMQC-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

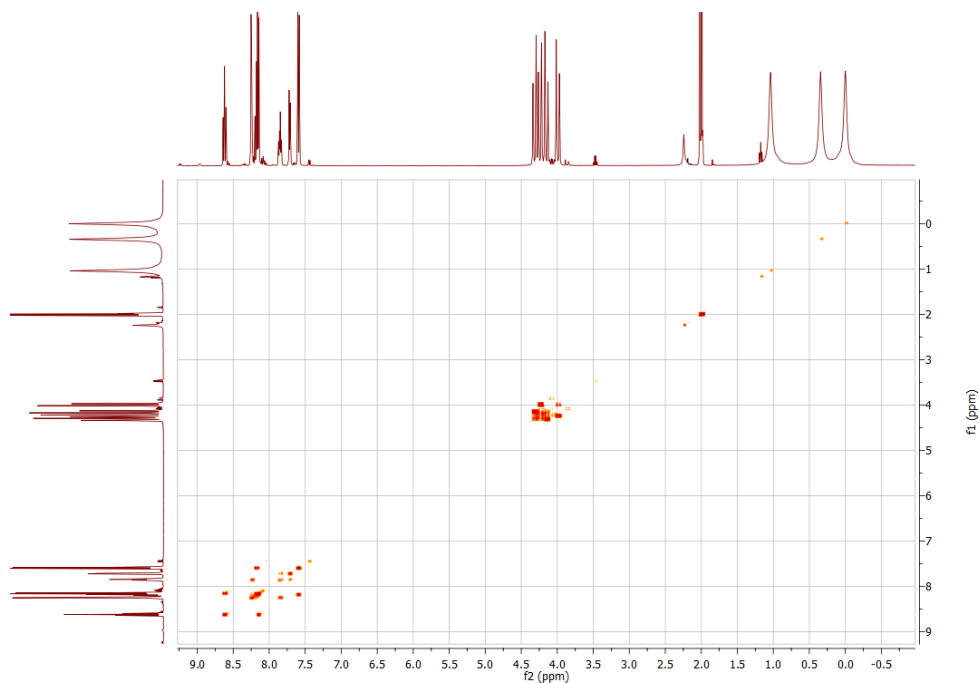


Abbildung 225: $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

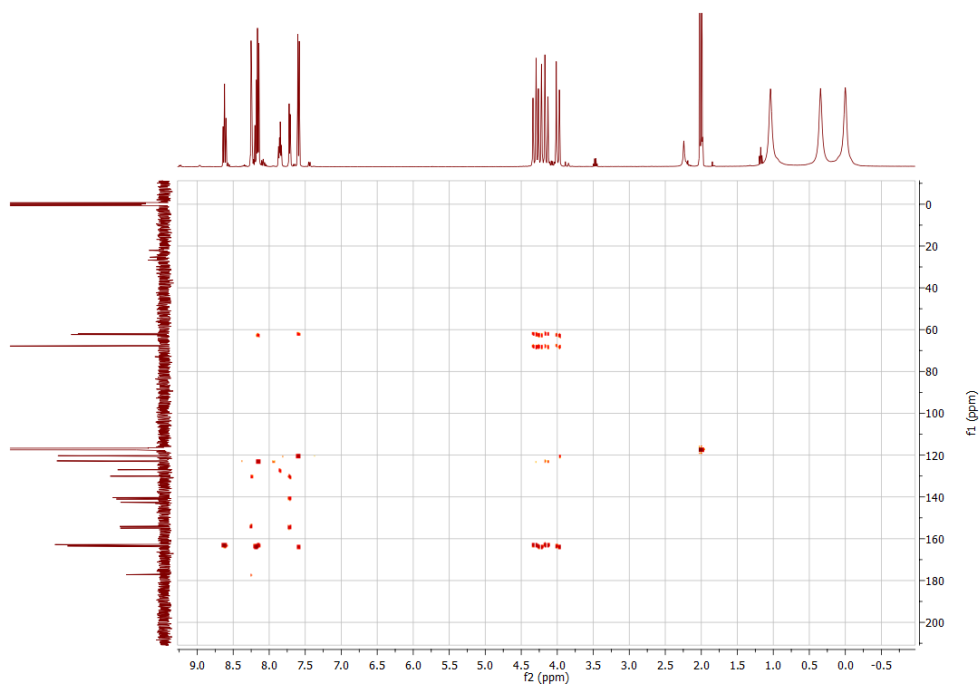


Abbildung 226: HMBC-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

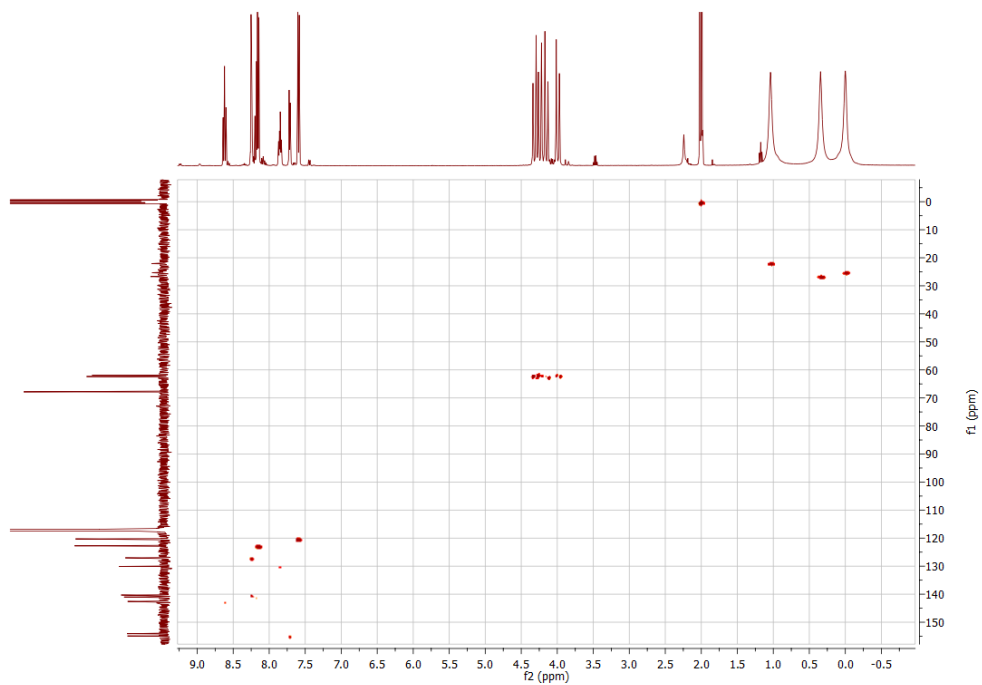


Abbildung 227: HMQC-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15) (CD_3CN , 400 MHz, Raumtemperatur).

10.7 Cyclovoltammogramme

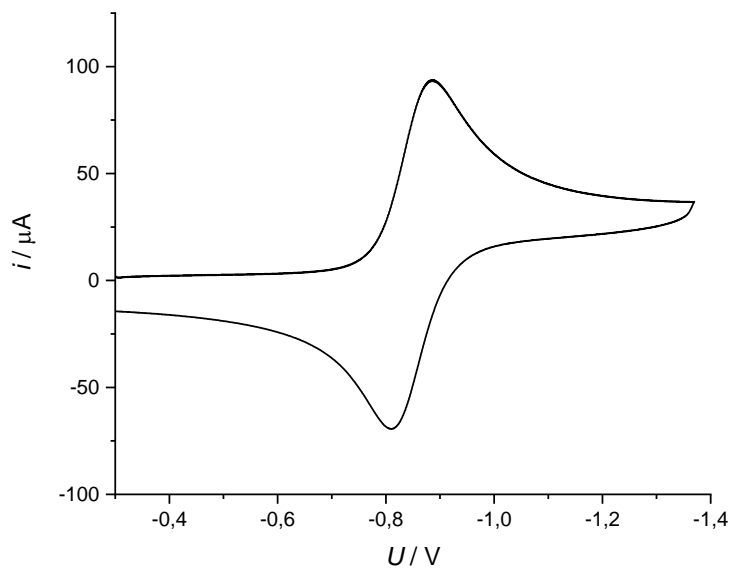


Abbildung 228: Cyclovoltammogramm (Reduktionsseite bis -1.4 V) von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)_2(\text{bptz})\}(\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{EtCN}$ (4) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

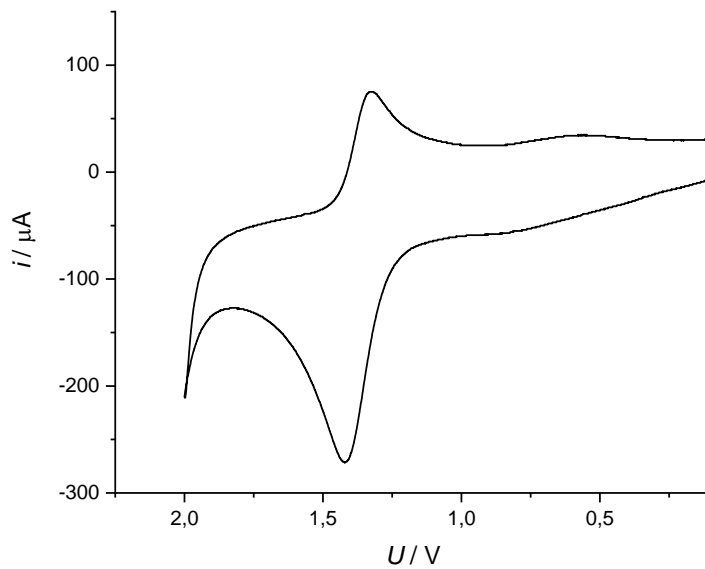


Abbildung 229: Cyclovoltammogramm (Oxidationsseite) von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

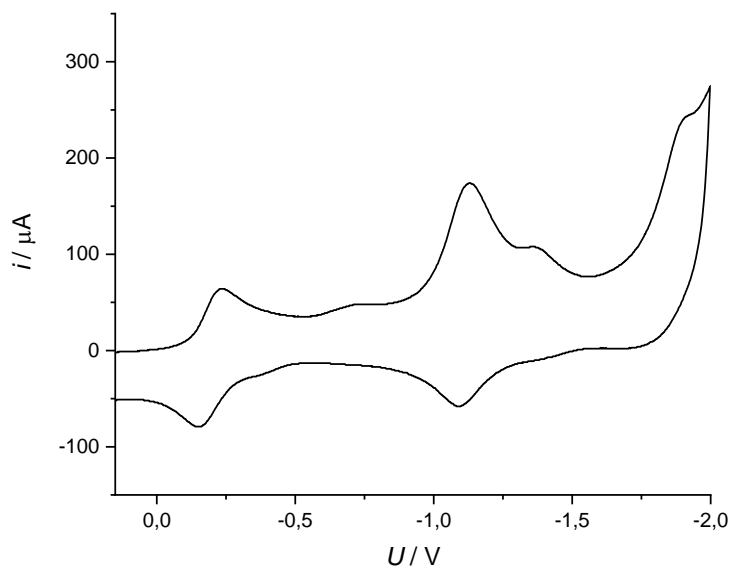


Abbildung 230: Cyclovoltammogramm (Reduktionsseite) von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

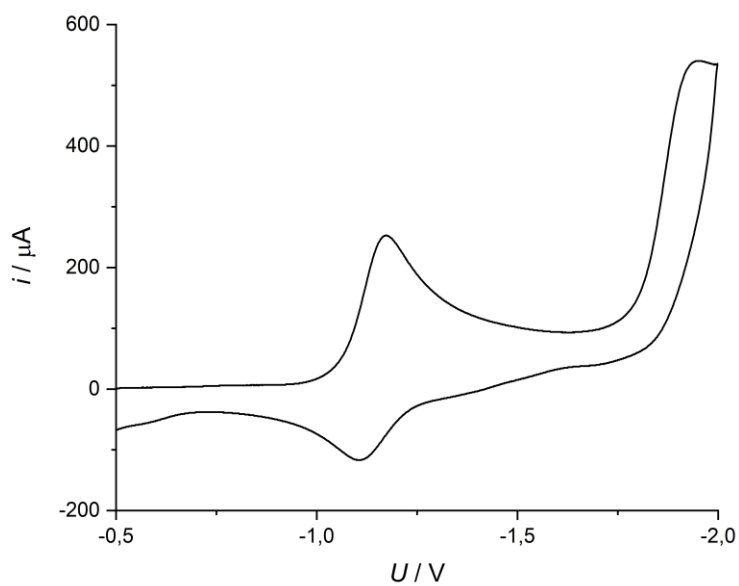


Abbildung 231: Cyclovoltammogramm (Reduktionsseite) von $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8) bei Raumtemperatur in 0.2 M TBAP-MeCN vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

10.8 Magnetische Daten

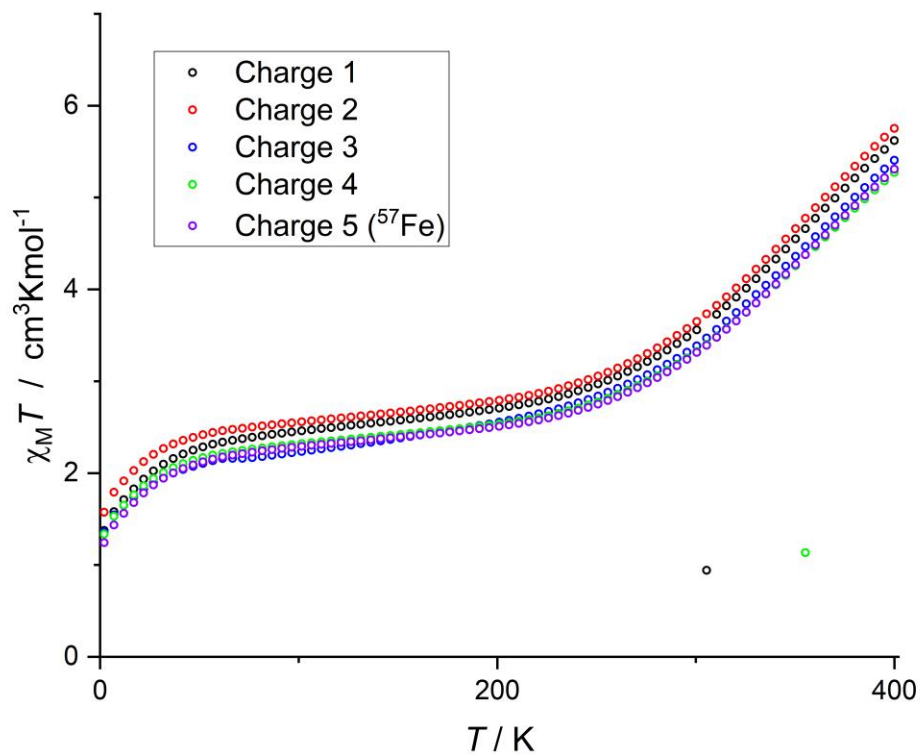


Abbildung 232: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Chargen der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.

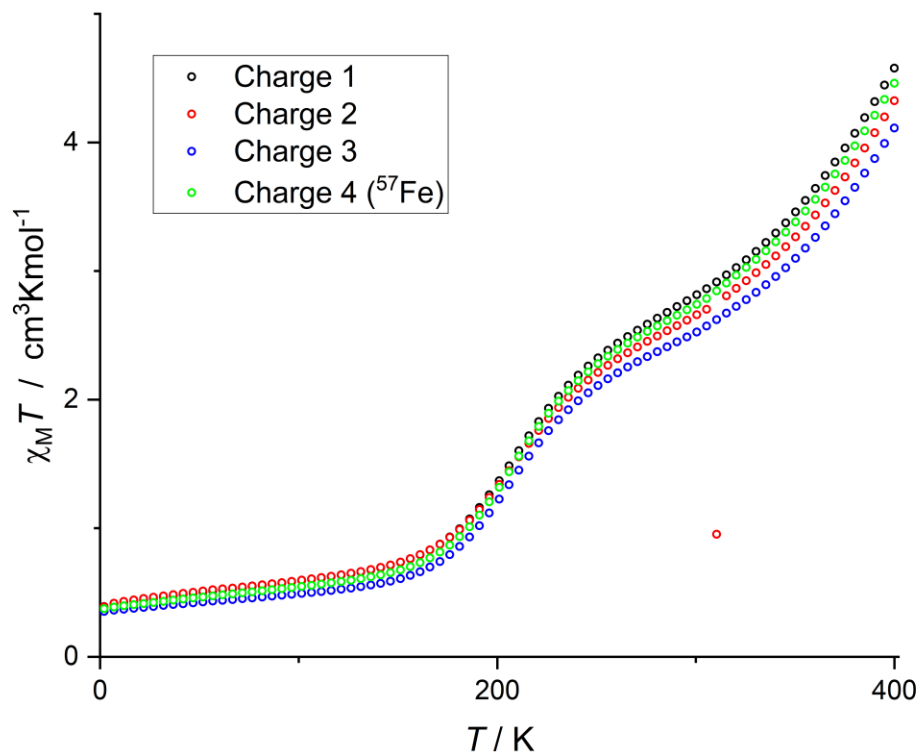


Abbildung 233: Änderung des Produkts $\chi_M T$ der Chargen der Verbindung $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{ClO}_4)_3$ (18) in Abhängigkeit der Temperatur mit einer externen Magnetfeldstärke von 0.5 T.

10.9 ESR-Spektren

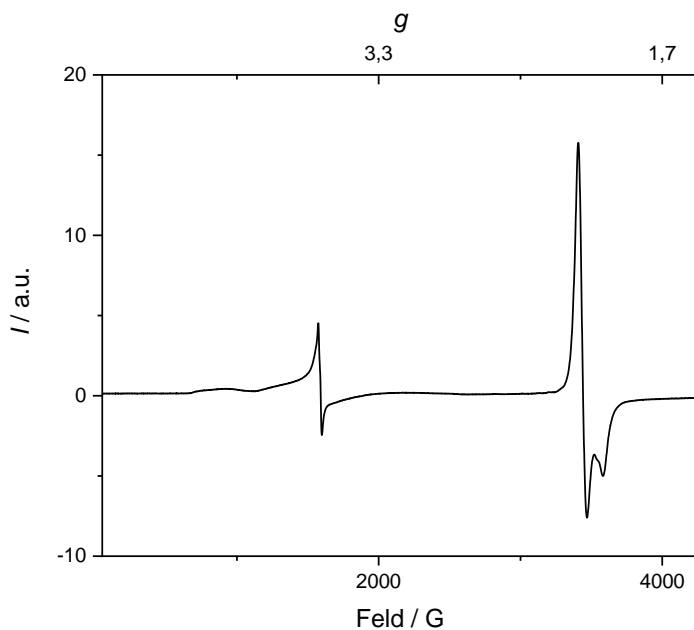


Abbildung 234: Vollständiges Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17) bei 40 K mit einer Modulationsamplitude von 5 G.

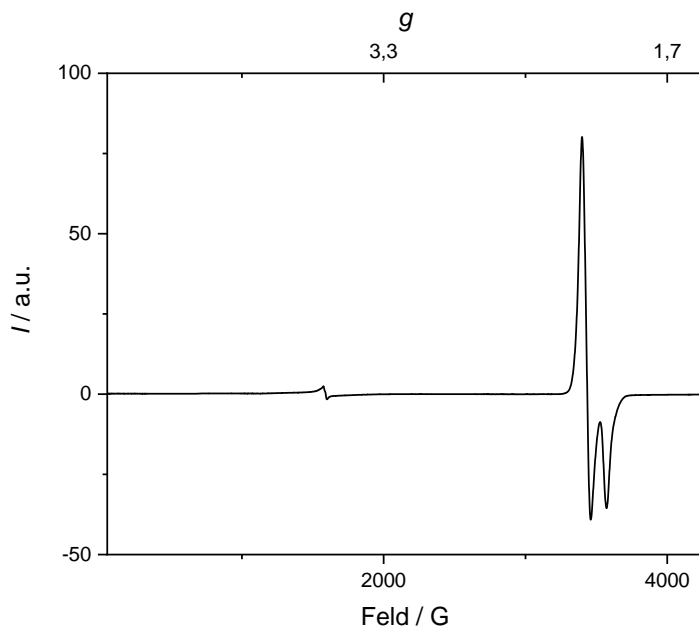


Abbildung 235: Vollständiges Festkörper-ESR-Spektrum der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18) bei 5 K mit einer Modulationsamplitude von 1 G.

10.10 Mößbauer-Spektren

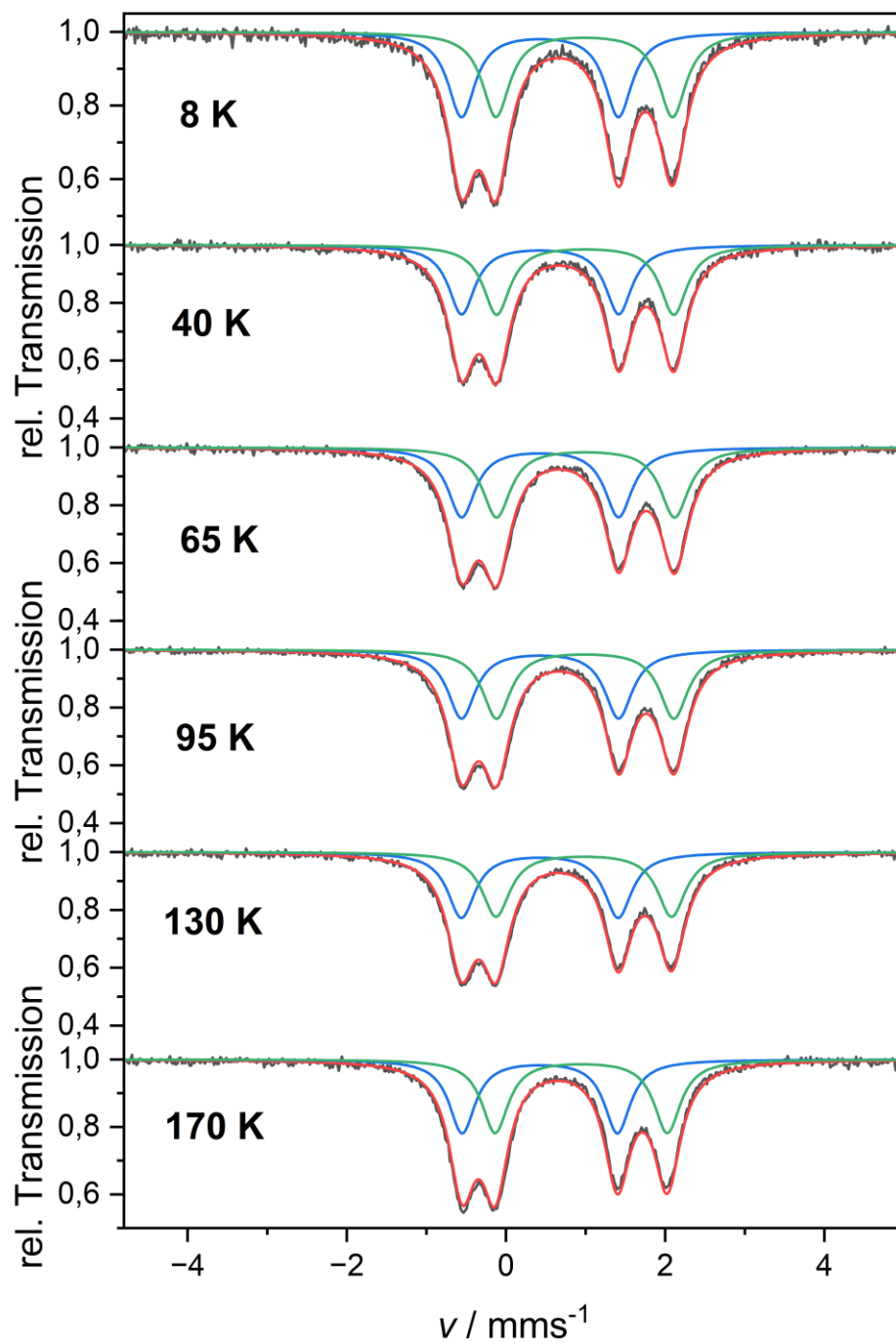


Abbildung 236: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 8 K bis 170 K und die jeweils zugehörige Anpassung.

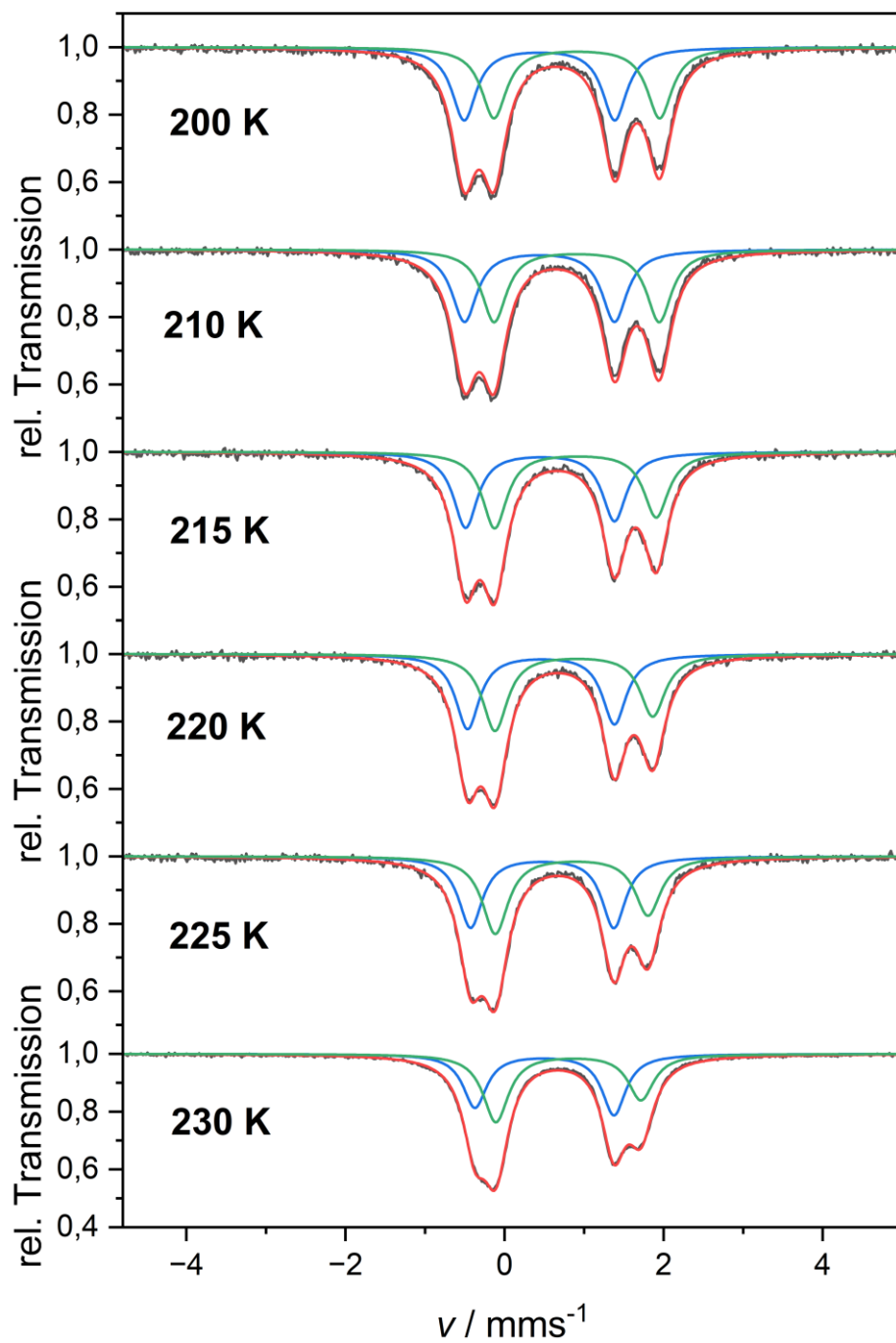


Abbildung 237: Mößbauer-Spektren von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]_2(\text{bptz})\}(\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 200 K bis 230 K und die jeweils zugehörige Anpassung.

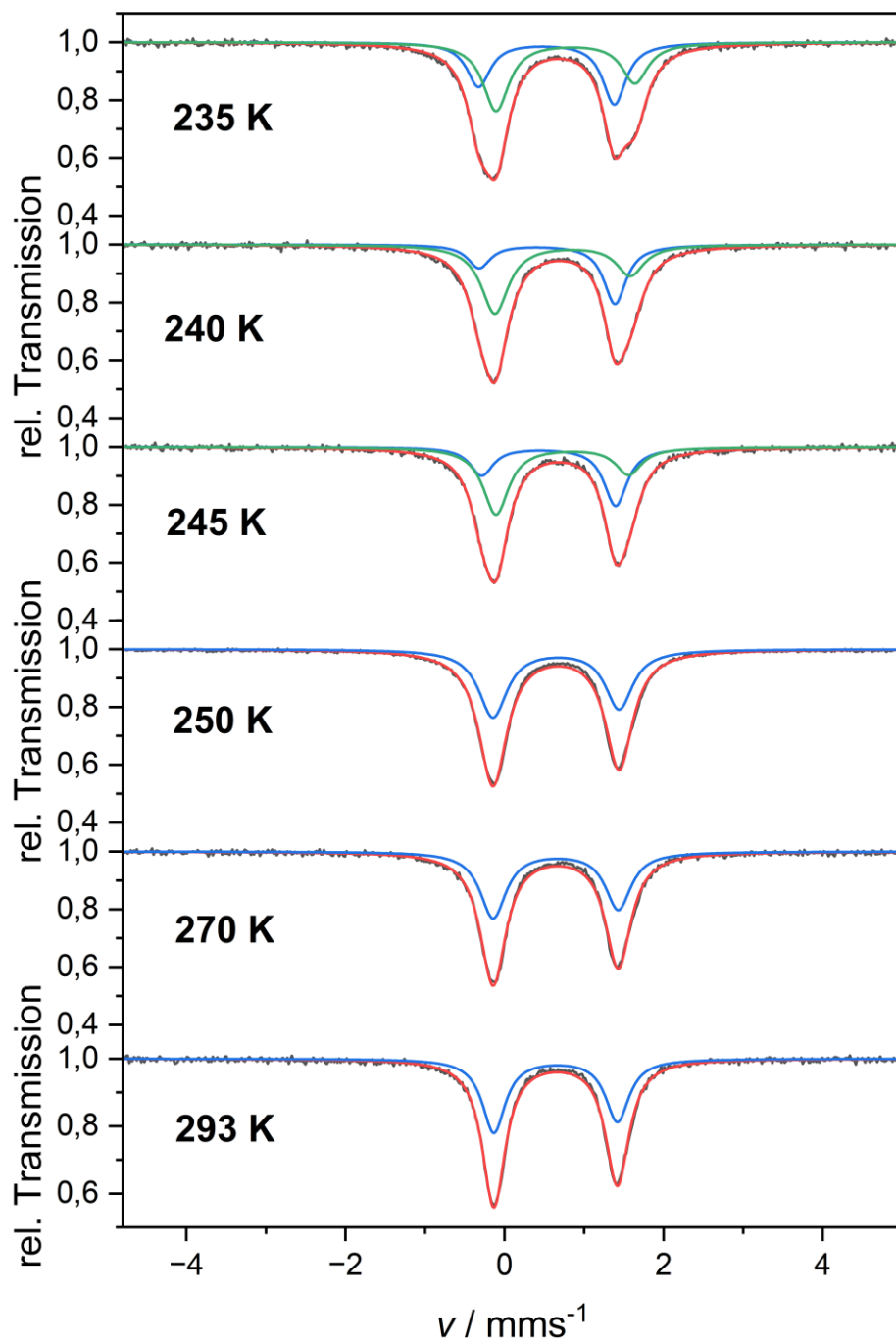


Abbildung 238: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 235 K bis 293 K und die jeweils zugehörige Anpassung.

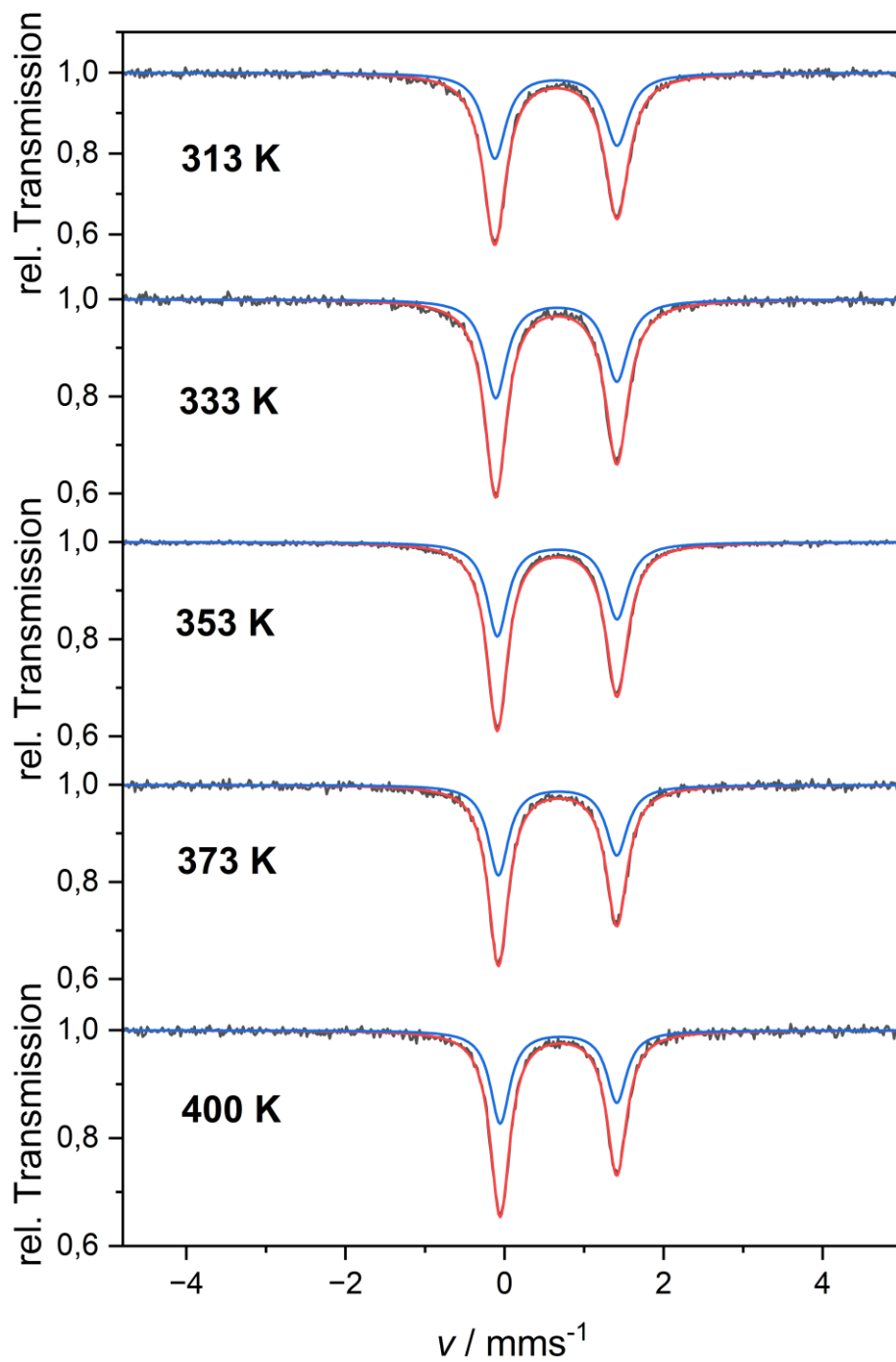


Abbildung 239: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{OTf})_3$ (17), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 313 K bis 400 K und die jeweils zugehörige Anpassung.

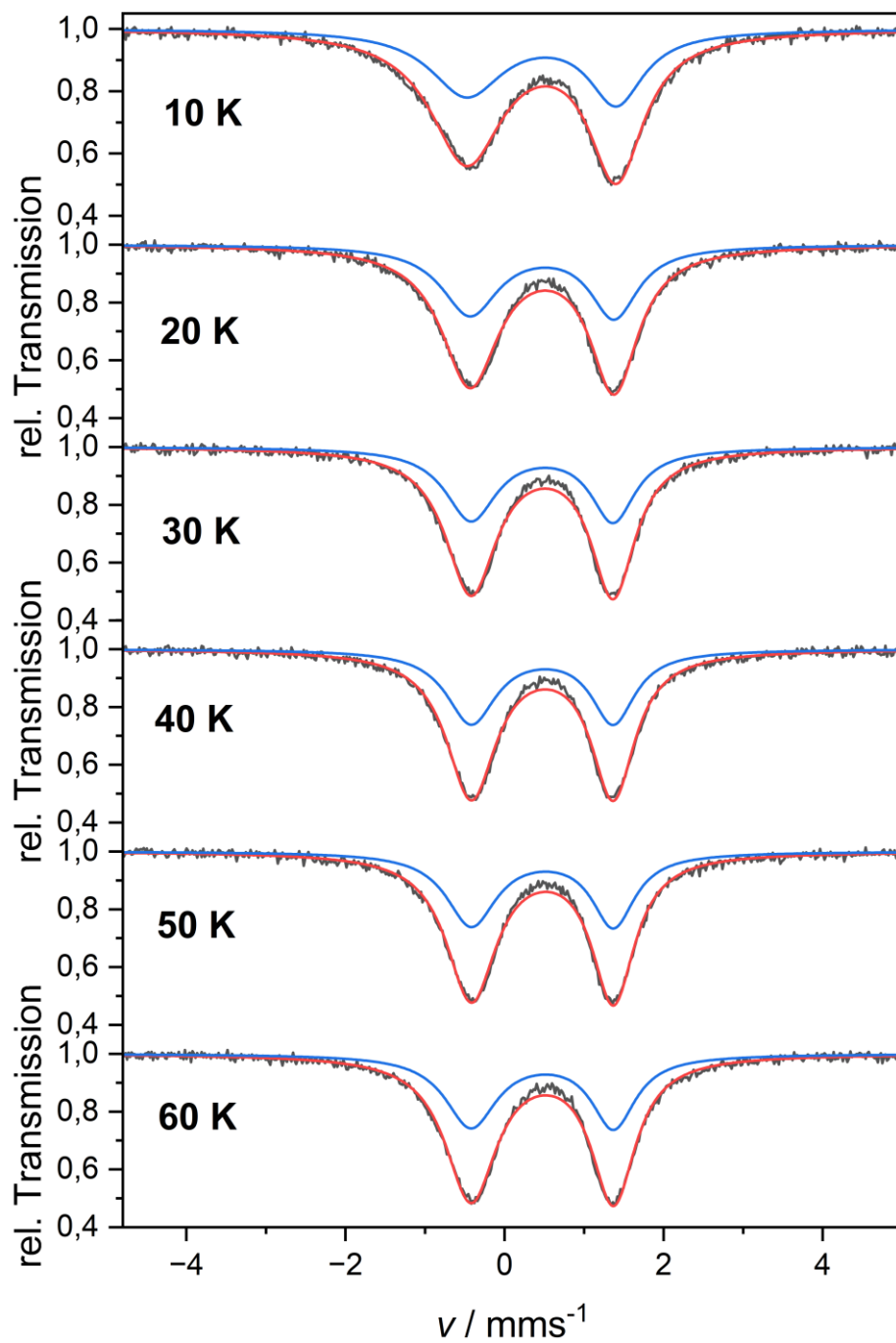


Abbildung 240: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 10 K bis 60 K und die jeweils zugehörige Anpassung.

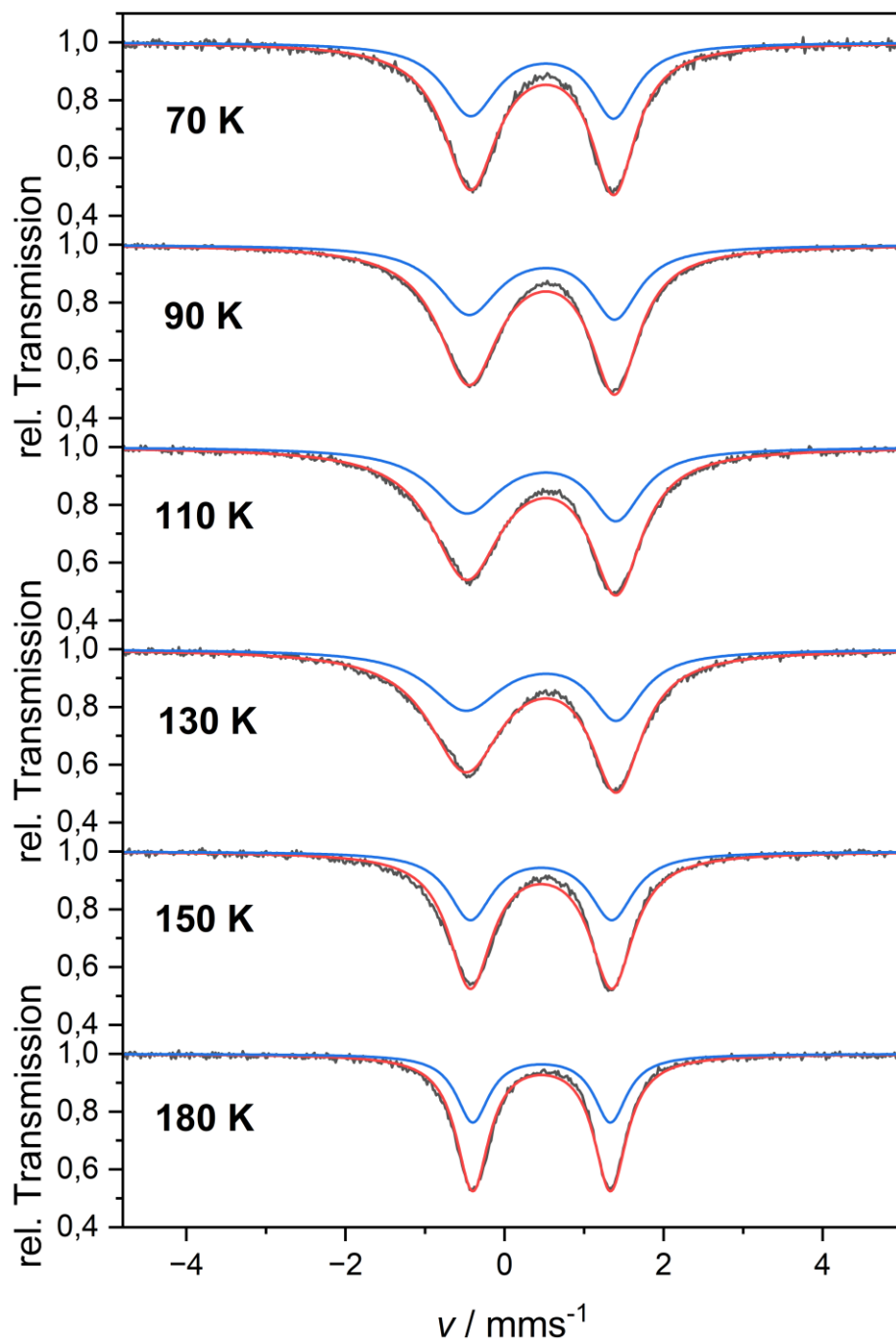


Abbildung 241: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 70 K bis 180 K und die jeweils zugehörige Anpassung.

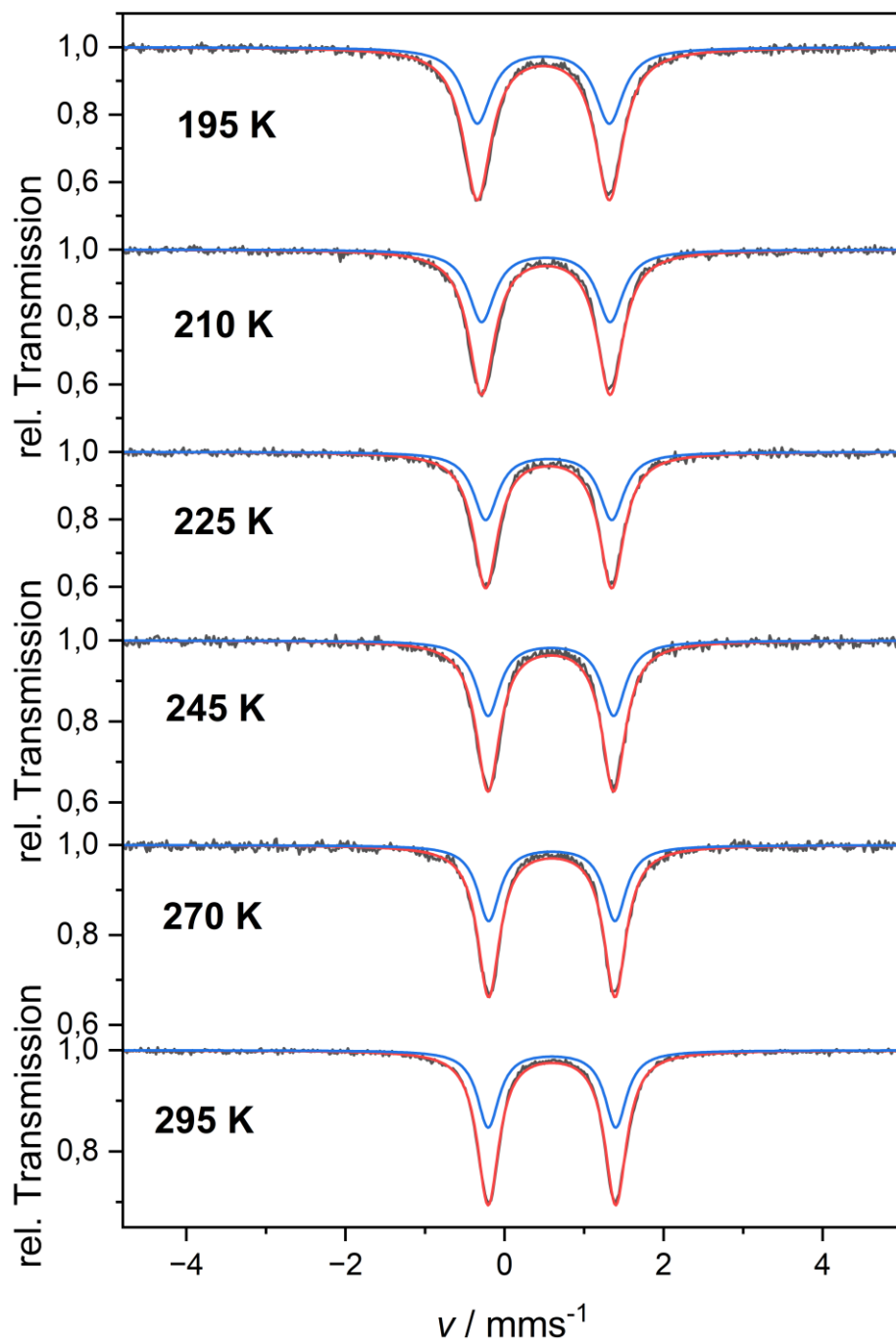


Abbildung 242: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 195 K bis 295 K und die jeweils zugehörige Anpassung.

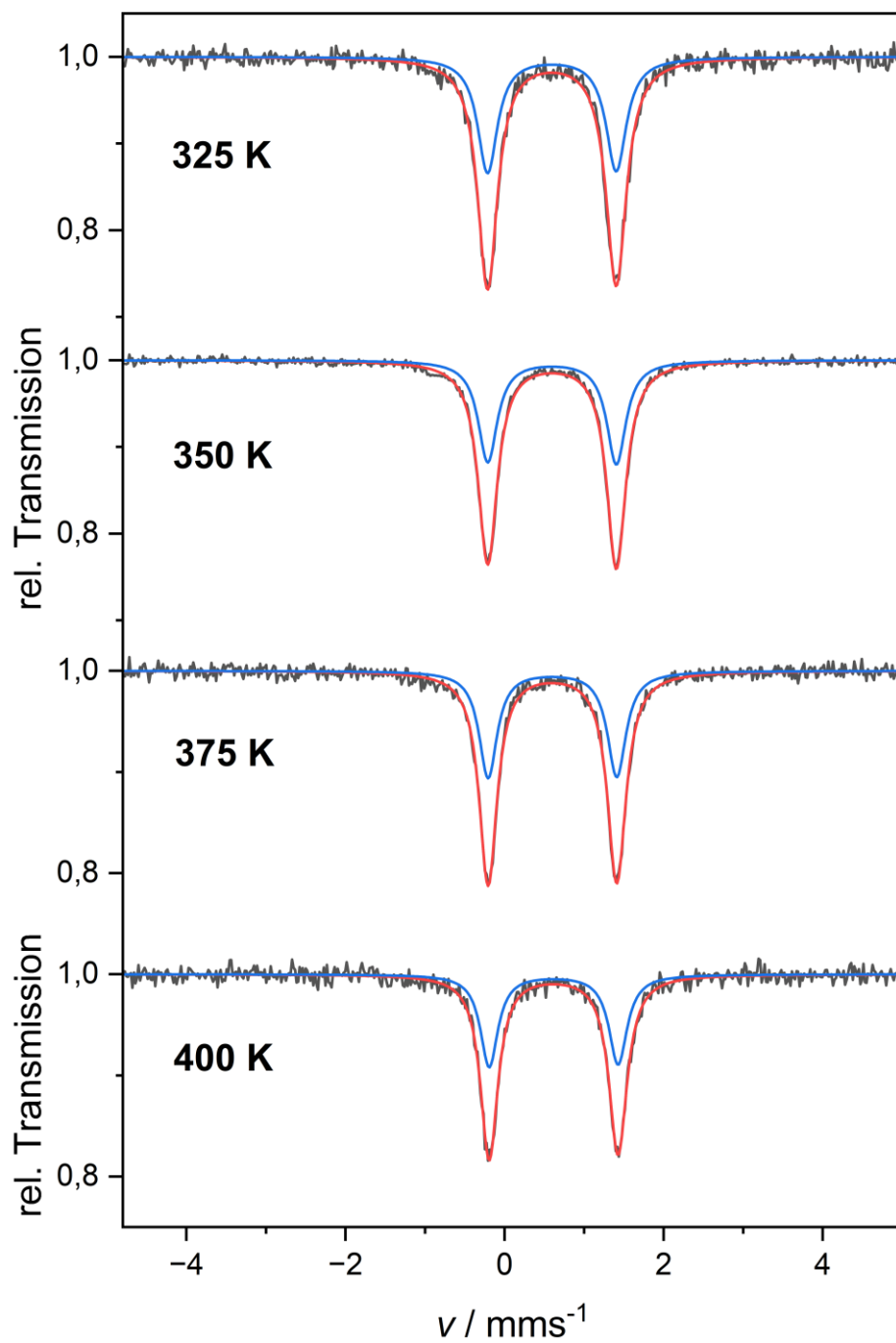


Abbildung 243: Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{ClO}_4)_3$ (18), angereichert mit 20 % ^{57}Fe , bei Temperaturen von 325 K bis 400 K und die jeweils zugehörige Anpassung.

10.11 Modifikationen von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$

Die folgende Tabelle beinhaltet eine Auflistung aller Modifikationen, die im Zuge der Synthesen der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ erhalten wurden. Dabei basiert die jeweilige Zusammensetzung auf Basis der Resultate der zugehörigen Elementaranalysen. In dieser Forschungsarbeit wurde nur Charge 1 komplett charakterisiert, die übrigen Chargen wurden entweder nur an ausgewählten Stellen erwähnt (mit entsprechender fortlaufender Nummerierung) oder herausgelassen.

Tabelle 65: Auflistung aller Modifikationen der Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$.

Charge	Zusammensetzung
1	$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (16)
2	$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$ (16a)
3	$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 3 \text{ EtCN}$ (16b)
4	$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 1 \text{ EtCN}$

10.12 Ausgewählte experimentelle Bindungslängen von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$ (16a) bei verschiedenen Messtemperaturen

Bindung	Experimentelle	Berechnete	Bindungslängendifferenz / Å
	Bindungslängen / Å bei 150 K	Bindungslängen / Å bei 295 K	
Fe-N _{Py1, L-N4tBu2}	1.9031(15)	1.9245(19)	0.0214
Fe-N _{Py2, L-N4tBu2}	1.9080(15)	1.936(2)	0.0280
Fe-N _{Amin1, L-N4tBu2}	2.1868(16)	2.216(2)	0.0292
Fe-N _{Amin2, L-N4tBu2}	2.1762(15)	2.221(2)	0.0448
Fe-N _{Py, bptz}	1.9980(15)	2.007(2)	0.0090
Fe-N _{Tetrazin, bptz}	1.9377(15)	1.946(2)	0.0083
N-N _{Tetrazin, bptz}	1.395(2)	1.384(3)	0.0110

10.13 Röntgenkristallographische Parameter

Tabelle 66: Verbindungsübersicht.

Verbindung	Bezeichnung
$[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (1)	18233ocu
$[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2a)	18267ocu_sq
$[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (3)	18088o
$[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (5)	18108ocu
$[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3$ (6a)	18038ocu_sq
$[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (7)	20156ocd
$[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (8)	20187ocu
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (9)	18098ocb
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (10)	18279ocu
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_5 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (11a)	20074o
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (12a)	20089ocu
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (13)	18144od
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (14a)	18106ocu
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (15)	18051ocb
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ EtCN}$ (16a)	18262ocu (150 K) 19068o (295 K) 20212ocu (95 K),
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19a)	20208ocu (150 K), 21186ob_sq (323 K)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\}_2(\text{bptz})](\text{AsF}_6)_4 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (20)	21195ocu

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18233ocu.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₄ F ₁₈ N ₁₆ P ₃ Zn ₂	
Molmasse	1420.72	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pcca	
Zelldimensionen	$a = 23.0049(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.39740(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.6905(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5900.95(9) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.599 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.732 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.32 x 0.15 x 0.12 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.656 bis 62.662°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31196	
Unabhängige Reflexe	4737 (Rint = 0.0205)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.743 und 0.455	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	4737 / 0 / 399	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0760	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0773	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0368P)^2 + 7.1965P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Goof (alle Daten)	1.010	
Größtes Maximum und Minimum	0.578 und -0.512 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \||F_o| - |F_c|\|}{\sum |F_o|}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18233ocu.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	9263(1)	2781(1)	480(1)	19(1)
N(1)	8952(1)	2940(1)	1526(1)	22(1)
N(2)	8923(1)	1240(1)	653(1)	22(1)
N(3)	9092(1)	2204(1)	-535(1)	26(1)
N(4)	8389(1)	3198(1)	364(1)	21(1)
C(1)	8830(1)	1832(2)	1760(1)	28(1)
C(2)	8678(1)	1049(2)	1228(1)	24(1)
C(3)	8314(1)	174(2)	1314(1)	37(1)
C(4)	8195(1)	-478(2)	791(1)	44(1)
C(5)	8418(1)	-234(2)	188(1)	38(1)
C(6)	8783(1)	644(2)	136(1)	27(1)
C(7)	9052(1)	1011(2)	-494(1)	34(1)
C(8)	8537(1)	2703(2)	-750(1)	32(1)
C(9)	8134(1)	2976(2)	-197(1)	25(1)
C(10)	7533(1)	3040(2)	-262(1)	35(1)
C(11)	7208(1)	3337(2)	269(1)	37(1)
C(12)	7476(1)	3524(2)	855(1)	31(1)
C(13)	8074(1)	3431(2)	890(1)	23(1)
C(14)	8419(1)	3614(2)	1498(1)	28(1)
C(15)	9374(1)	3472(2)	1963(1)	32(1)
C(16)	9563(1)	2502(2)	-993(1)	40(1)
N(5)	10162(1)	2481(1)	761(1)	21(1)
C(17)	10369(1)	1632(2)	1091(1)	24(1)
C(18)	10912(1)	1630(2)	1379(1)	25(1)
C(19)	11255(1)	2543(2)	1328(1)	25(1)
C(20)	11052(1)	3421(2)	983(1)	23(1)
C(21)	10505(1)	3359(2)	703(1)	20(1)
C(22)	10245(1)	4259(2)	330(1)	20(1)
N(6)	9676(1)	4164(1)	212(1)	21(1)
N(7)	9406(1)	4954(1)	-151(1)	22(1)
P(1)	5000	-504(1)	-2500	23(1)

F(1)	5000	-1792(1)	-2500	31(1)
F(2)	5629(1)	-498(1)	-2179(1)	42(1)
F(3)	5000	801(1)	-2500	31(1)
F(4)	4713(1)	-492(1)	-1798(1)	43(1)
P(2)	7500	5000	-1962(1)	35(1)
F(5)	7500	5000	-2716(1)	91(1)
F(6)	7500	5000	-1211(1)	147(2)
F(7)	8180(1)	4921(2)	-1968(2)	110(1)
F(8)	7560(1)	6280(1)	-1963(1)	57(1)
P(3)	7500	0	-1769(1)	24(1)
F(9)	8153(1)	397(1)	-1772(1)	63(1)
F(10)	7356(1)	862(2)	-2311(1)	69(1)
F(11)	7352(1)	865(1)	-1231(1)	61(1)
N(8)	5934(1)	6403(3)	-3701(2)	89(1)
C(23)	6130(1)	6863(3)	-3281(2)	54(1)
C(24)	6395(2)	7438(3)	-2754(2)	60(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18233ocu.

Zn(1)-N(6)	2.0377(16)	C(17)-C(18)	1.384(3)
Zn(1)-N(4)	2.0882(17)	C(18)-C(19)	1.382(3)
Zn(1)-N(2)	2.0945(17)	C(19)-C(20)	1.383(3)
Zn(1)-N(5)	2.1815(17)	C(20)-C(21)	1.388(3)
Zn(1)-N(3)	2.2513(18)	C(21)-C(22)	1.482(3)
Zn(1)-N(1)	2.2879(17)	C(22)-N(7)#1	1.317(3)
N(1)-C(15)	1.482(3)	C(22)-N(6)	1.337(3)
N(1)-C(1)	1.483(3)	N(6)-N(7)	1.381(2)
N(1)-C(14)	1.485(3)	N(7)-C(22)#1	1.317(3)
N(2)-C(2)	1.336(3)	P(1)-F(2)#2	1.5913(13)
N(2)-C(6)	1.340(3)	P(1)-F(2)	1.5913(13)
N(3)-C(7)	1.484(3)	P(1)-F(1)	1.5960(18)
N(3)-C(16)	1.486(3)	P(1)-F(4)	1.5965(14)
N(3)-C(8)	1.487(3)	P(1)-F(4)#2	1.5965(14)
N(4)-C(9)	1.330(3)	P(1)-F(3)	1.6187(18)
N(4)-C(13)	1.339(3)	P(2)-F(6)	1.553(3)
C(1)-C(2)	1.509(3)	P(2)-F(5)	1.560(2)
C(2)-C(3)	1.383(3)	P(2)-F(7)	1.567(2)
C(3)-C(4)	1.378(4)	P(2)-F(7)#3	1.567(2)
C(4)-C(5)	1.382(4)	P(2)-F(8)	1.5929(15)
C(5)-C(6)	1.380(3)	P(2)-F(8)#3	1.5929(15)
C(6)-C(7)	1.512(3)	P(3)-F(9)#4	1.5805(14)
C(8)-C(9)	1.511(3)	P(3)-F(9)	1.5805(14)
C(9)-C(10)	1.391(3)	P(3)-F(11)	1.5827(16)
C(10)-C(11)	1.378(4)	P(3)-F(11)#4	1.5827(16)
C(11)-C(12)	1.381(3)	P(3)-F(10)#4	1.5848(16)
C(12)-C(13)	1.381(3)	P(3)-F(10)	1.5848(16)
C(13)-C(14)	1.506(3)	N(8)-C(23)	1.133(4)
N(5)-C(17)	1.342(3)	C(23)-C(24)	1.438(5)
N(5)-C(21)	1.349(3)		
N(6)-Zn(1)-N(4)	102.09(6)	N(6)-Zn(1)-N(5)	76.88(6)
N(6)-Zn(1)-N(2)	171.15(7)	N(4)-Zn(1)-N(5)	170.17(7)
N(4)-Zn(1)-N(2)	83.48(6)	N(2)-Zn(1)-N(5)	98.81(6)

N(6)-Zn(1)-N(3)	95.45(7)	C(5)-C(6)-C(7)	123.6(2)
N(4)-Zn(1)-N(3)	78.71(7)	N(3)-C(7)-C(6)	111.97(18)
N(2)-Zn(1)-N(3)	78.77(7)	N(3)-C(8)-C(9)	113.10(18)
N(5)-Zn(1)-N(3)	111.10(7)	N(4)-C(9)-C(10)	120.7(2)
N(6)-Zn(1)-N(1)	109.30(6)	N(4)-C(9)-C(8)	115.92(19)
N(4)-Zn(1)-N(1)	77.70(6)	C(10)-C(9)-C(8)	123.4(2)
N(2)-Zn(1)-N(1)	78.46(6)	C(11)-C(10)-C(9)	118.6(2)
N(5)-Zn(1)-N(1)	93.34(6)	C(10)-C(11)-C(12)	120.1(2)
N(3)-Zn(1)-N(1)	148.74(6)	C(13)-C(12)-C(11)	118.4(2)
C(15)-N(1)-C(1)	109.70(17)	N(4)-C(13)-C(12)	121.1(2)
C(15)-N(1)-C(14)	108.30(17)	N(4)-C(13)-C(14)	115.10(18)
C(1)-N(1)-C(14)	112.18(17)	C(12)-C(13)-C(14)	123.80(19)
C(15)-N(1)-Zn(1)	114.30(13)	N(1)-C(14)-C(13)	112.59(17)
C(1)-N(1)-Zn(1)	106.78(12)	C(17)-N(5)-C(21)	118.07(17)
C(14)-N(1)-Zn(1)	105.60(12)	C(17)-N(5)-Zn(1)	127.28(14)
C(2)-N(2)-C(6)	120.80(18)	C(21)-N(5)-Zn(1)	113.14(13)
C(2)-N(2)-Zn(1)	118.12(14)	N(5)-C(17)-C(18)	122.71(19)
C(6)-N(2)-Zn(1)	117.10(14)	C(19)-C(18)-C(17)	118.69(19)
C(7)-N(3)-C(16)	109.20(18)	C(18)-C(19)-C(20)	119.48(19)
C(7)-N(3)-C(8)	112.25(19)	C(19)-C(20)-C(21)	118.50(19)
C(16)-N(3)-C(8)	109.30(19)	N(5)-C(21)-C(20)	122.53(18)
C(7)-N(3)-Zn(1)	105.89(13)	N(5)-C(21)-C(22)	114.72(17)
C(16)-N(3)-Zn(1)	112.90(14)	C(20)-C(21)-C(22)	122.74(18)
C(8)-N(3)-Zn(1)	107.31(13)	N(7)#1-C(22)-N(6)	127.55(18)
C(9)-N(4)-C(13)	120.94(18)	N(7)#1-C(22)-C(21)	117.38(17)
C(9)-N(4)-Zn(1)	118.24(14)	N(6)-C(22)-C(21)	115.06(17)
C(13)-N(4)-Zn(1)	118.83(14)	C(22)-N(6)-N(7)	118.52(16)
N(1)-C(1)-C(2)	113.61(17)	C(22)-N(6)-Zn(1)	118.76(13)
N(2)-C(2)-C(3)	120.6(2)	N(7)-N(6)-Zn(1)	122.31(12)
N(2)-C(2)-C(1)	115.96(18)	C(22)#1-N(7)-N(6)	113.91(16)
C(3)-C(2)-C(1)	123.4(2)	F(2)#2-P(1)-F(2)	179.43(11)
C(4)-C(3)-C(2)	118.6(2)	F(2)#2-P(1)-F(1)	90.29(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120.5(2)	F(2)-P(1)-F(1)	90.29(6)
C(6)-C(5)-C(4)	118.0(2)	F(2)#2-P(1)-F(4)	90.17(8)
N(2)-C(6)-C(5)	121.2(2)	F(2)-P(1)-F(4)	89.83(8)
N(2)-C(6)-C(7)	115.11(18)	F(1)-P(1)-F(4)	90.55(6)

F(2)#2-P(1)-F(4)#2	89.83(8)	F(11)-P(3)-F(10)	89.74(10)
F(2)-P(1)-F(4)#2	90.16(8)	F(11)#4-P(3)-F(10)	179.55(12)
F(1)-P(1)-F(4)#2	90.55(6)	F(10)#4-P(3)-F(10)	89.90(16)
F(4)-P(1)-F(4)#2	178.90(11)	N(8)-C(23)-C(24)	178.4(3)
F(2)#2-P(1)-F(3)	89.71(6)		
F(2)-P(1)-F(3)	89.71(6)		
F(1)-P(1)-F(3)	180.0		
F(4)-P(1)-F(3)	89.45(6)		
F(4)#2-P(1)-F(3)	89.45(6)		
F(6)-P(2)-F(5)	180.0		
F(6)-P(2)-F(7)	90.47(12)		
F(5)-P(2)-F(7)	89.53(12)		
F(6)-P(2)-F(7)#3	90.47(12)		
F(5)-P(2)-F(7)#3	89.53(12)		
F(7)-P(2)-F(7)#3	179.1(2)		
F(6)-P(2)-F(8)	90.10(7)		
F(5)-P(2)-F(8)	89.90(7)		
F(7)-P(2)-F(8)	88.60(10)		
F(7)#3-P(2)-F(8)	91.40(10)		
F(6)-P(2)-F(8)#3	90.11(7)		
F(5)-P(2)-F(8)#3	89.89(7)		
F(7)-P(2)-F(8)#3	91.40(10)		
F(7)#3-P(2)-F(8)#3	88.60(10)		
F(8)-P(2)-F(8)#3	179.79(14)		
F(9)#4-P(3)-F(9)	179.48(16)		
F(9)#4-P(3)-F(11)	90.53(10)		
F(9)-P(3)-F(11)	89.83(10)		
F(9)#4-P(3)-F(11)#4	89.83(10)		
F(9)-P(3)-F(11)#4	90.53(10)		
F(11)-P(3)-F(11)#4	90.61(14)		
F(9)#4-P(3)-F(10)#4	89.18(10)		
F(9)-P(3)-F(10)#4	90.45(10)		
F(11)-P(3)-F(10)#4	179.55(12)		
F(11)#4-P(3)-F(10)#4	89.74(10)		
F(9)#4-P(3)-F(10)	90.44(10)		
F(9)-P(3)-F(10)	89.19(10)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

#4 $-x+3/2, -y, z$

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18233ocu.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Zn(1)	18(1)	18(1)	21(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
N(1)	21(1)	26(1)	19(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)
N(2)	22(1)	21(1)	23(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
N(3)	33(1)	25(1)	21(1)	-4(1)	6(1)	-5(1)
N(4)	21(1)	19(1)	22(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
C(1)	31(1)	31(1)	20(1)	4(1)	2(1)	0(1)
C(2)	22(1)	24(1)	27(1)	5(1)	0(1)	2(1)
C(3)	37(1)	30(1)	42(1)	6(1)	11(1)	-7(1)
C(4)	45(2)	30(1)	59(2)	-2(1)	8(1)	-17(1)
C(5)	45(1)	25(1)	46(2)	-9(1)	1(1)	-10(1)
C(6)	31(1)	20(1)	30(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
C(7)	50(2)	25(1)	27(1)	-8(1)	4(1)	-3(1)
C(8)	41(1)	37(1)	19(1)	0(1)	-5(1)	-3(1)
C(9)	31(1)	22(1)	23(1)	3(1)	-6(1)	-3(1)
C(10)	32(1)	39(1)	34(1)	4(1)	-14(1)	-5(1)
C(11)	22(1)	45(1)	45(2)	7(1)	-6(1)	0(1)
C(12)	24(1)	33(1)	35(1)	3(1)	2(1)	3(1)
C(13)	23(1)	20(1)	24(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(14)	28(1)	32(1)	24(1)	-7(1)	0(1)	7(1)
C(15)	31(1)	41(1)	24(1)	-9(1)	-7(1)	-3(1)
C(16)	50(2)	43(1)	27(1)	-5(1)	18(1)	-7(1)
N(5)	19(1)	19(1)	24(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(17)	26(1)	19(1)	28(1)	3(1)	5(1)	1(1)
C(18)	26(1)	24(1)	26(1)	5(1)	4(1)	7(1)
C(19)	20(1)	30(1)	24(1)	2(1)	2(1)	4(1)
C(20)	20(1)	24(1)	24(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(21)	21(1)	19(1)	20(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(22)	22(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
N(6)	20(1)	17(1)	25(1)	5(1)	-1(1)	-1(1)
N(7)	21(1)	20(1)	26(1)	4(1)	-2(1)	-1(1)
P(1)	24(1)	19(1)	26(1)	0	-5(1)	0
F(1)	40(1)	19(1)	35(1)	0	-12(1)	0

F(2)	31(1)	31(1)	64(1)	-10(1)	-21(1)	3(1)
F(3)	34(1)	19(1)	39(1)	0	2(1)	0
F(4)	61(1)	32(1)	35(1)	2(1)	13(1)	1(1)
P(2)	50(1)	29(1)	26(1)	0	0	-6(1)
F(5)	146(3)	99(2)	28(1)	0	0	-86(2)
F(6)	354(7)	60(2)	28(2)	0	0	-20(3)
F(7)	54(1)	61(1)	214(3)	-29(2)	-48(2)	0(1)
F(8)	77(1)	30(1)	65(1)	4(1)	-11(1)	-9(1)
P(3)	20(1)	28(1)	26(1)	0	0	1(1)
F(9)	25(1)	64(1)	100(2)	-1(1)	-3(1)	-11(1)
F(10)	88(1)	58(1)	61(1)	29(1)	-34(1)	-15(1)
F(11)	79(1)	48(1)	58(1)	-21(1)	14(1)	9(1)
N(8)	64(2)	104(3)	100(3)	-46(2)	-10(2)	20(2)
C(23)	43(2)	55(2)	64(2)	-9(2)	7(2)	17(1)
C(24)	63(2)	59(2)	59(2)	-12(2)	-2(2)	23(2)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18233ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8504	1861	2072	33
H(1B)	9176	1559	1994	33
H(3)	8149	24	1726	44
H(4)	7958	-1099	845	53
H(5)	8322	-658	-179	46
H(7A)	9446	698	-534	41
H(7B)	8815	740	-858	41
H(8A)	8336	2200	-1047	38
H(8B)	8625	3370	-995	38
H(10)	7351	2883	-663	42
H(11)	6798	3412	231	44
H(12)	7255	3713	1226	37
H(14A)	8531	4384	1523	34
H(14B)	8172	3449	1877	34
H(15A)	9201	3555	2393	48
H(15B)	9475	4184	1790	48
H(15C)	9726	3029	1996	48
H(16A)	9932	2202	-841	60
H(16B)	9593	3290	-1018	60
H(16C)	9473	2212	-1422	60
H(17)	10133	1007	1130	29
H(18)	11047	1014	1607	30
H(19)	11626	2566	1528	30
H(20)	11283	4052	938	27
H(24A)	6340	7032	-2352	91
H(24B)	6214	8150	-2712	91
H(24C)	6811	7525	-2839	91

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18233ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(3)#5	0.99	2.36	3.349(2)	175.9
C(3)-H(3)...F(10)#6	0.95	2.53	3.346(3)	144.0
C(7)-H(7B)...F(9)	0.99	2.47	3.444(3)	169.6
C(14)-H(14B)...F(5)#6	0.99	2.61	3.174(2)	116.4
C(16)-H(16C)...F(1)#4	0.98	2.59	3.393(2)	139.0
C(17)-H(17)...F(4)#5	0.95	2.51	3.369(3)	150.5
C(18)-H(18)...F(2)#5	0.95	2.42	3.183(2)	137.4
C(18)-H(18)...F(9)#7	0.95	2.56	3.407(3)	148.2
C(24)-H(24B)...F(2)#8	0.98	2.42	3.327(3)	154.5

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

#7 $-x+2, -y, -z$ #8 $x, y+1, z$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18267ocu_sq.

Summenformel	C ₅₆ H ₇₂ CF ₁₈ N ₁₄ P ₃ Zn ₂	
Molmasse	1506.92	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 22.8564(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.3992(2)$ Å	$\beta = 100.6690(10)^\circ$
	$c = 21.4447(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	6935.74(17) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.443 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.347 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.26 x 0.20 x 0.15 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.646 bis 62.723°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16437	
Unabhängige Reflexe	5569 (Rint = 0.0166)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.73264	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	5569 / 0 / 426	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0906	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0912	
Wichtungsschema	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)+(0.0466P)^2+11.7920P$] mit P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
GooF (alle Daten)	1.053	
Größtes Maximum und Minimum	0.591 und -0.394 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Diethylether als Lösungsmittelmolekül im Kristallverband. Das Lösungsmittelmolekül liegt auf einer speziellen Position und ist weiterhin fehlgeordnet. Die entsprechende Lösung ist unbefriedigend und daher wurde die Elektronendichte mit der Option SQUEEZE herausgerechnet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2 σ (F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18267_sq.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	6949(1)	4039(1)	5944(1)	24(1)
N(1)	7163(1)	3486(1)	7016(1)	25(1)
N(2)	6478(1)	4891(1)	6433(1)	26(1)
N(3)	6886(1)	5404(1)	5306(1)	28(1)
N(4)	7697(1)	4795(1)	6320(1)	23(1)
C(1)	6579(1)	3656(2)	7207(1)	30(1)
C(2)	6324(1)	4583(2)	6966(1)	29(1)
C(3)	5965(1)	5117(2)	7282(1)	40(1)
C(4)	5777(1)	5976(2)	7030(2)	48(1)
C(5)	5972(1)	6304(2)	6499(1)	43(1)
C(6)	6341(1)	5749(2)	6215(1)	30(1)
C(7)	6667(1)	6119(2)	5715(1)	32(1)
C(8)	7530(1)	5559(2)	5300(1)	31(1)
C(9)	7917(1)	5388(1)	5942(1)	28(1)
C(10)	8461(1)	5811(2)	6148(1)	36(1)
C(11)	8770(1)	5616(2)	6751(1)	39(1)
C(12)	8516(1)	5050(2)	7152(1)	32(1)
C(13)	7966(1)	4659(1)	6922(1)	24(1)
C(14)	7607(1)	4169(2)	7347(1)	27(1)
C(15)	7380(1)	2493(2)	7160(1)	30(1)
C(16)	6967(1)	1809(2)	6754(1)	37(1)
C(17)	7409(1)	2237(2)	7861(1)	40(1)
C(18)	7996(1)	2409(2)	6989(1)	38(1)
C(19)	6516(1)	5427(2)	4633(1)	38(1)
C(20)	6595(1)	6347(2)	4291(1)	52(1)
C(21)	5866(1)	5291(2)	4683(1)	47(1)
C(22)	6701(1)	4625(2)	4247(1)	50(1)
C(23)	5660(1)	3114(2)	5731(1)	31(1)
C(24)	5265(1)	2389(2)	5572(1)	36(1)
C(25)	5428(1)	1645(2)	5242(1)	38(1)
C(26)	5981(1)	1647(2)	5068(1)	32(1)

C(27)	6353(1)	2397(1)	5242(1)	24(1)
C(28)	6967(1)	2436(1)	5102(1)	22(1)
N(5)	6201(1)	3122(1)	5576(1)	25(1)
N(6)	7309(1)	3119(1)	5392(1)	23(1)
N(7)	7886(1)	3197(1)	5286(1)	24(1)
P(1)	6224(1)	9005(1)	5835(1)	36(1)
F(1)	6255(1)	8550(1)	6519(1)	58(1)
F(2)	5641(1)	9543(1)	5898(1)	79(1)
F(3)	6623(1)	9827(1)	6135(1)	94(1)
F(4)	6801(1)	8422(1)	5763(1)	81(1)
F(5)	5829(1)	8141(1)	5538(1)	74(1)
F(6)	6197(1)	9443(1)	5157(1)	83(1)
P(2)	5000	2648(1)	7500	33(1)
F(7)	4337(1)	2654(1)	7103(1)	55(1)
F(8)	5174(1)	1864(1)	7051(1)	68(1)
F(9)	5174(1)	3429(1)	7041(1)	58(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18267ocu_sq.

Zn(1)-N(2)	2.0458(17)	C(15)-C(18)	1.525(3)
Zn(1)-N(6)	2.0480(16)	C(15)-C(17)	1.537(3)
Zn(1)-N(4)	2.0614(17)	C(19)-C(21)	1.523(4)
Zn(1)-N(5)	2.1882(17)	C(19)-C(22)	1.525(3)
Zn(1)-N(3)	2.3835(17)	C(19)-C(20)	1.541(4)
Zn(1)-N(1)	2.3965(17)	C(23)-N(5)	1.338(3)
N(1)-C(1)	1.487(3)	C(23)-C(24)	1.381(3)
N(1)-C(14)	1.495(3)	C(24)-C(25)	1.374(3)
N(1)-C(15)	1.526(3)	C(25)-C(26)	1.382(3)
N(2)-C(2)	1.334(3)	C(26)-C(27)	1.383(3)
N(2)-C(6)	1.337(3)	C(27)-N(5)	1.348(3)
N(3)-C(8)	1.491(3)	C(27)-C(28)	1.488(3)
N(3)-C(7)	1.497(3)	C(28)-N(7)#1	1.318(3)
N(3)-C(19)	1.531(3)	C(28)-N(6)	1.337(3)
N(4)-C(9)	1.336(3)	N(6)-N(7)	1.384(2)
N(4)-C(13)	1.339(3)	N(7)-C(28)#1	1.318(3)
C(1)-C(2)	1.510(3)	P(1)-F(3)	1.5593(19)
C(2)-C(3)	1.389(3)	P(1)-F(2)	1.5670(19)
C(3)-C(4)	1.385(4)	P(1)-F(6)	1.5758(17)
C(4)-C(5)	1.381(4)	P(1)-F(1)	1.5958(16)
C(5)-C(6)	1.384(3)	P(1)-F(4)	1.5958(19)
C(6)-C(7)	1.511(3)	P(1)-F(5)	1.5987(18)
C(8)-C(9)	1.512(3)	P(2)-F(8)	1.5814(17)
C(9)-C(10)	1.383(3)	P(2)-F(8)#2	1.5814(17)
C(10)-C(11)	1.382(4)	P(2)-F(9)#2	1.5932(16)
C(11)-C(12)	1.388(3)	P(2)-F(9)	1.5932(16)
C(12)-C(13)	1.381(3)	P(2)-F(7)#2	1.5950(15)
C(13)-C(14)	1.509(3)	P(2)-F(7)	1.5951(15)
C(15)-C(16)	1.523(3)		
N(2)-Zn(1)-N(6)	172.14(7)	N(6)-Zn(1)-N(5)	76.84(6)
N(2)-Zn(1)-N(4)	87.69(7)	N(4)-Zn(1)-N(5)	174.75(6)
N(6)-Zn(1)-N(4)	100.04(7)	N(2)-Zn(1)-N(3)	79.51(7)
N(2)-Zn(1)-N(5)	95.56(7)	N(6)-Zn(1)-N(3)	100.93(6)

N(4)-Zn(1)-N(3)	75.29(6)	N(3)-C(8)-C(9)	112.30(17)
N(5)-Zn(1)-N(3)	109.33(6)	N(4)-C(9)-C(10)	120.4(2)
N(2)-Zn(1)-N(1)	74.97(6)	N(4)-C(9)-C(8)	115.69(19)
N(6)-Zn(1)-N(1)	107.89(6)	C(10)-C(9)-C(8)	123.9(2)
N(4)-Zn(1)-N(1)	78.06(6)	C(11)-C(10)-C(9)	118.8(2)
N(5)-Zn(1)-N(1)	98.76(6)	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(2)
N(3)-Zn(1)-N(1)	143.54(6)	C(13)-C(12)-C(11)	118.3(2)
C(1)-N(1)-C(14)	109.04(16)	N(4)-C(13)-C(12)	120.69(19)
C(1)-N(1)-C(15)	111.87(16)	N(4)-C(13)-C(14)	116.49(18)
C(14)-N(1)-C(15)	110.65(16)	C(12)-C(13)-C(14)	122.36(19)
C(1)-N(1)-Zn(1)	100.17(12)	N(1)-C(14)-C(13)	114.77(16)
C(14)-N(1)-Zn(1)	103.69(12)	C(16)-C(15)-C(18)	108.3(2)
C(15)-N(1)-Zn(1)	120.48(12)	C(16)-C(15)-N(1)	110.20(17)
C(2)-N(2)-C(6)	121.75(19)	C(18)-C(15)-N(1)	107.81(17)
C(2)-N(2)-Zn(1)	119.18(14)	C(16)-C(15)-C(17)	108.33(18)
C(6)-N(2)-Zn(1)	119.06(15)	C(18)-C(15)-C(17)	109.98(19)
C(8)-N(3)-C(7)	109.78(17)	N(1)-C(15)-C(17)	112.18(18)
C(8)-N(3)-C(19)	111.27(17)	C(21)-C(19)-C(22)	108.2(2)
C(7)-N(3)-C(19)	110.54(17)	C(21)-C(19)-N(3)	107.87(19)
C(8)-N(3)-Zn(1)	100.01(12)	C(22)-C(19)-N(3)	109.53(18)
C(7)-N(3)-Zn(1)	102.83(12)	C(21)-C(19)-C(20)	110.2(2)
C(19)-N(3)-Zn(1)	121.51(13)	C(22)-C(19)-C(20)	108.9(2)
C(9)-N(4)-C(13)	121.36(18)	N(3)-C(19)-C(20)	112.0(2)
C(9)-N(4)-Zn(1)	118.58(14)	N(5)-C(23)-C(24)	122.5(2)
C(13)-N(4)-Zn(1)	120.00(14)	C(25)-C(24)-C(23)	119.2(2)
N(1)-C(1)-C(2)	111.11(17)	C(24)-C(25)-C(26)	119.2(2)
N(2)-C(2)-C(3)	120.5(2)	C(25)-C(26)-C(27)	118.4(2)
N(2)-C(2)-C(1)	116.21(18)	N(5)-C(27)-C(26)	122.80(19)
C(3)-C(2)-C(1)	123.3(2)	N(5)-C(27)-C(28)	115.04(17)
C(4)-C(3)-C(2)	118.3(2)	C(26)-C(27)-C(28)	122.08(19)
C(5)-C(4)-C(3)	120.2(2)	N(7)#1-C(28)-N(6)	127.27(18)
C(4)-C(5)-C(6)	118.8(2)	N(7)#1-C(28)-C(27)	117.44(17)
N(2)-C(6)-C(5)	120.1(2)	N(6)-C(28)-C(27)	115.29(17)
N(2)-C(6)-C(7)	117.37(19)	C(23)-N(5)-C(27)	117.85(18)
C(5)-C(6)-C(7)	122.1(2)	C(23)-N(5)-Zn(1)	127.65(14)
N(3)-C(7)-C(6)	115.82(18)	C(27)-N(5)-Zn(1)	113.44(13)

C(28)-N(6)-N(7)	118.49(16)
C(28)-N(6)-Zn(1)	118.72(13)
N(7)-N(6)-Zn(1)	122.74(12)
C(28)#1-N(7)-N(6)	114.24(16)
F(3)-P(1)-F(2)	91.78(14)
F(3)-P(1)-F(6)	89.86(13)
F(2)-P(1)-F(6)	89.60(12)
F(3)-P(1)-F(1)	90.55(11)
F(2)-P(1)-F(1)	91.06(11)
F(6)-P(1)-F(1)	179.21(11)
F(3)-P(1)-F(4)	90.46(14)
F(2)-P(1)-F(4)	177.74(13)
F(6)-P(1)-F(4)	90.68(11)
F(1)-P(1)-F(4)	88.64(11)
F(3)-P(1)-F(5)	178.25(12)
F(2)-P(1)-F(5)	89.65(12)
F(6)-P(1)-F(5)	91.18(12)
F(1)-P(1)-F(5)	88.40(10)
F(4)-P(1)-F(5)	88.11(12)
F(8)-P(2)-F(8)#2	88.92(16)
F(8)-P(2)-F(9)#2	179.31(11)
F(8)#2-P(2)-F(9)#2	90.46(10)
F(8)-P(2)-F(9)	90.45(10)
F(8)#2-P(2)-F(9)	179.31(11)
F(9)#2-P(2)-F(9)	90.17(14)
F(8)-P(2)-F(7)#2	90.39(9)
F(8)#2-P(2)-F(7)#2	90.06(10)
F(9)#2-P(2)-F(7)#2	89.31(9)
F(9)-P(2)-F(7)#2	90.25(9)
F(8)-P(2)-F(7)	90.06(10)
F(8)#2-P(2)-F(7)	90.39(9)
F(9)#2-P(2)-F(7)	90.25(9)
F(9)-P(2)-F(7)	89.31(9)
F(7)#2-P(2)-F(7)	179.38(14)

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18267ocu_sq.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Zn(1)	25(1)	21(1)	24(1)	-6(1)	4(1)	-1(1)
N(1)	27(1)	23(1)	22(1)	0(1)	2(1)	-4(1)
N(2)	28(1)	23(1)	26(1)	-5(1)	4(1)	-1(1)
N(3)	37(1)	22(1)	24(1)	0(1)	2(1)	4(1)
N(4)	28(1)	19(1)	24(1)	-3(1)	5(1)	-1(1)
C(1)	32(1)	33(1)	25(1)	0(1)	9(1)	-6(1)
C(2)	27(1)	30(1)	30(1)	-9(1)	7(1)	-7(1)
C(3)	40(1)	41(1)	43(1)	-14(1)	19(1)	-7(1)
C(4)	46(2)	40(2)	66(2)	-18(1)	27(1)	1(1)
C(5)	42(1)	28(1)	61(2)	-9(1)	15(1)	5(1)
C(6)	32(1)	23(1)	35(1)	-7(1)	3(1)	0(1)
C(7)	41(1)	19(1)	34(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C(8)	41(1)	28(1)	26(1)	3(1)	9(1)	-2(1)
C(9)	35(1)	22(1)	28(1)	-2(1)	10(1)	0(1)
C(10)	40(1)	31(1)	39(1)	-2(1)	13(1)	-10(1)
C(11)	33(1)	38(1)	45(1)	-3(1)	6(1)	-10(1)
C(12)	32(1)	30(1)	32(1)	-4(1)	1(1)	-3(1)
C(13)	28(1)	19(1)	25(1)	-4(1)	4(1)	1(1)
C(14)	33(1)	26(1)	23(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
C(15)	39(1)	23(1)	25(1)	4(1)	-1(1)	-1(1)
C(16)	52(1)	23(1)	32(1)	3(1)	-4(1)	-3(1)
C(17)	55(2)	34(1)	28(1)	8(1)	-3(1)	-9(1)
C(18)	43(1)	30(1)	37(1)	3(1)	1(1)	7(1)
C(19)	51(1)	33(1)	26(1)	5(1)	-4(1)	7(1)
C(20)	73(2)	45(2)	35(1)	15(1)	-1(1)	6(1)
C(21)	48(2)	45(2)	41(1)	4(1)	-9(1)	5(1)
C(22)	70(2)	49(2)	25(1)	-4(1)	-6(1)	12(1)
C(23)	27(1)	35(1)	31(1)	-5(1)	5(1)	3(1)
C(24)	24(1)	42(1)	42(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(25)	29(1)	34(1)	49(1)	-3(1)	2(1)	-6(1)
C(26)	29(1)	27(1)	37(1)	-5(1)	1(1)	0(1)
C(27)	24(1)	23(1)	22(1)	0(1)	0(1)	3(1)

C(28)	26(1)	19(1)	20(1)	1(1)	1(1)	2(1)
N(5)	24(1)	25(1)	25(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
N(6)	24(1)	21(1)	24(1)	-4(1)	4(1)	0(1)
N(7)	23(1)	23(1)	26(1)	-3(1)	4(1)	0(1)
P(1)	46(1)	30(1)	31(1)	2(1)	2(1)	1(1)
F(1)	75(1)	56(1)	38(1)	10(1)	-1(1)	-12(1)
F(2)	81(1)	64(1)	98(2)	13(1)	35(1)	31(1)
F(3)	119(2)	53(1)	95(2)	6(1)	-17(1)	-46(1)
F(4)	72(1)	68(1)	113(2)	37(1)	44(1)	27(1)
F(5)	87(1)	47(1)	70(1)	-4(1)	-37(1)	-5(1)
F(6)	143(2)	64(1)	45(1)	23(1)	29(1)	32(1)
P(2)	26(1)	34(1)	41(1)	0	10(1)	0
F(7)	32(1)	64(1)	66(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
F(8)	72(1)	63(1)	68(1)	-22(1)	14(1)	18(1)
F(9)	55(1)	61(1)	60(1)	16(1)	18(1)	-12(1)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18267ocu_sq.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6631	3641	7676	36
H(1B)	6297	3155	7036	36
H(3)	5851	4900	7660	48
H(4)	5513	6340	7224	58
H(5)	5855	6901	6332	51
H(7A)	6398	6548	5437	38
H(7B)	7013	6485	5929	38
H(8A)	7588	6207	5168	38
H(8B)	7657	5140	4984	38
H(10)	8621	6228	5880	43
H(11)	9155	5869	6891	46
H(12)	8715	4934	7574	39
H(14A)	7884	3840	7684	33
H(14B)	7394	4642	7554	33
H(16A)	6560	1887	6832	56
H(16B)	7101	1173	6862	56
H(16C)	6972	1925	6304	56
H(17A)	7669	2676	8131	61
H(17B)	7568	1606	7938	61
H(17C)	7008	2264	7962	61
H(18A)	7981	2627	6554	57
H(18B)	8124	1758	7023	57
H(18C)	8280	2788	7281	57
H(20A)	6320	6363	3882	78
H(20B)	7005	6394	4220	78
H(20C)	6510	6869	4553	78
H(21A)	5824	4721	4921	70
H(21B)	5624	5242	4256	70
H(21C)	5730	5823	4904	70
H(22A)	6656	4037	4464	75
H(22B)	7118	4704	4206	75
H(22C)	6448	4619	3825	75

H(23)	5544	3626	5959	37
H(24)	4884	2405	5690	43
H(25)	5165	1136	5134	45
H(26)	6103	1144	4834	38

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18267ocu_sq.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(9)	0.99	2.60	3.181(3)	117.6
C(5)-H(5)...F(1)	0.95	2.55	3.296(3)	135.6
C(5)-H(5)...F(5)	0.95	2.46	3.331(3)	152.4
C(10)-H(10)...F(6)#3	0.95	2.53	3.064(3)	115.8
C(14)-H(14A)...F(1)#4	0.99	2.39	3.337(3)	159.5
C(16)-H(16B)...F(3)#5	0.98	2.60	3.182(3)	118.3
C(22)-H(22A)...N(6)	0.98	2.61	3.375(3)	134.5
C(23)-H(23)...F(9)	0.95	2.63	3.238(3)	122.5
C(26)-H(26)...F(6)#5	0.95	2.54	3.212(3)	127.5

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18088o.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₄ F ₁₈ N ₁₆ Ni ₂ P ₃	
Molmasse	1407.40	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pcca	
Zelldimensionen	$a = 22.7062(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.4332(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.6792(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5838.0(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.601 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.836 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.42 x 0.15 x 0.035 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.128 bis 27.000°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25406	
Unabhängige Reflexe	6366 (Rint = 0.0510)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.970 und 0.775	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	6366 / 36 / 440	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0937	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0669, wR2 = 0.1036	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0461P)^2 + 1.0416P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.087	
Größtes Maximum und Minimum	0.499 und -0.542 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein PF₆-Ion ist fehlgeordnet auf eine speziellen Position. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints ISOR, SAME und EADP eingesetzt.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18088o.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	5721(1)	2783(1)	486(1)	18(1)
N(1)	5827(1)	2211(2)	-502(1)	29(1)
N(2)	6058(1)	1311(2)	671(1)	22(1)
N(3)	6015(1)	3024(2)	1495(1)	24(1)
N(4)	6564(1)	3208(2)	335(1)	21(1)
C(1)	5871(2)	1016(2)	-454(1)	37(1)
C(2)	6173(1)	674(2)	163(1)	30(1)
C(3)	6534(1)	-217(2)	224(2)	39(1)
C(4)	6773(2)	-430(3)	821(2)	45(1)
C(5)	6672(1)	245(2)	1340(2)	39(1)
C(6)	6310(1)	1139(2)	1243(1)	26(1)
C(7)	6160(1)	1938(2)	1761(1)	29(1)
C(8)	6546(1)	3712(2)	1448(1)	30(1)
C(9)	6894(1)	3476(2)	847(1)	24(1)
C(10)	7499(1)	3555(3)	798(2)	35(1)
C(11)	7760(1)	3337(3)	212(2)	44(1)
C(12)	7422(1)	3032(3)	-306(2)	40(1)
C(13)	6813(1)	2965(2)	-232(1)	27(1)
C(14)	6379(1)	2695(3)	-757(1)	35(1)
C(15)	5328(2)	2471(3)	-938(2)	45(1)
C(16)	5590(1)	3569(3)	1928(1)	36(1)
N(5)	4846(1)	2488(2)	748(1)	21(1)
C(17)	4641(1)	1637(2)	1078(1)	24(1)
C(18)	4094(1)	1628(2)	1370(1)	26(1)
C(19)	3743(1)	2534(2)	1331(1)	26(1)
C(20)	3944(1)	3413(2)	986(1)	23(1)
C(21)	4496(1)	3364(2)	700(1)	20(1)
C(22)	4751(1)	4266(2)	330(1)	19(1)
N(6)	5335(1)	4169(2)	223(1)	21(1)
N(7)	5606(1)	4964(2)	-140(1)	22(1)
P(1)	7500	0	-1711(1)	26(1)

F(1)	8149(1)	-443(2)	-1717(1)	78(1)
F(2)	7676(1)	845(2)	-2249(1)	80(1)
F(3)	7673(1)	844(2)	-1178(1)	71(1)
P(2)	10000	-498(1)	-2500	25(1)
F(4)	10000	-1780(2)	-2500	33(1)
F(5)	10000	802(2)	-2500	33(1)
F(6)	9683(1)	-485(1)	-3188(1)	48(1)
F(7)	9375(1)	-497(1)	-2150(1)	48(1)
P(3)	7500	-5000	-1964(4)	40(1)
F(8)	7500	-5000	-2726(5)	80(6)
F(9)	7623(8)	-4922(15)	-1202(5)	60(7)
F(10)	7447(7)	-3726(6)	-1959(6)	64(4)
F(11)	8204(3)	-4931(7)	-2119(3)	81(2)
P(3A)	7500	-5000	-2019(7)	40(1)
F(8A)	7730(10)	-4822(13)	-2733(6)	38(5)
F(9A)	7209(9)	-5040(20)	-1304(7)	42(5)
F(10A)	7361(11)	-3731(9)	-2032(10)	60(4)
F(11A)	8138(4)	-4780(8)	-1789(5)	72(3)
N(8)	9010(2)	-3513(4)	-3700(2)	91(1)
C(23)	8827(2)	-3068(3)	-3266(2)	53(1)
C(24)	8577(2)	-2507(3)	-2733(2)	69(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18088o.

Ni(1)-N(6)	2.007(2)	C(21)-C(22)	1.476(4)
Ni(1)-N(4)	2.010(2)	C(22)-N(7)#1	1.315(3)
Ni(1)-N(2)	2.021(2)	C(22)-N(6)	1.349(3)
Ni(1)-N(5)	2.092(2)	N(6)-N(7)	1.386(3)
Ni(1)-N(1)	2.175(2)	N(7)-C(22)#1	1.315(3)
Ni(1)-N(3)	2.211(2)	P(1)-F(3)	1.572(2)
N(1)-C(15)	1.484(4)	P(1)-F(3)#2	1.572(2)
N(1)-C(14)	1.488(4)	P(1)-F(1)#2	1.5726(19)
N(1)-C(1)	1.493(4)	P(1)-F(1)	1.5726(19)
N(2)-C(6)	1.331(3)	P(1)-F(2)#2	1.581(2)
N(2)-C(2)	1.339(3)	P(1)-F(2)	1.581(2)
N(3)-C(16)	1.480(3)	P(2)-F(7)	1.5928(16)
N(3)-C(8)	1.482(3)	P(2)-F(7)#3	1.5928(16)
N(3)-C(7)	1.495(3)	P(2)-F(4)	1.594(2)
N(4)-C(13)	1.335(3)	P(2)-F(6)#3	1.5953(17)
N(4)-C(9)	1.339(3)	P(2)-F(6)	1.5953(17)
C(1)-C(2)	1.510(4)	P(2)-F(5)	1.616(2)
C(2)-C(3)	1.383(4)	P(3)-F(8)	1.575(9)
C(3)-C(4)	1.375(5)	P(3)-F(10)#4	1.588(8)
C(4)-C(5)	1.381(5)	P(3)-F(10)	1.588(8)
C(5)-C(6)	1.396(4)	P(3)-F(9)#4	1.603(9)
C(6)-C(7)	1.501(4)	P(3)-F(9)	1.603(9)
C(8)-C(9)	1.502(4)	P(3)-F(11)#4	1.632(7)
C(9)-C(10)	1.383(4)	P(3)-F(11)	1.632(7)
C(10)-C(11)	1.376(4)	F(9)-F(9)#4	0.59(3)
C(11)-C(12)	1.371(5)	P(3A)-F(11A)#4	1.549(9)
C(12)-C(13)	1.396(4)	P(3A)-F(11A)	1.549(9)
C(13)-C(14)	1.503(4)	P(3A)-F(8A)	1.583(11)
N(5)-C(17)	1.342(3)	P(3A)-F(8A)#4	1.583(11)
N(5)-C(21)	1.352(3)	P(3A)-F(10A)	1.610(10)
C(17)-C(18)	1.381(4)	P(3A)-F(10A)#4	1.610(10)
C(18)-C(19)	1.383(4)	P(3A)-F(9A)	1.620(12)
C(19)-C(20)	1.383(4)	P(3A)-F(9A)#4	1.620(12)
C(20)-C(21)	1.389(4)	F(8A)-F(8A)#4	1.14(4)

F(9A)-F(11A)#4	1.29(2)	N(8)-C(23)	1.133(5)
F(9A)-F(9A)#4	1.33(4)	C(23)-C(24)	1.421(5)
F(11A)-F(9A)#4	1.29(2)		
N(6)-Ni(1)-N(4)	98.55(8)	C(9)-N(4)-Ni(1)	118.39(17)
N(6)-Ni(1)-N(2)	173.63(9)	N(1)-C(1)-C(2)	111.5(2)
N(4)-Ni(1)-N(2)	84.65(9)	N(2)-C(2)-C(3)	121.2(3)
N(6)-Ni(1)-N(5)	78.80(8)	N(2)-C(2)-C(1)	114.0(2)
N(4)-Ni(1)-N(5)	172.21(9)	C(3)-C(2)-C(1)	124.8(3)
N(2)-Ni(1)-N(5)	98.72(8)	C(4)-C(3)-C(2)	118.0(3)
N(6)-Ni(1)-N(1)	94.30(9)	C(3)-C(4)-C(5)	120.9(3)
N(4)-Ni(1)-N(1)	80.52(9)	C(4)-C(5)-C(6)	118.1(3)
N(2)-Ni(1)-N(1)	80.75(9)	N(2)-C(6)-C(5)	120.5(3)
N(5)-Ni(1)-N(1)	106.90(9)	N(2)-C(6)-C(7)	115.5(2)
N(6)-Ni(1)-N(3)	105.70(8)	C(5)-C(6)-C(7)	124.0(3)
N(4)-Ni(1)-N(3)	79.87(8)	N(3)-C(7)-C(6)	112.7(2)
N(2)-Ni(1)-N(3)	80.23(8)	N(3)-C(8)-C(9)	111.7(2)
N(5)-Ni(1)-N(3)	93.73(8)	N(4)-C(9)-C(10)	121.1(3)
N(1)-Ni(1)-N(3)	153.76(8)	N(4)-C(9)-C(8)	114.1(2)
C(15)-N(1)-C(14)	109.9(2)	C(10)-C(9)-C(8)	124.8(3)
C(15)-N(1)-C(1)	108.0(2)	C(11)-C(10)-C(9)	118.6(3)
C(14)-N(1)-C(1)	111.7(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.1(3)
C(15)-N(1)-Ni(1)	114.56(18)	C(11)-C(12)-C(13)	119.1(3)
C(14)-N(1)-Ni(1)	107.08(17)	N(4)-C(13)-C(12)	120.2(3)
C(1)-N(1)-Ni(1)	105.73(17)	N(4)-C(13)-C(14)	114.1(2)
C(6)-N(2)-C(2)	121.2(2)	C(12)-C(13)-C(14)	125.7(3)
C(6)-N(2)-Ni(1)	118.42(18)	N(1)-C(14)-C(13)	112.7(2)
C(2)-N(2)-Ni(1)	117.46(18)	C(17)-N(5)-C(21)	118.0(2)
C(16)-N(3)-C(8)	107.8(2)	C(17)-N(5)-Ni(1)	126.84(18)
C(16)-N(3)-C(7)	109.5(2)	C(21)-N(5)-Ni(1)	113.43(16)
C(8)-N(3)-C(7)	111.5(2)	N(5)-C(17)-C(18)	122.7(3)
C(16)-N(3)-Ni(1)	115.95(17)	C(17)-C(18)-C(19)	119.1(3)
C(8)-N(3)-Ni(1)	105.16(15)	C(18)-C(19)-C(20)	118.9(3)
C(7)-N(3)-Ni(1)	106.92(15)	C(19)-C(20)-C(21)	118.9(3)
C(13)-N(4)-C(9)	120.9(2)	N(5)-C(21)-C(20)	122.4(2)
C(13)-N(4)-Ni(1)	118.63(19)	N(5)-C(21)-C(22)	114.8(2)

C(20)-C(21)-C(22)	122.8(2)	F(6)#3-P(2)-F(5)	89.43(7)
N(7)#1-C(22)-N(6)	128.5(2)	F(6)-P(2)-F(5)	89.43(7)
N(7)#1-C(22)-C(21)	117.8(2)	F(8)-P(3)-F(10)#4	90.3(5)
N(6)-C(22)-C(21)	113.7(2)	F(8)-P(3)-F(10)	90.3(5)
C(22)-N(6)-N(7)	117.4(2)	F(10)#4-P(3)-F(10)	179.3(10)
C(22)-N(6)-Ni(1)	117.53(18)	F(8)-P(3)-F(9)#4	169.4(6)
N(7)-N(6)-Ni(1)	124.40(16)	F(10)#4-P(3)-F(9)#4	87.0(9)
C(22)#1-N(7)-N(6)	114.1(2)	F(10)-P(3)-F(9)#4	92.3(9)
F(3)-P(1)-F(3)#2	90.96(19)	F(8)-P(3)-F(9)	169.4(6)
F(3)-P(1)-F(1)#2	90.38(14)	F(10)#4-P(3)-F(9)	92.3(9)
F(3)#2-P(1)-F(1)#2	90.28(13)	F(10)-P(3)-F(9)	87.0(9)
F(3)-P(1)-F(1)	90.28(13)	F(9)#4-P(3)-F(9)	21.3(11)
F(3)#2-P(1)-F(1)	90.38(14)	F(8)-P(3)-F(11)#4	78.7(4)
F(1)#2-P(1)-F(1)	179.1(2)	F(10)#4-P(3)-F(11)#4	91.3(6)
F(3)-P(1)-F(2)#2	179.76(15)	F(10)-P(3)-F(11)#4	88.8(6)
F(3)#2-P(1)-F(2)#2	89.23(14)	F(9)#4-P(3)-F(11)#4	91.1(7)
F(1)#2-P(1)-F(2)#2	89.46(13)	F(9)-P(3)-F(11)#4	111.5(8)
F(1)-P(1)-F(2)#2	89.87(14)	F(8)-P(3)-F(11)	78.7(4)
F(3)-P(1)-F(2)	89.23(14)	F(10)#4-P(3)-F(11)	88.8(6)
F(3)#2-P(1)-F(2)	179.76(15)	F(10)-P(3)-F(11)	91.3(6)
F(1)#2-P(1)-F(2)	89.87(14)	F(9)#4-P(3)-F(11)	111.5(8)
F(1)-P(1)-F(2)	89.47(13)	F(9)-P(3)-F(11)	91.1(7)
F(2)#2-P(1)-F(2)	90.6(2)	F(11)#4-P(3)-F(11)	157.4(8)
F(7)-P(2)-F(7)#3	179.97(15)	F(9)#4-F(9)-P(3)	79.3(6)
F(7)-P(2)-F(4)	90.02(7)	F(11A)#4-P(3A)-F(11A)	144.3(12)
F(7)#3-P(2)-F(4)	90.02(7)	F(11A)#4-P(3A)-F(8A)	128.3(11)
F(7)-P(2)-F(6)#3	89.86(11)	F(11A)-P(3A)-F(8A)	87.3(10)
F(7)#3-P(2)-F(6)#3	90.15(11)	F(11A)#4-P(3A)-F(8A)#4	87.3(10)
F(4)-P(2)-F(6)#3	90.57(7)	F(11A)-P(3A)-F(8A)#4	128.3(11)
F(7)-P(2)-F(6)	90.14(11)	F(8A)-P(3A)-F(8A)#4	42.0(17)
F(7)#3-P(2)-F(6)	89.85(11)	F(11A)#4-P(3A)-F(10A)	89.7(9)
F(4)-P(2)-F(6)	90.57(7)	F(11A)-P(3A)-F(10A)	90.9(10)
F(6)#3-P(2)-F(6)	178.87(15)	F(8A)-P(3A)-F(10A)	84.9(9)
F(7)-P(2)-F(5)	89.98(7)	F(8A)#4-P(3A)-F(10A)	93.2(11)
F(7)#3-P(2)-F(5)	89.98(7)	F(11A)#4-P(3A)-F(10A)#4	90.9(10)
F(4)-P(2)-F(5)	180.0	F(11A)-P(3A)-F(10A)#4	89.7(9)

F(8A)-P(3A)-F(10A)#4	93.2(11)
F(8A)#4-P(3A)-F(10A)#4	84.9(9)
F(10A)-P(3A)-F(10A)#4	178.1(16)
F(11A)#4-P(3A)-F(9A)	48.2(9)
F(11A)-P(3A)-F(9A)	96.2(11)
F(8A)-P(3A)-F(9A)	172.3(11)
F(8A)#4-P(3A)-F(9A)	135.4(11)
F(10A)-P(3A)-F(9A)	88.1(11)
F(10A)#4-P(3A)-F(9A)	93.7(13)
F(11A)#4-P(3A)-F(9A)#4	96.2(11)
F(11A)-P(3A)-F(9A)#4	48.2(9)
F(8A)-P(3A)-F(9A)#4	135.4(11)
F(8A)#4-P(3A)-F(9A)#4	172.3(11)
F(10A)-P(3A)-F(9A)#4	93.7(13)
F(10A)#4-P(3A)-F(9A)#4	88.1(11)
F(9A)-P(3A)-F(9A)#4	48.3(15)
F(8A)#4-F(8A)-P(3A)	69.0(8)
F(11A)#4-F(9A)-F(9A)#4	128.3(9)
F(11A)#4-F(9A)-P(3A)	63.0(6)
F(9A)#4-F(9A)-P(3A)	65.8(8)
F(9A)#4-F(11A)-P(3A)	68.8(9)
N(8)-C(23)-C(24)	178.0(5)

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18088o.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ni(1)	19(1)	18(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
N(1)	40(1)	25(1)	22(1)	-4(1)	-7(1)	7(1)
N(2)	22(1)	20(1)	24(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)
N(3)	20(1)	31(1)	20(1)	-2(1)	3(1)	-4(1)
N(4)	21(1)	19(1)	23(1)	2(1)	4(1)	2(1)
C(1)	58(2)	24(1)	28(2)	-9(1)	-8(2)	8(2)
C(2)	34(2)	24(2)	31(2)	-4(1)	1(1)	1(1)
C(3)	45(2)	27(2)	47(2)	-4(1)	2(2)	11(2)
C(4)	45(2)	30(2)	60(2)	3(2)	-6(2)	14(2)
C(5)	36(2)	35(2)	45(2)	12(1)	-11(2)	4(2)
C(6)	21(1)	29(2)	28(1)	7(1)	0(1)	0(1)
C(7)	30(1)	35(2)	21(1)	6(1)	-5(1)	-4(1)
C(8)	25(1)	35(2)	28(2)	-8(1)	-1(1)	-8(1)
C(9)	23(1)	24(1)	27(1)	3(1)	2(1)	-2(1)
C(10)	24(1)	42(2)	40(2)	6(1)	0(1)	-2(1)
C(11)	24(2)	56(2)	51(2)	14(2)	10(2)	5(2)
C(12)	38(2)	45(2)	37(2)	8(1)	22(2)	6(2)
C(13)	35(2)	23(2)	23(1)	5(1)	9(1)	8(1)
C(14)	51(2)	36(2)	19(1)	0(1)	6(1)	8(2)
C(15)	61(2)	46(2)	28(2)	-8(1)	-23(2)	11(2)
C(16)	34(2)	52(2)	23(1)	-12(1)	4(1)	1(2)
N(5)	20(1)	20(1)	22(1)	3(1)	-3(1)	0(1)
C(17)	26(1)	20(1)	27(1)	5(1)	-7(1)	-2(1)
C(18)	25(1)	26(1)	27(1)	9(1)	-6(1)	-5(1)
C(19)	22(1)	32(2)	25(1)	3(1)	-2(1)	-4(1)
C(20)	21(1)	27(2)	21(1)	1(1)	-2(1)	2(1)
C(21)	19(1)	20(1)	20(1)	0(1)	-3(1)	-1(1)
C(22)	20(1)	17(1)	20(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
N(6)	21(1)	20(1)	21(1)	3(1)	3(1)	1(1)
N(7)	22(1)	19(1)	24(1)	4(1)	2(1)	1(1)
P(1)	21(1)	30(1)	27(1)	0	0	-1(1)
F(1)	29(1)	66(2)	138(2)	9(2)	-2(1)	13(1)

F(2)	104(2)	69(2)	65(2)	37(1)	32(1)	15(2)
F(3)	94(2)	57(1)	60(1)	-21(1)	-12(1)	-23(1)
P(2)	27(1)	23(1)	25(1)	0	5(1)	0
F(4)	44(1)	22(1)	33(1)	0	12(1)	0
F(5)	40(1)	23(1)	37(1)	0	-1(1)	0
F(6)	70(1)	36(1)	37(1)	-3(1)	-18(1)	5(1)
F(7)	38(1)	35(1)	70(1)	-14(1)	26(1)	-4(1)
P(3)	58(1)	38(1)	23(1)	0	0	9(1)
F(8)	56(12)	162(12)	22(4)	0	0	73(8)
F(9)	88(19)	73(8)	20(4)	-23(6)	18(6)	-36(12)
F(10)	97(8)	40(5)	56(4)	10(3)	28(6)	15(4)
F(11)	54(3)	72(3)	117(6)	-16(4)	2(4)	13(2)
P(3A)	58(1)	38(1)	23(1)	0	0	9(1)
F(8A)	46(14)	31(8)	36(8)	7(4)	32(7)	21(6)
F(9A)	53(8)	45(7)	28(6)	8(6)	-3(6)	18(6)
F(10A)	66(6)	29(7)	86(9)	5(5)	-12(5)	12(5)
F(11A)	58(5)	55(5)	103(8)	21(5)	-48(6)	5(4)
N(8)	62(2)	109(4)	101(3)	-45(3)	15(2)	-29(2)
C(23)	40(2)	53(2)	65(3)	-12(2)	0(2)	-17(2)
C(24)	72(3)	69(3)	65(3)	-19(2)	17(2)	-30(2)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18088o.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6095	738	-829	44
H(1B)	5471	700	-469	44
H(3)	6613	-668	-136	47
H(4)	7011	-1051	878	54
H(5)	6843	105	1750	46
H(7A)	5819	1668	2011	34
H(7B)	6498	2004	2061	34
H(8A)	6798	3591	1832	35
H(8B)	6426	4478	1447	35
H(10)	7731	3755	1161	42
H(11)	8175	3397	166	52
H(12)	7601	2870	-710	48
H(14A)	6281	3359	-999	42
H(14B)	6564	2186	-1063	42
H(15A)	5400	2155	-1365	68
H(15B)	5291	3253	-979	68
H(15C)	4963	2175	-758	68
H(16A)	5772	3679	2353	55
H(16B)	5237	3123	1975	55
H(16C)	5481	4267	1743	55
H(17)	4883	1016	1113	29
H(18)	3961	1007	1595	31
H(19)	3369	2552	1538	31
H(20)	3707	4041	945	28
H(24A)	8769	-1806	-2688	103
H(24B)	8636	-2927	-2337	103
H(24C)	8155	-2403	-2807	103

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18088o.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...F(1)#2	0.99	2.54	3.505(4)	164.6
C(5)-H(5)...F(2)#5	0.95	2.52	3.358(4)	147.9
C(7)-H(7A)...F(5)#6	0.99	2.37	3.357(3)	171.4
C(8)-H(8A)...F(8)#7	0.99	2.54	3.190(6)	123.2
C(8)-H(8A)...F(8A)#7	0.99	2.42	2.982(16)	115.5
C(14)-H(14B)...F(1)#2	0.99	2.64	3.597(4)	163.6
C(15)-H(15A)...F(4)#2	0.98	2.56	3.424(3)	147.1
C(17)-H(17)...F(6)#5	0.95	2.56	3.409(3)	149.1
C(18)-H(18)...F(1)#6	0.95	2.59	3.428(4)	147.0
C(18)-H(18)...F(7)#6	0.95	2.39	3.161(3)	138.3
C(20)-H(20)...F(9A)#8	0.95	2.54	3.37(2)	147.2
C(20)-H(20)...F(11A)#9	0.95	2.62	3.338(9)	132.7
C(24)-H(24A)...F(7)	0.98	2.40	3.314(4)	154.4

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $-x+1, -y+1, -z$ #2 $-x+3/2, -y, z$ #3 $-x+2, y, -z-1/2$
 #4 $-x+3/2, -y-1, z$ #5 $-x+3/2, y, z+1/2$ #6 $x-1/2, y, -z$
 #7 $-x+3/2, y+1, z+1/2$ #8 $-x+1, -y, -z$ #9 $x-1/2, y+1, -z$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18108ocu.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₄ Cu ₂ F ₁₈ N ₁₆ P ₃	
Molmasse	1417.06	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pcca	
Zelldimensionen	$a = 22.6613(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.4110(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.9140(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5882.05(15) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.600 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.629 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.59 x 0.56 x 0.17 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.561 bis 62.662°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16603	
Unabhängige Reflexe	4696 (Rint = 0.0214)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.640 und 0.227	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	4696 / 45 / 416	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1035	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1049	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0546P)^2 + 6.9660P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Goof (alle Daten)	1.076	
Extinktionskoeffizient	0.000070(6)	
Größtes Maximum und Minimum	1.085 und -0.625 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein Hexafluorophosphat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SADI und EADP verwendet. Der Hohlraum (46Å) weist keine signifikante Restelektronendichte auf.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18108ocu.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5697(1)	2200(1)	470(1)	21(1)
N(1)	6031(1)	1982(2)	1536(1)	26(1)
N(2)	6055(1)	3661(2)	651(1)	24(1)
N(3)	5859(1)	2796(2)	-559(1)	33(1)
N(4)	6560(1)	1776(2)	339(1)	23(1)
C(1)	6176(1)	3081(2)	1754(1)	33(1)
C(2)	6306(1)	3858(2)	1220(1)	29(1)
C(3)	6661(1)	4757(2)	1309(2)	40(1)
C(4)	6765(2)	5433(3)	799(2)	49(1)
C(5)	6531(1)	5195(2)	206(2)	44(1)
C(6)	6176(1)	4299(2)	146(1)	32(1)
C(7)	5899(2)	3973(2)	-485(1)	41(1)
C(8)	6419(1)	2298(2)	-763(1)	38(1)
C(9)	6820(1)	2009(2)	-215(1)	29(1)
C(10)	7431(1)	1945(3)	-279(2)	42(1)
C(11)	7765(1)	1641(3)	240(2)	44(1)
C(12)	7495(1)	1435(2)	813(1)	36(1)
C(13)	6887(1)	1519(2)	853(1)	26(1)
C(14)	6555(1)	1296(2)	1460(1)	32(1)
C(15)	5615(1)	1462(3)	1977(1)	40(1)
C(16)	5386(2)	2510(3)	-1010(2)	51(1)
N(5)	4849(1)	2490(2)	761(1)	22(1)
C(17)	4651(1)	3343(2)	1092(1)	26(1)
C(18)	4100(1)	3361(2)	1376(1)	28(1)
C(19)	3741(1)	2465(2)	1328(1)	26(1)
C(20)	3937(1)	1579(2)	983(1)	24(1)
C(21)	4492(1)	1627(2)	706(1)	21(1)
C(22)	4748(1)	730(2)	332(1)	21(1)
N(6)	5324(1)	845(2)	206(1)	22(1)
N(7)	5601(1)	67(2)	-158(1)	24(1)
P(1)	10000	5471(1)	-2500	28(1)

F(1)	10000	6762(2)	-2500	36(1)
F(2)	10000	4166(2)	-2500	36(1)
F(3)	9715(1)	5457(2)	-3197(1)	51(1)
F(4)	9361(1)	5467(2)	-2190(1)	53(1)
P(2)	7500	0	-1960(2)	41(1)
F(5)	7500	0	-2710(2)	78(1)
F(6)	7500	0	-1212(2)	95(2)
F(7)	7577(4)	1293(3)	-1933(2)	60(1)
F(8)	8198(1)	-91(3)	-1973(2)	86(1)
P(2A)	7500	0	-1967(9)	41(1)
F(5A)	7949(5)	-227(15)	-2474(8)	128(4)
F(6A)	7043(4)	174(15)	-1459(8)	128(4)
F(7A)	7563(18)	1197(15)	-2100(11)	60(1)
P(3)	7500	5000	-1744(1)	28(1)
F(9)	7672(1)	4152(2)	-1212(1)	70(1)
F(10)	7673(1)	4151(2)	-2275(1)	85(1)
F(11)	6848(1)	4558(2)	-1745(1)	74(1)
N(8)	9010(2)	8491(4)	-3732(2)	89(1)
C(23)	8830(2)	8068(3)	-3298(2)	58(1)
C(24)	8582(2)	7534(3)	-2753(2)	69(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18108ocu.

Cu(1)-N(6)	1.962(2)	C(20)-C(21)	1.387(3)
Cu(1)-N(2)	2.022(2)	C(21)-C(22)	1.478(3)
Cu(1)-N(4)	2.044(2)	C(22)-N(7)#1	1.317(3)
Cu(1)-N(5)	2.047(2)	C(22)-N(6)	1.341(3)
Cu(1)-N(3)	2.306(2)	N(6)-N(7)	1.379(3)
Cu(1)-N(1)	2.369(2)	N(7)-C(22)#1	1.317(3)
N(1)-C(14)	1.469(3)	P(1)-F(4)	1.5857(16)
N(1)-C(15)	1.470(3)	P(1)-F(4)#2	1.5857(16)
N(1)-C(1)	1.476(4)	P(1)-F(3)	1.5955(17)
N(2)-C(2)	1.341(3)	P(1)-F(3)#2	1.5956(17)
N(2)-C(6)	1.349(3)	P(1)-F(1)	1.602(2)
N(3)-C(16)	1.470(4)	P(1)-F(2)	1.619(2)
N(3)-C(7)	1.472(4)	P(2)-F(6)	1.564(6)
N(3)-C(8)	1.475(4)	P(2)-F(5)	1.568(5)
N(4)-C(9)	1.331(3)	P(2)-F(8)#3	1.587(3)
N(4)-C(13)	1.343(3)	P(2)-F(8)	1.587(3)
C(1)-C(2)	1.505(4)	P(2)-F(7)	1.615(4)
C(2)-C(3)	1.388(4)	P(2)-F(7)#3	1.615(4)
C(3)-C(4)	1.377(5)	P(2A)-F(5A)#3	1.497(14)
C(4)-C(5)	1.380(5)	P(2A)-F(5A)	1.497(14)
C(5)-C(6)	1.379(4)	P(2A)-F(6A)#3	1.500(14)
C(6)-C(7)	1.515(4)	P(2A)-F(6A)	1.500(14)
C(8)-C(9)	1.507(4)	P(2A)-F(7A)#3	1.518(18)
C(9)-C(10)	1.394(4)	P(2A)-F(7A)	1.518(18)
C(10)-C(11)	1.376(5)	P(3)-F(11)#4	1.5759(19)
C(11)-C(12)	1.372(4)	P(3)-F(11)	1.5759(19)
C(12)-C(13)	1.382(4)	P(3)-F(10)	1.579(2)
C(13)-C(14)	1.501(4)	P(3)-F(10)#4	1.579(2)
N(5)-C(17)	1.343(3)	P(3)-F(9)#4	1.581(2)
N(5)-C(21)	1.347(3)	P(3)-F(9)	1.581(2)
C(17)-C(18)	1.381(4)	N(8)-C(23)	1.126(5)
C(18)-C(19)	1.382(4)	C(23)-C(24)	1.434(6)
C(19)-C(20)	1.387(4)		
N(6)-Cu(1)-N(2)	173.81(8)	N(6)-Cu(1)-N(4)	98.84(8)

N(2)-Cu(1)-N(4)	82.69(8)	C(3)-C(4)-C(5)	120.0(3)
N(6)-Cu(1)-N(5)	80.21(8)	C(6)-C(5)-C(4)	118.6(3)
N(2)-Cu(1)-N(5)	99.38(8)	N(2)-C(6)-C(5)	121.4(3)
N(4)-Cu(1)-N(5)	169.50(8)	N(2)-C(6)-C(7)	116.1(2)
N(6)-Cu(1)-N(3)	94.59(8)	C(5)-C(6)-C(7)	122.5(3)
N(2)-Cu(1)-N(3)	79.79(8)	N(3)-C(7)-C(6)	112.5(2)
N(4)-Cu(1)-N(3)	78.81(9)	N(3)-C(8)-C(9)	113.5(2)
N(5)-Cu(1)-N(3)	111.67(9)	N(4)-C(9)-C(10)	120.7(3)
N(6)-Cu(1)-N(1)	107.77(8)	N(4)-C(9)-C(8)	116.6(2)
N(2)-Cu(1)-N(1)	78.40(8)	C(10)-C(9)-C(8)	122.6(3)
N(4)-Cu(1)-N(1)	77.93(8)	C(11)-C(10)-C(9)	119.1(3)
N(5)-Cu(1)-N(1)	92.35(7)	C(12)-C(11)-C(10)	119.6(3)
N(3)-Cu(1)-N(1)	149.81(8)	C(11)-C(12)-C(13)	118.9(3)
C(14)-N(1)-C(15)	109.4(2)	N(4)-C(13)-C(12)	121.3(2)
C(14)-N(1)-C(1)	112.9(2)	N(4)-C(13)-C(14)	116.3(2)
C(15)-N(1)-C(1)	110.8(2)	C(12)-C(13)-C(14)	122.4(2)
C(14)-N(1)-Cu(1)	102.91(15)	N(1)-C(14)-C(13)	112.9(2)
C(15)-N(1)-Cu(1)	115.88(16)	C(17)-N(5)-C(21)	118.0(2)
C(1)-N(1)-Cu(1)	104.87(15)	C(17)-N(5)-Cu(1)	127.29(17)
C(2)-N(2)-C(6)	120.1(2)	C(21)-N(5)-Cu(1)	113.50(16)
C(2)-N(2)-Cu(1)	119.93(18)	N(5)-C(17)-C(18)	122.5(2)
C(6)-N(2)-Cu(1)	117.53(17)	C(17)-C(18)-C(19)	119.2(2)
C(16)-N(3)-C(7)	110.7(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119.2(2)
C(16)-N(3)-C(8)	109.9(2)	C(21)-C(20)-C(19)	118.3(2)
C(7)-N(3)-C(8)	113.1(2)	N(5)-C(21)-C(20)	122.9(2)
C(16)-N(3)-Cu(1)	113.89(19)	N(5)-C(21)-C(22)	114.1(2)
C(7)-N(3)-Cu(1)	103.27(17)	C(20)-C(21)-C(22)	123.0(2)
C(8)-N(3)-Cu(1)	105.79(16)	N(7)#1-C(22)-N(6)	127.6(2)
C(9)-N(4)-C(13)	120.3(2)	N(7)#1-C(22)-C(21)	118.5(2)
C(9)-N(4)-Cu(1)	118.91(18)	N(6)-C(22)-C(21)	114.0(2)
C(13)-N(4)-Cu(1)	118.80(16)	C(22)-N(6)-N(7)	118.51(19)
N(1)-C(1)-C(2)	114.0(2)	C(22)-N(6)-Cu(1)	117.08(16)
N(2)-C(2)-C(3)	120.8(3)	N(7)-N(6)-Cu(1)	124.02(15)
N(2)-C(2)-C(1)	117.3(2)	C(22)#1-N(7)-N(6)	113.92(19)
C(3)-C(2)-C(1)	121.9(2)	F(4)-P(1)-F(4)#2	179.67(16)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(3)	F(4)-P(1)-F(3)	90.19(11)

F(4)#2-P(1)-F(3)	89.81(11)	F(6A)#3-P(2A)-F(7A)#3	93.1(16)
F(4)-P(1)-F(3)#2	89.81(11)	F(6A)-P(2A)-F(7A)#3	101.9(14)
F(4)#2-P(1)-F(3)#2	90.19(11)	F(5A)#3-P(2A)-F(7A)	75.5(14)
F(3)-P(1)-F(3)#2	178.77(15)	F(5A)-P(2A)-F(7A)	89.4(17)
F(4)-P(1)-F(1)	90.17(7)	F(6A)#3-P(2A)-F(7A)	101.9(14)
F(4)#2-P(1)-F(1)	90.17(7)	F(6A)-P(2A)-F(7A)	93.1(16)
F(3)-P(1)-F(1)	90.61(7)	F(7A)#3-P(2A)-F(7A)	159(2)
F(3)#2-P(1)-F(1)	90.61(7)	F(11)#4-P(3)-F(11)	179.9(2)
F(4)-P(1)-F(2)	89.83(7)	F(11)#4-P(3)-F(10)	89.98(13)
F(4)#2-P(1)-F(2)	89.83(7)	F(11)-P(3)-F(10)	89.96(14)
F(3)-P(1)-F(2)	89.39(7)	F(11)#4-P(3)-F(10)#4	89.96(14)
F(3)#2-P(1)-F(2)	89.39(7)	F(11)-P(3)-F(10)#4	89.98(13)
F(1)-P(1)-F(2)	180.0	F(10)-P(3)-F(10)#4	90.7(2)
F(6)-P(2)-F(5)	180.0	F(11)#4-P(3)-F(9)#4	89.99(13)
F(6)-P(2)-F(8)#3	91.0(3)	F(11)-P(3)-F(9)#4	90.06(13)
F(5)-P(2)-F(8)#3	89.0(3)	F(10)-P(3)-F(9)#4	179.85(18)
F(6)-P(2)-F(8)	91.0(3)	F(10)#4-P(3)-F(9)#4	89.44(14)
F(5)-P(2)-F(8)	89.0(3)	F(11)#4-P(3)-F(9)	90.06(13)
F(8)#3-P(2)-F(8)	178.0(5)	F(11)-P(3)-F(9)	89.99(13)
F(6)-P(2)-F(7)	88.0(2)	F(10)-P(3)-F(9)	89.44(14)
F(5)-P(2)-F(7)	92.0(2)	F(10)#4-P(3)-F(9)	179.85(18)
F(8)#3-P(2)-F(7)	92.2(3)	F(9)#4-P(3)-F(9)	90.41(19)
F(8)-P(2)-F(7)	87.9(3)	N(8)-C(23)-C(24)	178.1(4)
F(6)-P(2)-F(7)#3	88.0(2)		
F(5)-P(2)-F(7)#3	92.0(2)		
F(8)#3-P(2)-F(7)#3	87.9(3)		
F(8)-P(2)-F(7)#3	92.2(3)		
F(7)-P(2)-F(7)#3	176.0(4)		
F(5A)#3-P(2A)-F(5A)	89.8(10)		
F(5A)#3-P(2A)-F(6A)#3	177.4(11)		
F(5A)-P(2A)-F(6A)#3	90.3(4)		
F(5A)#3-P(2A)-F(6A)	90.3(4)		
F(5A)-P(2A)-F(6A)	177.4(11)		
F(6A)#3-P(2A)-F(6A)	89.7(10)		
F(5A)#3-P(2A)-F(7A)#3	89.4(17)		
F(5A)-P(2A)-F(7A)#3	75.5(14)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18108ocu.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1)	19(1)	20(1)	24(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
N(1)	22(1)	35(1)	23(1)	3(1)	3(1)	1(1)
N(2)	21(1)	24(1)	28(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
N(3)	43(1)	33(1)	23(1)	6(1)	-8(1)	-9(1)
N(4)	24(1)	22(1)	24(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(1)	33(1)	40(2)	24(1)	-7(1)	-3(1)	1(1)
C(2)	23(1)	33(1)	30(1)	-7(1)	-1(1)	3(1)
C(3)	35(2)	37(2)	48(2)	-11(1)	-9(1)	-5(1)
C(4)	45(2)	34(2)	67(2)	-1(2)	-6(2)	-17(1)
C(5)	46(2)	32(2)	54(2)	8(1)	1(2)	-11(1)
C(6)	35(1)	25(1)	35(2)	4(1)	0(1)	-1(1)
C(7)	58(2)	32(2)	33(2)	10(1)	-5(1)	-5(1)
C(8)	52(2)	39(2)	23(1)	0(1)	7(1)	-7(1)
C(9)	34(1)	27(1)	27(1)	-5(1)	8(1)	-7(1)
C(10)	38(2)	48(2)	40(2)	-7(1)	19(1)	-8(1)
C(11)	24(1)	55(2)	52(2)	-11(2)	9(1)	-2(1)
C(12)	26(1)	41(2)	42(2)	-7(1)	-2(1)	4(1)
C(13)	25(1)	25(1)	29(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(14)	31(1)	38(2)	28(1)	8(1)	0(1)	7(1)
C(15)	37(2)	56(2)	28(1)	10(1)	8(1)	-3(1)
C(16)	61(2)	54(2)	38(2)	9(2)	-24(2)	-10(2)
N(5)	19(1)	22(1)	24(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(17)	26(1)	24(1)	30(1)	-5(1)	-6(1)	2(1)
C(18)	27(1)	29(1)	28(1)	-7(1)	-4(1)	8(1)
C(19)	20(1)	33(1)	25(1)	-3(1)	-2(1)	4(1)
C(20)	21(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
C(21)	20(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
C(22)	21(1)	22(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
N(6)	19(1)	21(1)	25(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
N(7)	21(1)	24(1)	27(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
P(1)	29(1)	24(1)	30(1)	0	6(1)	0
F(1)	47(1)	25(1)	37(1)	0	14(1)	0

F(2)	39(1)	23(1)	45(1)	0	0(1)	0
F(3)	74(1)	38(1)	42(1)	3(1)	-16(1)	-4(1)
F(4)	38(1)	38(1)	82(1)	14(1)	26(1)	4(1)
P(2)	55(1)	38(1)	29(1)	0	0	-10(1)
F(5)	105(3)	102(3)	26(2)	0	0	-78(3)
F(6)	179(4)	71(2)	36(2)	0	0	2(3)
F(7)	87(2)	36(1)	56(3)	2(2)	-21(3)	-13(1)
F(8)	48(2)	61(2)	149(3)	-27(2)	-28(2)	-7(1)
P(2A)	55(1)	38(1)	29(1)	0	0	-10(1)
F(5A)	133(7)	97(6)	153(7)	-14(6)	95(6)	-5(5)
F(6A)	133(7)	97(6)	153(7)	-14(6)	95(6)	-5(5)
F(7A)	87(2)	36(1)	56(3)	2(2)	-21(3)	-13(1)
P(3)	22(1)	33(1)	30(1)	0	0	1(1)
F(9)	84(2)	58(1)	68(1)	22(1)	-11(1)	19(1)
F(10)	103(2)	80(2)	71(2)	-40(1)	38(1)	-17(1)
F(11)	31(1)	74(2)	117(2)	6(1)	1(1)	-13(1)
N(8)	61(2)	103(3)	104(3)	43(3)	12(2)	23(2)
C(23)	41(2)	56(2)	77(3)	7(2)	-7(2)	17(2)
C(24)	72(3)	67(2)	68(3)	15(2)	6(2)	28(2)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18108ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6524	3044	2040	39
H(1B)	5841	3362	2008	39
H(3)	6829	4904	1716	48
H(4)	6998	6063	855	59
H(5)	6614	5640	-153	53
H(7A)	5498	4287	-513	49
H(7B)	6136	4273	-840	49
H(8A)	6629	2804	-1051	45
H(8B)	6330	1638	-1011	45
H(10)	7614	2108	-676	50
H(11)	8181	1575	201	53
H(12)	7721	1238	1178	43
H(14A)	6432	531	1465	39
H(14B)	6822	1413	1829	39
H(15A)	5494	763	1802	60
H(15B)	5267	1922	2032	60
H(15C)	5806	1353	2393	60
H(16A)	5009	2797	-854	76
H(16B)	5359	1724	-1044	76
H(16C)	5473	2817	-1430	76
H(17)	4898	3957	1133	32
H(18)	3970	3982	1602	34
H(19)	3365	2456	1528	31
H(20)	3697	957	938	29
H(24A)	8158	7425	-2821	103
H(24B)	8642	7977	-2371	103
H(24C)	8775	6834	-2695	103

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18108ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(2)#5	0.99	2.39	3.369(3)	172.7
C(3)-H(3)...F(10)#6	0.95	2.57	3.408(4)	147.4
C(7)-H(7B)...F(11)	0.99	2.51	3.478(4)	165.4
C(8)-H(8B)...F(6A)	0.99	2.61	3.327(17)	129.8
C(14)-H(14B)...F(5)#6	0.99	2.52	3.191(3)	124.6
C(14)-H(14B)...F(5A)#6	0.99	2.56	3.131(16)	116.8
C(16)-H(16C)...F(1)#4	0.98	2.54	3.361(3)	141.9
C(17)-H(17)...F(3)#6	0.95	2.49	3.341(3)	149.2
C(18)-H(18)...F(4)#5	0.95	2.39	3.175(3)	140.1
C(18)-H(18)...F(11)#7	0.95	2.61	3.448(3)	147.2
C(20)-H(20)...F(6A)#1	0.95	2.44	3.265(17)	144.7
C(24)-H(24C)...F(4)	0.98	2.40	3.329(4)	158.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $-x+1, -y, -z$ #2 $-x+2, y, -z-1/2$ #3 $-x+3/2, -y, z$
 #4 $-x+3/2, -y+1, z$ #5 $x-1/2, y, -z$ #6 $-x+3/2, y, z+1/2$
 #7 $-x+1, -y+1, -z$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18038ocu_sq.

Summenformel	C ₅₆ H ₇₂ Cu ₂ F ₁₈ N ₁₄ P ₃	
Molmasse	1503.26	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω-scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 13.4858(4) Å	α = 80.790(2)°
	b = 13.5656(3) Å	β = 81.354(2)°
	c = 21.4311(4) Å	γ = 63.560(3)°
Zellvolumen	3448.86(17) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.448 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.264 mm ⁻¹	
Kristallgröße	mm	
Gemessener θ-Bereich	3.659 bis 62.746°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	32567	
Unabhängige Reflexe	11008 (Rint = 0.0219)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.81993	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	11008 / 105 / 914	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0607, wR2 = 0.1602	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1619	
Wichtungsschema	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.042P) ² +0.2441P] mit P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
GooF (alle Daten)	1.078	
Größtes Maximum und Minimum	0.937 und -0.613 eÅ ⁻³	

Im Kristallverband sind Lösungsmittelmoleküle vorhanden, deren Art und Lagen nicht eindeutig bestimmt werden konnten. Mit der SQUEEZE-Option wurde die Elektronendichte „herausgerechnet“. Weiterhin sind die PF₆-Ionen fehlgeordnet. Insgesamt ist der Datensatz nicht zur Veröffentlichung geeignet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2σ(F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18038ocu_sq.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5908(1)	2974(1)	9075(1)	29(1)
N(1)	5559(2)	3844(3)	7982(1)	36(1)
N(2)	6304(2)	1728(3)	8571(1)	35(1)
N(3)	7242(3)	1455(2)	9736(1)	38(1)
N(4)	7390(2)	2954(2)	8738(1)	31(1)
C(1)	5157(3)	3105(4)	7787(2)	44(1)
C(2)	5832(3)	1913(3)	8029(2)	39(1)
C(3)	5989(4)	1039(4)	7707(2)	53(1)
C(4)	6653(4)	-26(4)	7950(3)	61(1)
C(5)	7183(4)	-196(4)	8482(2)	53(1)
C(6)	7019(3)	703(3)	8785(2)	39(1)
C(7)	7717(3)	578(3)	9301(2)	42(1)
C(8)	8010(3)	1952(3)	9757(2)	42(1)
C(9)	8205(3)	2551(3)	9124(2)	37(1)
C(10)	9181(3)	2663(4)	8940(2)	49(1)
C(11)	9306(4)	3198(4)	8350(2)	54(1)
C(12)	8485(3)	3545(3)	7941(2)	44(1)
C(13)	7538(3)	3392(3)	8143(2)	34(1)
C(14)	6709(3)	3580(3)	7686(2)	38(1)
C(15)	4789(3)	5059(3)	7837(2)	45(1)
C(16)	3669(4)	5326(4)	8235(2)	52(1)
C(17)	4573(4)	5365(4)	7131(2)	62(1)
C(18)	5309(4)	5741(4)	8034(2)	55(1)
C(19)	6903(4)	1021(3)	10394(2)	52(1)
C(20)	6292(5)	1994(4)	10801(2)	63(1)
C(21)	7913(5)	143(4)	10728(2)	69(2)
C(22)	6092(5)	552(4)	10328(2)	63(1)
N(5)	4331(2)	3136(2)	9394(1)	31(1)
C(23)	3805(3)	2598(3)	9234(2)	41(1)
C(24)	2675(3)	2906(3)	9394(2)	44(1)
C(25)	2075(3)	3797(3)	9739(2)	45(1)

C(26)	2615(3)	4352(3)	9922(2)	36(1)
C(27)	3742(3)	3994(3)	9742(2)	30(1)
C(28)	4389(3)	4552(3)	9893(2)	27(1)
N(6)	5434(2)	4187(2)	9609(1)	29(1)
N(7)	6095(2)	4665(2)	9722(1)	29(1)
Cu(2)	7934(1)	852(1)	4081(1)	32(1)
N(8)	6427(3)	2157(3)	4745(2)	43(1)
N(9)	6647(3)	1237(3)	3591(2)	38(1)
N(10)	8759(3)	516(2)	2986(1)	35(1)
N(11)	7891(2)	2324(2)	3732(1)	35(1)
C(29)	5521(3)	2633(4)	4315(2)	46(1)
C(30)	5623(3)	1936(3)	3810(2)	42(1)
C(31)	4702(4)	2085(4)	3525(2)	57(1)
C(32)	4856(4)	1565(4)	2992(3)	61(1)
C(33)	5919(4)	927(4)	2741(2)	51(1)
C(34)	6811(3)	781(3)	3050(2)	40(1)
C(35)	8003(3)	115(3)	2800(2)	42(1)
C(36)	8489(3)	1658(3)	2686(2)	36(1)
C(37)	8324(3)	2475(3)	3136(2)	34(1)
C(38)	8485(3)	3418(3)	2927(2)	43(1)
C(39)	8149(4)	4222(4)	3334(2)	54(1)
C(40)	7617(4)	4106(3)	3923(2)	51(1)
C(41)	7498(3)	3129(3)	4117(2)	40(1)
C(42)	6918(4)	2940(4)	4749(2)	48(1)
C(43)	6028(4)	1808(4)	5406(2)	55(1)
C(44)	7025(4)	1182(5)	5805(2)	68(2)
C(45)	5537(4)	1011(5)	5349(2)	66(1)
C(46)	5157(4)	2809(5)	5746(2)	73(2)
C(47)	9980(3)	-256(3)	2840(2)	41(1)
C(48)	10669(3)	265(4)	3022(2)	49(1)
C(49)	10260(4)	-1369(3)	3238(2)	52(1)
C(50)	10259(4)	-461(4)	2135(2)	53(1)
N(12)	8132(2)	-717(3)	4423(1)	35(1)
C(51)	7605(3)	-1263(3)	4269(2)	41(1)
C(52)	7929(4)	-2381(4)	4455(2)	50(1)
C(53)	8822(4)	-2957(4)	4806(3)	56(1)

C(54)	9364(3)	-2394(3)	4976(2)	46(1)
C(55)	9002(3)	-1283(3)	4780(2)	34(1)
C(56)	9555(3)	-622(3)	4911(2)	32(1)
N(13)	9176(2)	407(2)	4611(1)	31(1)
N(14)	9649(2)	1082(2)	4702(1)	32(1)
P(1)	2521(1)	2527(1)	7473(1)	46(1)
F(1)	1583(3)	3161(3)	7016(2)	104(1)
F(2)	3162(3)	1580(2)	7013(1)	69(1)
F(3)	3470(3)	1879(3)	7952(2)	78(1)
F(4)	1881(3)	3474(3)	7922(2)	94(1)
F(5)	1879(3)	1842(3)	7856(2)	81(1)
F(6)	3211(3)	3169(3)	7124(2)	78(1)
P(2)	160(1)	7220(1)	9152(1)	51(1)
F(7)	-226(3)	7804(3)	8473(2)	91(1)
F(8)	183(5)	6120(3)	9016(3)	129(2)
F(9)	477(4)	6656(4)	9830(2)	123(2)
F(10)	58(4)	8355(3)	9325(2)	113(1)
F(11)	-1137(3)	7646(3)	9386(2)	102(1)
F(12)	1389(3)	6832(4)	8911(3)	145(2)
P(3)	7757(3)	4872(3)	5821(2)	45(1)
F(13)	6582(4)	4893(5)	5703(4)	85(2)
F(14)	8130(6)	3626(4)	6088(5)	117(3)
F(15)	8874(4)	4833(5)	5946(3)	92(2)
F(16)	7309(4)	6132(4)	5566(2)	77(2)
F(17)	8289(5)	4532(7)	5142(3)	107(2)
F(18)	7197(6)	5234(5)	6508(2)	80(2)
P(3A)	7660(7)	4543(6)	5815(4)	51(2)
F(13A)	6905(16)	3957(16)	6180(8)	170(7)
F(14A)	8506(12)	3894(12)	6328(6)	110(5)
F(15A)	8533(16)	4923(14)	5460(10)	178(8)
F(16A)	6800(13)	5143(13)	5323(6)	129(6)
F(17A)	8247(7)	3536(9)	5398(6)	83(3)
F(18A)	7083(13)	5537(11)	6237(8)	117(6)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18038ocu_sq.

Cu(1)-N(6)	1.968(3)	N(5)-C(23)	1.329(5)
Cu(1)-N(2)	1.979(3)	N(5)-C(27)	1.348(5)
Cu(1)-N(4)	2.009(3)	C(23)-C(24)	1.390(6)
Cu(1)-N(5)	2.056(3)	C(24)-C(25)	1.377(6)
Cu(1)-N(3)	2.453(3)	C(25)-C(26)	1.386(6)
Cu(1)-N(1)	2.460(3)	C(26)-C(27)	1.385(5)
N(1)-C(1)	1.470(5)	C(27)-C(28)	1.479(5)
N(1)-C(14)	1.487(5)	C(28)-N(7)#1	1.319(4)
N(1)-C(15)	1.516(5)	C(28)-N(6)	1.347(4)
N(2)-C(2)	1.342(5)	N(6)-N(7)	1.379(4)
N(2)-C(6)	1.345(5)	N(7)-C(28)#1	1.319(4)
N(3)-C(8)	1.474(5)	Cu(2)-N(13)	1.977(3)
N(3)-C(7)	1.480(5)	Cu(2)-N(9)	1.987(3)
N(3)-C(19)	1.524(5)	Cu(2)-N(11)	1.995(3)
N(4)-C(9)	1.337(5)	Cu(2)-N(12)	2.047(3)
N(4)-C(13)	1.345(5)	Cu(2)-N(8)	2.453(3)
C(1)-C(2)	1.508(6)	Cu(2)-N(10)	2.462(3)
C(2)-C(3)	1.385(6)	N(8)-C(42)	1.481(6)
C(3)-C(4)	1.380(7)	N(8)-C(29)	1.484(5)
C(4)-C(5)	1.371(7)	N(8)-C(43)	1.519(5)
C(5)-C(6)	1.387(6)	N(9)-C(34)	1.343(5)
C(6)-C(7)	1.500(6)	N(9)-C(30)	1.345(5)
C(8)-C(9)	1.516(6)	N(10)-C(35)	1.476(5)
C(9)-C(10)	1.382(6)	N(10)-C(36)	1.483(5)
C(10)-C(11)	1.380(7)	N(10)-C(47)	1.523(5)
C(11)-C(12)	1.380(6)	N(11)-C(41)	1.340(5)
C(12)-C(13)	1.378(5)	N(11)-C(37)	1.346(5)
C(13)-C(14)	1.505(5)	C(29)-C(30)	1.501(6)
C(15)-C(18)	1.523(7)	C(30)-C(31)	1.386(6)
C(15)-C(16)	1.536(6)	C(31)-C(32)	1.378(7)
C(15)-C(17)	1.539(6)	C(32)-C(33)	1.380(7)
C(19)-C(22)	1.521(7)	C(33)-C(34)	1.382(6)
C(19)-C(21)	1.536(6)	C(34)-C(35)	1.512(6)
C(19)-C(20)	1.538(6)	C(36)-C(37)	1.506(5)

C(37)-C(38)	1.384(5)	P(1)-F(4)	1.574(3)
C(38)-C(39)	1.379(6)	P(1)-F(6)	1.576(3)
C(39)-C(40)	1.378(7)	P(1)-F(2)	1.591(3)
C(40)-C(41)	1.396(6)	P(1)-F(5)	1.596(3)
C(41)-C(42)	1.503(6)	P(1)-F(3)	1.603(3)
C(43)-C(45)	1.525(8)	P(2)-F(12)	1.530(4)
C(43)-C(44)	1.535(6)	P(2)-F(8)	1.552(4)
C(43)-C(46)	1.546(7)	P(2)-F(9)	1.555(4)
C(47)-C(48)	1.515(6)	P(2)-F(10)	1.583(4)
C(47)-C(49)	1.525(5)	P(2)-F(7)	1.583(3)
C(47)-C(50)	1.540(6)	P(2)-F(11)	1.603(3)
N(12)-C(51)	1.333(5)	P(3)-F(15)	1.545(6)
N(12)-C(55)	1.353(5)	P(3)-F(17)	1.564(6)
C(51)-C(52)	1.385(6)	P(3)-F(14)	1.568(5)
C(52)-C(53)	1.369(7)	P(3)-F(16)	1.570(5)
C(53)-C(54)	1.383(6)	P(3)-F(18)	1.596(6)
C(54)-C(55)	1.375(5)	P(3)-F(13)	1.628(6)
C(55)-C(56)	1.475(5)	P(3A)-F(16A)	1.538(11)
C(56)-N(14)#2	1.317(5)	P(3A)-F(15A)	1.542(11)
C(56)-N(13)	1.342(5)	P(3A)-F(14A)	1.568(11)
N(13)-N(14)	1.377(4)	P(3A)-F(18A)	1.577(10)
N(14)-C(56)#2	1.317(5)	P(3A)-F(17A)	1.583(9)
P(1)-F(1)	1.559(3)	P(3A)-F(13A)	1.600(12)
N(6)-Cu(1)-N(2)	176.11(12)	N(4)-Cu(1)-N(1)	78.35(11)
N(6)-Cu(1)-N(4)	96.64(12)	N(5)-Cu(1)-N(1)	98.65(11)
N(2)-Cu(1)-N(4)	87.09(12)	N(3)-Cu(1)-N(1)	144.50(10)
N(6)-Cu(1)-N(5)	80.46(11)	C(1)-N(1)-C(14)	109.8(3)
N(2)-Cu(1)-N(5)	95.90(12)	C(1)-N(1)-C(15)	112.8(3)
N(4)-Cu(1)-N(5)	175.14(12)	C(14)-N(1)-C(15)	111.4(3)
N(6)-Cu(1)-N(3)	100.04(11)	C(1)-N(1)-Cu(1)	97.8(2)
N(2)-Cu(1)-N(3)	79.76(12)	C(14)-N(1)-Cu(1)	101.6(2)
N(4)-Cu(1)-N(3)	75.53(11)	C(15)-N(1)-Cu(1)	122.1(2)
N(5)-Cu(1)-N(3)	108.75(11)	C(2)-N(2)-C(6)	120.9(3)
N(6)-Cu(1)-N(1)	106.52(11)	C(2)-N(2)-Cu(1)	119.5(3)
N(2)-Cu(1)-N(1)	75.28(12)	C(6)-N(2)-Cu(1)	119.5(3)

C(8)-N(3)-C(7)	111.1(3)	C(16)-C(15)-C(17)	108.5(3)
C(8)-N(3)-C(19)	112.3(3)	C(22)-C(19)-N(3)	108.5(4)
C(7)-N(3)-C(19)	111.1(3)	C(22)-C(19)-C(21)	110.8(4)
C(8)-N(3)-Cu(1)	97.9(2)	N(3)-C(19)-C(21)	112.0(4)
C(7)-N(3)-Cu(1)	100.5(2)	C(22)-C(19)-C(20)	107.8(4)
C(19)-N(3)-Cu(1)	122.8(2)	N(3)-C(19)-C(20)	108.8(3)
C(9)-N(4)-C(13)	120.6(3)	C(21)-C(19)-C(20)	108.7(4)
C(9)-N(4)-Cu(1)	119.0(2)	C(23)-N(5)-C(27)	118.1(3)
C(13)-N(4)-Cu(1)	120.3(2)	C(23)-N(5)-Cu(1)	127.8(3)
N(1)-C(1)-C(2)	111.8(3)	C(27)-N(5)-Cu(1)	113.5(2)
N(2)-C(2)-C(3)	120.7(4)	N(5)-C(23)-C(24)	122.7(4)
N(2)-C(2)-C(1)	116.8(3)	C(25)-C(24)-C(23)	118.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.5(4)	C(24)-C(25)-C(26)	119.2(4)
C(4)-C(3)-C(2)	118.8(4)	C(27)-C(26)-C(25)	118.4(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(4)	N(5)-C(27)-C(26)	122.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119.7(4)	N(5)-C(27)-C(28)	114.4(3)
N(2)-C(6)-C(5)	119.8(4)	C(26)-C(27)-C(28)	122.7(3)
N(2)-C(6)-C(7)	118.4(3)	N(7)#1-C(28)-N(6)	127.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.4(4)	N(7)#1-C(28)-C(27)	118.3(3)
N(3)-C(7)-C(6)	116.3(3)	N(6)-C(28)-C(27)	114.6(3)
N(3)-C(8)-C(9)	112.8(3)	C(28)-N(6)-N(7)	118.4(3)
N(4)-C(9)-C(10)	120.7(4)	C(28)-N(6)-Cu(1)	116.6(2)
N(4)-C(9)-C(8)	116.6(3)	N(7)-N(6)-Cu(1)	125.0(2)
C(10)-C(9)-C(8)	122.7(4)	C(28)#1-N(7)-N(6)	114.5(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.2(4)	N(13)-Cu(2)-N(9)	176.17(12)
C(10)-C(11)-C(12)	119.3(4)	N(13)-Cu(2)-N(11)	95.98(12)
C(13)-C(12)-C(11)	119.2(4)	N(9)-Cu(2)-N(11)	87.36(13)
N(4)-C(13)-C(12)	120.6(4)	N(13)-Cu(2)-N(12)	80.40(12)
N(4)-C(13)-C(14)	117.8(3)	N(9)-Cu(2)-N(12)	96.38(13)
C(12)-C(13)-C(14)	121.2(3)	N(11)-Cu(2)-N(12)	174.81(12)
N(1)-C(14)-C(13)	114.8(3)	N(13)-Cu(2)-N(8)	99.41(11)
N(1)-C(15)-C(18)	108.1(3)	N(9)-Cu(2)-N(8)	79.56(12)
N(1)-C(15)-C(16)	109.3(3)	N(11)-Cu(2)-N(8)	75.84(12)
C(18)-C(15)-C(16)	108.1(4)	N(12)-Cu(2)-N(8)	108.33(12)
N(1)-C(15)-C(17)	112.2(4)	N(13)-Cu(2)-N(10)	107.01(11)
C(18)-C(15)-C(17)	110.5(4)	N(9)-Cu(2)-N(10)	75.45(12)

N(11)-Cu(2)-N(10)	78.47(11)	C(39)-C(38)-C(37)	118.6(4)
N(12)-Cu(2)-N(10)	98.95(11)	C(40)-C(39)-C(38)	120.2(4)
N(8)-Cu(2)-N(10)	144.70(10)	C(39)-C(40)-C(41)	118.8(4)
C(42)-N(8)-C(29)	110.4(3)	N(11)-C(41)-C(40)	120.2(4)
C(42)-N(8)-C(43)	112.5(3)	N(11)-C(41)-C(42)	117.5(4)
C(29)-N(8)-C(43)	111.3(3)	C(40)-C(41)-C(42)	122.3(4)
C(42)-N(8)-Cu(2)	97.8(2)	N(8)-C(42)-C(41)	112.7(3)
C(29)-N(8)-Cu(2)	100.7(2)	N(8)-C(43)-C(45)	108.3(4)
C(43)-N(8)-Cu(2)	122.8(3)	N(8)-C(43)-C(44)	109.4(3)
C(34)-N(9)-C(30)	120.9(3)	C(45)-C(43)-C(44)	107.8(4)
C(34)-N(9)-Cu(2)	119.5(3)	N(8)-C(43)-C(46)	112.2(4)
C(30)-N(9)-Cu(2)	119.6(3)	C(45)-C(43)-C(46)	110.3(4)
C(35)-N(10)-C(36)	110.1(3)	C(44)-C(43)-C(46)	108.8(4)
C(35)-N(10)-C(47)	112.6(3)	C(48)-C(47)-N(10)	107.7(3)
C(36)-N(10)-C(47)	111.5(3)	C(48)-C(47)-C(49)	108.9(4)
C(35)-N(10)-Cu(2)	98.1(2)	N(10)-C(47)-C(49)	109.6(3)
C(36)-N(10)-Cu(2)	101.5(2)	C(48)-C(47)-C(50)	110.4(4)
C(47)-N(10)-Cu(2)	121.8(2)	N(10)-C(47)-C(50)	112.0(3)
C(41)-N(11)-C(37)	120.8(3)	C(49)-C(47)-C(50)	108.3(3)
C(41)-N(11)-Cu(2)	118.6(3)	C(51)-N(12)-C(55)	118.0(3)
C(37)-N(11)-Cu(2)	120.4(2)	C(51)-N(12)-Cu(2)	127.7(3)
N(8)-C(29)-C(30)	116.1(3)	C(55)-N(12)-Cu(2)	113.7(2)
N(9)-C(30)-C(31)	120.0(4)	N(12)-C(51)-C(52)	122.4(4)
N(9)-C(30)-C(29)	118.3(4)	C(53)-C(52)-C(51)	119.5(4)
C(31)-C(30)-C(29)	121.4(4)	C(52)-C(53)-C(54)	118.7(4)
C(32)-C(31)-C(30)	119.2(4)	C(55)-C(54)-C(53)	119.2(4)
C(31)-C(32)-C(33)	119.9(4)	N(12)-C(55)-C(54)	122.3(4)
C(32)-C(33)-C(34)	118.8(4)	N(12)-C(55)-C(56)	114.4(3)
N(9)-C(34)-C(33)	120.7(4)	C(54)-C(55)-C(56)	123.3(3)
N(9)-C(34)-C(35)	117.1(3)	N(14)#2-C(56)-N(13)	126.9(3)
C(33)-C(34)-C(35)	122.2(4)	N(14)#2-C(56)-C(55)	118.4(3)
N(10)-C(35)-C(34)	111.6(3)	N(13)-C(56)-C(55)	114.7(3)
N(10)-C(36)-C(37)	114.8(3)	C(56)-N(13)-N(14)	118.8(3)
N(11)-C(37)-C(38)	120.9(4)	C(56)-N(13)-Cu(2)	116.4(2)
N(11)-C(37)-C(36)	117.4(3)	N(14)-N(13)-Cu(2)	124.8(2)
C(38)-C(37)-C(36)	121.2(3)	C(56)#2-N(14)-N(13)	114.3(3)

F(1)-P(1)-F(4)	88.3(2)	F(15)-P(3)-F(18)	92.6(4)
F(1)-P(1)-F(6)	91.5(2)	F(17)-P(3)-F(18)	179.1(5)
F(4)-P(1)-F(6)	89.92(19)	F(14)-P(3)-F(18)	89.8(5)
F(1)-P(1)-F(2)	91.2(2)	F(16)-P(3)-F(18)	88.4(3)
F(4)-P(1)-F(2)	179.4(2)	F(15)-P(3)-F(13)	178.7(5)
F(6)-P(1)-F(2)	89.83(18)	F(17)-P(3)-F(13)	92.6(4)
F(1)-P(1)-F(5)	92.0(2)	F(14)-P(3)-F(13)	87.2(4)
F(4)-P(1)-F(5)	89.99(19)	F(16)-P(3)-F(13)	89.7(4)
F(6)-P(1)-F(5)	176.5(2)	F(18)-P(3)-F(13)	86.7(4)
F(2)-P(1)-F(5)	90.30(18)	F(16A)-P(3A)-F(15A)	95.4(11)
F(1)-P(1)-F(3)	179.1(2)	F(16A)-P(3A)-F(14A)	177.2(11)
F(4)-P(1)-F(3)	91.1(2)	F(15A)-P(3A)-F(14A)	87.3(11)
F(6)-P(1)-F(3)	89.24(19)	F(16A)-P(3A)-F(18A)	91.8(8)
F(2)-P(1)-F(3)	89.45(18)	F(15A)-P(3A)-F(18A)	95.1(10)
F(5)-P(1)-F(3)	87.29(19)	F(14A)-P(3A)-F(18A)	88.9(8)
F(12)-P(2)-F(8)	91.1(3)	F(16A)-P(3A)-F(17A)	88.9(7)
F(12)-P(2)-F(9)	90.9(3)	F(15A)-P(3A)-F(17A)	84.9(8)
F(8)-P(2)-F(9)	87.3(3)	F(14A)-P(3A)-F(17A)	90.5(7)
F(12)-P(2)-F(10)	92.8(3)	F(18A)-P(3A)-F(17A)	179.3(10)
F(8)-P(2)-F(10)	175.8(3)	F(16A)-P(3A)-F(13A)	89.8(10)
F(9)-P(2)-F(10)	91.2(3)	F(15A)-P(3A)-F(13A)	171.1(11)
F(12)-P(2)-F(7)	92.0(3)	F(14A)-P(3A)-F(13A)	87.5(9)
F(8)-P(2)-F(7)	92.1(2)	F(18A)-P(3A)-F(13A)	92.0(9)
F(9)-P(2)-F(7)	177.1(3)	F(17A)-P(3A)-F(13A)	87.9(8)
F(10)-P(2)-F(7)	89.2(2)		
F(12)-P(2)-F(11)	178.4(3)		
F(8)-P(2)-F(11)	89.1(3)		
F(9)-P(2)-F(11)	90.7(2)		
F(10)-P(2)-F(11)	87.0(2)		
F(7)-P(2)-F(11)	86.4(2)		
F(15)-P(3)-F(17)	88.1(4)		
F(15)-P(3)-F(14)	91.7(5)		
F(17)-P(3)-F(14)	90.8(5)		
F(15)-P(3)-F(16)	91.3(4)		
F(17)-P(3)-F(16)	91.0(4)		
F(14)-P(3)-F(16)	176.5(4)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18038ocu_sq.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1)	27(1)	28(1)	29(1)	-2(1)	2(1)	-10(1)
N(1)	29(2)	40(2)	28(2)	4(1)	0(1)	-8(1)
N(2)	32(2)	34(2)	34(2)	-4(1)	2(1)	-13(1)
N(3)	43(2)	29(2)	29(2)	2(1)	-3(1)	-5(1)
N(4)	28(2)	29(2)	31(2)	-3(1)	1(1)	-9(1)
C(1)	35(2)	58(3)	32(2)	-7(2)	-6(2)	-13(2)
C(2)	30(2)	50(2)	36(2)	-13(2)	4(2)	-17(2)
C(3)	45(2)	68(3)	51(3)	-25(2)	2(2)	-24(2)
C(4)	56(3)	57(3)	78(3)	-33(3)	2(2)	-24(2)
C(5)	54(3)	37(2)	65(3)	-15(2)	2(2)	-16(2)
C(6)	39(2)	32(2)	41(2)	-5(2)	5(2)	-13(2)
C(7)	45(2)	28(2)	39(2)	-1(2)	-1(2)	-5(2)
C(8)	40(2)	39(2)	36(2)	-1(2)	-9(2)	-8(2)
C(9)	33(2)	36(2)	36(2)	-8(2)	-3(2)	-8(2)
C(10)	31(2)	57(3)	56(3)	-15(2)	-6(2)	-12(2)
C(11)	36(2)	66(3)	64(3)	-17(2)	10(2)	-28(2)
C(12)	41(2)	46(2)	45(2)	-6(2)	8(2)	-22(2)
C(13)	32(2)	27(2)	35(2)	-3(1)	4(2)	-9(2)
C(14)	34(2)	42(2)	28(2)	3(2)	4(2)	-12(2)
C(15)	36(2)	43(2)	34(2)	10(2)	1(2)	-3(2)
C(16)	41(2)	44(2)	40(2)	12(2)	5(2)	2(2)
C(17)	39(2)	73(3)	38(2)	21(2)	-1(2)	-3(2)
C(18)	59(3)	35(2)	49(3)	10(2)	6(2)	-8(2)
C(19)	63(3)	37(2)	32(2)	9(2)	1(2)	-8(2)
C(20)	89(4)	49(3)	31(2)	2(2)	11(2)	-18(3)
C(21)	84(4)	51(3)	42(3)	13(2)	-12(2)	-5(3)
C(22)	78(3)	44(2)	51(3)	10(2)	10(2)	-22(2)
N(5)	32(2)	29(2)	33(2)	2(1)	0(1)	-15(1)
C(23)	42(2)	41(2)	41(2)	-4(2)	1(2)	-21(2)
C(24)	44(2)	45(2)	52(2)	-1(2)	0(2)	-30(2)
C(25)	33(2)	48(2)	53(2)	2(2)	3(2)	-22(2)
C(26)	33(2)	31(2)	41(2)	1(2)	5(2)	-14(2)

C(27)	29(2)	31(2)	28(2)	5(1)	0(1)	-14(2)
C(28)	26(2)	24(2)	26(2)	6(1)	0(1)	-9(1)
N(6)	25(1)	29(2)	30(2)	3(1)	1(1)	-12(1)
N(7)	26(1)	29(2)	31(2)	0(1)	2(1)	-12(1)
Cu(2)	31(1)	29(1)	29(1)	7(1)	-4(1)	-10(1)
N(8)	34(2)	48(2)	29(2)	3(1)	-1(1)	-4(2)
N(9)	35(2)	36(2)	34(2)	7(1)	-5(1)	-11(1)
N(10)	39(2)	28(2)	30(2)	2(1)	3(1)	-10(1)
N(11)	34(2)	30(2)	31(2)	2(1)	-5(1)	-6(1)
C(29)	34(2)	46(2)	38(2)	3(2)	-2(2)	-2(2)
C(30)	39(2)	38(2)	39(2)	10(2)	-3(2)	-11(2)
C(31)	38(2)	52(3)	65(3)	5(2)	-17(2)	-7(2)
C(32)	55(3)	56(3)	71(3)	8(2)	-31(2)	-20(2)
C(33)	59(3)	45(2)	50(3)	8(2)	-21(2)	-23(2)
C(34)	50(2)	33(2)	36(2)	6(2)	-11(2)	-18(2)
C(35)	51(2)	37(2)	35(2)	-1(2)	-5(2)	-18(2)
C(36)	42(2)	31(2)	28(2)	4(1)	-1(2)	-13(2)
C(37)	32(2)	31(2)	33(2)	4(1)	-5(2)	-8(2)
C(38)	47(2)	38(2)	41(2)	6(2)	-6(2)	-19(2)
C(39)	70(3)	35(2)	57(3)	7(2)	-14(2)	-24(2)
C(40)	64(3)	31(2)	48(2)	-4(2)	-13(2)	-9(2)
C(41)	41(2)	35(2)	33(2)	0(2)	-9(2)	-5(2)
C(42)	46(2)	44(2)	33(2)	-6(2)	-4(2)	-1(2)
C(43)	36(2)	71(3)	31(2)	6(2)	7(2)	-5(2)
C(44)	48(3)	92(4)	32(2)	16(2)	1(2)	-10(3)
C(45)	47(3)	80(4)	50(3)	15(2)	9(2)	-19(3)
C(46)	52(3)	88(4)	40(3)	-6(2)	12(2)	-2(3)
C(47)	44(2)	32(2)	34(2)	1(2)	8(2)	-9(2)
C(48)	37(2)	51(2)	45(2)	1(2)	5(2)	-12(2)
C(49)	44(2)	39(2)	46(2)	6(2)	10(2)	-2(2)
C(50)	60(3)	40(2)	40(2)	-3(2)	11(2)	-10(2)
N(12)	32(2)	35(2)	31(2)	7(1)	1(1)	-14(1)
C(51)	37(2)	47(2)	40(2)	6(2)	-2(2)	-24(2)
C(52)	48(2)	45(2)	65(3)	5(2)	-3(2)	-31(2)
C(53)	45(2)	36(2)	83(3)	13(2)	-8(2)	-22(2)
C(54)	35(2)	35(2)	63(3)	14(2)	-6(2)	-16(2)

C(55)	28(2)	34(2)	33(2)	6(2)	3(1)	-13(2)
C(56)	27(2)	31(2)	28(2)	2(1)	5(1)	-9(2)
N(13)	29(2)	27(2)	29(2)	7(1)	-1(1)	-10(1)
N(14)	28(2)	31(2)	31(2)	8(1)	0(1)	-12(1)
P(1)	41(1)	42(1)	59(1)	-5(1)	-2(1)	-23(1)
F(1)	76(2)	108(3)	111(3)	7(2)	-45(2)	-20(2)
F(2)	81(2)	60(2)	69(2)	-20(1)	5(2)	-32(2)
F(3)	70(2)	91(2)	72(2)	3(2)	-23(2)	-32(2)
F(4)	98(3)	67(2)	114(3)	-40(2)	31(2)	-35(2)
F(5)	76(2)	72(2)	103(2)	-1(2)	12(2)	-48(2)
F(6)	76(2)	69(2)	100(2)	-2(2)	6(2)	-47(2)
P(2)	49(1)	46(1)	44(1)	3(1)	-2(1)	-12(1)
F(7)	83(2)	104(3)	60(2)	28(2)	-8(2)	-28(2)
F(8)	166(4)	56(2)	168(4)	-8(2)	-77(4)	-33(2)
F(9)	143(4)	100(3)	67(2)	3(2)	-46(2)	7(3)
F(10)	102(3)	67(2)	170(4)	-13(2)	-60(3)	-22(2)
F(11)	63(2)	102(3)	105(3)	39(2)	13(2)	-27(2)
F(12)	43(2)	133(4)	192(5)	26(3)	28(2)	-4(2)
P(3)	41(1)	37(2)	49(1)	7(1)	-1(1)	-14(1)
F(13)	41(3)	69(4)	147(6)	-40(4)	0(3)	-20(2)
F(14)	98(5)	27(3)	181(9)	30(4)	2(5)	-5(3)
F(15)	42(2)	112(5)	110(4)	-5(4)	-20(3)	-21(3)
F(16)	60(3)	54(3)	86(3)	25(2)	23(2)	-16(2)
F(17)	79(4)	126(6)	71(3)	-44(4)	-3(3)	6(4)
F(18)	89(4)	74(4)	51(3)	10(3)	24(3)	-27(3)
P(3A)	50(3)	52(5)	43(2)	-4(3)	-2(2)	-17(3)
F(13A)	184(12)	202(13)	164(11)	-58(10)	2(9)	-113(10)
F(14A)	134(13)	92(10)	84(8)	4(7)	-51(8)	-22(8)
F(15A)	215(13)	140(10)	204(14)	14(10)	47(11)	-129(10)
F(16A)	119(9)	109(9)	97(8)	-15(7)	-51(7)	21(6)
F(17A)	47(5)	100(8)	104(8)	-61(7)	6(5)	-22(5)
F(18A)	104(8)	82(8)	132(11)	-58(8)	-22(9)	9(7)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18038ocu_sq.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5198	3175	7318	52
H(1B)	4368	3332	7951	52
H(3)	5647	1170	7327	64
H(4)	6743	-639	7748	74
H(5)	7661	-925	8643	63
H(7A)	7867	-141	9558	50
H(7B)	8441	545	9101	50
H(8A)	8731	1362	9886	50
H(8B)	7702	2481	10082	50
H(10)	9759	2376	9216	59
H(11)	9949	3325	8226	64
H(12)	8572	3885	7527	53
H(14A)	6684	4196	7361	46
H(14B)	6974	2907	7466	46
H(16A)	3338	4866	8132	78
H(16B)	3167	6109	8139	78
H(16C)	3789	5174	8687	78
H(17A)	5284	5153	6870	93
H(17B)	4123	6165	7052	93
H(17C)	4174	4972	7023	93
H(18A)	5529	5471	8467	83
H(18B)	4767	6520	8018	83
H(18C)	5967	5671	7743	83
H(20A)	6804	2298	10861	95
H(20B)	6024	1733	11215	95
H(20C)	5659	2570	10586	95
H(21A)	8378	-421	10442	104
H(21B)	7657	-206	11113	104
H(21C)	8349	495	10840	104
H(22A)	5481	1108	10088	94
H(22B)	5792	358	10750	94
H(22C)	6480	-111	10102	94

H(23)	4218	1978	9000	49
H(24)	2323	2509	9268	53
H(25)	1300	4028	9850	54
H(26)	2222	4963	10165	44
H(29A)	5482	3353	4106	55
H(29B)	4808	2782	4577	55
H(31)	3973	2541	3694	68
H(32)	4231	1645	2798	73
H(33)	6035	595	2362	61
H(35A)	8239	-673	2968	50
H(35B)	8051	165	2332	50
H(36A)	7802	1928	2469	43
H(36B)	9097	1636	2357	43
H(38)	8819	3508	2512	51
H(39)	8286	4857	3208	65
H(40)	7335	4682	4193	61
H(42A)	7457	2646	5074	57
H(42B)	6321	3657	4868	57
H(44A)	7610	586	5576	102
H(44B)	6788	867	6211	102
H(44C)	7313	1695	5884	102
H(45A)	4852	1410	5133	99
H(45B)	5367	698	5773	99
H(45C)	6075	412	5103	99
H(46A)	5505	3275	5817	109
H(46B)	4876	2543	6154	109
H(46C)	4539	3241	5481	109
H(48A)	10550	945	2741	73
H(48B)	11458	-255	2982	73
H(48C)	10444	441	3463	73
H(49A)	11046	-1864	3144	78
H(49B)	9796	-1699	3135	78
H(49C)	10116	-1259	3689	78
H(50A)	10054	249	1871	79
H(50B)	9841	-839	2031	79
H(50C)	11058	-924	2056	79

H(51)	6986	-872	4024	49
H(52)	7535	-2746	4339	60
H(53)	9065	-3727	4931	67
H(54)	9979	-2770	5226	55

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20156ocd.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₄ F ₂₄ N ₁₆ P ₄ Ru ₂	
Molmasse	1637.09	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 9.7223(3)$ Å	$\alpha = 99.593(3)^\circ$
	$b = 11.8148(4)$ Å	$\beta = 108.055(3)^\circ$
	$c = 14.8148(6)$ Å	$\gamma = 99.937(3)^\circ$
Zellvolumen	1549.64(10) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.754 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.039 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.306 x 0.123 x 0.058 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.228 bis 62.708°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10957	
Unabhängige Reflexe	4914 (Rint = 0.0273)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.731 und 0.348	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	4914 / 63 / 491	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0955	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0974	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0695P)^2 + 0.06951P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.043	
Größtes Maximum und Minimum	0.802 und -0.385 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein Hexafluorophosphat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints ISOR und SAME verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 20156ocd.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	7514(1)	2384(1)	1546(1)	38(1)
N(1)	9422(3)	1684(2)	1637(2)	46(1)
N(2)	9129(3)	3820(2)	2416(2)	44(1)
N(3)	6177(3)	3391(2)	2108(2)	51(1)
N(4)	7762(3)	1853(2)	2786(2)	43(1)
N(5)	7071(3)	2815(2)	186(2)	43(1)
N(6)	5987(3)	940(2)	676(2)	41(1)
N(7)	5581(3)	-46(2)	963(2)	43(1)
C(1)	10755(4)	2721(3)	2002(3)	60(1)
C(2)	10542(4)	3755(3)	2635(3)	53(1)
C(3)	11657(5)	4619(4)	3357(3)	76(1)
C(4)	11255(6)	5522(4)	3849(4)	93(2)
C(5)	9798(6)	5563(4)	3641(3)	81(1)
C(6)	8730(4)	4696(3)	2908(3)	54(1)
C(7)	7099(5)	4633(3)	2523(3)	64(1)
C(8)	5852(4)	2844(3)	2883(3)	63(1)
C(9)	6943(4)	2169(3)	3320(2)	51(1)
C(10)	7076(5)	1792(4)	4166(3)	72(1)
C(11)	8071(7)	1108(6)	4444(4)	97(2)
C(12)	8916(6)	819(5)	3893(3)	85(1)
C(13)	8754(4)	1212(3)	3051(2)	53(1)
C(14)	9509(5)	903(3)	2345(3)	59(1)
C(15)	9429(4)	975(3)	704(3)	59(1)
C(16)	4714(5)	3423(4)	1382(3)	76(1)
C(17)	7708(4)	3793(3)	-9(3)	53(1)
C(18)	7259(5)	4010(3)	-923(3)	64(1)
C(19)	6095(5)	3222(3)	-1666(3)	67(1)
C(20)	5422(4)	2204(3)	-1477(2)	56(1)
C(21)	5950(3)	2017(3)	-554(2)	44(1)
C(22)	5393(3)	938(2)	-285(2)	40(1)

P(1)	8676(1)	7284(1)	1146(1)	68(1)
F(1)	8653(4)	6744(3)	85(2)	100(1)
F(2)	10138(4)	8241(3)	1336(2)	103(1)
F(3)	7719(4)	8162(2)	709(3)	111(1)
F(4)	7171(4)	6326(3)	903(3)	103(1)
F(5)	9591(4)	6387(3)	1571(3)	103(1)
F(6)	8684(6)	7822(4)	2187(3)	133(1)
P(2)	3670(12)	2712(10)	5240(8)	89(5)
F(7)	4335(18)	3319(14)	4560(11)	125(5)
F(8)	2680(20)	3623(17)	5211(11)	148(5)
F(9)	2380(20)	1910(20)	4404(13)	268(15)
F(10)	4490(20)	1688(15)	5227(13)	160(6)
F(11)	4888(18)	3641(16)	6081(9)	174(6)
F(12)	3070(30)	2230(20)	5990(15)	208(13)
P(2A)	3555(8)	2694(4)	5253(4)	68(2)
F(7A)	3738(12)	2750(10)	4252(6)	123(3)
F(8A)	1995(8)	2946(12)	4838(8)	138(3)
F(9A)	2869(17)	1387(7)	4781(10)	185(5)
F(10A)	5201(9)	2521(13)	5668(6)	146(4)
F(11A)	4129(15)	4042(7)	5691(10)	175(4)
F(12A)	3316(12)	2541(13)	6209(7)	144(5)
N(15)	6962(5)	-422(4)	8095(4)	97(1)
C(45)	6918(5)	93(5)	7517(4)	83(1)
C(46)	6883(9)	767(6)	6798(5)	119(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20156ocd.

Ru(1)-N(6)	1.996(3)	C(10)-C(11)	1.376(7)
Ru(1)-N(4)	1.997(3)	C(11)-C(12)	1.371(7)
Ru(1)-N(2)	2.026(2)	C(12)-C(13)	1.376(5)
Ru(1)-N(5)	2.094(3)	C(13)-C(14)	1.486(5)
Ru(1)-N(1)	2.135(3)	C(17)-C(18)	1.370(5)
Ru(1)-N(3)	2.162(3)	C(18)-C(19)	1.372(6)
N(1)-C(15)	1.494(4)	C(19)-C(20)	1.382(5)
N(1)-C(14)	1.501(4)	C(20)-C(21)	1.373(5)
N(1)-C(1)	1.507(4)	C(21)-C(22)	1.464(4)
N(2)-C(2)	1.330(5)	P(1)-F(6)	1.565(4)
N(2)-C(6)	1.348(4)	P(1)-F(2)	1.572(3)
N(3)-C(8)	1.496(5)	P(1)-F(5)	1.585(3)
N(3)-C(7)	1.496(5)	P(1)-F(1)	1.587(3)
N(3)-C(16)	1.505(5)	P(1)-F(4)	1.587(3)
N(4)-C(13)	1.333(4)	P(1)-F(3)	1.596(3)
N(4)-C(9)	1.339(4)	P(2)-F(9)	1.499(13)
N(5)-C(17)	1.334(4)	P(2)-F(11)	1.530(13)
N(5)-C(21)	1.356(4)	P(2)-F(12)	1.548(12)
N(6)-N(7)	1.344(4)	P(2)-F(7)	1.560(12)
N(6)-C(22)	1.359(4)	P(2)-F(8)	1.562(12)
N(7)-C(22)#1	1.315(4)	P(2)-F(10)	1.562(12)
C(1)-C(2)	1.497(5)	P(2A)-F(9A)	1.522(9)
C(2)-C(3)	1.377(5)	P(2A)-F(12A)	1.539(8)
C(3)-C(4)	1.373(8)	P(2A)-F(11A)	1.547(8)
C(4)-C(5)	1.364(8)	P(2A)-F(8A)	1.550(8)
C(5)-C(6)	1.367(5)	P(2A)-F(7A)	1.558(8)
C(6)-C(7)	1.493(6)	P(2A)-F(10A)	1.590(8)
C(8)-C(9)	1.490(5)	N(15)-C(45)	1.125(7)
C(9)-C(10)	1.374(5)	C(45)-C(46)	1.429(9)
N(6)-Ru(1)-N(4)	96.01(10)	N(4)-Ru(1)-N(5)	174.67(9)
N(6)-Ru(1)-N(2)	177.60(10)	N(2)-Ru(1)-N(5)	100.93(10)
N(4)-Ru(1)-N(2)	84.27(10)	N(6)-Ru(1)-N(1)	96.94(10)
N(6)-Ru(1)-N(5)	78.84(10)	N(4)-Ru(1)-N(1)	81.23(10)

N(2)-Ru(1)-N(1)	80.74(10)	C(4)-C(3)-C(2)	118.0(4)
N(5)-Ru(1)-N(1)	100.67(10)	C(5)-C(4)-C(3)	121.4(4)
N(6)-Ru(1)-N(3)	102.03(10)	C(4)-C(5)-C(6)	118.7(4)
N(4)-Ru(1)-N(3)	80.94(11)	N(2)-C(6)-C(5)	119.8(4)
N(2)-Ru(1)-N(3)	80.37(11)	N(2)-C(6)-C(7)	113.3(3)
N(5)-Ru(1)-N(3)	98.66(10)	C(5)-C(6)-C(7)	126.8(4)
N(1)-Ru(1)-N(3)	155.14(11)	C(6)-C(7)-N(3)	112.7(3)
C(15)-N(1)-C(14)	108.1(3)	C(9)-C(8)-N(3)	114.1(3)
C(15)-N(1)-C(1)	107.2(3)	N(4)-C(9)-C(10)	119.7(3)
C(14)-N(1)-C(1)	111.6(3)	N(4)-C(9)-C(8)	115.0(3)
C(15)-N(1)-Ru(1)	116.3(2)	C(10)-C(9)-C(8)	125.2(3)
C(14)-N(1)-Ru(1)	106.8(2)	C(9)-C(10)-C(11)	118.5(4)
C(1)-N(1)-Ru(1)	106.9(2)	C(12)-C(11)-C(10)	120.5(4)
C(2)-N(2)-C(6)	121.8(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119.4(4)
C(2)-N(2)-Ru(1)	118.4(2)	N(4)-C(13)-C(12)	118.9(4)
C(6)-N(2)-Ru(1)	118.2(2)	N(4)-C(13)-C(14)	115.3(3)
C(8)-N(3)-C(7)	111.5(3)	C(12)-C(13)-C(14)	125.6(4)
C(8)-N(3)-C(16)	107.8(3)	C(13)-C(14)-N(1)	113.4(3)
C(7)-N(3)-C(16)	108.0(3)	N(5)-C(17)-C(18)	122.1(3)
C(8)-N(3)-Ru(1)	106.5(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(3)
C(7)-N(3)-Ru(1)	106.7(2)	C(18)-C(19)-C(20)	118.7(3)
C(16)-N(3)-Ru(1)	116.3(2)	C(21)-C(20)-C(19)	118.7(3)
C(13)-N(4)-C(9)	122.9(3)	N(5)-C(21)-C(20)	122.4(3)
C(13)-N(4)-Ru(1)	118.2(2)	N(5)-C(21)-C(22)	114.1(3)
C(9)-N(4)-Ru(1)	118.8(2)	C(20)-C(21)-C(22)	123.6(3)
C(17)-N(5)-C(21)	118.1(3)	N(7)#1-C(22)-N(6)	125.0(3)
C(17)-N(5)-Ru(1)	127.5(2)	N(7)#1-C(22)-C(21)	119.8(3)
C(21)-N(5)-Ru(1)	114.38(19)	N(6)-C(22)-C(21)	115.2(2)
N(7)-N(6)-C(22)	118.3(2)	F(6)-P(1)-F(2)	89.9(2)
N(7)-N(6)-Ru(1)	124.5(2)	F(6)-P(1)-F(5)	90.3(2)
C(22)-N(6)-Ru(1)	117.10(19)	F(2)-P(1)-F(5)	92.20(19)
C(22)#1-N(7)-N(6)	116.7(2)	F(6)-P(1)-F(1)	179.4(3)
C(2)-C(1)-N(1)	112.6(3)	F(2)-P(1)-F(1)	90.32(18)
N(2)-C(2)-C(3)	120.3(4)	F(5)-P(1)-F(1)	90.3(2)
N(2)-C(2)-C(1)	113.6(3)	F(6)-P(1)-F(4)	92.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	126.0(4)	F(2)-P(1)-F(4)	177.3(2)

F(5)-P(1)-F(4)	89.57(18)	F(7A)-P(2A)-F(10A)	90.2(6)
F(1)-P(1)-F(4)	87.61(18)	N(15)-C(45)-C(46)	178.9(7)
F(6)-P(1)-F(3)	90.0(2)		
F(2)-P(1)-F(3)	89.16(19)		
F(5)-P(1)-F(3)	178.62(19)		
F(1)-P(1)-F(3)	89.5(2)		
F(4)-P(1)-F(3)	89.06(18)		
F(9)-P(2)-F(11)	173.6(14)		
F(9)-P(2)-F(12)	91.4(13)		
F(11)-P(2)-F(12)	89.4(11)		
F(9)-P(2)-F(7)	93.4(12)		
F(11)-P(2)-F(7)	85.5(10)		
F(12)-P(2)-F(7)	174.3(13)		
F(9)-P(2)-F(8)	86.6(11)		
F(11)-P(2)-F(8)	87.1(11)		
F(12)-P(2)-F(8)	89.3(11)		
F(7)-P(2)-F(8)	87.9(9)		
F(9)-P(2)-F(10)	87.8(11)		
F(11)-P(2)-F(10)	98.6(11)		
F(12)-P(2)-F(10)	87.5(11)		
F(7)-P(2)-F(10)	95.7(10)		
F(8)-P(2)-F(10)	173.5(13)		
F(9A)-P(2A)-F(12A)	91.3(7)		
F(9A)-P(2A)-F(11A)	175.4(9)		
F(12A)-P(2A)-F(11A)	89.4(7)		
F(9A)-P(2A)-F(8A)	89.2(7)		
F(12A)-P(2A)-F(8A)	91.8(6)		
F(11A)-P(2A)-F(8A)	86.2(6)		
F(9A)-P(2A)-F(7A)	84.4(7)		
F(12A)-P(2A)-F(7A)	175.7(8)		
F(11A)-P(2A)-F(7A)	94.9(7)		
F(8A)-P(2A)-F(7A)	87.9(6)		
F(9A)-P(2A)-F(10A)	94.0(7)		
F(12A)-P(2A)-F(10A)	90.3(5)		
F(11A)-P(2A)-F(10A)	90.5(7)		
F(8A)-P(2A)-F(10A)	176.1(7)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 20156ocd.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	43(1)	29(1)	37(1)	2(1)	14(1)	7(1)
N(1)	51(1)	42(1)	48(1)	6(1)	21(1)	13(1)
N(2)	49(1)	33(1)	46(1)	6(1)	13(1)	5(1)
N(3)	51(2)	45(1)	56(2)	5(1)	20(1)	18(1)
N(4)	47(1)	33(1)	41(1)	1(1)	14(1)	2(1)
N(5)	52(1)	32(1)	43(1)	7(1)	15(1)	8(1)
N(6)	43(1)	34(1)	44(1)	6(1)	15(1)	6(1)
N(7)	50(1)	36(1)	41(1)	8(1)	15(1)	6(1)
C(1)	49(2)	55(2)	70(2)	5(2)	21(2)	8(2)
C(2)	54(2)	44(2)	52(2)	8(1)	13(2)	5(1)
C(3)	62(2)	64(2)	72(3)	1(2)	0(2)	-3(2)
C(4)	86(3)	65(3)	83(3)	-23(2)	2(3)	-10(2)
C(5)	99(3)	46(2)	75(3)	-16(2)	26(2)	0(2)
C(6)	71(2)	36(2)	52(2)	1(1)	25(2)	8(1)
C(7)	79(2)	41(2)	80(3)	6(2)	38(2)	21(2)
C(8)	61(2)	63(2)	75(2)	14(2)	37(2)	17(2)
C(9)	56(2)	45(2)	49(2)	2(1)	24(2)	3(1)
C(10)	89(3)	79(3)	62(2)	19(2)	47(2)	17(2)
C(11)	132(4)	125(5)	72(3)	58(3)	59(3)	55(4)
C(12)	104(3)	104(3)	76(3)	53(3)	41(3)	52(3)
C(13)	62(2)	48(2)	51(2)	13(1)	21(2)	15(2)
C(14)	75(2)	56(2)	60(2)	20(2)	31(2)	31(2)
C(15)	70(2)	58(2)	56(2)	3(2)	31(2)	23(2)
C(16)	62(2)	87(3)	78(3)	15(2)	18(2)	37(2)
C(17)	62(2)	36(2)	54(2)	8(1)	17(2)	4(1)
C(18)	86(3)	42(2)	64(2)	21(2)	24(2)	9(2)
C(19)	94(3)	50(2)	49(2)	19(2)	18(2)	10(2)
C(20)	68(2)	47(2)	44(2)	9(1)	13(2)	7(2)
C(21)	51(2)	35(1)	43(2)	6(1)	15(1)	9(1)
C(22)	44(2)	35(1)	38(2)	6(1)	14(1)	7(1)
P(1)	88(1)	43(1)	73(1)	14(1)	32(1)	9(1)
F(1)	131(2)	80(2)	83(2)	4(1)	49(2)	0(2)

F(2)	99(2)	76(2)	105(2)	17(2)	19(2)	-18(2)
F(3)	123(2)	59(2)	134(3)	25(2)	17(2)	25(2)
F(4)	102(2)	74(2)	142(3)	33(2)	58(2)	6(2)
F(5)	117(2)	78(2)	114(2)	37(2)	26(2)	31(2)
F(6)	202(4)	119(3)	88(2)	10(2)	72(3)	39(3)
P(2)	68(5)	137(9)	64(7)	15(5)	27(4)	31(5)
F(7)	131(9)	172(11)	123(9)	72(8)	79(7)	65(8)
F(8)	167(11)	186(11)	138(9)	34(8)	80(8)	119(10)
F(9)	182(16)	250(20)	189(18)	-94(18)	-103(15)	42(19)
F(10)	151(10)	185(11)	179(12)	79(9)	51(8)	105(9)
F(11)	132(9)	185(12)	141(9)	57(9)	-8(7)	-39(8)
F(12)	240(20)	213(19)	200(20)	89(17)	134(18)	-26(15)
P(2A)	72(3)	82(3)	52(3)	12(2)	21(2)	30(2)
F(7A)	138(8)	180(8)	82(4)	43(5)	59(5)	64(6)
F(8A)	80(4)	194(10)	149(8)	59(7)	33(4)	46(5)
F(9A)	257(12)	84(4)	197(10)	-2(5)	80(9)	27(6)
F(10A)	100(5)	257(12)	116(6)	69(7)	41(4)	102(7)
F(11A)	171(8)	111(5)	227(10)	-27(6)	92(8)	16(5)
F(12A)	132(6)	247(13)	68(3)	41(5)	46(4)	58(7)
N(15)	75(3)	87(3)	124(4)	24(3)	32(3)	14(2)
C(45)	71(3)	75(3)	94(3)	7(3)	24(2)	20(2)
C(46)	162(6)	118(5)	89(4)	26(4)	48(4)	56(5)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 20156ocd.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	11623	2480	2372	72
H(1B)	10943	2959	1448	72
H(3)	12651	4591	3507	91
H(4)	11991	6119	4335	112
H(5)	9537	6169	3990	97
H(7A)	6900	5073	2019	77
H(7B)	6807	5004	3047	77
H(8A)	5839	3463	3398	76
H(8B)	4866	2316	2604	76
H(10)	6507	1995	4541	86
H(11)	8171	840	5012	116
H(12)	9593	362	4087	102
H(14A)	9058	90	1982	71
H(14B)	10548	958	2704	71
H(15A)	8578	316	441	89
H(15B)	10323	693	828	89
H(15C)	9393	1463	243	89
H(16A)	4889	3743	862	113
H(16B)	4227	3911	1701	113
H(16C)	4091	2636	1120	113
H(17)	8481	4346	491	63
H(18)	7743	4691	-1040	77
H(19)	5765	3370	-2285	80
H(20)	4626	1656	-1965	67
H(46A)	7584	1518	7094	178
H(46B)	5900	887	6531	178
H(46C)	7143	348	6285	178

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20156ocd.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(1)#2	0.97	2.49	3.453(5)	171.6
C(7)-H(7A)...F(4)	0.97	2.44	3.380(5)	163.7
C(7)-H(7B)...F(11A)#3	0.97	2.51	3.479(10)	175.8
C(8)-H(8A)...F(7)	0.97	2.59	3.280(13)	128.3
C(8)-H(8B)...N(15)#4	0.97	2.44	3.352(6)	156.4
C(10)-H(10)...F(10)	0.93	2.47	3.347(17)	156.8
C(10)-H(10)...F(10A)	0.93	2.46	3.382(9)	174.5
C(14)-H(14A)...F(3)#5	0.97	2.54	3.496(5)	167.4
C(14)-H(14B)...F(9)#6	0.97	2.52	3.298(12)	136.9
C(15)-H(15C)...F(2)#2	0.96	2.59	3.429(5)	146.7
C(16)-H(16C)...F(3)#7	0.96	2.64	3.271(6)	124.0
C(17)-H(17)...F(5)	0.93	2.51	3.353(5)	151.3
C(18)-H(18)...F(1)	0.93	2.54	3.184(5)	126.7
C(46)-H(46A)...F(2)#8	0.96	2.60	3.192(8)	120.1
C(46)-H(46B)...F(10A)	0.96	2.56	3.226(11)	126.4
C(46)-H(46C)...F(9A)#4	0.96	2.37	3.253(12)	153.4

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

#4 -x+1,-y,-z+1 #5 x,y-1,z #6 x+1,y,z #7 -x+1,-y+1,-z

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20187ocu.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₄ F ₁₈ N ₁₆ P ₃ Ru ₂	
Molmasse	1492.12	
Temperatur	293 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pcca	
Zelldimensionen	$a = 23.0392(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.6143(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.7098(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	6018.75(17) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.647 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.763 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.58 x 0.32 x 0.04 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.504 bis 62.568°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30506	
Unabhängige Reflexe	4804 (Rint = 0.0505)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.813 und 0.061	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	4804 / 192 / 457	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0915	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0947	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0492P)^2 + 7.2260P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Goof (alle Daten)	1.015	
Größtes Maximum und Minimum	0.563 und -0.526 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein Hexafluorophosphat-Gegenion (spezielle Position) ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME und SIMU angewendet. Der Kristallverband besitzt kleine Hohlräume ohne signifikante Restelektronendichte.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 20187ocu .**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	5709(1)	2787(1)	495(1)	33(1)
N(1)	5777(2)	2191(2)	-471(1)	55(1)
N(2)	6062(1)	1367(2)	693(1)	43(1)
N(3)	5998(1)	3081(2)	1467(1)	46(1)
N(4)	6533(1)	3162(2)	314(1)	41(1)
C(1)	5839(2)	1009(3)	-406(2)	70(1)
C(2)	6158(2)	704(3)	192(2)	56(1)
C(3)	6507(2)	-176(3)	265(3)	76(1)
C(4)	6751(2)	-361(4)	849(3)	86(2)
C(5)	6666(2)	322(4)	1360(2)	73(1)
C(6)	6311(2)	1213(3)	1266(2)	51(1)
C(7)	6147(2)	2009(3)	1757(2)	59(1)
C(8)	6536(2)	3748(3)	1399(2)	58(1)
C(9)	6870(2)	3463(3)	812(2)	49(1)
C(10)	7462(2)	3540(4)	744(2)	70(1)
C(11)	7704(2)	3294(5)	162(3)	85(2)
C(12)	7365(2)	2985(4)	-346(3)	80(2)
C(13)	6760(2)	2916(3)	-259(2)	54(1)
C(14)	6319(2)	2676(3)	-754(2)	65(1)
C(15)	5271(2)	2410(4)	-906(2)	82(2)
C(16)	5596(2)	3646(4)	1910(2)	70(1)
N(5)	4848(1)	2533(2)	757(1)	37(1)
C(17)	4632(1)	1686(3)	1075(2)	46(1)
C(18)	4087(2)	1672(3)	1343(2)	51(1)
C(19)	3737(2)	2560(3)	1292(2)	50(1)
C(20)	3941(1)	3425(3)	959(2)	45(1)
C(21)	4491(1)	3390(2)	691(2)	38(1)
C(22)	4748(1)	4276(2)	329(2)	37(1)
N(6)	5322(1)	4170(2)	224(1)	37(1)
N(7)	5597(1)	4947(2)	-141(1)	41(1)
P(1)	7524(5)	5037(11)	2998(3)	64(2)

F(1)	7676(6)	5030(15)	3755(4)	105(5)
F(2)	7576(5)	6285(7)	3052(5)	121(3)
F(3)	8188(3)	4942(6)	2836(5)	135(3)
F(4)	7396(7)	5185(15)	2249(4)	81(5)
P(1A)	7486(7)	4925(13)	2928(7)	77(4)
F(1A)	7200(9)	5232(19)	3606(9)	106(6)
F(2A)	7661(8)	6123(10)	2833(7)	111(4)
F(3A)	8087(6)	4714(10)	3260(8)	118(4)
F(4A)	7785(11)	4600(20)	2267(7)	88(6)
P(2)	5000	-433(1)	2500	48(1)
F(5)	5000	844(2)	2500	65(1)
F(6)	5307(1)	-420(2)	1818(1)	90(1)
F(7)	5606(1)	-434(2)	2850(2)	92(1)
F(8)	5000	-1692(2)	2500	68(1)
P(3)	7500	0	3337(1)	54(1)
F(9)	7319(3)	816(5)	2829(3)	201(3)
F(10)	7319(2)	814(4)	3847(3)	177(2)
F(11)	6876(2)	-423(4)	3344(3)	187(2)
N(8)	3950(3)	3413(7)	-1285(4)	168(3)
C(23)	3798(3)	3001(6)	-1733(4)	107(2)
C(24)	3576(4)	2464(6)	-2272(4)	132(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20187ocu.

Ru(1)-N(4)	1.994(3)	C(17)-C(18)	1.373(5)
Ru(1)-N(2)	2.009(3)	C(18)-C(19)	1.384(5)
Ru(1)-N(6)	2.038(2)	C(19)-C(20)	1.374(5)
Ru(1)-N(5)	2.081(3)	C(20)-C(21)	1.385(5)
Ru(1)-N(1)	2.142(3)	C(21)-C(22)	1.470(4)
Ru(1)-N(3)	2.152(3)	C(22)-N(7)#1	1.322(4)
N(1)-C(15)	1.498(5)	C(22)-N(6)	1.346(4)
N(1)-C(1)	1.504(5)	N(6)-N(7)	1.391(4)
N(1)-C(14)	1.510(6)	P(1)-F(3)	1.571(10)
N(2)-C(6)	1.333(4)	P(1)-F(2)	1.582(11)
N(2)-C(2)	1.351(5)	P(1)-F(4)	1.589(7)
N(3)-C(16)	1.485(5)	P(1)-F(1)	1.607(7)
N(3)-C(8)	1.505(4)	P(1A)-F(3A)	1.569(11)
N(3)-C(7)	1.519(5)	P(1A)-F(2A)	1.577(11)
N(4)-C(13)	1.333(4)	P(1A)-F(4A)	1.585(8)
N(4)-C(9)	1.345(5)	P(1A)-F(1A)	1.600(8)
C(1)-C(2)	1.490(6)	P(2)-F(7)#2	1.573(2)
C(2)-C(3)	1.379(6)	P(2)-F(7)	1.573(2)
C(3)-C(4)	1.355(7)	P(2)-F(6)#2	1.579(3)
C(4)-C(5)	1.378(7)	P(2)-F(6)	1.579(3)
C(5)-C(6)	1.404(6)	P(2)-F(8)	1.588(3)
C(6)-C(7)	1.478(6)	P(2)-F(5)	1.610(3)
C(8)-C(9)	1.484(5)	P(3)-F(10)	1.530(4)
C(9)-C(10)	1.375(5)	P(3)-F(10)#3	1.530(4)
C(10)-C(11)	1.364(7)	P(3)-F(9)#3	1.530(4)
C(11)-C(12)	1.368(8)	P(3)-F(9)	1.530(4)
C(12)-C(13)	1.408(6)	P(3)-F(11)	1.535(4)
C(13)-C(14)	1.474(6)	P(3)-F(11)#3	1.535(4)
N(5)-C(17)	1.350(4)	N(8)-C(23)	1.118(9)
N(5)-C(21)	1.364(4)	C(23)-C(24)	1.403(10)
N(4)-Ru(1)-N(2)	82.18(10)	N(4)-Ru(1)-N(5)	173.59(10)
N(4)-Ru(1)-N(6)	99.30(10)	N(2)-Ru(1)-N(5)	101.31(10)
N(2)-Ru(1)-N(6)	175.12(11)	N(6)-Ru(1)-N(5)	77.67(10)

N(4)-Ru(1)-N(1)	80.68(13)	C(5)-C(6)-C(7)	126.7(4)
N(2)-Ru(1)-N(1)	81.28(11)	C(6)-C(7)-N(3)	112.9(3)
N(6)-Ru(1)-N(1)	94.34(11)	C(9)-C(8)-N(3)	111.6(3)
N(5)-Ru(1)-N(1)	105.07(12)	N(4)-C(9)-C(10)	120.9(4)
N(4)-Ru(1)-N(3)	80.80(11)	N(4)-C(9)-C(8)	113.4(3)
N(2)-Ru(1)-N(3)	80.65(12)	C(10)-C(9)-C(8)	125.6(4)
N(6)-Ru(1)-N(3)	104.16(11)	C(11)-C(10)-C(9)	118.7(4)
N(5)-Ru(1)-N(3)	94.40(10)	C(10)-C(11)-C(12)	120.8(4)
N(1)-Ru(1)-N(3)	155.64(12)	C(11)-C(12)-C(13)	118.9(4)
C(15)-N(1)-C(1)	108.1(3)	N(4)-C(13)-C(12)	119.2(4)
C(15)-N(1)-C(14)	109.6(4)	N(4)-C(13)-C(14)	113.3(3)
C(1)-N(1)-C(14)	111.0(3)	C(12)-C(13)-C(14)	127.3(4)
C(15)-N(1)-Ru(1)	116.1(3)	C(13)-C(14)-N(1)	112.6(3)
C(1)-N(1)-Ru(1)	105.7(2)	C(17)-N(5)-C(21)	117.0(3)
C(14)-N(1)-Ru(1)	106.3(2)	C(17)-N(5)-Ru(1)	126.8(2)
C(6)-N(2)-C(2)	121.5(3)	C(21)-N(5)-Ru(1)	115.2(2)
C(6)-N(2)-Ru(1)	119.1(2)	N(5)-C(17)-C(18)	122.9(3)
C(2)-N(2)-Ru(1)	117.5(2)	C(17)-C(18)-C(19)	119.5(3)
C(16)-N(3)-C(8)	107.6(3)	C(20)-C(19)-C(18)	118.8(3)
C(16)-N(3)-C(7)	108.9(3)	C(19)-C(20)-C(21)	119.3(3)
C(8)-N(3)-C(7)	110.3(3)	N(5)-C(21)-C(20)	122.4(3)
C(16)-N(3)-Ru(1)	117.9(2)	N(5)-C(21)-C(22)	114.3(3)
C(8)-N(3)-Ru(1)	105.3(2)	C(20)-C(21)-C(22)	123.3(3)
C(7)-N(3)-Ru(1)	106.7(2)	N(7)#1-C(22)-N(6)	128.1(3)
C(13)-N(4)-C(9)	121.5(3)	N(7)#1-C(22)-C(21)	118.2(3)
C(13)-N(4)-Ru(1)	119.1(3)	N(6)-C(22)-C(21)	113.7(3)
C(9)-N(4)-Ru(1)	118.2(2)	C(22)-N(6)-N(7)	117.8(2)
C(2)-C(1)-N(1)	112.2(3)	C(22)-N(6)-Ru(1)	118.00(19)
N(2)-C(2)-C(3)	120.7(4)	N(7)-N(6)-Ru(1)	123.60(18)
N(2)-C(2)-C(1)	113.4(3)	C(22)#1-N(7)-N(6)	114.1(2)
C(3)-C(2)-C(1)	125.9(4)	F(3)-P(1)-F(2)	91.0(7)
C(4)-C(3)-C(2)	118.6(4)	F(3)-P(1)-F(4)	88.9(8)
C(3)-C(4)-C(5)	121.3(4)	F(2)-P(1)-F(4)	88.1(9)
C(4)-C(5)-C(6)	118.5(4)	F(3)-P(1)-F(1)	89.7(8)
N(2)-C(6)-C(5)	119.4(4)	F(2)-P(1)-F(1)	85.4(8)
N(2)-C(6)-C(7)	113.8(3)	F(4)-P(1)-F(1)	173.3(13)

F(3A)-P(1A)-F(2A)	89.5(9)	N(8)-C(23)-C(24)	176.3(10)
F(3A)-P(1A)-F(4A)	87.2(9)		
F(2A)-P(1A)-F(4A)	91.5(10)		
F(3A)-P(1A)-F(1A)	91.1(10)		
F(2A)-P(1A)-F(1A)	89.0(9)		
F(4A)-P(1A)-F(1A)	178.2(13)		
F(7)#2-P(2)-F(7)	179.9(2)		
F(7)#2-P(2)-F(6)#2	90.86(18)		
F(7)-P(2)-F(6)#2	89.15(18)		
F(7)#2-P(2)-F(6)	89.14(18)		
F(7)-P(2)-F(6)	90.86(18)		
F(6)#2-P(2)-F(6)	178.8(2)		
F(7)#2-P(2)-F(8)	89.94(11)		
F(7)-P(2)-F(8)	89.94(11)		
F(6)#2-P(2)-F(8)	90.61(11)		
F(6)-P(2)-F(8)	90.61(11)		
F(7)#2-P(2)-F(5)	90.06(11)		
F(7)-P(2)-F(5)	90.06(11)		
F(6)#2-P(2)-F(5)	89.39(11)		
F(6)-P(2)-F(5)	89.39(11)		
F(8)-P(2)-F(5)	180.0		
F(10)-P(3)-F(10)#3	92.9(4)		
F(10)-P(3)-F(9)#3	179.9(4)		
F(10)#3-P(3)-F(9)#3	87.0(3)		
F(10)-P(3)-F(9)	87.0(3)		
F(10)#3-P(3)-F(9)	179.9(4)		
F(9)#3-P(3)-F(9)	93.0(5)		
F(10)-P(3)-F(11)	88.3(3)		
F(10)#3-P(3)-F(11)	90.9(3)		
F(9)#3-P(3)-F(11)	91.6(3)		
F(9)-P(3)-F(11)	89.2(3)		
F(10)-P(3)-F(11)#3	90.9(3)		
F(10)#3-P(3)-F(11)#3	88.3(3)		
F(9)#3-P(3)-F(11)#3	89.2(3)		
F(9)-P(3)-F(11)#3	91.6(3)		
F(11)-P(3)-F(11)#3	178.9(5)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 20187ocuDer Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	35(1)	32(1)	32(1)	-1(1)	-2(1)	3(1)
N(1)	75(2)	50(2)	41(2)	-8(1)	-13(1)	16(2)
N(2)	40(1)	43(1)	47(2)	11(1)	-4(1)	2(1)
N(3)	42(2)	63(2)	34(1)	-8(1)	3(1)	-6(1)
N(4)	41(1)	38(1)	44(1)	7(1)	10(1)	6(1)
C(1)	102(3)	48(2)	60(2)	-19(2)	-12(2)	14(2)
C(2)	66(2)	38(2)	66(2)	-3(2)	5(2)	8(2)
C(3)	82(3)	51(2)	94(3)	-3(2)	-1(3)	22(2)
C(4)	89(3)	61(3)	108(4)	8(3)	-6(3)	31(2)
C(5)	59(2)	76(3)	83(3)	32(2)	-16(2)	10(2)
C(6)	41(2)	59(2)	53(2)	17(2)	-1(2)	-2(2)
C(7)	55(2)	79(3)	42(2)	15(2)	-9(2)	-7(2)
C(8)	49(2)	71(2)	53(2)	-15(2)	-3(2)	-15(2)
C(9)	41(2)	51(2)	55(2)	5(2)	2(2)	-6(2)
C(10)	40(2)	84(3)	86(3)	11(2)	3(2)	-8(2)
C(11)	45(2)	109(4)	100(4)	23(3)	20(3)	5(2)
C(12)	68(3)	96(3)	76(3)	22(3)	40(3)	23(3)
C(13)	66(2)	51(2)	45(2)	10(2)	18(2)	16(2)
C(14)	91(3)	66(2)	39(2)	2(2)	17(2)	20(2)
C(15)	113(4)	81(3)	53(2)	-16(2)	-38(3)	24(3)
C(16)	65(2)	98(3)	47(2)	-22(2)	14(2)	-1(2)
N(5)	36(1)	35(1)	41(1)	2(1)	-6(1)	-3(1)
C(17)	45(2)	37(2)	54(2)	9(2)	-11(2)	-4(1)
C(18)	45(2)	47(2)	61(2)	16(2)	-8(2)	-12(2)
C(19)	36(2)	57(2)	55(2)	9(2)	-2(2)	-8(2)
C(20)	39(2)	45(2)	52(2)	7(2)	-2(1)	1(1)
C(21)	37(2)	36(2)	40(2)	2(1)	-3(1)	-2(1)
C(22)	38(2)	34(2)	39(2)	-1(1)	1(1)	-1(1)
N(6)	38(1)	31(1)	41(1)	1(1)	4(1)	3(1)
N(7)	38(1)	37(1)	49(2)	6(1)	6(1)	2(1)
P(1)	91(4)	55(3)	46(3)	-3(6)	13(6)	-19(3)
F(1)	130(12)	127(8)	59(6)	-19(7)	6(6)	25(11)

F(2)	188(8)	68(4)	106(6)	-23(4)	-39(6)	-13(4)
F(3)	97(4)	144(5)	163(7)	29(5)	19(5)	-11(4)
F(4)	83(12)	103(12)	57(5)	9(7)	-13(6)	-31(8)
P(1A)	93(6)	70(7)	68(6)	-11(8)	-1(9)	-18(6)
F(1A)	152(14)	128(13)	39(8)	-28(9)	-25(9)	16(11)
F(2A)	160(8)	54(5)	120(9)	-21(6)	35(8)	-28(5)
F(3A)	99(8)	141(8)	115(9)	-12(7)	-35(7)	-10(6)
F(4A)	101(13)	85(10)	76(9)	1(9)	43(9)	14(9)
P(2)	55(1)	41(1)	47(1)	0	-9(1)	0
F(5)	80(2)	41(2)	75(2)	0	1(2)	0
F(6)	125(2)	72(2)	75(2)	-10(1)	31(2)	-12(2)
F(7)	74(2)	73(2)	129(2)	-22(2)	-48(2)	8(1)
F(8)	91(2)	41(2)	73(2)	0	-22(2)	0
P(3)	43(1)	58(1)	60(1)	0	0	2(1)
F(9)	241(6)	198(5)	162(4)	106(4)	-56(4)	-6(5)
F(10)	200(5)	156(4)	174(4)	-82(3)	-3(4)	71(4)
F(11)	68(2)	165(4)	327(7)	21(5)	11(3)	-33(2)
N(8)	134(6)	183(7)	187(7)	-71(6)	-40(5)	48(5)
C(23)	85(4)	106(4)	131(6)	-28(4)	-7(4)	30(3)
C(24)	144(7)	122(5)	130(6)	-35(5)	-24(5)	56(5)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 20187ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5456	689	-398	84
H(1B)	6045	735	-779	84
H(3)	6573	-634	-80	91
H(4)	6981	-959	907	103
H(5)	6839	194	1758	87
H(7A)	6466	2096	2058	70
H(7B)	5815	1749	1998	70
H(8A)	6426	4490	1378	69
H(8B)	6779	3651	1777	69
H(10)	7693	3756	1088	84
H(11)	8105	3336	111	102
H(12)	7532	2824	-744	96
H(14A)	6484	2190	-1068	78
H(14B)	6217	3325	-978	78
H(15A)	5212	3161	-937	123
H(15B)	4929	2082	-732	123
H(15C)	5349	2126	-1327	123
H(16A)	5783	3750	2320	105
H(16B)	5251	3231	1969	105
H(16C)	5496	4321	1728	105
H(17)	4863	1085	1115	55
H(18)	3954	1071	1556	61
H(19)	3371	2570	1480	59
H(20)	3712	4028	915	54
H(24A)	3163	2566	-2293	198
H(24B)	3660	1721	-2234	198
H(24C)	3752	2738	-2657	198

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20187ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

C(5)-H(5)...F(9)	0.93	2.60	3.450(7)	152.5
C(7)-H(7B)...F(5)	0.97	2.43	3.393(4)	171.0
C(8)-H(8B)...F(4 ^a)	0.97	2.59	3.212(17)	121.8
C(8)-H(8B)...F(4A ^b)#4	0.97	2.63	3.16(3)	115.3
C(15)-H(15C)...F(8)#5	0.96	2.62	3.480(4)	149.8
C(17)-H(17)...F(6)	0.93	2.60	3.441(4)	150.3
C(18)-H(18)...F(7)#2	0.93	2.48	3.218(4)	136.5
C(24)-H(24A)...F(2 ^a)#1	0.96	2.73	3.484(12)	135.5

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18098ocb

Summenformel	C ₄₈ H ₅₄ Co ₂ F ₁₈ N ₁₆ P ₃	
Molmasse	1407.84	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 13.0690(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.1625(3)$ Å	$\beta = 98.307(2)^\circ$
	$c = 13.9254(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2910.57(10) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.606 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.220 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.46 x 0.40 x 0.16 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.216 bis 62.685°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13209	
Unabhängige Reflexe	4651 (Rint = 0.0265)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.461 und 0.114	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	4651 / 66 / 479	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.1014	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.1031	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0606P)^2 + 1.2594P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.062	
Größtes Maximum und Minimum	0.285 und -0.481 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein Hexafluorophosphat-Ion und das Acetonitril-Molekül sind fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints ISOR, SADI, EXYZ, EADP und DFIX verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18098ocb.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	8648(1)	1612(1)	5417(1)	25(1)
N(1)	7088(2)	1296(1)	4580(1)	35(1)
N(2)	7912(2)	2616(1)	5638(1)	30(1)
N(3)	9755(2)	2123(1)	6656(1)	34(1)
N(4)	8002(1)	1178(1)	6469(1)	28(1)
C(1)	6585(2)	2111(2)	4402(2)	41(1)
C(2)	6935(2)	2716(2)	5197(2)	34(1)
C(3)	6328(2)	3363(2)	5452(2)	42(1)
C(4)	6738(2)	3895(2)	6182(2)	44(1)
C(5)	7721(2)	3765(2)	6664(2)	42(1)
C(6)	8303(2)	3119(2)	6370(2)	34(1)
C(7)	9405(2)	2971(2)	6803(2)	42(1)
C(8)	9582(2)	1570(2)	7464(2)	41(1)
C(9)	8477(2)	1299(2)	7384(2)	34(1)
C(10)	7956(2)	1160(2)	8166(2)	42(1)
C(11)	6943(2)	897(2)	7999(2)	48(1)
C(12)	6461(2)	774(2)	7057(2)	42(1)
C(13)	7015(2)	924(1)	6296(2)	33(1)
C(14)	6581(2)	783(2)	5253(2)	40(1)
C(15)	7078(2)	851(2)	3647(2)	49(1)
C(16)	10846(2)	2113(2)	6508(2)	46(1)
N(5)	9258(1)	1997(1)	4300(1)	28(1)
C(17)	9109(2)	2732(2)	3850(2)	34(1)
C(18)	9516(2)	2914(2)	3016(2)	42(1)
C(19)	10123(2)	2334(2)	2638(2)	45(1)
C(20)	10300(2)	1582(2)	3102(2)	38(1)
C(21)	9848(2)	1428(2)	3922(2)	29(1)
C(22)	9950(2)	649(1)	4467(2)	27(1)
N(6)	9413(1)	646(1)	5228(1)	29(1)
N(7)	9475(1)	-52(1)	5809(1)	29(1)
P(1)	8313(1)	3198(1)	10007(1)	54(1)

F(1)	7977(9)	2589(6)	10686(8)	129(5)
F(2)	8705(12)	3778(6)	9229(8)	84(2)
F(3)	7583(7)	3877(7)	10319(7)	75(3)
F(4)	9219(8)	3531(6)	10740(6)	77(3)
F(5)	9128(9)	2488(7)	10057(8)	95(3)
F(6)	7548(7)	2847(6)	9107(7)	130(3)
P(1A)	8313(1)	3198(1)	10007(1)	54(1)
F(1A)	8036(5)	2814(5)	11060(5)	72(2)
F(2A)	8608(17)	3594(10)	9060(10)	149(7)
F(3A)	7445(6)	3892(6)	10004(7)	82(3)
F(4A)	9143(5)	3797(6)	10646(7)	75(3)
F(5A)	9104(7)	2521(6)	9647(8)	84(3)
F(6A)	7375(5)	2610(4)	9557(4)	71(2)
P(2)	10000	5000	5000	46(1)
F(7)	8913(2)	4562(1)	5027(2)	67(1)
F(8)	10197(2)	5023(1)	6160(1)	71(1)
F(9)	9455(2)	5886(1)	4980(1)	60(1)
N(8)	8002(7)	-789(5)	11776(7)	107(3)
C(23)	8036(6)	-168(5)	11415(5)	70(2)
C(24)	8085(16)	615(7)	10926(13)	90(6)
N(8A)	9606(6)	19(4)	10757(7)	97(2)
C(23A)	8910(6)	331(4)	10952(5)	59(2)
C(24A)	8019(12)	786(10)	11177(15)	89(6)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18098ocb.

Co(1)-N(6)	1.8919(19)	C(18)-C(19)	1.381(4)
Co(1)-N(4)	1.9256(18)	C(19)-C(20)	1.379(4)
Co(1)-N(2)	1.9344(19)	C(20)-C(21)	1.382(3)
Co(1)-N(5)	1.9494(18)	C(21)-C(22)	1.467(3)
Co(1)-N(3)	2.243(2)	C(22)-N(7)#1	1.313(3)
Co(1)-N(1)	2.256(2)	C(22)-N(6)	1.354(3)
N(1)-C(1)	1.477(3)	N(6)-N(7)	1.384(3)
N(1)-C(14)	1.478(3)	N(7)-C(22)#1	1.313(3)
N(1)-C(15)	1.484(3)	P(1)-F(1)	1.475(9)
N(2)-C(2)	1.344(3)	P(1)-F(4)	1.545(8)
N(2)-C(6)	1.346(3)	P(1)-F(3)	1.555(8)
N(3)-C(7)	1.468(4)	P(1)-F(5)	1.561(9)
N(3)-C(16)	1.469(3)	P(1)-F(2)	1.573(10)
N(3)-C(8)	1.480(3)	P(1)-F(6)	1.590(7)
N(4)-C(13)	1.342(3)	P(1A)-F(2A)	1.563(11)
N(4)-C(9)	1.349(3)	P(1A)-F(3A)	1.595(8)
C(1)-C(2)	1.498(4)	P(1A)-F(6A)	1.606(6)
C(2)-C(3)	1.389(4)	P(1A)-F(4A)	1.620(8)
C(3)-C(4)	1.379(4)	P(1A)-F(5A)	1.634(8)
C(4)-C(5)	1.377(4)	P(1A)-F(1A)	1.679(7)
C(5)-C(6)	1.388(4)	P(2)-F(7)	1.5920(18)
C(6)-C(7)	1.497(4)	P(2)-F(7)#2	1.5921(18)
C(8)-C(9)	1.497(4)	P(2)-F(9)	1.5975(17)
C(9)-C(10)	1.384(4)	P(2)-F(9)#2	1.5975(17)
C(10)-C(11)	1.377(4)	P(2)-F(8)#2	1.5992(19)
C(11)-C(12)	1.385(4)	P(2)-F(8)	1.5992(19)
C(12)-C(13)	1.388(4)	N(8)-C(23)	1.127(7)
C(13)-C(14)	1.498(4)	C(23)-C(24)	1.443(8)
N(5)-C(17)	1.345(3)	N(8A)-C(23A)	1.108(7)
N(5)-C(21)	1.355(3)	C(23A)-C(24A)	1.450(8)
C(17)-C(18)	1.378(4)		
N(6)-Co(1)-N(4)	95.97(8)	N(4)-Co(1)-N(2)	84.39(8)
N(6)-Co(1)-N(2)	177.86(9)	N(6)-Co(1)-N(5)	82.38(8)

N(4)-Co(1)-N(5)	176.42(8)	N(2)-C(6)-C(5)	120.9(2)
N(2)-Co(1)-N(5)	97.38(8)	N(2)-C(6)-C(7)	116.5(2)
N(6)-Co(1)-N(3)	96.66(8)	C(5)-C(6)-C(7)	122.6(2)
N(4)-Co(1)-N(3)	81.61(8)	N(3)-C(7)-C(6)	113.2(2)
N(2)-Co(1)-N(3)	81.30(8)	N(3)-C(8)-C(9)	111.9(2)
N(5)-Co(1)-N(3)	101.72(8)	N(4)-C(9)-C(10)	120.5(2)
N(6)-Co(1)-N(1)	101.42(8)	N(4)-C(9)-C(8)	114.8(2)
N(4)-Co(1)-N(1)	81.25(8)	C(10)-C(9)-C(8)	124.7(2)
N(2)-Co(1)-N(1)	80.72(8)	C(11)-C(10)-C(9)	119.2(3)
N(5)-Co(1)-N(1)	95.93(8)	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(2)
N(3)-Co(1)-N(1)	156.20(7)	C(11)-C(12)-C(13)	118.8(3)
C(1)-N(1)-C(14)	112.2(2)	N(4)-C(13)-C(12)	120.7(2)
C(1)-N(1)-C(15)	109.8(2)	N(4)-C(13)-C(14)	116.1(2)
C(14)-N(1)-C(15)	109.6(2)	C(12)-C(13)-C(14)	123.1(2)
C(1)-N(1)-Co(1)	103.44(15)	N(1)-C(14)-C(13)	112.8(2)
C(14)-N(1)-Co(1)	104.71(14)	C(17)-N(5)-C(21)	118.1(2)
C(15)-N(1)-Co(1)	117.06(16)	C(17)-N(5)-Co(1)	127.29(16)
C(2)-N(2)-C(6)	120.4(2)	C(21)-N(5)-Co(1)	114.53(16)
C(2)-N(2)-Co(1)	119.31(17)	N(5)-C(17)-C(18)	122.3(2)
C(6)-N(2)-Co(1)	118.95(16)	C(17)-C(18)-C(19)	119.3(2)
C(7)-N(3)-C(16)	111.0(2)	C(20)-C(19)-C(18)	119.1(2)
C(7)-N(3)-C(8)	111.9(2)	C(19)-C(20)-C(21)	118.9(2)
C(16)-N(3)-C(8)	111.0(2)	N(5)-C(21)-C(20)	122.3(2)
C(7)-N(3)-Co(1)	105.77(15)	N(5)-C(21)-C(22)	113.31(19)
C(16)-N(3)-Co(1)	114.77(16)	C(20)-C(21)-C(22)	124.4(2)
C(8)-N(3)-Co(1)	102.08(15)	N(7)#1-C(22)-N(6)	127.5(2)
C(13)-N(4)-C(9)	120.9(2)	N(7)#1-C(22)-C(21)	119.54(19)
C(13)-N(4)-Co(1)	119.37(16)	N(6)-C(22)-C(21)	112.91(19)
C(9)-N(4)-Co(1)	118.23(16)	C(22)-N(6)-N(7)	117.83(19)
N(1)-C(1)-C(2)	112.1(2)	C(22)-N(6)-Co(1)	116.79(15)
N(2)-C(2)-C(3)	120.9(2)	N(7)-N(6)-Co(1)	125.37(14)
N(2)-C(2)-C(1)	115.3(2)	C(22)#1-N(7)-N(6)	114.60(18)
C(3)-C(2)-C(1)	123.7(2)	F(1)-P(1)-F(4)	94.6(6)
C(4)-C(3)-C(2)	118.8(3)	F(1)-P(1)-F(3)	92.3(6)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(2)	F(4)-P(1)-F(3)	90.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)	118.9(3)	F(1)-P(1)-F(5)	75.2(6)

F(4)-P(1)-F(5)	76.9(6)	F(7)-P(2)-F(8)	90.02(11)
F(3)-P(1)-F(5)	161.4(5)	F(7)#2-P(2)-F(8)	89.98(11)
F(1)-P(1)-F(2)	174.7(6)	F(9)-P(2)-F(8)	90.21(10)
F(4)-P(1)-F(2)	87.3(7)	F(9)#2-P(2)-F(8)	89.79(10)
F(3)-P(1)-F(2)	92.6(6)	F(8)#2-P(2)-F(8)	180.0
F(5)-P(1)-F(2)	100.4(6)	N(8)-C(23)-C(24)	178.3(12)
F(1)-P(1)-F(6)	93.2(6)	N(8A)-C(23A)-C(24A)	176.4(11)
F(4)-P(1)-F(6)	168.5(5)		
F(3)-P(1)-F(6)	97.5(5)		
F(5)-P(1)-F(6)	96.8(6)		
F(2)-P(1)-F(6)	84.3(7)		
F(2A)-P(1A)-F(3A)	88.4(8)		
F(2A)-P(1A)-F(6A)	100.4(8)		
F(3A)-P(1A)-F(6A)	85.0(4)		
F(2A)-P(1A)-F(4A)	89.5(8)		
F(3A)-P(1A)-F(4A)	90.1(5)		
F(6A)-P(1A)-F(4A)	168.8(4)		
F(2A)-P(1A)-F(5A)	76.7(8)		
F(3A)-P(1A)-F(5A)	162.1(5)		
F(6A)-P(1A)-F(5A)	88.0(4)		
F(4A)-P(1A)-F(5A)	99.5(5)		
F(2A)-P(1A)-F(1A)	176.8(8)		
F(3A)-P(1A)-F(1A)	91.2(5)		
F(6A)-P(1A)-F(1A)	82.7(3)		
F(4A)-P(1A)-F(1A)	87.3(5)		
F(5A)-P(1A)-F(1A)	104.2(5)		
F(7)-P(2)-F(7)#2	180.0		
F(7)-P(2)-F(9)	90.09(10)		
F(7)#2-P(2)-F(9)	89.91(10)		
F(7)-P(2)-F(9)#2	89.91(10)		
F(7)#2-P(2)-F(9)#2	90.09(10)		
F(9)-P(2)-F(9)#2	180.0		
F(7)-P(2)-F(8)#2	89.98(11)		
F(7)#2-P(2)-F(8)#2	90.02(11)		
F(9)-P(2)-F(8)#2	89.79(10)		
F(9)#2-P(2)-F(8)#2	90.21(10)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18098ocb.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Co(1)	22(1)	33(1)	23(1)	1(1)	8(1)	4(1)
N(1)	30(1)	43(1)	31(1)	-3(1)	4(1)	3(1)
N(2)	29(1)	34(1)	28(1)	5(1)	12(1)	2(1)
N(3)	26(1)	46(1)	30(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
N(4)	28(1)	31(1)	29(1)	1(1)	11(1)	6(1)
C(1)	33(1)	51(2)	38(1)	4(1)	1(1)	9(1)
C(2)	31(1)	40(1)	33(1)	10(1)	11(1)	4(1)
C(3)	37(1)	43(2)	49(2)	13(1)	16(1)	12(1)
C(4)	51(2)	35(1)	54(2)	8(1)	29(1)	11(1)
C(5)	54(2)	35(1)	41(1)	-1(1)	22(1)	1(1)
C(6)	41(1)	33(1)	32(1)	2(1)	16(1)	-1(1)
C(7)	43(1)	43(2)	41(1)	-6(1)	6(1)	-7(1)
C(8)	39(2)	54(2)	29(1)	2(1)	2(1)	2(1)
C(9)	38(1)	36(1)	28(1)	3(1)	10(1)	7(1)
C(10)	55(2)	42(1)	30(1)	4(1)	18(1)	5(1)
C(11)	61(2)	45(2)	47(2)	5(1)	33(1)	2(1)
C(12)	36(1)	39(1)	56(2)	5(1)	23(1)	1(1)
C(13)	31(1)	30(1)	40(1)	2(1)	14(1)	5(1)
C(14)	30(1)	44(2)	48(2)	-1(1)	8(1)	-3(1)
C(15)	45(2)	63(2)	38(2)	-14(1)	2(1)	0(1)
C(16)	25(1)	73(2)	40(1)	-6(1)	5(1)	-4(1)
N(5)	26(1)	35(1)	26(1)	0(1)	8(1)	2(1)
C(17)	39(1)	34(1)	33(1)	1(1)	12(1)	2(1)
C(18)	51(2)	37(1)	41(1)	7(1)	18(1)	2(1)
C(19)	61(2)	44(2)	38(1)	7(1)	27(1)	1(1)
C(20)	42(1)	40(1)	35(1)	0(1)	19(1)	3(1)
C(21)	24(1)	35(1)	29(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(22)	21(1)	37(1)	22(1)	0(1)	7(1)	2(1)
N(6)	26(1)	36(1)	25(1)	3(1)	9(1)	3(1)
N(7)	26(1)	37(1)	27(1)	2(1)	9(1)	3(1)
P(1)	33(1)	49(1)	77(1)	-4(1)	2(1)	5(1)
F(1)	112(7)	68(4)	225(13)	38(7)	82(8)	-19(4)

F(2)	121(6)	83(4)	48(5)	6(3)	18(4)	33(4)
F(3)	78(5)	61(3)	97(4)	1(3)	48(4)	6(3)
F(4)	104(5)	86(6)	41(3)	5(3)	5(3)	-45(4)
F(5)	62(3)	100(5)	125(7)	8(5)	19(4)	44(3)
F(6)	85(5)	108(5)	174(7)	-27(5)	-58(5)	-14(4)
P(1A)	33(1)	49(1)	77(1)	-4(1)	2(1)	5(1)
F(1A)	37(2)	103(6)	76(3)	34(3)	6(2)	-2(3)
F(2A)	171(11)	235(17)	47(5)	29(8)	37(6)	28(11)
F(3A)	40(3)	50(3)	146(8)	-3(4)	-23(4)	13(2)
F(4A)	34(2)	74(5)	114(6)	10(3)	-3(3)	-18(2)
F(5A)	49(3)	62(4)	143(9)	-33(5)	25(4)	5(3)
F(6A)	48(3)	77(4)	84(4)	-25(3)	0(2)	-3(2)
P(2)	53(1)	39(1)	52(1)	-2(1)	31(1)	-1(1)
F(7)	59(1)	55(1)	94(1)	3(1)	36(1)	-7(1)
F(8)	98(2)	67(1)	51(1)	-1(1)	29(1)	6(1)
F(9)	67(1)	43(1)	77(1)	-1(1)	33(1)	6(1)
N(8)	100(6)	109(6)	105(6)	45(5)	-1(5)	20(5)
C(23)	67(5)	86(6)	55(4)	11(4)	0(3)	13(4)
C(24)	129(14)	69(7)	65(9)	13(8)	-13(7)	-26(7)
N(8A)	66(4)	64(4)	152(6)	-17(4)	-11(4)	-23(4)
C(23A)	49(4)	51(4)	70(4)	1(3)	-14(3)	-13(3)
C(24A)	80(8)	110(10)	81(11)	-19(7)	21(7)	-24(7)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18098ocb.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5826	2041	4346	49
H(1B)	6744	2335	3779	49
H(3)	5642	3437	5129	50
H(4)	6343	4351	6351	53
H(5)	7996	4112	7190	50
H(7A)	9854	3363	6510	51
H(7B)	9484	3087	7507	51
H(8A)	9778	1862	8088	49
H(8B)	10031	1077	7462	49
H(10)	8292	1244	8811	50
H(11)	6576	799	8529	58
H(12)	5763	590	6933	51
H(14A)	6662	192	5094	49
H(14B)	5831	909	5159	49
H(15A)	7428	316	3767	74
H(15B)	7438	1182	3211	74
H(15C)	6361	759	3347	74
H(16A)	10933	2458	5947	69
H(16B)	11055	1544	6391	69
H(16C)	11276	2331	7088	69
H(17)	8708	3140	4117	41
H(18)	9381	3434	2704	50
H(19)	10415	2450	2066	55
H(20)	10726	1178	2862	45
H(24A)	7448	926	10958	135
H(24B)	8163	518	10245	135
H(24C)	8679	933	11242	135
H(24D)	8203	1370	11284	134
H(24E)	7796	557	11765	134
H(24F)	7454	739	10635	134

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18098ocb.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...F(5A)#3	0.99	2.45	3.361(10)	152.5
C(3)-H(3)...F(5)#3	0.95	2.47	3.163(10)	129.6
C(3)-H(3)...F(5A)#3	0.95	2.55	3.286(10)	134.5
C(8)-H(8B)...N(8)#4	0.99	2.68	3.423(9)	132.4
C(10)-H(10)...F(5A)	0.95	2.53	3.233(10)	131.2
C(14)-H(14A)...F(3)#5	0.99	2.45	3.402(11)	162.0
C(14)-H(14A)...F(2A)#5	0.99	2.88	3.682(17)	138.5
C(14)-H(14A)...F(3A)#5	0.99	2.42	3.349(11)	156.9
C(14)-H(14A)...F(4A)#5	0.99	2.63	3.525(9)	149.7
C(14)-H(14B)...F(4)#3	0.99	2.53	3.438(10)	152.2
C(14)-H(14B)...F(4A)#3	0.99	2.45	3.378(8)	156.6
C(17)-H(17)...N(2)	0.95	2.63	3.131(3)	113.3
C(17)-H(17)...F(7)	0.95	2.62	3.408(3)	140.8
C(24)-H(24A)...F(9)#5	0.98	2.64	3.40(2)	135.4
C(24A)-H(24D)...F(1A)	0.98	2.36	3.281(18)	156.3
C(24A)-H(24F)...F(7)#5	0.98	2.68	3.45(2)	135.3
C(24A)-H(24F)...F(9)#5	0.98	2.53	3.401(18)	148.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18279ocu.

Summenformel	C ₆₂ H ₈₂ Co ₂ F ₁₈ N ₁₆ P ₃	
Molmasse	1604.20	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 12.9053(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 28.1175(11)$ Å	$\beta = 105.061(5)^\circ$
	$c = 19.8780(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	6965.3(6) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.530 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.272 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.33 x 0.16 x 0.06 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.547 bis 62.715°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30512	
Unabhängige Reflexe	11066 (Rint = 0.0560)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.717 und 0.373	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	11066 / 28 / 962	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1196	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0791, wR2 = 0.1313	
Wichtungsschema	w=1/[$\sigma^2(F_o^2)+(0.0672P)^2$] mit P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
GooF (alle Daten)	0.993	
Größtes Maximum und Minimum	0.688 und -0.444 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Propionitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein Propionitrilmolekül ist fehlgeordnet und zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME, DFIX und ISOR verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2 σ (F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18279ocu.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	4045(1)	1559(1)	6014(1)	24(1)
N(1)	3145(2)	1879(1)	6804(1)	25(1)
N(2)	3186(2)	1017(1)	6097(1)	25(1)
N(3)	3955(3)	1136(1)	4969(2)	28(1)
N(4)	2818(2)	1867(1)	5420(1)	25(1)
C(1)	2251(3)	1529(1)	6730(2)	29(1)
C(2)	2496(3)	1042(1)	6504(2)	27(1)
C(3)	1950(3)	642(1)	6621(2)	32(1)
C(4)	2069(3)	221(2)	6289(2)	37(1)
C(5)	2728(3)	211(1)	5837(2)	34(1)
C(6)	3270(3)	614(1)	5752(2)	27(1)
C(7)	3981(3)	648(1)	5255(2)	31(1)
C(8)	2844(3)	1263(1)	4567(2)	31(1)
C(9)	2513(3)	1747(1)	4737(2)	27(1)
C(10)	1874(3)	2054(2)	4259(2)	34(1)
C(11)	1516(3)	2466(2)	4493(2)	36(1)
C(12)	1749(3)	2562(1)	5199(2)	33(1)
C(13)	2412(3)	2251(1)	5651(2)	27(1)
C(14)	2720(3)	2323(1)	6429(2)	30(1)
C(15)	3685(3)	1982(2)	7567(2)	34(1)
C(16)	4048(4)	1505(2)	7931(2)	42(1)
C(17)	2950(3)	2241(2)	7937(2)	42(1)
C(18)	4678(3)	2284(2)	7613(2)	42(1)
C(19)	4736(3)	1193(2)	4519(2)	37(1)
C(20)	4580(3)	1681(2)	4173(2)	38(1)
C(21)	4552(4)	802(2)	3953(2)	48(1)
C(22)	5890(3)	1162(2)	4973(2)	43(1)
N(5)	5397(2)	1293(1)	6593(2)	26(1)
C(23)	5560(3)	867(2)	6899(2)	36(1)
C(24)	6559(3)	712(2)	7278(2)	41(1)
C(25)	7430(4)	1010(2)	7362(2)	43(1)

C(26)	7282(3)	1455(1)	7054(2)	33(1)
C(27)	6261(3)	1583(1)	6677(2)	26(1)
C(28)	6007(3)	2043(1)	6326(2)	24(1)
N(6)	4962(2)	2083(1)	5972(1)	25(1)
N(7)	4641(2)	2508(1)	5630(1)	25(1)
N(8)	6765(2)	2361(1)	6386(1)	26(1)
N(9)	6451(2)	2788(1)	6045(1)	24(1)
C(29)	5405(3)	2826(1)	5693(2)	24(1)
C(30)	5134(3)	3288(1)	5346(2)	26(1)
C(31)	4110(3)	3416(1)	4981(2)	33(1)
C(32)	3938(3)	3858(2)	4678(2)	37(1)
C(33)	4806(3)	4158(2)	4747(2)	37(1)
C(34)	5821(3)	4011(1)	5121(2)	32(1)
N(10)	5998(2)	3581(1)	5422(2)	26(1)
Co(2)	7359(1)	3317(1)	5998(1)	22(1)
N(11)	7440(2)	3749(1)	7030(1)	26(1)
N(12)	8211(2)	3861(1)	5909(1)	24(1)
N(13)	8271(2)	2994(1)	5218(1)	25(1)
N(14)	8591(2)	3013(1)	6601(1)	24(1)
C(35)	7432(3)	4238(1)	6754(2)	30(1)
C(36)	8111(3)	4268(1)	6242(2)	26(1)
C(37)	8612(3)	4679(1)	6122(2)	36(1)
C(38)	9260(3)	4666(2)	5662(2)	39(1)
C(39)	9415(3)	4239(1)	5351(2)	33(1)
C(40)	8897(3)	3836(1)	5496(2)	26(1)
C(41)	9161(3)	3349(1)	5293(2)	28(1)
C(42)	8692(3)	2549(1)	5594(2)	28(1)
C(43)	8996(3)	2628(1)	6368(2)	27(1)
C(44)	9664(3)	2321(1)	6828(2)	31(1)
C(45)	9917(3)	2426(2)	7537(2)	34(1)
C(46)	9551(3)	2844(2)	7758(2)	32(1)
C(47)	8894(3)	3139(1)	7274(2)	26(1)
C(48)	8556(3)	3627(1)	7441(2)	29(1)
C(49)	6648(3)	3694(1)	7468(2)	31(1)
C(50)	5503(3)	3718(2)	7004(2)	38(1)
C(51)	6814(4)	4082(2)	8031(2)	41(1)

C(52)	6803(3)	3204(2)	7815(2)	37(1)
C(53)	7725(3)	2900(1)	4454(2)	29(1)
C(54)	8484(3)	2658(2)	4081(2)	36(1)
C(55)	6743(3)	2582(2)	4405(2)	36(1)
C(56)	7342(3)	3374(2)	4098(2)	35(1)
P(1)	1875(1)	3678(1)	7033(1)	38(1)
F(1)	1860(3)	3791(2)	6252(2)	94(1)
F(2)	2978(2)	3409(1)	7147(2)	99(1)
F(3)	2486(3)	4155(1)	7288(2)	79(1)
F(4)	742(2)	3937(1)	6908(2)	77(1)
F(5)	1246(2)	3198(1)	6776(2)	58(1)
F(6)	1842(3)	3568(1)	7801(1)	88(1)
P(2)	694(1)	3934(1)	3501(1)	33(1)
F(7)	-66(2)	4379(1)	3323(2)	83(1)
F(8)	240(3)	3744(1)	2732(1)	74(1)
F(9)	1615(2)	4220(1)	3271(2)	67(1)
F(10)	1168(2)	4141(1)	4259(1)	68(1)
F(11)	-200(3)	3649(1)	3724(2)	93(1)
F(12)	1478(3)	3494(1)	3670(2)	84(1)
P(3)	-494(1)	3802(1)	9916(1)	36(1)
F(13)	-1134(3)	4268(1)	9655(2)	93(1)
F(14)	-1583(2)	3516(1)	9770(2)	81(1)
F(15)	-409(3)	3682(2)	9164(2)	97(1)
F(16)	617(2)	4075(1)	10061(2)	71(1)
F(17)	-542(3)	3903(2)	10683(2)	101(1)
F(18)	158(2)	3327(1)	10194(2)	65(1)
N(15)	2843(4)	5183(2)	9037(2)	64(1)
C(57)	1960(5)	5123(2)	8891(3)	68(2)
C(58)	825(5)	5040(3)	8739(4)	122(3)
C(59)	386(5)	4743(3)	8114(3)	104(3)
N(16)	5206(19)	5104(7)	6726(15)	157(10)
C(60)	4506(19)	4905(9)	6464(14)	103(10)
C(61)	3520(16)	4660(7)	6183(14)	136(9)
C(62)	2564(18)	4939(10)	5864(14)	148(12)
N(16A)	4888(11)	4909(7)	6239(8)	90(5)
C(60A)	4022(11)	4843(6)	6067(9)	70(5)

C(61A)	2900(10)	4729(5)	5778(8)	60(3)
C(62A)	2166(9)	4998(5)	6118(6)	61(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18279ocu.

Co(1)-N(6)	1.906(3)	N(5)-C(23)	1.335(5)
Co(1)-N(2)	1.917(3)	N(5)-C(27)	1.357(5)
Co(1)-N(4)	1.918(3)	C(23)-C(24)	1.384(6)
Co(1)-N(5)	1.972(3)	C(24)-C(25)	1.378(6)
Co(1)-N(1)	2.361(3)	C(25)-C(26)	1.383(6)
Co(1)-N(3)	2.370(3)	C(26)-C(27)	1.384(5)
N(1)-C(14)	1.483(5)	C(27)-C(28)	1.465(5)
N(1)-C(1)	1.494(5)	C(28)-N(8)	1.308(5)
N(1)-C(15)	1.523(5)	C(28)-N(6)	1.354(5)
N(2)-C(6)	1.344(5)	N(6)-N(7)	1.384(4)
N(2)-C(2)	1.351(5)	N(7)-C(29)	1.312(5)
N(3)-C(7)	1.483(5)	N(8)-N(9)	1.388(4)
N(3)-C(8)	1.492(5)	N(9)-C(29)	1.353(5)
N(3)-C(19)	1.520(5)	N(9)-Co(2)	1.910(3)
N(4)-C(13)	1.334(5)	C(29)-C(30)	1.470(5)
N(4)-C(9)	1.353(5)	C(30)-N(10)	1.364(5)
C(1)-C(2)	1.501(5)	C(30)-C(31)	1.381(5)
C(2)-C(3)	1.377(5)	C(31)-C(32)	1.374(6)
C(3)-C(4)	1.382(6)	C(32)-C(33)	1.381(6)
C(4)-C(5)	1.389(6)	C(33)-C(34)	1.390(6)
C(5)-C(6)	1.366(5)	C(34)-N(10)	1.342(5)
C(6)-C(7)	1.515(5)	N(10)-Co(2)	1.975(3)
C(8)-C(9)	1.492(5)	Co(2)-N(12)	1.918(3)
C(9)-C(10)	1.385(5)	Co(2)-N(14)	1.926(3)
C(10)-C(11)	1.372(6)	Co(2)-N(13)	2.358(3)
C(11)-C(12)	1.384(6)	Co(2)-N(11)	2.362(3)
C(12)-C(13)	1.380(5)	N(11)-C(35)	1.479(5)
C(13)-C(14)	1.506(5)	N(11)-C(48)	1.499(5)
C(15)-C(18)	1.520(6)	N(11)-C(49)	1.514(5)
C(15)-C(17)	1.527(6)	N(12)-C(36)	1.344(5)
C(15)-C(16)	1.538(6)	N(12)-C(40)	1.357(5)
C(19)-C(20)	1.525(6)	N(13)-C(42)	1.486(5)
C(19)-C(22)	1.530(6)	N(13)-C(41)	1.499(5)
C(19)-C(21)	1.546(6)	N(13)-C(53)	1.523(4)

N(14)-C(43)	1.336(5)	P(1)-F(5)	1.589(3)
N(14)-C(47)	1.341(5)	P(1)-F(4)	1.593(3)
C(35)-C(36)	1.510(5)	P(2)-F(11)	1.562(3)
C(36)-C(37)	1.374(5)	P(2)-F(7)	1.570(3)
C(37)-C(38)	1.392(6)	P(2)-F(12)	1.578(3)
C(38)-C(39)	1.387(6)	P(2)-F(8)	1.581(3)
C(39)-C(40)	1.384(5)	P(2)-F(10)	1.583(3)
C(40)-C(41)	1.491(5)	P(2)-F(9)	1.595(3)
C(42)-C(43)	1.503(5)	P(3)-F(13)	1.564(3)
C(43)-C(44)	1.383(5)	P(3)-F(15)	1.564(3)
C(44)-C(45)	1.394(6)	P(3)-F(17)	1.569(3)
C(45)-C(46)	1.382(6)	P(3)-F(14)	1.580(3)
C(46)-C(47)	1.381(5)	P(3)-F(16)	1.585(3)
C(47)-C(48)	1.501(5)	P(3)-F(18)	1.597(3)
C(49)-C(50)	1.526(6)	N(15)-C(57)	1.113(7)
C(49)-C(52)	1.530(6)	C(57)-C(58)	1.436(8)
C(49)-C(51)	1.537(5)	C(58)-C(59)	1.482(4)
C(53)-C(56)	1.530(5)	N(16)-C(60)	1.075(18)
C(53)-C(55)	1.533(5)	C(60)-C(61)	1.427(17)
C(53)-C(54)	1.534(5)	C(61)-C(62)	1.458(16)
P(1)-F(6)	1.569(3)	N(16A)-C(60A)	1.097(17)
P(1)-F(3)	1.571(3)	C(60A)-C(61A)	1.448(15)
P(1)-F(2)	1.576(3)	C(61A)-C(62A)	1.503(14)
P(1)-F(1)	1.580(3)		
N(6)-Co(1)-N(2)	176.75(13)	N(2)-Co(1)-N(3)	77.21(12)
N(6)-Co(1)-N(4)	92.71(13)	N(4)-Co(1)-N(3)	80.89(12)
N(2)-Co(1)-N(4)	90.50(13)	N(5)-Co(1)-N(3)	98.90(12)
N(6)-Co(1)-N(5)	81.57(12)	N(1)-Co(1)-N(3)	148.64(11)
N(2)-Co(1)-N(5)	95.24(13)	C(14)-N(1)-C(1)	109.3(3)
N(4)-Co(1)-N(5)	174.07(13)	C(14)-N(1)-C(15)	110.8(3)
N(6)-Co(1)-N(1)	98.78(12)	C(1)-N(1)-C(15)	111.5(3)
N(2)-Co(1)-N(1)	81.42(12)	C(14)-N(1)-Co(1)	99.6(2)
N(4)-Co(1)-N(1)	76.58(11)	C(1)-N(1)-Co(1)	100.6(2)
N(5)-Co(1)-N(1)	105.72(11)	C(15)-N(1)-Co(1)	123.9(2)
N(6)-Co(1)-N(3)	103.84(11)	C(6)-N(2)-C(2)	120.2(3)

C(6)-N(2)-Co(1)	120.1(2)	C(18)-C(15)-C(16)	108.1(4)
C(2)-N(2)-Co(1)	119.7(3)	N(1)-C(15)-C(16)	107.9(3)
C(7)-N(3)-C(8)	110.5(3)	C(17)-C(15)-C(16)	109.9(3)
C(7)-N(3)-C(19)	111.7(3)	N(3)-C(19)-C(20)	109.2(3)
C(8)-N(3)-C(19)	110.6(3)	N(3)-C(19)-C(22)	109.8(3)
C(7)-N(3)-Co(1)	97.9(2)	C(20)-C(19)-C(22)	108.1(4)
C(8)-N(3)-Co(1)	99.8(2)	N(3)-C(19)-C(21)	110.7(3)
C(19)-N(3)-Co(1)	125.1(2)	C(20)-C(19)-C(21)	109.5(3)
C(13)-N(4)-C(9)	120.6(3)	C(22)-C(19)-C(21)	109.4(4)
C(13)-N(4)-Co(1)	119.2(2)	C(23)-N(5)-C(27)	117.3(3)
C(9)-N(4)-Co(1)	119.0(3)	C(23)-N(5)-Co(1)	128.1(3)
N(1)-C(1)-C(2)	114.5(3)	C(27)-N(5)-Co(1)	114.6(2)
N(2)-C(2)-C(3)	120.3(4)	N(5)-C(23)-C(24)	122.9(4)
N(2)-C(2)-C(1)	116.7(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.4(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.5(3)	C(24)-C(25)-C(26)	118.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(4)	C(25)-C(26)-C(27)	118.6(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(4)	N(5)-C(27)-C(26)	123.1(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.8(4)	N(5)-C(27)-C(28)	113.5(3)
N(2)-C(6)-C(5)	121.7(3)	C(26)-C(27)-C(28)	123.5(4)
N(2)-C(6)-C(7)	115.0(3)	N(8)-C(28)-N(6)	127.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)	123.3(3)	N(8)-C(28)-C(27)	119.4(3)
N(3)-C(7)-C(6)	110.6(3)	N(6)-C(28)-C(27)	113.0(3)
C(9)-C(8)-N(3)	112.9(3)	C(28)-N(6)-N(7)	117.3(3)
N(4)-C(9)-C(10)	120.1(4)	C(28)-N(6)-Co(1)	117.3(2)
N(4)-C(9)-C(8)	115.3(3)	N(7)-N(6)-Co(1)	125.3(2)
C(10)-C(9)-C(8)	124.5(3)	C(29)-N(7)-N(6)	114.7(3)
C(11)-C(10)-C(9)	118.9(4)	C(28)-N(8)-N(9)	115.5(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.5(4)	C(29)-N(9)-N(8)	116.4(3)
C(13)-C(12)-C(11)	118.0(4)	C(29)-N(9)-Co(2)	117.2(2)
N(4)-C(13)-C(12)	121.5(3)	N(8)-N(9)-Co(2)	126.3(2)
N(4)-C(13)-C(14)	116.1(3)	N(7)-C(29)-N(9)	128.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)	122.5(3)	N(7)-C(29)-C(30)	118.3(3)
N(1)-C(14)-C(13)	111.7(3)	N(9)-C(29)-C(30)	113.2(3)
C(18)-C(15)-N(1)	109.1(3)	N(10)-C(30)-C(31)	122.9(3)
C(18)-C(15)-C(17)	109.0(3)	N(10)-C(30)-C(29)	113.3(3)
N(1)-C(15)-C(17)	112.9(3)	C(31)-C(30)-C(29)	123.8(4)

C(32)-C(31)-C(30)	119.3(4)	C(53)-N(13)-Co(2)	122.8(2)
C(31)-C(32)-C(33)	118.4(4)	C(43)-N(14)-C(47)	121.4(3)
C(32)-C(33)-C(34)	119.9(4)	C(43)-N(14)-Co(2)	118.6(2)
N(10)-C(34)-C(33)	122.3(4)	C(47)-N(14)-Co(2)	118.9(3)
C(34)-N(10)-C(30)	117.1(3)	N(11)-C(35)-C(36)	110.6(3)
C(34)-N(10)-Co(2)	128.3(3)	N(12)-C(36)-C(37)	121.4(3)
C(30)-N(10)-Co(2)	114.5(2)	N(12)-C(36)-C(35)	115.5(3)
N(9)-Co(2)-N(12)	176.90(13)	C(37)-C(36)-C(35)	123.1(3)
N(9)-Co(2)-N(14)	92.38(13)	C(36)-C(37)-C(38)	118.8(4)
N(12)-Co(2)-N(14)	90.64(12)	C(39)-C(38)-C(37)	119.7(4)
N(9)-Co(2)-N(10)	81.76(12)	C(40)-C(39)-C(38)	118.9(4)
N(12)-Co(2)-N(10)	95.25(13)	N(12)-C(40)-C(39)	120.6(3)
N(14)-Co(2)-N(10)	173.71(13)	N(12)-C(40)-C(41)	116.2(3)
N(9)-Co(2)-N(13)	98.62(12)	C(39)-C(40)-C(41)	122.7(3)
N(12)-Co(2)-N(13)	81.39(12)	C(40)-C(41)-N(13)	114.5(3)
N(14)-Co(2)-N(13)	76.46(11)	N(13)-C(42)-C(43)	110.8(3)
N(10)-Co(2)-N(13)	106.55(11)	N(14)-C(43)-C(44)	120.7(3)
N(9)-Co(2)-N(11)	104.27(11)	N(14)-C(43)-C(42)	116.9(3)
N(12)-Co(2)-N(11)	76.91(11)	C(44)-C(43)-C(42)	122.4(3)
N(14)-Co(2)-N(11)	81.02(12)	C(43)-C(44)-C(45)	118.6(4)
N(10)-Co(2)-N(11)	98.16(12)	C(46)-C(45)-C(44)	119.4(4)
N(13)-Co(2)-N(11)	148.37(11)	C(47)-C(46)-C(45)	119.3(3)
C(35)-N(11)-C(48)	109.1(3)	N(14)-C(47)-C(46)	120.2(4)
C(35)-N(11)-C(49)	111.5(3)	N(14)-C(47)-C(48)	115.8(3)
C(48)-N(11)-C(49)	111.1(3)	C(46)-C(47)-C(48)	123.8(3)
C(35)-N(11)-Co(2)	99.3(2)	N(11)-C(48)-C(47)	112.4(3)
C(48)-N(11)-Co(2)	100.1(2)	N(11)-C(49)-C(50)	109.9(3)
C(49)-N(11)-Co(2)	124.3(2)	N(11)-C(49)-C(52)	108.8(3)
C(36)-N(12)-C(40)	120.2(3)	C(50)-C(49)-C(52)	107.7(3)
C(36)-N(12)-Co(2)	120.2(2)	N(11)-C(49)-C(51)	111.1(3)
C(40)-N(12)-Co(2)	119.6(2)	C(50)-C(49)-C(51)	109.8(3)
C(42)-N(13)-C(41)	109.9(3)	C(52)-C(49)-C(51)	109.5(3)
C(42)-N(13)-C(53)	111.7(3)	N(13)-C(53)-C(56)	108.7(3)
C(41)-N(13)-C(53)	111.0(3)	N(13)-C(53)-C(55)	109.0(3)
C(42)-N(13)-Co(2)	100.0(2)	C(56)-C(53)-C(55)	108.5(3)
C(41)-N(13)-Co(2)	100.3(2)	N(13)-C(53)-C(54)	111.8(3)

C(56)-C(53)-C(54)	109.5(3)	F(15)-P(3)-F(14)	89.7(2)
C(55)-C(53)-C(54)	109.3(3)	F(17)-P(3)-F(14)	90.7(2)
F(6)-P(1)-F(3)	89.67(19)	F(13)-P(3)-F(16)	91.63(19)
F(6)-P(1)-F(2)	91.0(2)	F(15)-P(3)-F(16)	89.65(19)
F(3)-P(1)-F(2)	90.2(2)	F(17)-P(3)-F(16)	89.9(2)
F(6)-P(1)-F(1)	177.9(2)	F(14)-P(3)-F(16)	178.43(19)
F(3)-P(1)-F(1)	91.2(2)	F(13)-P(3)-F(18)	179.1(2)
F(2)-P(1)-F(1)	91.0(2)	F(15)-P(3)-F(18)	89.4(2)
F(6)-P(1)-F(5)	90.24(18)	F(17)-P(3)-F(18)	88.0(2)
F(3)-P(1)-F(5)	179.5(2)	F(14)-P(3)-F(18)	90.13(17)
F(2)-P(1)-F(5)	90.31(18)	F(16)-P(3)-F(18)	88.45(17)
F(1)-P(1)-F(5)	88.86(18)	N(15)-C(57)-C(58)	177.0(8)
F(6)-P(1)-F(4)	89.3(2)	C(57)-C(58)-C(59)	114.5(6)
F(3)-P(1)-F(4)	91.41(19)	N(16)-C(60)-C(61)	173(4)
F(2)-P(1)-F(4)	178.4(2)	C(60)-C(61)-C(62)	119(2)
F(1)-P(1)-F(4)	88.8(2)	N(16A)-C(60A)-C(61A)	174(2)
F(5)-P(1)-F(4)	88.07(17)	C(60A)-C(61A)-C(62A)	113.1(11)
F(11)-P(2)-F(7)	90.5(2)		
F(11)-P(2)-F(12)	90.9(2)		
F(7)-P(2)-F(12)	178.6(2)		
F(11)-P(2)-F(8)	89.1(2)		
F(7)-P(2)-F(8)	89.97(18)		
F(12)-P(2)-F(8)	89.81(18)		
F(11)-P(2)-F(10)	92.78(19)		
F(7)-P(2)-F(10)	89.25(18)		
F(12)-P(2)-F(10)	90.93(18)		
F(8)-P(2)-F(10)	178.0(2)		
F(11)-P(2)-F(9)	179.2(2)		
F(7)-P(2)-F(9)	90.25(19)		
F(12)-P(2)-F(9)	88.35(19)		
F(8)-P(2)-F(9)	90.66(18)		
F(10)-P(2)-F(9)	87.48(17)		
F(13)-P(3)-F(15)	91.5(2)		
F(13)-P(3)-F(17)	91.1(2)		
F(15)-P(3)-F(17)	177.4(2)		
F(13)-P(3)-F(14)	89.80(19)		



Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18279ocu.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Co(1)	25(1)	24(1)	21(1)	2(1)	5(1)	-2(1)
N(1)	27(2)	30(2)	18(2)	-4(1)	7(1)	-2(1)
N(2)	24(2)	31(2)	20(2)	4(1)	4(1)	0(1)
N(3)	32(2)	34(2)	21(2)	-2(1)	12(1)	-6(2)
N(4)	29(2)	26(2)	20(2)	1(1)	8(1)	-5(1)
C(1)	28(2)	36(2)	26(2)	-3(2)	12(2)	-5(2)
C(2)	29(2)	32(2)	19(2)	5(2)	3(2)	-1(2)
C(3)	29(2)	39(2)	28(2)	6(2)	9(2)	-1(2)
C(4)	36(2)	33(2)	42(2)	5(2)	11(2)	-6(2)
C(5)	37(2)	29(2)	35(2)	-1(2)	9(2)	0(2)
C(6)	30(2)	24(2)	27(2)	-1(2)	6(2)	-1(2)
C(7)	37(2)	28(2)	32(2)	-5(2)	14(2)	-4(2)
C(8)	34(2)	39(2)	19(2)	0(2)	7(2)	-9(2)
C(9)	28(2)	31(2)	23(2)	2(2)	8(2)	-8(2)
C(10)	30(2)	48(3)	23(2)	5(2)	2(2)	-7(2)
C(11)	29(2)	42(2)	33(2)	10(2)	3(2)	1(2)
C(12)	30(2)	31(2)	38(2)	4(2)	8(2)	1(2)
C(13)	22(2)	29(2)	29(2)	-1(2)	5(2)	-4(2)
C(14)	31(2)	30(2)	27(2)	-2(2)	7(2)	-1(2)
C(15)	39(2)	44(2)	19(2)	-5(2)	8(2)	-6(2)
C(16)	47(3)	55(3)	22(2)	1(2)	7(2)	1(2)
C(17)	46(3)	55(3)	26(2)	-7(2)	11(2)	0(2)
C(18)	36(2)	61(3)	27(2)	-10(2)	5(2)	-10(2)
C(19)	36(2)	46(3)	33(2)	-10(2)	16(2)	-7(2)
C(20)	44(3)	46(3)	31(2)	0(2)	19(2)	-14(2)
C(21)	50(3)	59(3)	43(3)	-18(2)	28(2)	-10(2)
C(22)	39(2)	54(3)	40(2)	-3(2)	20(2)	-2(2)
N(5)	31(2)	22(2)	26(2)	3(1)	8(1)	-2(1)
C(23)	41(2)	33(2)	35(2)	-1(2)	12(2)	-9(2)
C(24)	41(3)	33(2)	42(2)	10(2)	0(2)	5(2)
C(25)	39(3)	37(2)	46(2)	7(2)	1(2)	1(2)
C(26)	27(2)	32(2)	38(2)	3(2)	2(2)	0(2)

C(27)	30(2)	24(2)	24(2)	0(2)	8(2)	-1(2)
C(28)	28(2)	25(2)	22(2)	-3(2)	9(2)	-3(2)
N(6)	26(2)	25(2)	21(2)	2(1)	3(1)	-4(1)
N(7)	27(2)	24(2)	23(2)	0(1)	6(1)	-2(1)
N(8)	32(2)	24(2)	21(2)	2(1)	5(1)	-1(1)
N(9)	27(2)	23(2)	22(2)	2(1)	5(1)	-2(1)
C(29)	30(2)	24(2)	17(2)	-2(1)	3(2)	-2(2)
C(30)	31(2)	27(2)	20(2)	-1(2)	7(2)	-3(2)
C(31)	34(2)	30(2)	30(2)	1(2)	0(2)	0(2)
C(32)	32(2)	40(2)	35(2)	3(2)	2(2)	4(2)
C(33)	42(2)	34(2)	33(2)	8(2)	5(2)	8(2)
C(34)	41(2)	28(2)	28(2)	-2(2)	12(2)	-5(2)
N(10)	33(2)	25(2)	23(2)	0(1)	9(1)	1(1)
Co(2)	26(1)	22(1)	18(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
N(11)	32(2)	29(2)	20(2)	-3(1)	10(1)	-6(1)
N(12)	28(2)	25(2)	19(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
N(13)	32(2)	26(2)	16(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
N(14)	27(2)	23(2)	21(2)	0(1)	5(1)	-3(1)
C(35)	37(2)	30(2)	25(2)	-2(2)	14(2)	-2(2)
C(36)	33(2)	21(2)	23(2)	-1(2)	4(2)	-2(2)
C(37)	50(3)	28(2)	33(2)	1(2)	15(2)	-2(2)
C(38)	52(3)	33(2)	38(2)	5(2)	22(2)	-10(2)
C(39)	45(2)	32(2)	26(2)	5(2)	17(2)	-2(2)
C(40)	31(2)	29(2)	18(2)	1(2)	3(2)	-2(2)
C(41)	31(2)	32(2)	22(2)	1(2)	10(2)	-2(2)
C(42)	34(2)	25(2)	24(2)	-2(2)	9(2)	0(2)
C(43)	27(2)	26(2)	26(2)	3(2)	7(2)	-3(2)
C(44)	27(2)	30(2)	34(2)	3(2)	6(2)	1(2)
C(45)	29(2)	37(2)	30(2)	11(2)	0(2)	0(2)
C(46)	31(2)	42(2)	20(2)	4(2)	4(2)	-7(2)
C(47)	26(2)	31(2)	21(2)	2(2)	7(2)	-5(2)
C(48)	33(2)	35(2)	18(2)	-3(2)	4(2)	-5(2)
C(49)	37(2)	36(2)	23(2)	-1(2)	14(2)	-3(2)
C(50)	38(2)	43(2)	36(2)	0(2)	16(2)	-2(2)
C(51)	49(3)	46(3)	33(2)	-8(2)	21(2)	-4(2)
C(52)	42(2)	42(2)	30(2)	0(2)	15(2)	-10(2)

C(53)	34(2)	35(2)	18(2)	-4(2)	7(2)	-3(2)
C(54)	48(3)	35(2)	26(2)	-8(2)	12(2)	0(2)
C(55)	42(2)	43(2)	20(2)	-8(2)	3(2)	-9(2)
C(56)	38(2)	41(2)	23(2)	0(2)	5(2)	3(2)
P(1)	41(1)	40(1)	34(1)	3(1)	8(1)	2(1)
F(1)	115(3)	128(3)	46(2)	3(2)	35(2)	-36(3)
F(2)	40(2)	85(3)	166(4)	-30(3)	14(2)	8(2)
F(3)	92(2)	51(2)	80(2)	-3(2)	-1(2)	-23(2)
F(4)	62(2)	79(2)	79(2)	-11(2)	-1(2)	30(2)
F(5)	55(2)	48(2)	68(2)	-4(1)	12(1)	-4(1)
F(6)	110(3)	115(3)	34(2)	13(2)	9(2)	-27(2)
P(2)	40(1)	30(1)	31(1)	-3(1)	14(1)	-5(1)
F(7)	53(2)	54(2)	121(3)	-24(2)	-18(2)	13(2)
F(8)	97(2)	74(2)	42(2)	-18(2)	2(2)	-5(2)
F(9)	71(2)	67(2)	76(2)	-4(2)	43(2)	-20(2)
F(10)	70(2)	93(2)	39(2)	-23(2)	11(1)	-1(2)
F(11)	88(3)	104(3)	102(3)	1(2)	51(2)	-47(2)
F(12)	84(2)	39(2)	110(3)	-4(2)	-9(2)	17(2)
P(3)	38(1)	33(1)	36(1)	-4(1)	5(1)	0(1)
F(13)	81(2)	43(2)	139(3)	19(2)	0(2)	20(2)
F(14)	38(2)	54(2)	145(3)	0(2)	11(2)	-4(2)
F(15)	107(3)	144(4)	34(2)	-16(2)	9(2)	-3(3)
F(16)	60(2)	69(2)	77(2)	-1(2)	3(2)	-24(2)
F(17)	121(3)	137(4)	59(2)	-24(2)	47(2)	14(3)
F(18)	45(2)	54(2)	91(2)	13(2)	12(2)	11(1)
N(15)	56(3)	61(3)	66(3)	16(2)	1(2)	3(2)
C(57)	63(4)	65(4)	72(4)	-11(3)	8(3)	5(3)
C(58)	82(5)	136(6)	142(6)	-61(5)	18(4)	0(4)
C(59)	69(4)	135(7)	110(5)	-74(5)	27(4)	-17(4)
N(16)	240(30)	98(17)	140(20)	43(13)	71(19)	68(17)
C(60)	150(30)	85(18)	90(20)	55(17)	60(20)	29(17)
C(61)	107(19)	120(20)	190(30)	-8(19)	59(18)	-2(16)
C(62)	142(17)	140(17)	138(16)	49(13)	-4(12)	4(13)
N(16A)	80(9)	91(11)	115(12)	57(10)	56(9)	12(8)
C(60A)	78(12)	49(8)	88(12)	35(9)	31(9)	2(8)
C(61A)	51(8)	58(8)	80(9)	-16(7)	33(7)	-7(7)

C(62A) 50(7) 71(8) 57(7) 0(6) 2(6) -7(6)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18279ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1610	1653	6386	35
H(1B)	2069	1502	7183	35
H(3)	1496	655	6927	38
H(4)	1703	-58	6369	44
H(5)	2800	-72	5591	40
H(7A)	4727	564	5504	38
H(7B)	3732	419	4869	38
H(8A)	2800	1248	4063	37
H(8B)	2336	1026	4666	37
H(10)	1688	1980	3776	41
H(11)	1106	2686	4169	43
H(12)	1462	2835	5368	40
H(14A)	3272	2575	6551	35
H(14B)	2084	2429	6578	35
H(16A)	3417	1320	7958	63
H(16B)	4499	1565	8402	63
H(16C)	4460	1327	7665	63
H(17A)	2795	2560	7741	63
H(17B)	3305	2264	8436	63
H(17C)	2278	2063	7872	63
H(18A)	5180	2110	7410	63
H(18B)	5024	2356	8103	63
H(18C)	4470	2582	7357	63
H(20A)	3896	1687	3813	58
H(20B)	5169	1744	3958	58
H(20C)	4573	1925	4523	58

H(21A)	4792	495	4172	72
H(21B)	4961	879	3616	72
H(21C)	3786	785	3714	72
H(22A)	6032	1430	5300	64
H(22B)	6389	1174	4677	64
H(22C)	5989	863	5235	64
H(23)	4962	660	6854	43
H(24)	6643	403	7478	49
H(25)	8121	912	7627	51
H(26)	7868	1668	7100	40
H(31)	3530	3200	4939	40
H(32)	3239	3955	4429	44
H(33)	4710	4465	4538	45
H(34)	6409	4223	5164	38
H(35A)	7713	4461	7144	35
H(35B)	6686	4332	6521	35
H(37)	8517	4967	6350	43
H(38)	9595	4948	5560	47
H(39)	9869	4224	5045	39
H(41A)	9796	3231	5648	33
H(41B)	9358	3370	4844	33
H(42A)	9329	2441	5446	33
H(42B)	8139	2298	5473	33
H(44)	9944	2045	6663	37
H(45)	10337	2211	7866	40
H(46)	9750	2928	8237	38
H(48A)	8593	3644	7944	35
H(48B)	9062	3864	7341	35
H(50A)	5410	4011	6728	56
H(50B)	4996	3715	7295	56
H(50C)	5368	3442	6691	56
H(51A)	7580	4110	8264	61
H(51B)	6419	3997	8374	61
H(51C)	6547	4387	7814	61
H(52A)	6825	2961	7466	56
H(52B)	6205	3138	8021	56

H(52C)	7479	3200	8181	56
H(54A)	8665	2339	4275	54
H(54B)	9141	2847	4147	54
H(54C)	8131	2632	3582	54
H(55A)	6978	2273	4619	54
H(55B)	6361	2536	3914	54
H(55C)	6264	2734	4651	54
H(56A)	6930	3316	3616	52
H(56B)	7964	3574	4098	52
H(56C)	6886	3537	4350	52
H(58A)	452	5351	8673	147
H(58B)	665	4884	9147	147
H(59A)	680	4851	7733	156
H(59B)	-397	4771	7975	156
H(59C)	586	4410	8223	156
H(61A)	3362	4469	6562	163
H(61B)	3637	4434	5827	163
H(62A)	1923	4748	5848	222
H(62B)	2576	5029	5390	222
H(62C)	2553	5226	6141	222
H(61C)	2795	4384	5833	72
H(61D)	2701	4801	5274	72
H(62D)	2342	4920	6616	92
H(62E)	1420	4909	5900	92
H(62F)	2257	5340	6061	92

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18279ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...F(18)#1	0.99	2.61	3.535(5)	155.2
C(7)-H(7B)...N(15)#1	0.99	2.43	3.410(6)	168.5
C(8)-H(8A)...F(6)#1	0.99	2.54	3.443(4)	150.9
C(8)-H(8B)...F(16)#1	0.99	2.55	3.405(5)	144.0
C(10)-H(10)...F(6)#1	0.95	2.52	3.375(5)	149.2
C(14)-H(14B)...F(5)	0.99	2.49	3.294(5)	137.6
C(17)-H(17C)...F(12)#2	0.98	2.62	3.382(6)	134.2
C(22)-H(22C)...N(15)#3	0.98	2.62	3.528(7)	153.5
C(23)-H(23)...N(2)	0.95	2.59	3.092(5)	113.1
C(33)-H(33)...N(16A)#4	0.95	2.48	3.357(17)	152.7
C(34)-H(34)...N(12)	0.95	2.62	3.104(5)	112.4
C(37)-H(37)...F(9)#4	0.95	2.43	3.364(5)	167.9
C(39)-H(39)...F(10)#5	0.95	2.58	3.530(5)	176.4
C(41)-H(41A)...F(5)#5	0.99	2.52	3.463(5)	158.8
C(41)-H(41B)...F(11)#5	0.99	2.56	3.529(5)	165.5
C(42)-H(42A)...F(18)#6	0.99	2.52	3.326(5)	138.7
C(48)-H(48A)...F(15)#5	0.99	2.43	3.341(4)	152.0
C(48)-H(48B)...F(4)#5	0.99	2.54	3.376(5)	142.0
C(54)-H(54B)...F(11)#5	0.98	2.62	3.432(5)	139.9
C(56)-H(56C)...N(10)	0.98	2.67	3.557(5)	150.4
C(58)-H(58A)...F(17)#7	0.99	2.44	3.241(9)	137.1
C(61)-H(61A)...F(3)	0.99	2.23	3.18(3)	161.1
C(61A)-H(61C)...F(1)	0.99	2.33	3.208(15)	146.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

#7 $-x, -y+1, -z+2$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20074o.

Summenformel	C ₅₆ H ₆₆ Co ₂ F ₃₀ N ₂₀ P ₅	
Molmasse	1861.99	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 10.3070(4)$ Å	$\alpha = 95.227(3)^\circ$
	$b = 13.3845(5)$ Å	$\beta = 108.554(4)^\circ$
	$c = 14.5235(5)$ Å	$\gamma = 94.365(3)^\circ$
Zellvolumen	$1879.78(13)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.645 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.675 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.58 x 0.15 x 0.06 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.944 bis 29.499°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18222	
Unabhängige Reflexe	10469 (Rint = 0.0278)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.960 und 0.768	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	10469 / 168 / 666	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0877	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0493, wR2 = 0.0944	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0422P)^2 + 0.9080P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.025	
Größtes Maximum und Minimum	0.618 und -0.450 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen drei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Die Hexafluorophosphat-Ionen sind zum Teil fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME, ISOR und EADP verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 20074o.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	6131(1)	1296(1)	2161(1)	14(1)
N(1)	7933(1)	700(1)	2594(1)	19(1)
N(2)	6739(1)	1890(1)	3463(1)	16(1)
N(3)	4719(1)	2281(1)	1955(1)	20(1)
N(4)	7098(1)	2300(1)	1759(1)	18(1)
C(1)	8237(2)	618(1)	3667(1)	22(1)
C(2)	7764(2)	1510(1)	4116(1)	19(1)
C(3)	8213(2)	1910(1)	5086(1)	26(1)
C(4)	7542(2)	2686(1)	5372(1)	27(1)
C(5)	6472(2)	3056(1)	4690(1)	25(1)
C(6)	6102(2)	2650(1)	3719(1)	19(1)
C(7)	5075(2)	3021(1)	2879(1)	26(1)
C(8)	4882(2)	2829(1)	1136(1)	24(1)
C(9)	6380(2)	2986(1)	1254(1)	22(1)
C(10)	7033(2)	3683(1)	858(1)	32(1)
C(11)	8414(2)	3649(2)	982(2)	36(1)
C(12)	9129(2)	2926(1)	1492(1)	30(1)
C(13)	8429(2)	2246(1)	1880(1)	21(1)
C(14)	9038(2)	1441(1)	2470(1)	25(1)
C(15)	7967(2)	-315(1)	2096(1)	29(1)
C(16)	3262(2)	1836(1)	1680(1)	28(1)
N(5)	5002(1)	168(1)	2400(1)	17(1)
C(17)	4721(2)	47(1)	3226(1)	23(1)
C(18)	3838(2)	-753(1)	3289(1)	25(1)
C(19)	3252(2)	-1473(1)	2492(1)	26(1)
C(20)	3537(2)	-1361(1)	1633(1)	23(1)
C(21)	4388(2)	-531(1)	1609(1)	17(1)
C(22)	4690(2)	-290(1)	730(1)	16(1)
N(6)	5467(1)	600(1)	860(1)	16(1)
N(7)	4193(1)	-913(1)	-86(1)	17(1)
P(1)	7329(1)	-1704(1)	5184(1)	28(1)

F(1)	8731(1)	-2152(1)	5197(1)	42(1)
F(2)	6531(1)	-2811(1)	4894(1)	44(1)
F(3)	6996(1)	-1573(1)	4053(1)	39(1)
F(4)	8145(2)	-594(1)	5477(1)	51(1)
F(5)	7672(2)	-1830(1)	6315(1)	53(1)
F(6)	5942(1)	-1248(1)	5174(1)	53(1)
P(2)	2550(15)	-4800(12)	1772(10)	34(1)
F(7)	2180(30)	-5937(13)	1910(20)	68(6)
F(8)	3401(18)	-5141(13)	1088(13)	58(4)
F(9)	3815(16)	-4722(12)	2716(12)	86(5)
F(10)	1635(19)	-4429(18)	2409(11)	61(6)
F(11)	1320(19)	-4886(14)	821(10)	70(6)
F(12)	2990(30)	-3632(12)	1796(19)	87(8)
P(2A)	2612(13)	-4805(11)	1702(9)	34(1)
F(7A)	2390(40)	-5865(16)	2060(30)	68(6)
F(8A)	2710(30)	-5294(11)	704(9)	52(5)
F(9A)	4225(13)	-4775(16)	2202(19)	65(5)
F(10A)	2580(30)	-4234(10)	2727(12)	46(4)
F(11A)	1016(12)	-4776(13)	1294(18)	65(5)
F(12A)	2910(30)	-3694(14)	1460(20)	87(8)
P(2B)	2495(4)	-4749(3)	1860(2)	34(1)
F(7B)	2386(7)	-5854(4)	2149(7)	77(2)
F(8B)	3820(4)	-4983(3)	1576(4)	67(1)
F(9B)	3451(4)	-4343(4)	2926(2)	99(1)
F(10B)	1191(5)	-4540(4)	2173(3)	61(1)
F(11B)	1474(5)	-5162(4)	797(3)	89(2)
F(12B)	2558(7)	-3677(3)	1485(4)	65(1)
P(3)	10000	0	0	24(1)
F(13)	9701(3)	-1113(2)	-559(2)	46(1)
F(14)	10434(3)	-428(2)	1028(2)	49(1)
F(15)	8453(5)	-47(6)	4(6)	40(1)
P(3A)	10000	0	0	24(1)
F(13A)	10720(40)	-981(19)	-162(18)	75(7)
F(14A)	10860(30)	100(30)	1127(10)	37(7)
F(15A)	8820(20)	-700(20)	192(11)	59(5)
P(3B)	10000	0	0	24(1)

F(13B)	11478(16)	-240(20)	-43(19)	59(8)
F(14B)	10647(19)	246(18)	1145(8)	53(6)
F(15B)	9664(15)	-1145(7)	76(11)	85(3)
N(8)	9931(2)	-2313(2)	2615(1)	49(1)
C(23)	9637(2)	-2631(2)	1823(2)	36(1)
C(24)	9267(3)	-3019(2)	797(2)	55(1)
N(9)	8513(3)	4139(2)	3562(2)	58(1)
C(25)	9681(3)	4263(2)	3812(2)	43(1)
C(26)	11174(3)	4423(2)	4125(2)	55(1)
N(10)	6073(3)	-2766(2)	1220(2)	68(1)
C(27)	6404(3)	-3192(2)	1881(2)	47(1)
C(28)	6863(3)	-3703(2)	2749(2)	54(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20074o.

Co(1)-N(4)	1.8574(13)	C(21)-C(22)	1.464(2)
Co(1)-N(2)	1.8698(13)	C(22)-N(7)	1.3157(19)
Co(1)-N(6)	1.9145(13)	C(22)-N(6)	1.3459(19)
Co(1)-N(5)	1.9596(13)	N(6)-N(7)#1	1.3705(17)
Co(1)-N(3)	2.0082(13)	P(1)-F(2)	1.5901(13)
Co(1)-N(1)	2.0133(13)	P(1)-F(6)	1.5934(13)
N(1)-C(15)	1.488(2)	P(1)-F(5)	1.5948(13)
N(1)-C(1)	1.506(2)	P(1)-F(3)	1.5958(12)
N(1)-C(14)	1.518(2)	P(1)-F(1)	1.6008(13)
N(2)-C(6)	1.339(2)	P(1)-F(4)	1.6011(14)
N(2)-C(2)	1.344(2)	P(2)-F(11)	1.537(13)
N(3)-C(16)	1.486(2)	P(2)-F(9)	1.551(13)
N(3)-C(8)	1.501(2)	P(2)-F(8)	1.580(12)
N(3)-C(7)	1.518(2)	P(2)-F(7)	1.587(13)
N(4)-C(13)	1.335(2)	P(2)-F(12)	1.588(13)
N(4)-C(9)	1.345(2)	P(2)-F(10)	1.592(13)
C(1)-C(2)	1.495(2)	P(2A)-F(11A)	1.566(13)
C(2)-C(3)	1.378(2)	P(2A)-F(8A)	1.570(12)
C(3)-C(4)	1.394(3)	P(2A)-F(7A)	1.578(13)
C(4)-C(5)	1.385(3)	P(2A)-F(9A)	1.583(13)
C(5)-C(6)	1.385(2)	P(2A)-F(12A)	1.590(13)
C(6)-C(7)	1.491(2)	P(2A)-F(10A)	1.621(12)
C(8)-C(9)	1.494(2)	P(2B)-F(9B)	1.568(4)
C(9)-C(10)	1.379(2)	P(2B)-F(7B)	1.579(4)
C(10)-C(11)	1.381(3)	P(2B)-F(12B)	1.584(4)
C(11)-C(12)	1.386(3)	P(2B)-F(11B)	1.586(4)
C(12)-C(13)	1.386(2)	P(2B)-F(10B)	1.587(4)
C(13)-C(14)	1.489(2)	P(2B)-F(8B)	1.591(4)
N(5)-C(17)	1.341(2)	P(3)-F(13)#2	1.5883(19)
N(5)-C(21)	1.3587(19)	P(3)-F(13)	1.5883(19)
C(17)-C(18)	1.380(2)	P(3)-F(14)#2	1.590(3)
C(18)-C(19)	1.378(2)	P(3)-F(14)	1.590(3)
C(19)-C(20)	1.386(2)	P(3)-F(15)#2	1.593(4)
C(20)-C(21)	1.373(2)	P(3)-F(15)	1.593(4)

P(3A)-F(14A)#2	1.583(13)	P(3B)-F(14B)#2	1.574(9)
P(3A)-F(14A)	1.583(13)	P(3B)-F(13B)	1.600(15)
P(3A)-F(15A)#2	1.592(10)	P(3B)-F(13B)#2	1.600(15)
P(3A)-F(15A)	1.592(10)	N(8)-C(23)	1.126(3)
P(3A)-F(13A)	1.593(12)	C(23)-C(24)	1.449(3)
P(3A)-F(13A)#2	1.593(12)	N(9)-C(25)	1.136(3)
P(3B)-F(15B)#2	1.567(8)	C(25)-C(26)	1.451(4)
P(3B)-F(15B)	1.567(8)	N(10)-C(27)	1.133(3)
P(3B)-F(14B)	1.574(9)	C(27)-C(28)	1.452(3)
N(4)-Co(1)-N(2)	93.43(6)	C(8)-N(3)-C(7)	109.39(13)
N(4)-Co(1)-N(6)	90.61(6)	C(16)-N(3)-Co(1)	116.02(11)
N(2)-Co(1)-N(6)	175.82(6)	C(8)-N(3)-Co(1)	104.79(10)
N(4)-Co(1)-N(5)	172.37(5)	C(7)-N(3)-Co(1)	108.47(10)
N(2)-Co(1)-N(5)	94.14(5)	C(13)-N(4)-C(9)	122.66(15)
N(6)-Co(1)-N(5)	81.84(5)	C(13)-N(4)-Co(1)	119.09(11)
N(4)-Co(1)-N(3)	82.68(6)	C(9)-N(4)-Co(1)	117.77(11)
N(2)-Co(1)-N(3)	85.00(5)	C(2)-C(1)-N(1)	108.42(12)
N(6)-Co(1)-N(3)	96.58(5)	N(2)-C(2)-C(3)	120.26(15)
N(5)-Co(1)-N(3)	97.03(6)	N(2)-C(2)-C(1)	112.39(13)
N(4)-Co(1)-N(1)	85.24(6)	C(3)-C(2)-C(1)	127.26(15)
N(2)-Co(1)-N(1)	82.49(6)	C(2)-C(3)-C(4)	118.22(16)
N(6)-Co(1)-N(1)	96.80(5)	C(5)-C(4)-C(3)	120.60(15)
N(5)-Co(1)-N(1)	96.69(6)	C(6)-C(5)-C(4)	118.53(15)
N(3)-Co(1)-N(1)	162.04(6)	N(2)-C(6)-C(5)	119.90(15)
C(15)-N(1)-C(1)	107.98(13)	N(2)-C(6)-C(7)	114.22(13)
C(15)-N(1)-C(14)	109.56(13)	C(5)-C(6)-C(7)	125.78(15)
C(1)-N(1)-C(14)	108.84(13)	C(6)-C(7)-N(3)	111.37(13)
C(15)-N(1)-Co(1)	116.42(11)	C(9)-C(8)-N(3)	108.38(13)
C(1)-N(1)-Co(1)	105.68(9)	N(4)-C(9)-C(10)	119.66(17)
C(14)-N(1)-Co(1)	108.11(10)	N(4)-C(9)-C(8)	112.59(14)
C(6)-N(2)-C(2)	122.41(13)	C(10)-C(9)-C(8)	127.59(16)
C(6)-N(2)-Co(1)	118.92(11)	C(9)-C(10)-C(11)	118.81(18)
C(2)-N(2)-Co(1)	118.62(10)	C(10)-C(11)-C(12)	120.57(18)
C(16)-N(3)-C(8)	108.50(13)	C(13)-C(12)-C(11)	118.44(18)
C(16)-N(3)-C(7)	109.45(13)	N(4)-C(13)-C(12)	119.85(16)

N(4)-C(13)-C(14)	114.39(14)	F(11)-P(2)-F(8)	85.4(11)
C(12)-C(13)-C(14)	125.73(16)	F(9)-P(2)-F(8)	93.1(11)
C(13)-C(14)-N(1)	111.54(13)	F(11)-P(2)-F(7)	91.2(12)
C(17)-N(5)-C(21)	117.86(14)	F(9)-P(2)-F(7)	88.9(12)
C(17)-N(5)-Co(1)	127.41(11)	F(8)-P(2)-F(7)	91.4(13)
C(21)-N(5)-Co(1)	114.63(10)	F(11)-P(2)-F(12)	95.5(12)
N(5)-C(17)-C(18)	122.21(15)	F(9)-P(2)-F(12)	84.6(11)
C(19)-C(18)-C(17)	119.47(15)	F(8)-P(2)-F(12)	93.8(12)
C(18)-C(19)-C(20)	119.01(16)	F(7)-P(2)-F(12)	171.9(15)
C(21)-C(20)-C(19)	118.60(15)	F(11)-P(2)-F(10)	91.6(11)
N(5)-C(21)-C(20)	122.80(14)	F(9)-P(2)-F(10)	89.9(10)
N(5)-C(21)-C(22)	113.34(13)	F(8)-P(2)-F(10)	176.6(13)
C(20)-C(21)-C(22)	123.83(14)	F(7)-P(2)-F(10)	90.2(13)
N(7)-C(22)-N(6)	126.61(14)	F(12)-P(2)-F(10)	84.9(12)
N(7)-C(22)-C(21)	119.98(14)	F(11A)-P(2A)-F(8A)	94.1(13)
N(6)-C(22)-C(21)	113.39(13)	F(11A)-P(2A)-F(7A)	90.3(13)
C(22)-N(6)-N(7)#1	118.86(12)	F(8A)-P(2A)-F(7A)	92.7(14)
C(22)-N(6)-Co(1)	116.59(10)	F(11A)-P(2A)-F(9A)	174.8(15)
N(7)#1-N(6)-Co(1)	124.39(10)	F(8A)-P(2A)-F(9A)	91.0(11)
C(22)-N(7)-N(6)#1	114.53(12)	F(7A)-P(2A)-F(9A)	90.2(13)
F(2)-P(1)-F(6)	90.42(8)	F(11A)-P(2A)-F(12A)	92.3(13)
F(2)-P(1)-F(5)	90.24(8)	F(8A)-P(2A)-F(12A)	92.1(13)
F(6)-P(1)-F(5)	90.17(8)	F(7A)-P(2A)-F(12A)	174.3(18)
F(2)-P(1)-F(3)	90.12(7)	F(9A)-P(2A)-F(12A)	86.8(13)
F(6)-P(1)-F(3)	90.02(8)	F(11A)-P(2A)-F(10A)	87.6(11)
F(5)-P(1)-F(3)	179.59(9)	F(8A)-P(2A)-F(10A)	176.1(13)
F(2)-P(1)-F(1)	90.17(7)	F(7A)-P(2A)-F(10A)	90.7(14)
F(6)-P(1)-F(1)	179.41(9)	F(9A)-P(2A)-F(10A)	87.2(12)
F(5)-P(1)-F(1)	89.77(8)	F(12A)-P(2A)-F(10A)	84.4(12)
F(3)-P(1)-F(1)	90.03(7)	F(9B)-P(2B)-F(7B)	90.9(4)
F(2)-P(1)-F(4)	179.55(8)	F(9B)-P(2B)-F(12B)	93.4(3)
F(6)-P(1)-F(4)	90.02(8)	F(7B)-P(2B)-F(12B)	175.6(4)
F(5)-P(1)-F(4)	89.65(8)	F(9B)-P(2B)-F(11B)	177.6(3)
F(3)-P(1)-F(4)	89.98(8)	F(7B)-P(2B)-F(11B)	88.6(4)
F(1)-P(1)-F(4)	89.39(8)	F(12B)-P(2B)-F(11B)	87.2(3)
F(11)-P(2)-F(9)	178.5(13)	F(9B)-P(2B)-F(10B)	89.4(3)

F(7B)-P(2B)-F(10B)	89.4(3)	F(14B)-P(3B)-F(13B)	89.0(10)
F(12B)-P(2B)-F(10B)	91.7(3)	F(14B)#2-P(3B)-F(13B)	91.0(10)
F(11B)-P(2B)-F(10B)	88.2(3)	N(8)-C(23)-C(24)	178.7(3)
F(9B)-P(2B)-F(8B)	89.4(3)	N(9)-C(25)-C(26)	179.6(3)
F(7B)-P(2B)-F(8B)	88.9(3)	N(10)-C(27)-C(28)	177.8(3)
F(12B)-P(2B)-F(8B)	90.1(3)		
F(11B)-P(2B)-F(8B)	92.9(3)		
F(10B)-P(2B)-F(8B)	178.0(3)		
F(13)#2-P(3)-F(13)	180.00(19)		
F(13)#2-P(3)-F(14)#2	90.85(14)		
F(13)-P(3)-F(14)#2	89.15(14)		
F(13)#2-P(3)-F(14)	89.15(14)		
F(13)-P(3)-F(14)	90.85(14)		
F(14)#2-P(3)-F(14)	180.0		
F(13)#2-P(3)-F(15)#2	90.4(2)		
F(13)-P(3)-F(15)#2	89.6(2)		
F(14)#2-P(3)-F(15)#2	89.3(3)		
F(14)-P(3)-F(15)#2	90.7(3)		
F(13)#2-P(3)-F(15)	89.6(2)		
F(13)-P(3)-F(15)	90.4(2)		
F(14)#2-P(3)-F(15)	90.7(3)		
F(14)-P(3)-F(15)	89.3(3)		
F(15)#2-P(3)-F(15)	180.0		
F(14A)#2-P(3A)-F(14A)	180.0(5)		
F(14A)#2-P(3A)-F(15A)	90.4(11)		
F(14A)-P(3A)-F(15A)	89.6(11)		
F(15A)#2-P(3A)-F(15A)	180.0		
F(14A)#2-P(3A)-F(13A)	91.5(15)		
F(14A)-P(3A)-F(13A)	88.5(15)		
F(15A)#2-P(3A)-F(13A)	90.9(11)		
F(15A)-P(3A)-F(13A)	89.1(11)		
F(15B)#2-P(3B)-F(15B)	180.00(17)		
F(15B)#2-P(3B)-F(14B)	88.2(9)		
F(15B)-P(3B)-F(14B)	91.8(9)		
F(15B)#2-P(3B)-F(13B)	91.4(10)		
F(15B)-P(3B)-F(13B)	88.6(10)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 20074o.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Co(1)	15(1)	15(1)	12(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
N(1)	19(1)	21(1)	18(1)	1(1)	7(1)	4(1)
N(2)	17(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
N(3)	19(1)	21(1)	17(1)	-2(1)	4(1)	4(1)
N(4)	21(1)	16(1)	15(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(1)	24(1)	24(1)	17(1)	5(1)	5(1)	6(1)
C(2)	20(1)	22(1)	16(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
C(3)	30(1)	29(1)	16(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
C(4)	36(1)	28(1)	14(1)	-4(1)	9(1)	-5(1)
C(5)	31(1)	23(1)	21(1)	-6(1)	13(1)	-2(1)
C(6)	21(1)	19(1)	19(1)	-3(1)	8(1)	-1(1)
C(7)	28(1)	26(1)	22(1)	-7(1)	5(1)	10(1)
C(8)	28(1)	22(1)	21(1)	5(1)	5(1)	7(1)
C(9)	29(1)	18(1)	19(1)	1(1)	7(1)	1(1)
C(10)	45(1)	21(1)	32(1)	9(1)	13(1)	1(1)
C(11)	45(1)	28(1)	38(1)	7(1)	21(1)	-8(1)
C(12)	29(1)	30(1)	32(1)	0(1)	16(1)	-7(1)
C(13)	21(1)	22(1)	18(1)	-4(1)	8(1)	-3(1)
C(14)	17(1)	34(1)	26(1)	6(1)	9(1)	2(1)
C(15)	30(1)	25(1)	30(1)	-3(1)	10(1)	11(1)
C(16)	17(1)	33(1)	32(1)	1(1)	5(1)	4(1)
N(5)	18(1)	19(1)	14(1)	0(1)	7(1)	0(1)
C(17)	24(1)	27(1)	16(1)	-1(1)	9(1)	-3(1)
C(18)	27(1)	32(1)	19(1)	3(1)	12(1)	-3(1)
C(19)	29(1)	27(1)	24(1)	4(1)	12(1)	-7(1)
C(20)	27(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	9(1)	-4(1)
C(21)	20(1)	18(1)	14(1)	1(1)	7(1)	1(1)
C(22)	17(1)	16(1)	14(1)	0(1)	6(1)	1(1)
N(6)	19(1)	16(1)	13(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
N(7)	20(1)	18(1)	14(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
P(1)	25(1)	35(1)	24(1)	4(1)	11(1)	3(1)
F(1)	28(1)	52(1)	49(1)	7(1)	16(1)	9(1)

F(2)	40(1)	41(1)	49(1)	8(1)	15(1)	-7(1)
F(3)	52(1)	39(1)	28(1)	7(1)	15(1)	7(1)
F(4)	59(1)	37(1)	50(1)	-8(1)	17(1)	-8(1)
F(5)	48(1)	88(1)	24(1)	12(1)	12(1)	2(1)
F(6)	39(1)	76(1)	47(1)	-4(1)	16(1)	23(1)
P(2)	34(1)	21(1)	44(1)	-2(1)	12(1)	5(1)
F(7)	38(8)	23(5)	131(13)	10(6)	16(8)	-16(5)
F(8)	57(8)	55(7)	79(9)	13(7)	41(6)	25(6)
F(9)	65(7)	77(7)	83(9)	-19(6)	-18(6)	32(6)
F(10)	83(15)	97(12)	14(5)	11(5)	19(7)	62(12)
F(11)	110(12)	88(12)	23(6)	30(7)	20(6)	61(10)
F(12)	92(11)	15(4)	160(20)	15(7)	51(12)	11(5)
P(2A)	34(1)	21(1)	44(1)	-2(1)	12(1)	5(1)
F(7A)	38(8)	23(5)	131(13)	10(6)	16(8)	-16(5)
F(8A)	100(17)	27(7)	21(7)	-10(5)	11(8)	11(9)
F(9A)	22(5)	56(8)	86(11)	25(8)	-26(6)	-10(5)
F(10A)	77(9)	32(6)	39(7)	0(5)	31(7)	22(7)
F(11A)	22(5)	56(8)	86(11)	25(8)	-26(6)	-10(5)
F(12A)	92(11)	15(4)	160(20)	15(7)	51(12)	11(5)
P(2B)	34(1)	21(1)	44(1)	-2(1)	12(1)	5(1)
F(7B)	64(3)	43(3)	144(4)	48(3)	49(3)	29(2)
F(8B)	56(2)	46(2)	118(3)	7(2)	51(2)	11(2)
F(9B)	69(2)	148(4)	50(2)	-24(2)	-2(2)	-23(2)
F(10B)	56(2)	63(2)	81(3)	29(2)	37(2)	30(2)
F(11B)	94(4)	90(3)	56(2)	-24(2)	2(2)	-22(3)
F(12B)	86(3)	30(2)	88(2)	15(1)	39(2)	9(1)
P(3)	18(1)	33(1)	21(1)	-3(1)	8(1)	2(1)
F(13)	42(1)	37(1)	58(2)	-16(1)	23(1)	-1(1)
F(14)	50(2)	77(2)	30(1)	21(1)	18(1)	23(1)
F(15)	20(2)	60(2)	38(2)	-12(2)	15(1)	-2(1)
P(3A)	18(1)	33(1)	21(1)	-3(1)	8(1)	2(1)
F(13A)	120(20)	58(12)	81(15)	24(11)	68(17)	60(14)
F(14A)	28(12)	55(14)	28(10)	14(10)	7(7)	-4(11)
F(15A)	79(13)	67(12)	24(7)	-18(8)	27(8)	-53(10)
P(3B)	18(1)	33(1)	21(1)	-3(1)	8(1)	2(1)
F(13B)	33(9)	110(20)	36(8)	16(11)	11(7)	44(11)

F(14B)	22(5)	104(15)	25(5)	-17(6)	6(3)	2(7)
F(15B)	97(7)	49(5)	86(7)	25(5)	-1(6)	-12(5)
N(8)	44(1)	61(1)	33(1)	-3(1)	3(1)	14(1)
C(23)	32(1)	39(1)	33(1)	3(1)	5(1)	13(1)
C(24)	62(2)	66(2)	32(1)	-4(1)	9(1)	23(1)
N(9)	69(2)	54(1)	49(1)	-8(1)	26(1)	-16(1)
C(25)	69(2)	28(1)	35(1)	-2(1)	26(1)	-7(1)
C(26)	66(2)	46(1)	53(2)	7(1)	23(1)	4(1)
N(10)	54(1)	104(2)	46(1)	24(1)	11(1)	11(1)
C(27)	43(1)	61(2)	35(1)	5(1)	11(1)	2(1)
C(28)	73(2)	45(1)	40(1)	8(1)	12(1)	1(1)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 20074o.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7749	-14	3755	26
H(1B)	9238	604	3988	26
H(3)	8960	1663	5549	31
H(4)	7820	2963	6040	32
H(5)	6003	3577	4885	30
H(7A)	5454	3681	2762	32
H(7B)	4228	3120	3042	32
H(8A)	4369	2427	498	29
H(8B)	4510	3488	1154	29
H(10)	6542	4177	507	39
H(11)	8877	4126	714	43
H(12)	10077	2898	1574	35
H(14A)	9653	1755	3122	30
H(14B)	9601	1074	2143	30
H(15A)	8848	-566	2417	43
H(15B)	7864	-266	1408	43
H(15C)	7212	-781	2136	43
H(16A)	2653	2367	1515	42
H(16B)	3120	1525	2231	42
H(16C)	3052	1321	1113	42
H(17)	5144	527	3786	27
H(18)	3636	-806	3878	30
H(19)	2662	-2038	2529	32
H(20)	3152	-1849	1074	28
H(24A)	9172	-2455	404	82
H(24B)	8391	-3454	596	82
H(24C)	9987	-3411	698	82
H(26A)	11554	4281	4803	82
H(26B)	11468	5126	4081	82
H(26C)	11508	3972	3701	82
H(28A)	7735	-3349	3194	81
H(28B)	6995	-4400	2560	81

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20074o.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...F(3)	0.99	2.30	3.276(2)	169.9
C(1)-H(1A)...F(4)	0.99	2.60	3.234(2)	121.7
C(1)-H(1B)...F(4)#3	0.99	2.56	3.540(2)	170.0
C(3)-H(3)...N(8)#3	0.95	2.58	3.247(3)	127.5
C(7)-H(7A)...F(9A ^b)#4	0.99	2.57	3.288(19)	129.8
C(7)-H(7B)...F(7A ^b)#4	0.99	2.55	3.19(3)	121.9
C(8)-H(8A)...N(10)#1	0.99	2.48	3.236(3)	132.8
C(8)-H(8B)...F(8 ^a)#4	0.99	2.23	3.212(15)	172.4
C(8)-H(8B)...F(9A ^b)#4	0.99	2.75	3.64(3)	149.8
C(8)-H(8B)...F(8B ^c)#4	0.99	2.31	3.283(4)	167.0
C(12)-H(12)...F(7 ^a)#5	0.95	2.46	3.23(2)	138.8
C(12)-H(12)...F(7B ^c)#5	0.95	2.65	3.419(7)	138.2
C(14)-H(14A)...F(1)#3	0.99	2.46	3.434(2)	167.5
C(14)-H(14A)...F(5)#3	0.99	2.61	3.261(2)	123.8
C(14)-H(14B)...F(13 ^a)#2	0.99	2.62	3.426(3)	138.4
C(14)-H(14B)...F(14A ^b)	0.99	2.59	3.57(4)	174.2
C(14)-H(14B)...F(14B ^c)	0.99	2.32	3.299(19)	170.8
C(15)-H(15A)...N(8)	0.98	2.67	3.469(3)	139.4
C(15)-H(15B)...F(15 ^a)	0.98	2.34	3.279(8)	159.9
C(15)-H(15B)...F(15A ^b)	0.98	2.33	3.166(15)	143.1
C(15)-H(15B)...F(13B ^c)#2	0.98	2.42	3.35(3)	156.4
C(16)-H(16A)...F(7 ^a)#4	0.98	2.41	3.29(2)	148.0
C(16)-H(16A)...F(7A ^b)#4	0.98	2.49	3.32(3)	142.3
C(16)-H(16B)...F(5)#6	0.98	2.51	3.345(2)	143.5
C(16)-H(16C)...F(15 ^a)#1	0.98	2.33	3.221(7)	150.5
C(16)-H(16C)...F(15A ^b)#1	0.98	2.27	3.056(13)	136.9

C(16)-H(16C)...F(13B ^c)#7	0.98	2.63	3.52(2)	150.8
C(17)-H(17)...N(2)	0.95	2.54	3.023(2)	111.9
C(17)-H(17)...F(6)#6	0.95	2.33	2.992(2)	126.1
C(20)-H(20)...F(12A ^b)	0.95	2.59	3.110(18)	114.8
C(24)-H(24A)...F(13 ^a)	0.98	2.51	3.449(4)	161.6
C(24)-H(24A)...F(15A ^b)	0.98	2.44	3.33(3)	151.1
C(24)-H(24A)...F(15B ^c)	0.98	1.93	2.855(9)	156.2
C(24)-H(24B)...F(8A ^b)#8	0.98	2.33	3.093(18)	134.1
C(24)-H(24C)...F(11 ^a)#9	0.98	2.48	3.390(18)	155.0
C(24)-H(24C)...F(11A ^b)#9	0.98	2.28	3.071(15)	136.7
C(24)-H(24C)...F(12B ^c)#9	0.98	2.60	3.426(7)	142.4
C(28)-H(28C)...F(9 ^a)	0.98	2.56	3.31(2)	133.3

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

#4 $x, y+1, z$ #5 $x+1, y+1, z$ #6 $-x+1, -y, -z+1$ #7 $x-1, y, z$

#8 $-x+1, -y-1, -z$ #9 $x+1, y, z$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20089ocu.

Summenformel	$C_{48}H_{54}CO_2F_{24}N_{16}P_4$	
Molmasse	1552.81	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	ω scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 11.8550(7)$ Å	$\beta = 70.635(4)^\circ$
	$b = 14.3010(6)$ Å	$\gamma = 80.211(5)^\circ$
	$c = 19.5124(9)$ Å	$\gamma = 71.286(5)^\circ$
Zellvolumen	2948.4(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.749 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.606 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.28 x 0.23 x 0.09 mm	
Gemessener 2θ -Bereich	3.417 bis 62.722°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	27257	
Unabhängige Reflexe	9381 (Rint = 0.0239)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.593 und 0.181	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014/7 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	9381 / 0 / 853	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0866	

R-Werte (alle Daten) $R_1 = 0.0370$, $wR_2 = 0.0892$

Wichtungsschema $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0505P)^2+1.8732P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

GooF (alle Daten) 1.013

Größtes Maximum und Minimum 0.370 und -0.393 eÅ⁻³

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband.

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle GooF's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von $R(\text{obs})$ etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² $\times 10^3$] für 20089ocu.

$U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	-2375(1)		6551(1)	2999(1) 13(1)
N(1)	-3448(2)		7053(2)	2039(1) 24(1)
N(2)	-1931(2)		7784(1)	2475(1) 16(1)
N(3)	-1656(2)		6723(1)	3891(1) 20(1)
N(4)	-3823(2)		7416(1)	3348(1) 16(1)
C(1)	-3087(2)		7941(2)	1508(1) 32(1)
C(2)	-2284(2)		8323(2)	1804(1) 21(1)
C(3)	-1904(2)		9176(2)	1405(1) 30(1)
C(4)	-1179(3)		9488(2)	1719(1) 36(1)
C(5)	-852(2)	8946(2)	2419(1)	32(1)
C(6)	-1240(2)		8086(2)	2790(1) 21(1)
C(7)	-877(2)	7401(2)	3530(1)	27(1)
C(8)	-2685(2)		7216(2)	4327(1) 28(1)
C(9)	-3812(2)		7707(2)	3931(1) 20(1)
C(10)	-4804(2)		8399(2)	4153(1) 29(1)
C(11)	-5799(2)		8798(2)	3755(2) 36(1)
C(12)	-5796(2)		8516(2)	3143(1) 34(1)
C(13)	-4787(2)		7810(2)	2952(1) 23(1)
C(14)	-4696(2)		7365(2)	2336(1) 29(1)
C(15)	-3307(3)		6249(2)	1688(2) 41(1)
C(16)	-945(2)	5743(2)	4369(1)	28(1)
N(5)	-2747(2)		5243(1)	3470(1) 18(1)
C(17)	-3731(2)		5088(2)	3892(1) 23(1)
C(18)	-3943(2)		4135(2)	4145(1) 28(1)
C(19)	-3140(2)		3308(2)	3952(1) 30(1)

C(20)	-2106(2)	3444(2)	3529(1)	25(1)
C(21)	-1930(2)	4411(2)	3310(1)	19(1)
C(22)	-852(2)4650(2)	2899(1)	17(1)	
N(6)	-940(2)5674(1)	2694(1)	18(1)	
N(7)	37(2) 5983(1)	2313(1)	18(1)	
C(23)	967(2) 5237(2)	2210(1)	17(1)	
N(8)	1069(2)	4212(1)	2436(1)	18(1)
N(9)	79(2) 3902(1)	2788(1)	19(1)	
C(24)	2040(2)	5473(2)	1782(1)	18(1)
C(25)	2230(2)	6434(2)	1582(1)	24(1)
C(26)	3254(2)	6577(2)	1151(1)	30(1)
C(27)	4042(2)	5762(2)	943(1)	27(1)
C(28)	3821(2)	4811(2)	1174(1)	23(1)
N(10)	2829(2)	4657(1)	1589(1)	18(1)
Co(2)	2402(1)	3358(1)	2012(1)	13(1)
N(11)	1550(2)	3466(1)	1162(1)	20(1)
N(12)	1825(2)	2218(1)	2498(1)	17(1)
N(13)	3465(2)	2734(1)	2869(1)	22(1)
N(14)	3697(2)	2574(1)	1543(1)	18(1)
C(29)	1092(2)	2531(2)	1358(1)	22(1)
C(30)	1100(2)	1997(2)	2157(1)	20(1)
C(31)	445(2) 1315(2)	2548(1)	28(1)	
C(32)	598(2) 853(2)	3283(1)	31(1)	
C(33)	1380(2)	1072(2)	3624(1)	28(1)
C(34)	1973(2)	1787(2)	3213(1)	21(1)
C(35)	2714(2)	2240(2)	3493(1)	24(1)
C(36)	4544(2)	1903(2)	2691(1)	28(1)
C(37)	4627(2)	1923(2)	1915(1)	22(1)
C(38)	5554(2)	1312(2)	1577(2)	33(1)
C(39)	5476(2)	1378(2)	869(2)	37(1)

C(40)	4496(2)	2049(2)	489(1)	32(1)
C(41)	3610(2)	2649(2)	844(1)	22(1)
C(42)	2479(2)	3436(2)	542(1)	25(1)
C(43)	532(2)	4416(2)	933(1)	28(1)
C(44)	3878(2)	3471(2)	3078(1)	31(1)
P(1)	-2810(1)	310(1)	4137(1)	30(1)
F(1)	-3242(2)	-78(1)	3577(1)	47(1)
F(2)	-4104(2)	1092(1)	4189(1)	52(1)
F(3)	-3180(2)	-568(1)	4801(1)	53(1)
F(4)	-1509(2)	-454(1)	4070(1)	69(1)
F(5)	-2428(2)	1187(1)	3481(1)	54(1)
F(6)	-2390(2)	704(1)	4702(1)	70(1)
P(2)	-2653(1)	3476(1)	1191(1)	34(1)
F(7)	-3480(2)	3336(2)	692(1)	55(1)
F(8)	-3261(2)	4695(1)	930(1)	58(1)
F(9)	-3648(2)	3355(2)	1842(1)	62(1)
F(10)	-2018(2)	2268(1)	1429(1)	72(1)
F(11)	-1664(2)	3623(2)	527(1)	55(1)
F(12)	-1838(2)	3623(2)	1697(1)	59(1)
P(3)	2729(1)	5963(1)	3746(1)	28(1)
F(13)	1884(1)	5536(1)	3434(1)	44(1)
F(14)	1695(1)	6220(1)	4352(1)	38(1)
F(15)	3245(1)	4829(1)	4279(1)	42(1)
F(16)	3760(1)	5683(1)	3139(1)	43(1)
F(17)	2208(2)	7083(1)	3213(1)	52(1)
F(18)	3574(1)	6377(1)	4060(1)	45(1)
P(4)	2666(1)	9766(1)	950(1)	26(1)
F(19)	2196(2)	9397(1)	388(1)	45(1)
F(20)	1322(1)	10370(1)	1146(1)	44(1)
F(21)	2537(2)	8764(1)	1585(1)	49(1)

F(22)	4002(2)	9157(2)	751(1)	55(1)
F(23)	2785(2)	10777(1)	311(1)	46(1)
F(24)	3131(2)	10147(1)	1501(1)	46(1)
N(15)	-419(2)7122(2)	5441(1)	48(1)	
C(45)	206(3) 7598(2)	5123(2)	40(1)	
C(46)	1015(3)	8200(2)	4699(2)	57(1)
N(16)	670(2) 3057(2)	-498(1)38(1)		
C(47)	161(2) 2462(2)	-354(1)30(1)		
C(48)	-489(3)1693(2)	-162(2)42(1)		

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20089ocu.

Co(1)-N(6)	1.8989(17)	C(13)-C(14)	1.509(3)
Co(1)-N(2)	1.9101(17)	N(5)-C(17)	1.344(3)
Co(1)-N(4)	1.9335(17)	N(5)-C(21)	1.363(3)
Co(1)-N(5)	1.9462(17)	C(17)-C(18)	1.378(3)
Co(1)-N(3)	2.1787(18)	C(18)-C(19)	1.376(3)
Co(1)-N(1)	2.2301(19)	C(19)-C(20)	1.387(3)
N(1)-C(15)	1.476(3)	C(20)-C(21)	1.379(3)
N(1)-C(14)	1.477(3)	C(20)-H(20)	0.9500
N(1)-C(1)	1.481(3)	C(21)-C(22)	1.463(3)
N(2)-C(2)	1.339(3)	C(22)-N(9)	1.314(3)
N(2)-C(6)	1.344(3)	C(22)-N(6)	1.357(3)
N(3)-C(16)	1.479(3)	N(6)-N(7)	1.381(2)
N(3)-C(7)	1.479(3)	N(7)-C(23)	1.306(3)
N(3)-C(8)	1.483(3)	C(23)-N(8)	1.354(3)
N(4)-C(9)	1.337(3)	C(23)-C(24)	1.468(3)
N(4)-C(13)	1.350(3)	N(8)-N(9)	1.380(2)
C(1)-C(2)	1.506(3)	N(8)-Co(2)	1.9133(17)
C(2)-C(3)	1.379(3)	C(24)-N(10)	1.360(3)
C(3)-C(4)	1.384(4)	C(24)-C(25)	1.380(3)
C(4)-C(5)	1.379(4)	C(25)-C(26)	1.386(3)
C(5)-C(6)	1.381(3)	C(26)-C(27)	1.372(3)
C(6)-C(7)	1.495(3)	C(27)-C(28)	1.380(3)
C(8)-C(9)	1.506(3)	C(28)-N(10)	1.346(3)
C(9)-C(10)	1.384(3)	N(10)-Co(2)	1.9590(17)
C(10)-C(11)	1.381(4)	Co(2)-N(12)	1.8690(17)
C(11)-C(12)	1.382(4)	Co(2)-N(14)	1.8830(17)
C(12)-C(13)	1.383(3)	Co(2)-N(11)	2.0227(18)

Co(2)-N(13)	2.0457(18)	P(1)-F(4)	1.5924(19)
N(11)-C(42)	1.493(3)	P(1)-F(2)	1.5927(17)
N(11)-C(43)	1.493(3)	P(1)-F(6)	1.5988(18)
N(11)-C(29)	1.512(3)	P(2)-F(9)	1.5843(18)
N(12)-C(30)	1.338(3)	P(2)-F(10)	1.5876(19)
N(12)-C(34)	1.343(3)	P(2)-F(7)	1.5904(17)
N(13)-C(44)	1.484(3)	P(2)-F(12)	1.5953(17)
N(13)-C(35)	1.497(3)	P(2)-F(8)	1.5956(19)
N(13)-C(36)	1.522(3)	P(2)-F(11)	1.5993(17)
N(14)-C(37)	1.332(3)	P(3)-F(17)	1.5833(17)
N(14)-C(41)	1.352(3)	P(3)-F(14)	1.5949(15)
C(29)-C(30)	1.492(3)	P(3)-F(15)	1.5964(16)
C(30)-C(31)	1.387(3)	P(3)-F(18)	1.6007(15)
C(31)-C(32)	1.382(4)	P(3)-F(16)	1.6010(15)
C(32)-C(33)	1.390(4)	P(3)-F(13)	1.6089(15)
C(33)-C(34)	1.382(3)	P(4)-F(21)	1.5844(16)
C(34)-C(35)	1.500(3)	P(4)-F(23)	1.5932(15)
C(36)-C(37)	1.492(3)	P(4)-F(24)	1.5940(15)
C(37)-C(38)	1.387(3)	P(4)-F(22)	1.5957(17)
C(38)-C(39)	1.371(4)	P(4)-F(20)	1.5996(16)
C(39)-C(40)	1.388(4)	P(4)-F(19)	1.6035(15)
C(40)-C(41)	1.374(3)	N(15)-C(45)	1.133(4)
C(41)-C(42)	1.507(3)	C(45)-C(46)	1.461(5)
P(1)-F(5)	1.5865(17)	N(16)-C(47)	1.131(3)
P(1)-F(3)	1.5906(16)	C(47)-C(48)	1.455(4)
P(1)-F(1)	1.5922(16)		

N(6)-Co(1)-N(2)	93.62(7)	N(6)-Co(1)-N(5)	82.18(7)
N(6)-Co(1)-N(4)	177.77(7)	N(2)-Co(1)-N(5)	175.17(7)
N(2)-Co(1)-N(4)	87.57(7)	N(4)-Co(1)-N(5)	96.71(7)

N(6)-Co(1)-N(3)	96.37(7)	C(3)-C(2)-C(1)	122.2(2)
N(2)-Co(1)-N(3)	82.12(7)	C(2)-C(3)-C(4)	118.8(2)
N(4)-Co(1)-N(3)	81.92(7)	C(5)-C(4)-C(3)	119.9(2)
N(5)-Co(1)-N(3)	100.65(7)	C(4)-C(5)-C(6)	119.0(2)
N(6)-Co(1)-N(1)	101.19(7)	N(2)-C(6)-C(5)	120.5(2)
N(2)-Co(1)-N(1)	81.54(7)	N(2)-C(6)-C(7)	115.74(18)
N(4)-Co(1)-N(1)	80.85(7)	C(5)-C(6)-C(7)	123.6(2)
N(5)-Co(1)-N(1)	96.90(7)	N(3)-C(7)-C(6)	112.82(18)
N(3)-Co(1)-N(1)	156.66(7)	N(3)-C(8)-C(9)	113.04(18)
C(15)-N(1)-C(14)	109.3(2)	N(4)-C(9)-C(10)	120.7(2)
C(15)-N(1)-C(1)	109.9(2)	N(4)-C(9)-C(8)	115.98(18)
C(14)-N(1)-C(1)	111.89(19)	C(10)-C(9)-C(8)	123.3(2)
C(15)-N(1)-Co(1)	115.14(15)	C(11)-C(10)-C(9)	118.8(2)
C(14)-N(1)-Co(1)	104.03(13)	C(10)-C(11)-C(12)	120.3(2)
C(1)-N(1)-Co(1)	106.53(13)	C(11)-C(12)-C(13)	118.4(2)
C(2)-N(2)-C(6)	120.93(18)	N(4)-C(13)-C(12)	120.9(2)
C(2)-N(2)-Co(1)	120.54(15)	N(4)-C(13)-C(14)	114.90(19)
C(6)-N(2)-Co(1)	118.53(14)	C(12)-C(13)-C(14)	124.1(2)
C(16)-N(3)-C(7)	109.16(17)	N(1)-C(14)-C(13)	111.31(18)
C(16)-N(3)-C(8)	109.49(18)	C(17)-N(5)-C(21)	117.67(18)
C(7)-N(3)-C(8)	112.11(18)	C(17)-N(5)-Co(1)	127.57(15)
C(16)-N(3)-Co(1)	114.41(14)	C(21)-N(5)-Co(1)	114.64(14)
C(7)-N(3)-Co(1)	104.56(13)	N(5)-C(17)-C(18)	122.3(2)
C(8)-N(3)-Co(1)	107.08(13)	C(19)-C(18)-C(17)	119.7(2)
C(9)-N(4)-C(13)	120.90(18)	C(18)-C(19)-C(20)	119.2(2)
C(9)-N(4)-Co(1)	119.53(14)	C(21)-C(20)-C(19)	118.4(2)
C(13)-N(4)-Co(1)	119.13(15)	N(5)-C(21)-C(20)	122.7(2)
N(1)-C(1)-C(2)	113.67(18)	N(5)-C(21)-C(22)	112.98(18)
N(2)-C(2)-C(3)	120.9(2)	C(20)-C(21)-C(22)	124.3(2)
N(2)-C(2)-C(1)	116.94(19)	N(9)-C(22)-N(6)	127.08(19)

N(9)-C(22)-C(21)	120.01(18)	N(14)-Co(2)-N(11)	82.10(7)
N(6)-C(22)-C(21)	112.87(18)	N(8)-Co(2)-N(11)	95.75(7)
C(22)-N(6)-N(7)	117.63(17)	N(10)-Co(2)-N(11)	97.21(7)
C(22)-N(6)-Co(1)	116.77(14)	N(12)-Co(2)-N(13)	81.88(7)
N(7)-N(6)-Co(1)	125.53(13)	N(14)-Co(2)-N(13)	83.99(7)
C(23)-N(7)-N(6)	115.24(17)	N(8)-Co(2)-N(13)	98.67(7)
N(7)-C(23)-N(8)	127.17(19)	N(10)-Co(2)-N(13)	97.90(7)
N(7)-C(23)-C(24)	120.24(18)	N(11)-Co(2)-N(13)	160.37(7)
N(8)-C(23)-C(24)	112.54(18)	C(42)-N(11)-C(43)	109.01(17)
C(23)-N(8)-N(9)	117.89(17)	C(42)-N(11)-C(29)	109.45(17)
C(23)-N(8)-Co(2)	116.38(14)	C(43)-N(11)-C(29)	108.53(17)
N(9)-N(8)-Co(2)	123.35(13)	C(42)-N(11)-Co(2)	105.65(13)
C(22)-N(9)-N(8)	114.89(17)	C(43)-N(11)-Co(2)	115.84(14)
N(10)-C(24)-C(25)	122.7(2)	C(29)-N(11)-Co(2)	108.23(13)
N(10)-C(24)-C(23)	113.68(18)	C(30)-N(12)-C(34)	122.57(19)
C(25)-C(24)-C(23)	123.61(19)	C(30)-N(12)-Co(2)	118.41(14)
C(24)-C(25)-C(26)	118.5(2)	C(34)-N(12)-Co(2)	117.78(14)
C(27)-C(26)-C(25)	119.1(2)	C(44)-N(13)-C(35)	109.09(18)
C(26)-C(27)-C(28)	120.0(2)	C(44)-N(13)-C(36)	109.22(18)
N(10)-C(28)-C(27)	121.8(2)	C(35)-N(13)-C(36)	109.33(17)
C(28)-N(10)-C(24)	117.93(18)	C(44)-N(13)-Co(2)	116.11(14)
C(28)-N(10)-Co(2)	127.77(15)	C(35)-N(13)-Co(2)	104.58(13)
C(24)-N(10)-Co(2)	114.19(14)	C(36)-N(13)-Co(2)	108.31(13)
N(12)-Co(2)-N(14)	92.47(7)	C(37)-N(14)-C(41)	121.99(19)
N(12)-Co(2)-N(8)	89.73(7)	C(37)-N(14)-Co(2)	119.90(15)
N(14)-Co(2)-N(8)	176.77(8)	C(41)-N(14)-Co(2)	117.97(15)
N(12)-Co(2)-N(10)	171.75(7)	C(30)-C(29)-N(11)	111.01(17)
N(14)-Co(2)-N(10)	95.71(7)	N(12)-C(30)-C(31)	119.9(2)
N(8)-Co(2)-N(10)	82.14(7)	N(12)-C(30)-C(29)	114.21(18)
N(12)-Co(2)-N(11)	84.94(7)	C(31)-C(30)-C(29)	125.9(2)

C(32)-C(31)-C(30)	118.3(2)	F(1)-P(1)-F(6)	179.42(13)
C(31)-C(32)-C(33)	120.9(2)	F(4)-P(1)-F(6)	90.75(13)
C(34)-C(33)-C(32)	118.2(2)	F(2)-P(1)-F(6)	89.33(11)
N(12)-C(34)-C(33)	120.0(2)	F(9)-P(2)-F(10)	91.61(12)
N(12)-C(34)-C(35)	113.18(18)	F(9)-P(2)-F(7)	89.07(10)
C(33)-C(34)-C(35)	126.6(2)	F(10)-P(2)-F(7)	90.51(11)
N(13)-C(35)-C(34)	108.86(17)	F(9)-P(2)-F(12)	90.24(10)
C(37)-C(36)-N(13)	112.00(18)	F(10)-P(2)-F(12)	89.85(12)
N(14)-C(37)-C(38)	119.8(2)	F(7)-P(2)-F(12)	179.23(11)
N(14)-C(37)-C(36)	114.74(19)	F(9)-P(2)-F(8)	90.16(11)
C(38)-C(37)-C(36)	125.5(2)	F(10)-P(2)-F(8)	178.22(12)
C(39)-C(38)-C(37)	118.8(2)	F(7)-P(2)-F(8)	89.42(11)
C(38)-C(39)-C(40)	121.1(2)	F(12)-P(2)-F(8)	90.24(11)
C(41)-C(40)-C(39)	117.9(2)	F(9)-P(2)-F(11)	178.82(12)
N(14)-C(41)-C(40)	120.5(2)	F(10)-P(2)-F(11)	89.55(12)
N(14)-C(41)-C(42)	112.19(18)	F(7)-P(2)-F(11)	90.70(10)
C(40)-C(41)-C(42)	127.3(2)	F(12)-P(2)-F(11)	89.98(10)
N(11)-C(42)-C(41)	107.46(17)	F(8)-P(2)-F(11)	88.68(10)
F(5)-P(1)-F(3)	179.22(11)	F(17)-P(3)-F(14)	89.84(9)
F(5)-P(1)-F(1)	90.21(10)	F(17)-P(3)-F(15)	179.34(10)
F(3)-P(1)-F(1)	90.50(9)	F(14)-P(3)-F(15)	90.18(8)
F(5)-P(1)-F(4)	89.52(11)	F(17)-P(3)-F(18)	90.67(10)
F(3)-P(1)-F(4)	90.16(11)	F(14)-P(3)-F(18)	90.40(8)
F(1)-P(1)-F(4)	89.80(11)	F(15)-P(3)-F(18)	89.99(9)
F(5)-P(1)-F(2)	89.28(10)	F(17)-P(3)-F(16)	90.88(9)
F(3)-P(1)-F(2)	91.05(10)	F(14)-P(3)-F(16)	178.87(9)
F(1)-P(1)-F(2)	90.12(10)	F(15)-P(3)-F(16)	89.09(9)
F(4)-P(1)-F(2)	178.79(12)	F(18)-P(3)-F(16)	90.46(9)
F(5)-P(1)-F(6)	89.99(10)	F(17)-P(3)-F(13)	89.81(10)
F(3)-P(1)-F(6)	89.30(10)	F(14)-P(3)-F(13)	89.62(8)

F(15)-P(3)-F(13)	89.53(9)
F(18)-P(3)-F(13)	179.52(10)
F(16)-P(3)-F(13)	89.51(8)
F(21)-P(4)-F(23)	179.57(11)
F(21)-P(4)-F(24)	90.29(9)
F(23)-P(4)-F(24)	89.87(9)
F(21)-P(4)-F(22)	89.76(10)
F(23)-P(4)-F(22)	90.63(10)
F(24)-P(4)-F(22)	90.52(10)
F(21)-P(4)-F(20)	90.06(10)
F(23)-P(4)-F(20)	89.54(9)
F(24)-P(4)-F(20)	90.03(9)
F(22)-P(4)-F(20)	179.43(10)
F(21)-P(4)-F(19)	90.45(9)
F(23)-P(4)-F(19)	89.39(9)
F(24)-P(4)-F(19)	179.25(9)
F(22)-P(4)-F(19)	89.62(10)
F(20)-P(4)-F(19)	89.84(9)
N(15)-C(45)-C(46)	178.5(3)
N(16)-C(47)-C(48)	179.5(3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 20089ocu.

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}$
]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co(1)	11(1)	12(1)	16(1)	-4(1)	-2(1)	-1(1)
N(1)	20(1)	26(1)	25(1)	-9(1)	-3(1)	-5(1)
N(2)	14(1)	14(1)	18(1)	-5(1)	0(1)	0(1)
N(3)	17(1)	16(1)	22(1)	-1(1)	-4(1)	-1(1)
N(4)	13(1)	12(1)	22(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(1)	31(1)	42(1)	21(1)	-2(1)	-6(1)	-15(1)
C(2)	18(1)	21(1)	19(1)	-5(1)	0(1)	1(1)
C(3)	37(1)	21(1)	23(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
C(4)	50(2)	24(1)	33(1)	-1(1)	3(1)	-20(1)
C(5)	43(2)	27(1)	33(1)	-7(1)	-1(1)	-21(1)
C(6)	21(1)	17(1)	25(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
C(7)	30(1)	26(1)	27(1)	-2(1)	-9(1)	-14(1)
C(8)	25(1)	34(1)	26(1)	-14(1)	-2(1)	-3(1)
C(9)	20(1)	17(1)	24(1)	-7(1)	2(1)	-6(1)
C(10)	27(1)	27(1)	37(1)	-17(1)	6(1)	-8(1)
C(11)	19(1)	29(1)	54(2)	-16(1)	5(1)	3(1)
C(12)	16(1)	32(1)	42(2)	-6(1)	-4(1)	4(1)
C(13)	14(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(14)	18(1)	40(1)	29(1)	-7(1)	-6(1)	-8(1)
C(15)	52(2)	39(1)	41(2)	-21(1)	-16(1)	-6(1)
C(16)	28(1)	19(1)	30(1)	2(1)	-12(1)	-2(1)
N(5)	14(1)	17(1)	22(1)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
C(17)	15(1)	21(1)	31(1)	-8(1)	1(1)	-2(1)
C(18)	17(1)	26(1)	38(1)	-5(1)	3(1)	-9(1)

C(19)	25(1)	20(1)	44(1)	-6(1)	0(1)	-10(1)
C(20)	20(1)	18(1)	36(1)	-10(1)	0(1)	-3(1)
C(21)	16(1)	20(1)	21(1)	-6(1)	-2(1)	-5(1)
C(22)	15(1)	17(1)	18(1)	-6(1)	-2(1)	-3(1)
N(6)	15(1)	16(1)	22(1)	-7(1)	1(1)	-5(1)
N(7)	16(1)	18(1)	22(1)	-7(1)	-1(1)	-5(1)
C(23)	16(1)	17(1)	16(1)	-5(1)	-2(1)	-3(1)
N(8)	15(1)	16(1)	22(1)	-7(1)	1(1)	-4(1)
N(9)	15(1)	18(1)	22(1)	-7(1)	2(1)	-5(1)
C(24)	16(1)	20(1)	19(1)	-5(1)	-2(1)	-4(1)
C(25)	21(1)	21(1)	31(1)	-8(1)	0(1)	-6(1)
C(26)	28(1)	23(1)	38(1)	-6(1)	1(1)	-12(1)
C(27)	18(1)	30(1)	32(1)	-7(1)	5(1)	-11(1)
C(28)	15(1)	24(1)	26(1)	-8(1)	1(1)	-4(1)
N(10)	16(1)	18(1)	18(1)	-5(1)	-1(1)	-4(1)
Co(2)	11(1)	13(1)	14(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
N(11)	18(1)	18(1)	21(1)	-3(1)	-4(1)	-4(1)
N(12)	16(1)	13(1)	19(1)	-6(1)	0(1)	-1(1)
N(13)	19(1)	23(1)	22(1)	-7(1)	-1(1)	-4(1)
N(14)	16(1)	16(1)	23(1)	-7(1)	2(1)	-5(1)
C(29)	24(1)	20(1)	25(1)	-7(1)	-4(1)	-8(1)
C(30)	18(1)	15(1)	25(1)	-8(1)	0(1)	-2(1)
C(31)	30(1)	24(1)	35(1)	-10(1)	-2(1)	-12(1)
C(32)	34(1)	21(1)	35(1)	-3(1)	3(1)	-12(1)
C(33)	32(1)	21(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	-6(1)
C(34)	20(1)	17(1)	20(1)	-5(1)	-1(1)	0(1)
C(35)	26(1)	27(1)	17(1)	-3(1)	-3(1)	-7(1)
C(36)	21(1)	27(1)	29(1)	-7(1)	-5(1)	2(1)
C(37)	17(1)	20(1)	28(1)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
C(38)	22(1)	30(1)	44(2)	-14(1)	-2(1)	2(1)

C(39) 31(1) 39(1) 43(2) -25(1) 7(1) -2(1)
C(40) 31(1) 39(1) 30(1) -20(1) 7(1) -12(1)
C(41) 22(1) 27(1) 23(1) -12(1) 4(1) -13(1)
C(42) 26(1) 30(1) 19(1) -6(1) -2(1) -9(1)
C(43) 24(1) 22(1) 32(1) -2(1) -12(1) -1(1)
C(44) 32(1) 33(1) 35(1) -13(1) -6(1) -12(1)
P(1) 35(1) 21(1) 37(1) -6(1) -10(1) -9(1)
F(1) 62(1) 48(1) 45(1) -20(1) -5(1) -24(1)
F(2) 45(1) 55(1) 45(1) -18(1) -3(1) 4(1)
F(3) 77(1) 41(1) 41(1) 2(1) -9(1) -32(1)
F(4) 37(1) 39(1) 118(2) -12(1) -11(1) -3(1)
F(5) 68(1) 33(1) 56(1) -4(1) 5(1) -25(1)
F(6) 112(2) 46(1) 68(1) -6(1) -52(1) -33(1)
P(2) 21(1) 40(1) 42(1) -16(1) 1(1) -9(1)
F(7) 54(1) 70(1) 53(1) -19(1) -12(1) -30(1)
F(8) 49(1) 47(1) 78(1) -26(1) 4(1) -8(1)
F(9) 37(1) 100(2) 46(1) -18(1) 8(1) -28(1)
F(10) 73(1) 42(1) 90(2) -13(1) -20(1) 0(1)
F(11) 36(1) 76(1) 59(1) -34(1) 16(1) -19(1)
F(12) 38(1) 95(1) 63(1) -40(1) -3(1) -26(1)
P(3) 19(1) 33(1) 32(1) -8(1) 0(1) -9(1)
F(13) 25(1) 57(1) 61(1) -31(1) -4(1) -11(1)
F(14) 26(1) 41(1) 45(1) -17(1) 8(1) -8(1)
F(15) 30(1) 36(1) 48(1) -2(1) -1(1) -3(1)
F(16) 33(1) 55(1) 44(1) -19(1) 12(1) -18(1)
F(17) 51(1) 40(1) 52(1) 1(1) -6(1) -10(1)
F(18) 30(1) 56(1) 58(1) -25(1) -2(1) -20(1)
P(4) 31(1) 21(1) 24(1) -6(1) -6(1) -5(1)
F(19) 61(1) 45(1) 41(1) -20(1) -10(1) -21(1)
F(20) 33(1) 42(1) 56(1) -21(1) -4(1) -3(1)

F(21) 71(1) 28(1) 38(1) 1(1) -1(1) -14(1)
F(22) 36(1) 70(1) 47(1) -23(1) -2(1) 6(1)
F(23) 61(1) 39(1) 38(1) 5(1) -13(1) -26(1)
F(24) 55(1) 52(1) 39(1) -17(1) -17(1) -17(1)
N(15) 40(1) 68(2) 39(1) -29(1) 4(1) -7(1)
C(45) 43(2) 38(1) 43(2) -23(1) -17(1) 0(1)
C(46) 62(2) 37(2) 78(2) -9(2) -35(2) -16(2)
N(16) 34(1) 38(1) 42(1) -16(1) -1(1) -7(1)
C(47) 28(1) 33(1) 28(1) -12(1) -6(1) -1(1)
C(48) 38(2) 41(2) 47(2) -11(1) -6(1) -14(1)

Tabelle 5.**H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 20089ocu.**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-3813	8516	1351	38
H(1B)	-2670	7736	1073	38
H(3)	-2135	9543	923	36
H(4)	-908	10073	1452	43
H(5)	-368	9161	2642	39
H(7A)	-45	6966	3487	32
H(7B)	-898	7836	3838	32
H(8A)	-2482	7750	4460	34
H(8B)	-2829	6687	4784	34
H(10)	-4799	8596	4572	35
H(11)	-6490	9270	3903	43
H(12)	-6471	8799	2860	40
H(14A)	-5009	6756	2516	35
H(14B)	-5191	7886	1944	35
H(15A)	-3506	5649	2048	62
H(15B)	-2479	6040	1491	62
H(15C)	-3843	6525	1292	62
H(16A)	-268	5416	4080	42
H(16B)	-1448	5279	4592	42
H(16C)	-647	5886	4752	42
H(17)	-4300	5656	4020	28
H(18)	-4640	4048	4450	34

H(19)	-3292	2654	4108	36
H(20)	-1532	2883	3395	30
H(25)	1672	6984	1736	29
H(26)	3408	7231	1002	36
H(27)	4739	5853	639	32
H(28)	4385	4248	1036	27
H(29A)	268	2749	1206	27
H(29B)	1600	2044	1092	27
H(31)	-95	1170	2316	34
H(32)	163	380	3559	37
H(33)	1503	738	4126	33
H(35A)	2188	2762	3725	29
H(35B)	3232	1690	3862	29
H(36A)	5279	2008	2790	33
H(36B)	4490	1216	3011	33
H(38)	6232	856	1833	40
H(39)	6102	957	635	45
H(40)	4439	2091	-1	38
H(42A)	2614	4124	315	30
H(42B)	2218	3237	168	30
H(43A)	816	5029	800	41
H(43B)	-84	4439	1337	41
H(43C)	194	4402	513	41
H(44A)	3186	4021	3176	47
H(44B)	4399	3774	2679	47
H(44C)	4321	3105	3516	47
H(46A)	1843	7768	4760	85
H(46B)	888	8801	4868	85
H(46C)	858	8433	4183	85
H(48A)	6	1027	122	62

H(48B) -682 1620 -607 62
H(48C) -1229 1913 128 62

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20089ocu.

D-H...Ad(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	
C(1)-H(1B)...N(16)#1	0.99	2.53	3.384(3)	144.9
C(3)-H(3)...F(19)#2	0.95	2.50	3.428(3)	164.2
C(7)-H(7A)...F(13)	0.99	2.55	3.519(3)	167.6
C(7)-H(7A)...F(14)	0.99	2.61	3.359(3)	132.4
C(7)-H(7B)...F(4)#3	0.99	2.49	3.388(3)	150.8
C(8)-H(8A)...F(3)#3	0.99	2.55	3.436(3)	148.8
C(8)-H(8B)...F(15)#4	0.99	2.46	3.427(3)	166.5
C(14)-H(14A)...F(16)#5	0.99	2.36	3.307(3)	160.6
C(14)-H(14B)...F(22)#5	0.99	2.54	3.514(3)	166.3
C(16)-H(16B)...F(14)#4	0.98	2.49	3.332(3)	144.0
C(16)-H(16C)...N(15)	0.98	2.65	3.552(4)	153.4
C(17)-H(17)...N(4)	0.95	2.62	3.111(3)	112.9
C(17)-H(17)...F(18)#5	0.95	2.40	3.159(3)	137.1
C(18)-H(18)...F(15)#5	0.95	2.43	3.150(3)	132.8
C(27)-H(27)...F(8)#6	0.95	2.45	3.069(3)	122.7
C(28)-H(28)...N(14)	0.95	2.60	3.083(3)	111.6
C(28)-H(28)...F(7)#6	0.95	2.54	3.396(3)	150.2
C(29)-H(29A)...F(11)	0.99	2.58	3.548(3)	165.5
C(29)-H(29A)...F(12)	0.99	2.59	3.372(3)	136.2
C(29)-H(29B)...F(20)#7	0.99	2.49	3.172(3)	126.2
C(33)-H(33)...F(6)#8	0.95	2.62	3.526(3)	158.6

C(35)-H(35A)...N(15)#4	0.99	2.42	3.210(3)	136.0
C(35)-H(35B)...F(3)#80.99	2.57	3.407(3)	142.0	
C(42)-H(42A)...F(8)#10.99	2.61	3.443(3)	141.7	
C(42)-H(42B)...N(16) 0.99	2.54	3.458(3)	154.1	
C(43)-H(43A)...N(16)#1	0.98	2.67	3.299(3)	122.2
C(43)-H(43B)...F(12) 0.98	2.59	3.301(3)	129.8	
C(44)-H(44A)...F(13) 0.98	2.38	3.334(3)	165.6	
C(44)-H(44B)...F(9)#60.98	2.62	3.464(3)	144.4	
C(46)-H(46B)...F(6)#40.98	2.47	3.161(3)	127.4	
C(48)-H(48A)...F(20)#7	0.98	2.49	3.280(3)	137.9
C(48)-H(48B)...F(19)#1	0.98	2.55	3.082(3)	113.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x,-y+1,-z #2 -x,-y+2,-z #3 x,y+1,z #4 -x,-y+1,-z+1

#5 x-1,y,z #6 x+1,y,z #7 x,y-1,z #8 -x,-y,-z+1

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18144od.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₄ F ₂₄ Fe ₂ N ₁₆ P ₄	
Molmasse	1546.65	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 11.8113(3)$ Å	$\alpha = 70.753(3)^\circ$
	$b = 14.2906(4)$ Å	$\beta = 80.632(2)^\circ$
	$c = 19.4630(5)$ Å	$\gamma = 71.231(3)^\circ$
Zellvolumen	2930.71(15) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.753 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.734 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.30 x 0.14 x 0.13 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.733 bis 26.372°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24351	
Unabhängige Reflexe	11960 (Rint = 0.0263)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.931 und 0.846	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	11960 / 0 / 853	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.1038	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1136	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0673P)^2 + 1.3487P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.026	
Größtes Maximum und Minimum	0.835 und -0.422 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18144od.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	-2360(1)	6596(1)	2984(1)	14(1)
N(1)	-1665(2)	6710(1)	3840(1)	18(1)
N(2)	-3811(2)	7438(1)	3331(1)	16(1)
N(3)	-3343(2)	7020(2)	2084(1)	22(1)
N(4)	-1894(2)	7808(1)	2473(1)	18(1)
C(1)	-2665(2)	7213(2)	4301(1)	27(1)
C(2)	-3809(2)	7726(2)	3920(1)	19(1)
C(3)	-4813(2)	8402(2)	4149(1)	27(1)
C(4)	-5813(2)	8787(2)	3747(2)	34(1)
C(5)	-5802(2)	8496(2)	3132(2)	32(1)
C(6)	-4788(2)	7808(2)	2941(1)	22(1)
C(7)	-4638(2)	7321(2)	2344(1)	26(1)
C(8)	-3036(2)	7943(2)	1521(1)	32(1)
C(9)	-2248(2)	8355(2)	1797(1)	23(1)
C(10)	-1855(2)	9201(2)	1400(1)	31(1)
C(11)	-1128(3)	9504(2)	1718(2)	39(1)
C(12)	-797(3)	8953(2)	2426(2)	35(1)
C(13)	-1191(2)	8101(2)	2792(1)	23(1)
C(14)	-827(2)	7359(2)	3517(1)	27(1)
C(15)	-964(2)	5712(2)	4323(1)	25(1)
C(16)	-3159(3)	6211(2)	1726(2)	35(1)
N(5)	-2735(2)	5276(1)	3458(1)	18(1)
C(17)	-3715(2)	5111(2)	3875(1)	23(1)
C(18)	-3923(2)	4152(2)	4117(1)	27(1)
C(19)	-3117(2)	3331(2)	3918(1)	28(1)
C(20)	-2079(2)	3476(2)	3499(1)	23(1)
C(21)	-1911(2)	4446(2)	3296(1)	19(1)
C(22)	-845(2)	4688(2)	2884(1)	16(1)
N(6)	-932(2)	5725(1)	2687(1)	16(1)
N(7)	41(2)	6010(1)	2326(1)	17(1)
N(8)	88(2)	3959(1)	2751(1)	17(1)

N(9)	1059(2)	4247(1)	2384(1)	15(1)
C(23)	971(2)	5281(2)	2195(1)	15(1)
C(24)	2039(2)	5516(2)	1767(1)	19(1)
C(25)	2224(2)	6484(2)	1568(1)	24(1)
C(26)	3246(2)	6627(2)	1138(1)	29(1)
C(27)	4043(2)	5807(2)	932(1)	28(1)
C(28)	3820(2)	4853(2)	1167(1)	22(1)
N(10)	2835(2)	4691(1)	1584(1)	19(1)
Fe(2)	2397(1)	3386(1)	2010(1)	13(1)
N(11)	3480(2)	2735(2)	2874(1)	21(1)
N(12)	3722(2)	2584(1)	1543(1)	18(1)
N(13)	1566(2)	3446(1)	1149(1)	20(1)
N(14)	1821(2)	2227(1)	2497(1)	18(1)
C(29)	4569(2)	1915(2)	2694(1)	28(1)
C(30)	4659(2)	1930(2)	1918(1)	23(1)
C(31)	5588(2)	1315(2)	1589(2)	36(1)
C(32)	5523(3)	1375(2)	874(2)	41(1)
C(33)	4540(2)	2034(2)	499(2)	34(1)
C(34)	3645(2)	2637(2)	845(1)	24(1)
C(35)	2508(2)	3408(2)	533(1)	26(1)
C(36)	1128(2)	2502(2)	1350(1)	24(1)
C(37)	1109(2)	1982(2)	2155(1)	21(1)
C(38)	471(2)	1297(2)	2540(1)	29(1)
C(39)	619(2)	833(2)	3281(2)	33(1)
C(40)	1398(2)	1056(2)	3623(1)	29(1)
C(41)	1984(2)	1780(2)	3213(1)	22(1)
C(42)	2735(2)	2228(2)	3495(1)	26(1)
C(43)	3890(2)	3460(2)	3097(1)	32(1)
C(44)	544(2)	4383(2)	896(1)	28(1)
P(1)	-2793(1)	10279(1)	4139(1)	27(1)
F(1)	-4071(2)	11069(2)	4212(1)	55(1)
F(2)	-3153(2)	9389(1)	4793(1)	49(1)
F(3)	-3266(2)	9926(1)	3573(1)	45(1)
F(4)	-1500(2)	9497(2)	4052(1)	63(1)
F(5)	-2416(2)	11163(1)	3487(1)	54(1)
F(6)	-2323(2)	10633(2)	4708(1)	71(1)

P(2)	2720(1)	5970(1)	3778(1)	28(1)
F(7)	2178(2)	7097(1)	3257(1)	53(1)
F(8)	1685(1)	6211(1)	4385(1)	41(1)
F(9)	1877(1)	5553(1)	3455(1)	44(1)
F(10)	3251(1)	4825(1)	4303(1)	42(1)
F(11)	3745(1)	5714(1)	3167(1)	44(1)
F(12)	3559(2)	6381(1)	4100(1)	46(1)
P(3)	-2725(1)	10255(1)	-955(1)	25(1)
F(13)	-2623(2)	11256(1)	-1607(1)	46(1)
F(14)	-4062(2)	10866(2)	-757(1)	53(1)
F(15)	-3201(2)	9852(1)	-1492(1)	44(1)
F(16)	-2823(2)	9253(1)	-301(1)	45(1)
F(17)	-1380(2)	9660(1)	-1154(1)	45(1)
F(18)	-2247(2)	10654(1)	-411(1)	44(1)
P(4)	-2643(1)	3504(1)	1226(1)	32(1)
F(19)	-3228(2)	4728(1)	962(1)	53(1)
F(20)	-3635(2)	3408(2)	1880(1)	59(1)
F(21)	-3486(2)	3374(2)	726(1)	50(1)
F(22)	-2030(2)	2292(2)	1469(1)	66(1)
F(23)	-1655(2)	3624(2)	559(1)	51(1)
F(24)	-1805(2)	3642(2)	1731(1)	53(1)
N(15)	-616(2)	6926(2)	570(1)	38(1)
C(45)	-116(2)	7533(2)	364(1)	30(1)
C(46)	518(3)	8319(2)	103(2)	41(1)
N(16)	412(2)	3001(2)	4529(1)	39(1)
C(47)	-164(3)	2470(2)	4822(2)	33(1)
C(48)	-908(3)	1797(2)	5206(2)	53(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18144od.

Fe(1)-N(6)	1.8798(18)	C(21)-C(22)	1.455(3)
Fe(1)-N(4)	1.8950(19)	C(22)-N(8)	1.309(3)
Fe(1)-N(2)	1.9170(18)	C(22)-N(6)	1.375(3)
Fe(1)-N(5)	1.9654(19)	N(6)-N(7)	1.353(3)
Fe(1)-N(1)	2.0460(18)	N(7)-C(23)	1.305(3)
Fe(1)-N(3)	2.0719(18)	N(8)-N(9)	1.355(2)
N(1)-C(15)	1.489(3)	N(9)-C(23)	1.373(3)
N(1)-C(14)	1.496(3)	N(9)-Fe(2)	1.8732(18)
N(1)-C(1)	1.500(3)	C(23)-C(24)	1.464(3)
N(2)-C(2)	1.340(3)	C(24)-N(10)	1.363(3)
N(2)-C(6)	1.348(3)	C(24)-C(25)	1.388(3)
N(3)-C(16)	1.479(3)	C(25)-C(26)	1.384(3)
N(3)-C(7)	1.500(3)	C(26)-C(27)	1.376(4)
N(3)-C(8)	1.516(3)	C(27)-C(28)	1.385(3)
N(4)-C(9)	1.345(3)	C(28)-N(10)	1.344(3)
N(4)-C(13)	1.345(3)	N(10)-Fe(2)	1.9734(19)
C(1)-C(2)	1.497(3)	Fe(2)-N(14)	1.8931(19)
C(2)-C(3)	1.383(3)	Fe(2)-N(12)	1.9129(18)
C(3)-C(4)	1.382(4)	Fe(2)-N(13)	2.0424(18)
C(4)-C(5)	1.386(4)	Fe(2)-N(11)	2.0569(18)
C(5)-C(6)	1.371(3)	N(11)-C(43)	1.478(3)
C(6)-C(7)	1.501(3)	N(11)-C(42)	1.498(3)
C(8)-C(9)	1.492(3)	N(11)-C(29)	1.518(3)
C(9)-C(10)	1.379(3)	N(12)-C(30)	1.334(3)
C(10)-C(11)	1.378(4)	N(12)-C(34)	1.352(3)
C(11)-C(12)	1.390(4)	N(13)-C(44)	1.487(3)
C(12)-C(13)	1.375(3)	N(13)-C(35)	1.499(3)
C(13)-C(14)	1.489(3)	N(13)-C(36)	1.508(3)
N(5)-C(17)	1.341(3)	N(14)-C(37)	1.341(3)
N(5)-C(21)	1.363(3)	N(14)-C(41)	1.345(3)
C(17)-C(18)	1.383(3)	C(29)-C(30)	1.491(3)
C(18)-C(19)	1.376(3)	C(30)-C(31)	1.382(3)
C(19)-C(20)	1.391(3)	C(31)-C(32)	1.378(4)
C(20)-C(21)	1.382(3)	C(32)-C(33)	1.373(4)

C(33)-C(34)	1.370(3)	P(2)-F(10)	1.5998(17)
C(34)-C(35)	1.502(3)	P(2)-F(9)	1.6053(17)
C(36)-C(37)	1.496(3)	P(3)-F(15)	1.5908(16)
C(37)-C(38)	1.376(3)	P(3)-F(13)	1.5930(17)
C(38)-C(39)	1.389(4)	P(3)-F(16)	1.5932(16)
C(39)-C(40)	1.385(4)	P(3)-F(14)	1.5941(18)
C(40)-C(41)	1.385(3)	P(3)-F(17)	1.5951(17)
C(41)-C(42)	1.502(3)	P(3)-F(18)	1.6025(16)
P(1)-F(1)	1.5860(19)	P(4)-F(22)	1.585(2)
P(1)-F(2)	1.5883(17)	P(4)-F(20)	1.5855(18)
P(1)-F(5)	1.5894(18)	P(4)-F(21)	1.5890(17)
P(1)-F(3)	1.5894(16)	P(4)-F(19)	1.5952(19)
P(1)-F(6)	1.5929(18)	P(4)-F(24)	1.5988(18)
P(1)-F(4)	1.5969(19)	P(4)-F(23)	1.6019(18)
P(2)-F(7)	1.5824(19)	N(15)-C(45)	1.133(4)
P(2)-F(8)	1.5922(16)	C(45)-C(46)	1.456(4)
P(2)-F(12)	1.5936(17)	N(16)-C(47)	1.133(4)
P(2)-F(11)	1.5958(17)	C(47)-C(48)	1.453(4)
N(6)-Fe(1)-N(4)	92.94(8)	C(14)-N(1)-C(1)	110.90(19)
N(6)-Fe(1)-N(2)	177.27(8)	C(15)-N(1)-Fe(1)	115.24(14)
N(4)-Fe(1)-N(2)	89.13(8)	C(14)-N(1)-Fe(1)	106.56(13)
N(6)-Fe(1)-N(5)	82.24(8)	C(1)-N(1)-Fe(1)	109.27(13)
N(4)-Fe(1)-N(5)	174.89(8)	C(2)-N(2)-C(6)	120.88(19)
N(2)-Fe(1)-N(5)	95.74(8)	C(2)-N(2)-Fe(1)	119.54(15)
N(6)-Fe(1)-N(1)	95.32(7)	C(6)-N(2)-Fe(1)	119.29(15)
N(4)-Fe(1)-N(1)	82.90(7)	C(16)-N(3)-C(7)	108.0(2)
N(2)-Fe(1)-N(1)	83.16(7)	C(16)-N(3)-C(8)	107.9(2)
N(5)-Fe(1)-N(1)	99.16(7)	C(7)-N(3)-C(8)	109.90(19)
N(6)-Fe(1)-N(3)	99.97(7)	C(16)-N(3)-Fe(1)	115.94(15)
N(4)-Fe(1)-N(3)	83.54(8)	C(7)-N(3)-Fe(1)	106.51(13)
N(2)-Fe(1)-N(3)	82.02(7)	C(8)-N(3)-Fe(1)	108.53(14)
N(5)-Fe(1)-N(3)	95.61(8)	C(9)-N(4)-C(13)	120.8(2)
N(1)-Fe(1)-N(3)	160.01(8)	C(9)-N(4)-Fe(1)	120.10(16)
C(15)-N(1)-C(14)	107.03(18)	C(13)-N(4)-Fe(1)	119.11(15)
C(15)-N(1)-C(1)	107.83(18)	C(2)-C(1)-N(1)	112.29(18)

N(2)-C(2)-C(3)	121.0(2)	C(22)-N(6)-Fe(1)	116.97(14)
N(2)-C(2)-C(1)	113.67(19)	C(23)-N(7)-N(6)	117.30(18)
C(3)-C(2)-C(1)	125.3(2)	C(22)-N(8)-N(9)	117.31(18)
C(4)-C(3)-C(2)	118.2(2)	N(8)-N(9)-C(23)	116.48(17)
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(2)	N(8)-N(9)-Fe(2)	124.87(14)
C(6)-C(5)-C(4)	118.6(2)	C(23)-N(9)-Fe(2)	118.05(14)
N(2)-C(6)-C(5)	120.9(2)	N(7)-C(23)-N(9)	126.3(2)
N(2)-C(6)-C(7)	112.24(19)	N(7)-C(23)-C(24)	121.59(19)
C(5)-C(6)-C(7)	126.7(2)	N(9)-C(23)-C(24)	111.98(18)
N(3)-C(7)-C(6)	110.02(18)	N(10)-C(24)-C(25)	123.2(2)
C(9)-C(8)-N(3)	112.74(19)	N(10)-C(24)-C(23)	113.47(19)
N(4)-C(9)-C(10)	120.9(2)	C(25)-C(24)-C(23)	123.3(2)
N(4)-C(9)-C(8)	114.6(2)	C(26)-C(25)-C(24)	118.2(2)
C(10)-C(9)-C(8)	124.5(2)	C(27)-C(26)-C(25)	119.2(2)
C(11)-C(10)-C(9)	118.8(2)	C(26)-C(27)-C(28)	119.6(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(2)	N(10)-C(28)-C(27)	122.6(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.9(2)	C(28)-N(10)-C(24)	117.10(19)
N(4)-C(13)-C(12)	120.7(2)	C(28)-N(10)-Fe(2)	128.66(16)
N(4)-C(13)-C(14)	112.7(2)	C(24)-N(10)-Fe(2)	114.19(15)
C(12)-C(13)-C(14)	126.3(2)	N(9)-Fe(2)-N(14)	90.59(8)
C(13)-C(14)-N(1)	111.60(19)	N(9)-Fe(2)-N(12)	174.83(8)
C(17)-N(5)-C(21)	117.32(19)	N(14)-Fe(2)-N(12)	92.10(8)
C(17)-N(5)-Fe(1)	128.36(16)	N(9)-Fe(2)-N(10)	82.00(8)
C(21)-N(5)-Fe(1)	114.19(15)	N(14)-Fe(2)-N(10)	172.40(8)
N(5)-C(17)-C(18)	122.5(2)	N(12)-Fe(2)-N(10)	95.42(8)
C(19)-C(18)-C(17)	119.8(2)	N(9)-Fe(2)-N(13)	95.08(7)
C(18)-C(19)-C(20)	118.9(2)	N(14)-Fe(2)-N(13)	83.79(8)
C(21)-C(20)-C(19)	118.2(2)	N(12)-Fe(2)-N(13)	80.83(8)
N(5)-C(21)-C(20)	123.2(2)	N(10)-Fe(2)-N(13)	98.44(7)
N(5)-C(21)-C(22)	113.24(19)	N(9)-Fe(2)-N(11)	101.77(7)
C(20)-C(21)-C(22)	123.6(2)	N(14)-Fe(2)-N(11)	81.31(8)
N(8)-C(22)-N(6)	126.0(2)	N(12)-Fe(2)-N(11)	83.01(8)
N(8)-C(22)-C(21)	121.13(19)	N(10)-Fe(2)-N(11)	98.52(8)
N(6)-C(22)-C(21)	112.87(18)	N(13)-Fe(2)-N(11)	157.54(8)
N(7)-N(6)-C(22)	116.64(18)	C(43)-N(11)-C(42)	108.88(19)
N(7)-N(6)-Fe(1)	126.33(14)	C(43)-N(11)-C(29)	108.74(19)

C(42)-N(11)-C(29)	109.40(18)	C(40)-C(41)-C(42)	126.6(2)
C(43)-N(11)-Fe(2)	115.90(15)	N(11)-C(42)-C(41)	109.42(18)
C(42)-N(11)-Fe(2)	104.76(13)	F(1)-P(1)-F(2)	91.31(11)
C(29)-N(11)-Fe(2)	108.99(14)	F(1)-P(1)-F(5)	89.29(11)
C(30)-N(12)-C(34)	121.0(2)	F(2)-P(1)-F(5)	179.34(12)
C(30)-N(12)-Fe(2)	120.25(16)	F(1)-P(1)-F(3)	90.37(11)
C(34)-N(12)-Fe(2)	118.57(15)	F(2)-P(1)-F(3)	90.29(10)
C(44)-N(13)-C(35)	108.34(18)	F(5)-P(1)-F(3)	89.97(10)
C(44)-N(13)-C(36)	108.64(18)	F(1)-P(1)-F(6)	89.43(12)
C(35)-N(13)-C(36)	109.31(18)	F(2)-P(1)-F(6)	89.60(11)
C(44)-N(13)-Fe(2)	115.81(14)	F(5)-P(1)-F(6)	90.14(11)
C(35)-N(13)-Fe(2)	106.02(14)	F(3)-P(1)-F(6)	179.78(14)
C(36)-N(13)-Fe(2)	108.57(13)	F(1)-P(1)-F(4)	179.01(13)
C(37)-N(14)-C(41)	121.6(2)	F(2)-P(1)-F(4)	89.66(11)
C(37)-N(14)-Fe(2)	119.38(15)	F(5)-P(1)-F(4)	89.73(11)
C(41)-N(14)-Fe(2)	118.13(16)	F(3)-P(1)-F(4)	89.44(11)
C(30)-C(29)-N(11)	112.57(19)	F(6)-P(1)-F(4)	90.75(13)
N(12)-C(30)-C(31)	120.1(2)	F(7)-P(2)-F(8)	89.41(10)
N(12)-C(30)-C(29)	114.3(2)	F(7)-P(2)-F(12)	90.58(10)
C(31)-C(30)-C(29)	125.5(2)	F(8)-P(2)-F(12)	90.52(10)
C(32)-C(31)-C(30)	119.2(2)	F(7)-P(2)-F(11)	90.92(10)
C(33)-C(32)-C(31)	120.1(2)	F(8)-P(2)-F(11)	178.93(10)
C(34)-C(33)-C(32)	118.8(2)	F(12)-P(2)-F(11)	90.49(10)
N(12)-C(34)-C(33)	120.8(2)	F(7)-P(2)-F(10)	179.12(11)
N(12)-C(34)-C(35)	112.06(19)	F(8)-P(2)-F(10)	90.32(9)
C(33)-C(34)-C(35)	127.2(2)	F(12)-P(2)-F(10)	90.26(10)
N(13)-C(35)-C(34)	107.61(18)	F(11)-P(2)-F(10)	89.32(9)
C(37)-C(36)-N(13)	111.78(18)	F(7)-P(2)-F(9)	89.59(10)
N(14)-C(37)-C(38)	120.4(2)	F(8)-P(2)-F(9)	89.50(9)
N(14)-C(37)-C(36)	113.2(2)	F(12)-P(2)-F(9)	179.83(12)
C(38)-C(37)-C(36)	126.4(2)	F(11)-P(2)-F(9)	89.49(9)
C(37)-C(38)-C(39)	118.7(2)	F(10)-P(2)-F(9)	89.57(10)
C(40)-C(39)-C(38)	120.3(2)	F(15)-P(3)-F(13)	90.11(9)
C(39)-C(40)-C(41)	118.4(2)	F(15)-P(3)-F(16)	90.13(9)
N(14)-C(41)-C(40)	120.4(2)	F(13)-P(3)-F(16)	179.73(11)
N(14)-C(41)-C(42)	112.7(2)	F(15)-P(3)-F(14)	90.54(10)

F(13)-P(3)-F(14)	89.39(11)
F(16)-P(3)-F(14)	90.74(11)
F(15)-P(3)-F(17)	90.23(10)
F(13)-P(3)-F(17)	89.93(10)
F(16)-P(3)-F(17)	89.94(10)
F(14)-P(3)-F(17)	178.97(11)
F(15)-P(3)-F(18)	179.60(10)
F(13)-P(3)-F(18)	90.29(9)
F(16)-P(3)-F(18)	89.47(9)
F(14)-P(3)-F(18)	89.44(10)
F(17)-P(3)-F(18)	89.80(10)
F(22)-P(4)-F(20)	91.75(12)
F(22)-P(4)-F(21)	90.30(11)
F(20)-P(4)-F(21)	89.71(10)
F(22)-P(4)-F(19)	178.22(13)
F(20)-P(4)-F(19)	90.03(11)
F(21)-P(4)-F(19)	89.79(10)
F(22)-P(4)-F(24)	90.08(11)
F(20)-P(4)-F(24)	89.94(10)
F(21)-P(4)-F(24)	179.48(11)
F(19)-P(4)-F(24)	89.84(11)
F(22)-P(4)-F(23)	89.37(12)
F(20)-P(4)-F(23)	178.87(13)
F(21)-P(4)-F(23)	90.16(10)
F(19)-P(4)-F(23)	88.85(11)
F(24)-P(4)-F(23)	90.18(10)
N(15)-C(45)-C(46)	179.5(3)
N(16)-C(47)-C(48)	179.1(3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18144od.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	11(1)	13(1)	15(1)	-4(1)	-2(1)	0(1)
N(1)	16(1)	16(1)	18(1)	-4(1)	-2(1)	-2(1)
N(2)	13(1)	14(1)	19(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)
N(3)	18(1)	26(1)	21(1)	-9(1)	-4(1)	-1(1)
N(4)	17(1)	18(1)	18(1)	-6(1)	0(1)	-2(1)
C(1)	22(1)	36(1)	23(1)	-15(1)	-2(1)	-3(1)
C(2)	19(1)	16(1)	23(1)	-6(1)	1(1)	-5(1)
C(3)	23(1)	28(1)	31(1)	-17(1)	6(1)	-6(1)
C(4)	20(1)	29(1)	47(2)	-17(1)	4(1)	6(1)
C(5)	14(1)	33(1)	38(1)	-8(1)	-5(1)	3(1)
C(6)	15(1)	23(1)	23(1)	-4(1)	-2(1)	-2(1)
C(7)	15(1)	38(1)	25(1)	-9(1)	-5(1)	-5(1)
C(8)	31(1)	41(2)	22(1)	0(1)	-7(1)	-13(1)
C(9)	20(1)	21(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	1(1)
C(10)	37(2)	25(1)	21(1)	1(1)	1(1)	-5(1)
C(11)	54(2)	26(1)	33(1)	1(1)	5(1)	-21(1)
C(12)	48(2)	28(1)	35(1)	-9(1)	1(1)	-22(1)
C(13)	24(1)	21(1)	24(1)	-7(1)	0(1)	-7(1)
C(14)	30(1)	28(1)	25(1)	-3(1)	-7(1)	-15(1)
C(15)	28(1)	17(1)	24(1)	-1(1)	-14(1)	1(1)
C(16)	39(2)	35(2)	33(1)	-18(1)	-13(1)	-1(1)
N(5)	17(1)	18(1)	19(1)	-7(1)	-1(1)	-4(1)
C(17)	16(1)	24(1)	29(1)	-9(1)	2(1)	-4(1)
C(18)	16(1)	30(1)	33(1)	-7(1)	4(1)	-9(1)
C(19)	25(1)	21(1)	39(1)	-6(1)	-2(1)	-10(1)
C(20)	19(1)	19(1)	31(1)	-9(1)	1(1)	-5(1)
C(21)	14(1)	20(1)	22(1)	-6(1)	-2(1)	-4(1)
C(22)	14(1)	17(1)	15(1)	-4(1)	-1(1)	-2(1)
N(6)	15(1)	16(1)	17(1)	-4(1)	-2(1)	-3(1)
N(7)	14(1)	17(1)	18(1)	-5(1)	-1(1)	-3(1)
N(8)	14(1)	16(1)	20(1)	-6(1)	0(1)	-3(1)
N(9)	13(1)	16(1)	16(1)	-5(1)	0(1)	-3(1)

C(23)	15(1)	16(1)	15(1)	-4(1)	-2(1)	-4(1)
C(24)	17(1)	20(1)	19(1)	-4(1)	-1(1)	-5(1)
C(25)	20(1)	21(1)	30(1)	-8(1)	3(1)	-6(1)
C(26)	28(1)	23(1)	37(1)	-7(1)	3(1)	-12(1)
C(27)	19(1)	30(1)	31(1)	-6(1)	6(1)	-10(1)
C(28)	15(1)	22(1)	27(1)	-8(1)	2(1)	-3(1)
N(10)	17(1)	20(1)	18(1)	-4(1)	-1(1)	-6(1)
Fe(2)	11(1)	13(1)	14(1)	-4(1)	0(1)	-1(1)
N(11)	16(1)	26(1)	19(1)	-7(1)	-2(1)	-2(1)
N(12)	16(1)	16(1)	22(1)	-7(1)	2(1)	-4(1)
N(13)	20(1)	21(1)	19(1)	-5(1)	-2(1)	-3(1)
N(14)	17(1)	17(1)	18(1)	-6(1)	0(1)	-2(1)
C(29)	19(1)	30(1)	28(1)	-6(1)	-3(1)	2(1)
C(30)	18(1)	21(1)	27(1)	-7(1)	0(1)	-2(1)
C(31)	23(1)	33(2)	46(2)	-15(1)	-2(1)	5(1)
C(32)	33(2)	46(2)	45(2)	-28(1)	10(1)	-2(1)
C(33)	32(1)	42(2)	32(1)	-22(1)	9(1)	-11(1)
C(34)	23(1)	30(1)	24(1)	-13(1)	5(1)	-13(1)
C(35)	28(1)	36(1)	18(1)	-11(1)	2(1)	-11(1)
C(36)	26(1)	24(1)	24(1)	-7(1)	-4(1)	-9(1)
C(37)	20(1)	18(1)	24(1)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
C(38)	31(1)	26(1)	34(1)	-10(1)	0(1)	-13(1)
C(39)	36(2)	24(1)	35(1)	-1(1)	6(1)	-14(1)
C(40)	31(1)	23(1)	23(1)	-1(1)	1(1)	-5(1)
C(41)	19(1)	20(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	0(1)
C(42)	26(1)	29(1)	18(1)	-3(1)	-1(1)	-6(1)
C(43)	35(1)	35(1)	32(1)	-13(1)	-10(1)	-10(1)
C(44)	28(1)	25(1)	26(1)	-2(1)	-11(1)	-2(1)
P(1)	33(1)	19(1)	31(1)	-6(1)	-10(1)	-7(1)
F(1)	51(1)	53(1)	45(1)	-18(1)	0(1)	10(1)
F(2)	74(1)	41(1)	34(1)	2(1)	-9(1)	-29(1)
F(3)	59(1)	47(1)	38(1)	-18(1)	-10(1)	-22(1)
F(4)	35(1)	42(1)	101(2)	-13(1)	-10(1)	-1(1)
F(5)	72(1)	35(1)	52(1)	-2(1)	1(1)	-26(1)
F(6)	120(2)	49(1)	63(1)	-8(1)	-52(1)	-36(1)
P(2)	20(1)	34(1)	31(1)	-8(1)	2(1)	-9(1)

F(7)	48(1)	43(1)	57(1)	2(1)	-3(1)	-16(1)
F(8)	29(1)	46(1)	46(1)	-20(1)	11(1)	-10(1)
F(9)	23(1)	55(1)	63(1)	-31(1)	-3(1)	-10(1)
F(10)	32(1)	35(1)	48(1)	-3(1)	-1(1)	-5(1)
F(11)	30(1)	62(1)	40(1)	-17(1)	11(1)	-17(1)
F(12)	35(1)	56(1)	57(1)	-23(1)	-3(1)	-20(1)
P(3)	29(1)	21(1)	25(1)	-7(1)	-7(1)	-4(1)
F(13)	69(1)	29(1)	36(1)	1(1)	-7(1)	-15(1)
F(14)	36(1)	65(1)	47(1)	-23(1)	-2(1)	7(1)
F(15)	55(1)	48(1)	37(1)	-17(1)	-15(1)	-17(1)
F(16)	62(1)	35(1)	36(1)	4(1)	-13(1)	-23(1)
F(17)	32(1)	44(1)	55(1)	-21(1)	-2(1)	-1(1)
F(18)	60(1)	42(1)	41(1)	-18(1)	-14(1)	-18(1)
P(4)	20(1)	41(1)	39(1)	-16(1)	3(1)	-10(1)
F(19)	48(1)	46(1)	64(1)	-24(1)	2(1)	-7(1)
F(20)	36(1)	97(2)	44(1)	-18(1)	13(1)	-28(1)
F(21)	42(1)	65(1)	54(1)	-21(1)	-9(1)	-23(1)
F(22)	63(1)	44(1)	80(2)	-11(1)	-17(1)	-3(1)
F(23)	33(1)	78(1)	52(1)	-34(1)	15(1)	-20(1)
F(24)	36(1)	86(1)	52(1)	-33(1)	1(1)	-25(1)
N(15)	36(1)	37(1)	41(1)	-15(1)	0(1)	-10(1)
C(45)	29(1)	33(1)	25(1)	-11(1)	-6(1)	-1(1)
C(46)	39(2)	39(2)	43(2)	-8(1)	-5(1)	-13(1)
N(16)	37(1)	48(2)	37(1)	-23(1)	4(1)	-8(1)
C(47)	36(2)	33(1)	35(1)	-17(1)	-12(1)	-2(1)
C(48)	53(2)	39(2)	70(2)	-3(2)	-26(2)	-19(2)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18144od.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-2800	6682	4759	32
H(1B)	-2429	7734	4431	32
H(3)	-4815	8596	4572	32
H(4)	-6513	9255	3892	41
H(5)	-6483	8768	2850	38
H(7A)	-4929	6700	2528	32
H(7B)	-5119	7816	1933	32
H(8A)	-2627	7737	1084	39
H(8B)	-3786	8499	1370	39
H(10)	-2081	9568	915	37
H(11)	-854	10088	1455	46
H(12)	-306	9162	2653	41
H(14A)	-815	7749	3851	32
H(14B)	-7	6904	3463	32
H(15A)	-279	5384	4039	37
H(15B)	-1476	5253	4531	37
H(15C)	-674	5841	4718	37
H(16A)	-3360	5607	2079	52
H(16B)	-2319	6007	1546	52
H(16C)	-3676	6483	1317	52
H(17)	-4288	5673	4009	28
H(18)	-4620	4060	4420	32
H(19)	-3267	2676	4063	34
H(20)	-1502	2922	3357	28
H(25)	1664	7034	1723	29
H(26)	3395	7282	986	35
H(27)	4742	5896	631	33
H(28)	4386	4291	1029	27
H(29A)	5301	2027	2797	34
H(29B)	4527	1224	3014	34
H(31)	6263	856	1852	43
H(32)	6159	960	641	49

H(33)	4483	2071	10	40
H(35A)	2633	4099	300	32
H(35B)	2258	3194	161	32
H(36A)	310	2709	1184	29
H(36B)	1657	2008	1096	29
H(38)	-61	1146	2303	35
H(39)	184	360	3555	40
H(40)	1528	722	4125	34
H(42A)	2210	2744	3733	31
H(42B)	3262	1673	3862	31
H(43A)	3193	3998	3210	48
H(43B)	4395	3782	2698	48
H(43C)	4352	3082	3530	48
H(44A)	810	5004	780	42
H(44B)	-102	4399	1282	42
H(44C)	250	4364	460	42
H(46A)	21	8943	-226	61
H(46B)	1274	8056	-159	61
H(46C)	685	8486	519	61
H(48A)	-725	1505	5721	79
H(48B)	-746	1236	4988	79
H(48C)	-1754	2198	5169	79

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18144od.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...F(10)#1	0.99	2.47	3.437(3)	166.2
C(1)-H(1B)...F(2)	0.99	2.53	3.398(3)	145.9
C(3)-H(3)...F(1)#2	0.95	2.62	3.473(3)	148.9
C(7)-H(7B)...F(14)#3	0.99	2.54	3.510(3)	168.1
C(7)-H(7A)...F(11)#4	0.99	2.37	3.300(3)	156.2
C(8)-H(8A)...N(15)	0.99	2.49	3.329(4)	142.1
C(10)-H(10)...F(18)	0.95	2.54	3.468(3)	167.0
C(14)-H(14A)...F(4)	0.99	2.51	3.364(3)	144.5
C(14)-H(14B)...F(7)	0.99	2.63	3.417(3)	136.0
C(14)-H(14B)...F(8)	0.99	2.63	3.321(3)	126.9
C(14)-H(14B)...F(9)	0.99	2.43	3.414(3)	170.6
C(15)-H(15B)...F(8)#1	0.98	2.48	3.295(3)	140.5
C(15)-H(15C)...N(16)#1	0.98	2.66	3.571(3)	155.3
C(17)-H(17)...N(2)	0.95	2.63	3.110(3)	112.0
C(17)-H(17)...F(12)#4	0.95	2.42	3.187(3)	138.1
C(18)-H(18)...F(10)#4	0.95	2.41	3.157(3)	135.0
C(27)-H(27)...F(19)#5	0.95	2.48	3.094(3)	122.1
C(28)-H(28)...N(12)	0.95	2.63	3.116(3)	112.0
C(28)-H(28)...F(21)#5	0.95	2.51	3.362(3)	149.7
C(35)-H(35A)...F(19)#6	0.99	2.61	3.439(3)	141.3
C(35)-H(35B)...N(15)#6	0.99	2.66	3.571(3)	152.9
C(36)-H(36A)...F(23)	0.99	2.55	3.518(3)	166.2
C(36)-H(36B)...F(15)#6	0.99	2.64	3.420(3)	135.8
C(36)-H(36B)...F(17)#6	0.99	2.47	3.152(3)	125.4
C(40)-H(40)...F(6)#1	0.95	2.53	3.445(3)	161.1
C(42)-H(42A)...N(16)	0.99	2.42	3.242(3)	140.3
C(42)-H(42B)...F(2)#1	0.99	2.56	3.378(3)	139.5
C(43)-H(43A)...F(9)	0.98	2.41	3.367(3)	164.8
C(43)-H(43B)...F(20)#5	0.98	2.61	3.448(3)	144.1
C(44)-H(44A)...N(15)	0.98	2.66	3.324(3)	125.6
C(44)-H(44B)...F(24)	0.98	2.49	3.278(3)	137.6
C(46)-H(46A)...F(17)	0.98	2.39	3.258(3)	147.4

C(46)-H(46B)...F(23)#6	0.98	2.65	3.251(4)	120.3
C(46)-H(46C)...F(18)#7	0.98	2.47	3.098(3)	121.2
C(48)-H(48A)...F(4)#1	0.98	2.59	3.128(4)	114.9
C(48)-H(48B)...F(6)#8	0.98	2.49	3.145(4)	124.3

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $-x, -y+1, -z+1$ #2 $-x-1, -y+2, -z+1$ #3 $-x-1, -y+2, -z$
#4 $x-1, y, z$ #5 $x+1, y, z$ #6 $-x, -y+1, -z$ #7 $-x, -y+2, -z$
#8 $x, y-1, z$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18106oc.

Summenformel	C ₄₈ H ₅₄ F ₁₈ Fe ₂ N ₁₆ P ₃	
Molmasse	1401.68	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 13.0155(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.3119(2)$ Å	$\beta = 98.650(2)^\circ$
	$c = 13.7876(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2893.92(9) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.609 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.786 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.58 x 0.53 x 0.05 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.227 bis 62.603°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12964	
Unabhängige Reflexe	4605 (R _{int} = 0.0307)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.718 und 0.093	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	4605 / 51 / 489	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0924	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0385, wR ₂ = 0.0944	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0536P)^2 + 1.4239P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Goof (alle Daten)	1.048	
Extinktionskoeffizient	0.00065(8)	
Größtes Maximum und Minimum	0.425 und -0.337 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein Hexafluorophosphat-Ion und das Acetonitril-Molekül sind fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints ISOR, SADI und DFIX verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR₂ und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R₁ basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18106ocu.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	8658(1)	1626(1)	5430(1)	20(1)
N(1)	7242(1)	1316(1)	4608(1)	29(1)
N(2)	7949(1)	2617(1)	5635(1)	25(1)
N(3)	9748(1)	2075(1)	6554(1)	26(1)
N(4)	8033(1)	1201(1)	6481(1)	22(1)
C(1)	6672(2)	2108(2)	4381(2)	36(1)
C(2)	6963(2)	2718(2)	5182(2)	30(1)
C(3)	6366(2)	3361(2)	5436(2)	38(1)
C(4)	6785(2)	3887(2)	6176(2)	41(1)
C(5)	7782(2)	3761(2)	6660(2)	38(1)
C(6)	8353(2)	3119(1)	6360(2)	29(1)
C(7)	9473(2)	2944(2)	6734(2)	35(1)
C(8)	9635(2)	1554(2)	7426(2)	31(1)
C(9)	8523(2)	1308(1)	7403(2)	26(1)
C(10)	8021(2)	1155(2)	8199(2)	34(1)
C(11)	6995(2)	886(2)	8024(2)	39(1)
C(12)	6509(2)	768(2)	7073(2)	35(1)
C(13)	7051(2)	929(1)	6304(2)	27(1)
C(14)	6681(2)	781(2)	5240(2)	33(1)
C(15)	7272(2)	872(2)	3666(2)	42(1)
C(16)	10851(2)	2044(2)	6385(2)	37(1)
N(5)	9297(1)	1996(1)	4304(1)	24(1)
C(17)	9167(2)	2725(1)	3846(2)	29(1)
C(18)	9597(2)	2901(2)	3012(2)	37(1)
C(19)	10208(2)	2320(2)	2644(2)	41(1)
C(20)	10365(2)	1573(2)	3113(2)	32(1)
C(21)	9890(2)	1427(1)	3932(2)	25(1)
C(22)	9973(2)	648(1)	4472(1)	23(1)
N(6)	9418(1)	647(1)	5230(1)	24(1)
N(7)	9455(1)	-54(1)	5805(1)	25(1)
P(1)	8483(5)	3244(4)	9873(5)	40(1)

F(1)	8112(6)	2530(3)	10486(5)	98(2)
F(2)	8906(5)	3912(3)	9240(5)	71(2)
F(3)	7829(5)	3842(4)	10455(5)	101(2)
F(4)	9469(5)	3421(5)	10705(4)	88(2)
F(5)	9161(4)	2615(3)	9389(5)	86(2)
F(6)	7614(5)	3023(6)	9008(6)	145(4)
P(1A)	8399(6)	3202(5)	10017(7)	47(2)
F(1A)	8098(5)	2779(6)	10988(6)	97(3)
F(2A)	8695(12)	3645(10)	9110(8)	190(8)
F(3A)	7543(4)	3881(4)	9953(7)	87(3)
F(4A)	9186(7)	3768(6)	10629(8)	100(3)
F(5A)	9254(6)	2537(6)	10021(8)	129(4)
F(6A)	7500(5)	2679(4)	9452(6)	89(2)
P(2)	10000	5000	5000	42(1)
F(7)	8914(1)	4545(1)	4971(2)	63(1)
F(8)	10143(2)	5007(1)	6172(1)	66(1)
F(9)	9425(1)	5869(1)	4971(1)	56(1)
N(8)	7957(5)	-805(5)	11833(5)	87(2)
C(23)	8037(5)	-185(4)	11450(4)	56(2)
C(24)	8050(30)	633(8)	11124(19)	84(6)
N(8A)	9676(5)	-4(4)	10686(6)	88(2)
C(23A)	8988(6)	326(4)	10906(5)	55(2)
C(24A)	8160(20)	717(14)	10990(20)	98(7)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18106oc.

Fe(1)-N(4)	1.8960(17)	C(18)-C(19)	1.383(4)
Fe(1)-N(2)	1.9037(18)	C(19)-C(20)	1.380(4)
Fe(1)-N(6)	1.9207(18)	C(20)-C(21)	1.387(3)
Fe(1)-N(5)	1.9637(17)	C(21)-C(22)	1.469(3)
Fe(1)-N(3)	2.0717(18)	C(22)-N(7)#1	1.313(3)
Fe(1)-N(1)	2.0753(18)	C(22)-N(6)	1.356(3)
N(1)-C(15)	1.493(3)	N(6)-N(7)	1.387(3)
N(1)-C(14)	1.498(3)	N(7)-C(22)#1	1.313(3)
N(1)-C(1)	1.499(3)	P(1)-F(2)	1.548(8)
N(2)-C(6)	1.338(3)	P(1)-F(1)	1.557(8)
N(2)-C(2)	1.349(3)	P(1)-F(6)	1.558(8)
N(3)-C(16)	1.490(3)	P(1)-F(5)	1.567(7)
N(3)-C(7)	1.492(3)	P(1)-F(3)	1.589(7)
N(3)-C(8)	1.497(3)	P(1)-F(4)	1.614(7)
N(4)-C(13)	1.341(3)	P(1A)-F(4A)	1.533(11)
N(4)-C(9)	1.345(3)	P(1A)-F(2A)	1.542(10)
C(1)-C(2)	1.492(4)	P(1A)-F(5A)	1.555(9)
C(2)-C(3)	1.381(3)	P(1A)-F(6A)	1.560(9)
C(3)-C(4)	1.381(4)	P(1A)-F(3A)	1.563(9)
C(4)-C(5)	1.382(4)	P(1A)-F(1A)	1.606(10)
C(5)-C(6)	1.382(3)	P(2)-F(7)#2	1.5914(17)
C(6)-C(7)	1.500(3)	P(2)-F(7)	1.5914(17)
C(8)-C(9)	1.498(3)	P(2)-F(8)	1.5987(18)
C(9)-C(10)	1.381(3)	P(2)-F(8)#2	1.5987(18)
C(10)-C(11)	1.392(4)	P(2)-F(9)#2	1.6006(16)
C(11)-C(12)	1.381(4)	P(2)-F(9)	1.6006(16)
C(12)-C(13)	1.384(3)	N(8)-C(23)	1.153(9)
C(13)-C(14)	1.493(3)	C(23)-C(24)	1.409(11)
N(5)-C(17)	1.345(3)	N(8A)-C(23A)	1.125(10)
N(5)-C(21)	1.356(3)	C(23A)-C(24A)	1.27(3)
C(17)-C(18)	1.382(3)		
N(4)-Fe(1)-N(2)	85.61(7)	N(2)-Fe(1)-N(6)	178.01(8)
N(4)-Fe(1)-N(6)	95.48(7)	N(4)-Fe(1)-N(5)	176.36(8)

N(2)-Fe(1)-N(5)	97.40(7)	N(2)-C(6)-C(5)	121.3(2)
N(6)-Fe(1)-N(5)	81.57(7)	N(2)-C(6)-C(7)	113.1(2)
N(4)-Fe(1)-N(3)	83.18(7)	C(5)-C(6)-C(7)	125.5(2)
N(2)-Fe(1)-N(3)	83.17(7)	N(3)-C(7)-C(6)	111.63(18)
N(6)-Fe(1)-N(3)	95.30(7)	N(3)-C(8)-C(9)	110.26(17)
N(5)-Fe(1)-N(3)	99.16(7)	N(4)-C(9)-C(10)	120.9(2)
N(4)-Fe(1)-N(1)	83.14(7)	N(4)-C(9)-C(8)	111.90(18)
N(2)-Fe(1)-N(1)	82.93(8)	C(10)-C(9)-C(8)	127.1(2)
N(6)-Fe(1)-N(1)	98.85(8)	C(9)-C(10)-C(11)	118.4(2)
N(5)-Fe(1)-N(1)	95.18(7)	C(12)-C(11)-C(10)	120.0(2)
N(3)-Fe(1)-N(1)	161.16(7)	C(11)-C(12)-C(13)	119.1(2)
C(15)-N(1)-C(14)	107.57(19)	N(4)-C(13)-C(12)	120.4(2)
C(15)-N(1)-C(1)	108.25(19)	N(4)-C(13)-C(14)	112.93(19)
C(14)-N(1)-C(1)	110.79(18)	C(12)-C(13)-C(14)	126.6(2)
C(15)-N(1)-Fe(1)	117.10(14)	C(13)-C(14)-N(1)	111.33(18)
C(14)-N(1)-Fe(1)	107.15(13)	C(17)-N(5)-C(21)	117.79(18)
C(1)-N(1)-Fe(1)	105.96(14)	C(17)-N(5)-Fe(1)	127.22(15)
C(6)-N(2)-C(2)	120.66(19)	C(21)-N(5)-Fe(1)	114.90(14)
C(6)-N(2)-Fe(1)	119.11(15)	N(5)-C(17)-C(18)	122.5(2)
C(2)-N(2)-Fe(1)	118.93(15)	C(17)-C(18)-C(19)	119.3(2)
C(16)-N(3)-C(7)	108.60(19)	C(20)-C(19)-C(18)	119.1(2)
C(16)-N(3)-C(8)	108.62(18)	C(19)-C(20)-C(21)	118.8(2)
C(7)-N(3)-C(8)	110.55(17)	N(5)-C(21)-C(20)	122.6(2)
C(16)-N(3)-Fe(1)	116.01(14)	N(5)-C(21)-C(22)	113.80(18)
C(7)-N(3)-Fe(1)	107.86(13)	C(20)-C(21)-C(22)	123.6(2)
C(8)-N(3)-Fe(1)	105.14(13)	N(7)#1-C(22)-N(6)	127.8(2)
C(13)-N(4)-C(9)	121.17(18)	N(7)#1-C(22)-C(21)	119.54(18)
C(13)-N(4)-Fe(1)	119.26(14)	N(6)-C(22)-C(21)	112.61(18)
C(9)-N(4)-Fe(1)	118.61(14)	C(22)-N(6)-N(7)	117.71(17)
C(2)-C(1)-N(1)	110.96(18)	C(22)-N(6)-Fe(1)	117.07(14)
N(2)-C(2)-C(3)	120.5(2)	N(7)-N(6)-Fe(1)	125.22(13)
N(2)-C(2)-C(1)	112.23(19)	C(22)#1-N(7)-N(6)	114.44(17)
C(3)-C(2)-C(1)	127.1(2)	F(2)-P(1)-F(1)	176.0(6)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9(2)	F(2)-P(1)-F(6)	90.6(5)
C(3)-C(4)-C(5)	120.2(2)	F(1)-P(1)-F(6)	89.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)	118.4(2)	F(2)-P(1)-F(5)	87.1(5)

F(1)-P(1)-F(5)	89.0(4)	F(7)#2-P(2)-F(9)	89.85(9)
F(6)-P(1)-F(5)	85.0(5)	F(7)-P(2)-F(9)	90.15(9)
F(2)-P(1)-F(3)	96.6(5)	F(8)-P(2)-F(9)	90.09(9)
F(1)-P(1)-F(3)	87.3(5)	F(8)#2-P(2)-F(9)	89.90(9)
F(6)-P(1)-F(3)	98.4(6)	F(9)#2-P(2)-F(9)	180.0
F(5)-P(1)-F(3)	174.9(6)	N(8)-C(23)-C(24)	169.4(14)
F(2)-P(1)-F(4)	87.8(5)	N(8A)-C(23A)-C(24A)	169.7(14)
F(1)-P(1)-F(4)	91.5(5)		
F(6)-P(1)-F(4)	173.7(7)		
F(5)-P(1)-F(4)	88.9(5)		
F(3)-P(1)-F(4)	87.8(5)		
F(4A)-P(1A)-F(2A)	86.4(8)		
F(4A)-P(1A)-F(5A)	90.0(7)		
F(2A)-P(1A)-F(5A)	93.6(9)		
F(4A)-P(1A)-F(6A)	173.4(8)		
F(2A)-P(1A)-F(6A)	96.4(9)		
F(5A)-P(1A)-F(6A)	95.9(6)		
F(4A)-P(1A)-F(3A)	90.9(6)		
F(2A)-P(1A)-F(3A)	83.4(8)		
F(5A)-P(1A)-F(3A)	176.8(9)		
F(6A)-P(1A)-F(3A)	83.4(5)		
F(4A)-P(1A)-F(1A)	91.5(7)		
F(2A)-P(1A)-F(1A)	177.5(10)		
F(5A)-P(1A)-F(1A)	87.8(6)		
F(6A)-P(1A)-F(1A)	85.6(6)		
F(3A)-P(1A)-F(1A)	95.3(6)		
F(7)#2-P(2)-F(7)	180.0		
F(7)#2-P(2)-F(8)	90.19(11)		
F(7)-P(2)-F(8)	89.82(11)		
F(7)#2-P(2)-F(8)#2	89.81(11)		
F(7)-P(2)-F(8)#2	90.18(11)		
F(8)-P(2)-F(8)#2	180.00(15)		
F(7)#2-P(2)-F(9)#2	90.15(9)		
F(7)-P(2)-F(9)#2	89.85(9)		
F(8)-P(2)-F(9)#2	89.91(9)		
F(8)#2-P(2)-F(9)#2	90.10(9)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18106ocu.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	20(1)	25(1)	18(1)	1(1)	5(1)	2(1)
N(1)	26(1)	36(1)	24(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
N(2)	28(1)	27(1)	22(1)	6(1)	10(1)	3(1)
N(3)	24(1)	32(1)	24(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
N(4)	23(1)	23(1)	23(1)	0(1)	8(1)	4(1)
C(1)	28(1)	47(2)	31(1)	6(1)	-1(1)	8(1)
C(2)	30(1)	33(1)	28(1)	10(1)	10(1)	6(1)
C(3)	37(1)	38(1)	44(1)	16(1)	17(1)	13(1)
C(4)	52(2)	30(1)	48(2)	9(1)	28(1)	13(1)
C(5)	56(2)	26(1)	36(1)	1(1)	21(1)	3(1)
C(6)	39(1)	25(1)	26(1)	2(1)	12(1)	-2(1)
C(7)	38(1)	33(1)	33(1)	-4(1)	3(1)	-6(1)
C(8)	31(1)	40(1)	22(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(9)	31(1)	25(1)	24(1)	2(1)	7(1)	5(1)
C(10)	48(1)	31(1)	26(1)	3(1)	14(1)	3(1)
C(11)	47(1)	36(1)	40(1)	6(1)	27(1)	1(1)
C(12)	32(1)	32(1)	46(1)	3(1)	19(1)	0(1)
C(13)	24(1)	23(1)	35(1)	2(1)	9(1)	3(1)
C(14)	26(1)	35(1)	38(1)	-1(1)	3(1)	-5(1)
C(15)	35(1)	60(2)	30(1)	-15(1)	1(1)	-4(1)
C(16)	22(1)	56(2)	34(1)	-4(1)	3(1)	-6(1)
N(5)	25(1)	28(1)	20(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(17)	34(1)	27(1)	28(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(18)	50(1)	31(1)	35(1)	7(1)	17(1)	0(1)
C(19)	56(2)	39(1)	33(1)	7(1)	24(1)	1(1)
C(20)	36(1)	34(1)	30(1)	1(1)	15(1)	2(1)
C(21)	24(1)	29(1)	21(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(22)	19(1)	30(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
N(6)	23(1)	28(1)	21(1)	2(1)	7(1)	2(1)
N(7)	25(1)	29(1)	21(1)	2(1)	7(1)	1(1)
P(1)	31(2)	33(2)	56(2)	0(1)	9(1)	2(1)
F(1)	128(5)	55(3)	125(5)	10(3)	68(4)	-32(3)

F(2)	78(3)	62(2)	78(4)	28(2)	30(2)	19(2)
F(3)	123(5)	63(3)	141(5)	-14(4)	96(4)	8(4)
F(4)	88(5)	130(6)	38(2)	24(3)	-17(3)	-65(4)
F(5)	56(3)	60(3)	151(5)	-52(4)	43(3)	-14(2)
F(6)	78(4)	176(7)	157(7)	56(5)	-65(4)	-48(4)
P(1A)	31(2)	46(2)	63(3)	7(2)	4(2)	5(1)
F(1A)	49(3)	141(8)	106(5)	60(5)	22(3)	-1(3)
F(2A)	210(13)	310(20)	51(5)	67(8)	18(6)	-29(12)
F(3A)	32(2)	43(3)	178(7)	8(4)	-7(3)	5(2)
F(4A)	62(4)	113(7)	114(7)	-1(5)	-23(4)	-13(4)
F(5A)	63(4)	110(6)	213(10)	22(7)	20(6)	57(4)
F(6A)	53(3)	86(4)	120(6)	-50(4)	-8(3)	-4(3)
P(2)	52(1)	29(1)	52(1)	0(1)	35(1)	0(1)
F(7)	56(1)	43(1)	98(1)	4(1)	39(1)	-5(1)
F(8)	90(1)	60(1)	53(1)	0(1)	34(1)	10(1)
F(9)	65(1)	34(1)	76(1)	1(1)	38(1)	7(1)
N(8)	79(4)	93(5)	81(4)	29(4)	-14(3)	24(4)
C(23)	56(4)	70(5)	40(3)	9(3)	2(3)	16(3)
C(24)	91(10)	83(9)	83(12)	16(8)	27(8)	-20(7)
N(8A)	63(4)	56(4)	135(6)	-18(4)	-17(4)	-20(3)
C(23A)	54(4)	48(4)	56(4)	-4(3)	-8(3)	-19(3)
C(24A)	79(11)	142(14)	72(8)	62(9)	5(8)	-25(9)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 181060cu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6840	2332	3757	43
H(1B)	5914	2007	4300	43
H(3)	5678	3440	5107	46
H(4)	6387	4336	6352	49
H(5)	8068	4108	7185	46
H(7A)	9917	3313	6405	42
H(7B)	9614	3058	7447	42
H(8A)	9876	1863	8036	37
H(8B)	10073	1058	7424	37
H(10)	8367	1232	8850	41
H(11)	6629	785	8558	47
H(12)	5811	578	6948	42
H(14A)	5926	892	5095	40
H(14B)	6795	198	5084	40
H(15A)	7654	357	3798	63
H(15B)	7620	1214	3230	63
H(15C)	6561	755	3352	63
H(16A)	10935	2382	5815	56
H(16B)	11042	1476	6265	56
H(16C)	11302	2254	6966	56
H(17)	8765	3134	4105	35
H(18)	9473	3417	2695	45
H(19)	10516	2433	2076	49
H(20)	10791	1167	2880	39
H(24A)	8439	667	10571	126
H(24B)	8380	982	11660	126
H(24C)	7334	820	10914	126
H(24D)	8323	1302	11079	147
H(24E)	7872	511	11559	147
H(24F)	7655	640	10395	147

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18106ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(5)#3	0.99	2.38	3.301(6)	153.7
C(1)-H(1B)...F(5A)#3	0.99	2.62	3.443(9)	140.8
C(3)-H(3)...F(5A)#3	0.95	2.43	3.091(7)	126.2
C(7)-H(7A)...F(9)#2	0.99	2.57	3.514(3)	159.4
C(8)-H(8A)...F(5)	0.99	2.52	3.347(6)	140.4
C(8)-H(8B)...N(8)#4	0.99	2.65	3.376(7)	130.6
C(10)-H(10)...F(5)	0.95	2.55	3.136(5)	120.4
C(14)-H(14A)...F(4)#3	0.99	2.46	3.309(7)	144.0
C(14)-H(14A)...F(4A)#3	0.99	2.55	3.450(11)	151.8
C(14)-H(14B)...F(2)#5	0.99	2.52	3.249(6)	130.1
C(14)-H(14B)...F(3)#5	0.99	2.41	3.393(7)	173.1
C(14)-H(14B)...F(3A)#5	0.99	2.32	3.282(8)	164.2
C(17)-H(17)...N(2)	0.95	2.64	3.132(3)	112.8
C(17)-H(17)...F(7)	0.95	2.59	3.389(3)	142.3
C(24)-H(24C)...F(9)#5	0.98	2.43	3.37(3)	160.0
C(24A)-H(24D)...F(1A)	0.98	2.43	3.36(3)	159.6

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18051ocb.

Summenformel	C ₆₂ H ₈₁ F ₂₄ Fe ₂ N ₁₇ P ₄	
Molmasse	1756.01	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scan	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 18.9409(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.7359(2)$ Å	$\beta = 91.501(1)^\circ$
	$c = 23.0839(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7314.90(13) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.595 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.033 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.52 x 0.16 x 0.15 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.525 bis 62.618°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16598	
Unabhängige Reflexe	5833 (Rint = 0.0202)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.551 und 0.214	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	5853 / 93 / 573	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.1018	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0402, wR2 = 0.1029	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0558P)^2 + 16.3026P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.032	
Größtes Maximum und Minimum	0.861 und -0.428 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplexkation entfallen drei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein Acetonitril-Molekül ist fehlgeordnet und das zweite liegt auf einer speziellen Lage. Des Weiteren ist ein PF₆-Ion fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints DFIX, ISOR, SAME, EADP und EXYZ verwendet. Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18051ob.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4974(1)	1820(1)	5496(1)	16(1)
N(1)	5703(1)	2504(1)	4987(1)	19(1)
N(2)	5015(1)	2806(1)	5916(1)	19(1)
N(3)	3986(1)	1682(1)	5944(1)	19(1)
N(4)	4308(1)	2220(1)	4933(1)	19(1)
C(1)	6102(1)	2992(1)	5435(1)	22(1)
C(2)	5596(1)	3268(1)	5883(1)	21(1)
C(3)	5679(1)	3931(1)	6234(1)	26(1)
C(4)	5152(1)	4106(2)	6621(1)	31(1)
C(5)	4543(1)	3649(2)	6630(1)	28(1)
C(6)	4484(1)	3003(1)	6258(1)	21(1)
C(7)	3827(1)	2527(1)	6140(1)	22(1)
C(8)	3469(1)	1478(1)	5461(1)	21(1)
C(9)	3646(1)	1931(1)	4925(1)	21(1)
C(10)	3195(1)	2062(2)	4452(1)	28(1)
C(11)	3437(1)	2514(2)	3995(1)	33(1)
C(12)	4101(1)	2865(2)	4031(1)	29(1)
C(13)	4525(1)	2708(1)	4512(1)	22(1)
C(14)	5226(1)	3082(1)	4652(1)	22(1)
C(15)	6212(1)	2111(1)	4556(1)	22(1)
C(16)	6614(1)	1421(1)	4844(1)	25(1)
C(17)	6752(1)	2721(2)	4337(1)	28(1)
C(18)	5790(1)	1787(1)	4035(1)	26(1)
C(19)	3881(1)	1101(1)	6456(1)	22(1)
C(20)	4328(1)	1390(2)	6975(1)	25(1)
C(21)	3099(1)	1053(2)	6623(1)	29(1)
C(22)	4118(1)	259(1)	6298(1)	27(1)
N(5)	5712(1)	1307(1)	6022(1)	18(1)
C(23)	6111(1)	1637(1)	6450(1)	21(1)
C(24)	6641(1)	1223(2)	6743(1)	27(1)
C(25)	6762(1)	429(2)	6617(1)	31(1)

C(26)	6354(1)	73(1)	6185(1)	26(1)
C(27)	5846(1)	528(1)	5898(1)	19(1)
C(28)	5406(1)	224(1)	5421(1)	17(1)
N(6)	4972(1)	790(1)	5169(1)	17(1)
N(7)	5450(1)	-532(1)	5276(1)	18(1)
P(1)	7417(1)	3436(1)	7317(1)	33(1)
F(1)	7254(1)	3279(2)	6653(1)	76(1)
F(2)	7847(1)	2632(1)	7332(1)	94(1)
F(3)	7539(2)	3568(2)	7986(1)	90(1)
F(4)	6961(1)	4223(1)	7300(1)	83(1)
F(5)	8094(1)	3918(2)	7192(1)	100(1)
F(6)	6705(1)	2952(2)	7432(1)	80(1)
P(2)	6674(3)	4624(4)	9771(3)	34(1)
F(7)	6844(2)	3759(2)	10017(2)	42(1)
F(8)	7502(2)	4808(2)	9808(2)	61(1)
F(9)	5851(3)	4370(3)	9707(4)	74(2)
F(10)	6513(3)	5477(2)	9520(2)	83(2)
F(11)	6787(8)	4299(9)	9126(4)	55(1)
F(12)	6579(6)	4920(6)	10404(3)	100(3)
P(2A)	6596(6)	4692(7)	9700(6)	34(2)
F(7A)	7018(6)	4071(7)	10086(5)	102(4)
F(8A)	7236(5)	5267(7)	9719(5)	120(4)
F(9A)	5961(6)	4099(8)	9676(9)	74(2)
F(10A)	6138(5)	5293(6)	9317(4)	88(3)
F(11A)	6873(15)	4302(16)	9120(8)	55(1)
F(12A)	6324(9)	5080(9)	10272(6)	94(5)
N(8)	5275(2)	6224(3)	8200(2)	86(1)
C(29)	5811(18)	6110(40)	7980(20)	61(6)
C(30)	6377(5)	5943(6)	7561(6)	96(3)
N(8A)	5275(2)	6224(3)	8200(2)	86(1)
C(29A)	5776(18)	5990(40)	8080(20)	61(6)
C(30A)	6477(4)	5764(5)	7990(4)	54(2)
N(9)	223(4)	4550(4)	7309(3)	78(2)
C(31)	0	3913(4)	7500	95(2)
C(32)	277(6)	3104(5)	7413(5)	89(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18051ocb.

Fe(1)-N(6)	1.8819(19)	N(5)-C(23)	1.347(3)
Fe(1)-N(4)	1.9086(19)	N(5)-C(27)	1.361(3)
Fe(1)-N(2)	1.9133(19)	C(23)-C(24)	1.382(3)
Fe(1)-N(5)	2.0178(18)	C(24)-C(25)	1.381(4)
Fe(1)-N(1)	2.1635(19)	C(25)-C(26)	1.380(3)
Fe(1)-N(3)	2.1728(19)	C(26)-C(27)	1.382(3)
N(1)-C(1)	1.505(3)	C(27)-C(28)	1.455(3)
N(1)-C(14)	1.520(3)	C(28)-N(7)	1.312(3)
N(1)-C(15)	1.551(3)	C(28)-N(6)	1.374(3)
N(2)-C(6)	1.337(3)	N(6)-N(7)#1	1.355(3)
N(2)-C(2)	1.348(3)	N(7)-N(6)#1	1.355(3)
N(3)-C(8)	1.504(3)	P(1)-F(5)	1.549(2)
N(3)-C(7)	1.517(3)	P(1)-F(3)	1.571(2)
N(3)-C(19)	1.548(3)	P(1)-F(2)	1.573(2)
N(4)-C(13)	1.342(3)	P(1)-F(4)	1.574(2)
N(4)-C(9)	1.344(3)	P(1)-F(1)	1.578(2)
C(1)-C(2)	1.501(3)	P(1)-F(6)	1.602(2)
C(2)-C(3)	1.381(3)	P(2)-F(12)	1.560(7)
C(3)-C(4)	1.388(4)	P(2)-F(10)	1.568(6)
C(4)-C(5)	1.386(4)	P(2)-F(7)	1.585(6)
C(5)-C(6)	1.383(3)	P(2)-F(8)	1.598(7)
C(6)-C(7)	1.497(3)	P(2)-F(11)	1.605(7)
C(8)-C(9)	1.497(3)	P(2)-F(9)	1.619(6)
C(9)-C(10)	1.386(3)	P(2A)-F(8A)	1.548(11)
C(10)-C(11)	1.386(4)	P(2A)-F(9A)	1.560(12)
C(11)-C(12)	1.388(4)	P(2A)-F(12A)	1.571(11)
C(12)-C(13)	1.378(3)	P(2A)-F(7A)	1.573(11)
C(13)-C(14)	1.497(3)	P(2A)-F(10A)	1.582(11)
C(15)-C(16)	1.525(3)	P(2A)-F(11A)	1.591(12)
C(15)-C(18)	1.526(3)	N(8)-C(29)	1.161(13)
C(15)-C(17)	1.539(3)	C(29)-C(30)	1.492(18)
C(19)-C(20)	1.525(3)	N(8A)-C(29A)	1.069(14)
C(19)-C(22)	1.525(3)	C(29A)-C(30A)	1.401(16)
C(19)-C(21)	1.542(3)	N(9)-C(31)#2	1.232(8)

N(9)-C(31)	1.232(8)	C(31)-N(9)#2	1.232(8)
N(9)-N(9)#2	1.238(16)	C(31)-C(32)#2	1.469(10)
C(31)-C(31)#2	0.000(14)	C(31)-C(32)	1.469(10)
N(6)-Fe(1)-N(4)	93.00(8)	C(9)-N(4)-Fe(1)	118.88(16)
N(6)-Fe(1)-N(2)	172.99(8)	C(2)-C(1)-N(1)	108.70(18)
N(4)-Fe(1)-N(2)	93.46(8)	N(2)-C(2)-C(3)	120.5(2)
N(6)-Fe(1)-N(5)	81.15(7)	N(2)-C(2)-C(1)	113.6(2)
N(4)-Fe(1)-N(5)	173.37(8)	C(3)-C(2)-C(1)	125.9(2)
N(2)-Fe(1)-N(5)	92.54(8)	C(2)-C(3)-C(4)	118.4(2)
N(6)-Fe(1)-N(1)	105.13(8)	C(5)-C(4)-C(3)	120.5(2)
N(4)-Fe(1)-N(1)	82.17(8)	C(6)-C(5)-C(4)	118.4(2)
N(2)-Fe(1)-N(1)	78.48(8)	N(2)-C(6)-C(5)	120.7(2)
N(5)-Fe(1)-N(1)	96.31(7)	N(2)-C(6)-C(7)	113.3(2)
N(6)-Fe(1)-N(3)	95.76(8)	C(5)-C(6)-C(7)	125.6(2)
N(4)-Fe(1)-N(3)	78.50(8)	C(6)-C(7)-N(3)	112.33(18)
N(2)-Fe(1)-N(3)	82.87(8)	C(9)-C(8)-N(3)	110.04(19)
N(5)-Fe(1)-N(3)	105.06(7)	N(4)-C(9)-C(10)	120.6(2)
N(1)-Fe(1)-N(3)	152.15(7)	N(4)-C(9)-C(8)	113.6(2)
C(1)-N(1)-C(14)	106.54(17)	C(10)-C(9)-C(8)	125.8(2)
C(1)-N(1)-C(15)	111.14(17)	C(11)-C(10)-C(9)	118.5(2)
C(14)-N(1)-C(15)	108.31(17)	C(10)-C(11)-C(12)	120.1(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	103.35(13)	C(13)-C(12)-C(11)	118.4(2)
C(14)-N(1)-Fe(1)	103.56(13)	N(4)-C(13)-C(12)	121.1(2)
C(15)-N(1)-Fe(1)	122.73(14)	N(4)-C(13)-C(14)	112.6(2)
C(6)-N(2)-C(2)	121.3(2)	C(12)-C(13)-C(14)	126.1(2)
C(6)-N(2)-Fe(1)	119.34(16)	C(13)-C(14)-N(1)	110.83(18)
C(2)-N(2)-Fe(1)	119.23(16)	C(16)-C(15)-C(18)	108.6(2)
C(8)-N(3)-C(7)	107.48(17)	C(16)-C(15)-C(17)	108.45(19)
C(8)-N(3)-C(19)	109.26(17)	C(18)-C(15)-C(17)	108.4(2)
C(7)-N(3)-C(19)	109.12(17)	C(16)-C(15)-N(1)	110.66(19)
C(8)-N(3)-Fe(1)	102.94(13)	C(18)-C(15)-N(1)	109.56(18)
C(7)-N(3)-Fe(1)	102.85(13)	C(17)-C(15)-N(1)	111.05(19)
C(19)-N(3)-Fe(1)	124.06(14)	C(20)-C(19)-C(22)	108.67(19)
C(13)-N(4)-C(9)	120.8(2)	C(20)-C(19)-C(21)	109.7(2)
C(13)-N(4)-Fe(1)	119.88(16)	C(22)-C(19)-C(21)	107.5(2)

C(20)-C(19)-N(3)	108.67(18)	F(12)-P(2)-F(7)	89.0(5)
C(22)-C(19)-N(3)	110.67(18)	F(10)-P(2)-F(7)	179.2(6)
C(21)-C(19)-N(3)	111.54(19)	F(12)-P(2)-F(8)	91.5(6)
C(23)-N(5)-C(27)	116.29(19)	F(10)-P(2)-F(8)	91.5(4)
C(23)-N(5)-Fe(1)	129.29(16)	F(7)-P(2)-F(8)	88.1(3)
C(27)-N(5)-Fe(1)	114.30(14)	F(12)-P(2)-F(11)	178.4(7)
N(5)-C(23)-C(24)	122.7(2)	F(10)-P(2)-F(11)	89.7(6)
C(25)-C(24)-C(23)	120.1(2)	F(7)-P(2)-F(11)	89.5(6)
C(26)-C(25)-C(24)	118.4(2)	F(8)-P(2)-F(11)	87.7(6)
C(25)-C(26)-C(27)	118.5(2)	F(12)-P(2)-F(9)	92.0(6)
N(5)-C(27)-C(26)	124.0(2)	F(10)-P(2)-F(9)	91.5(5)
N(5)-C(27)-C(28)	112.81(19)	F(7)-P(2)-F(9)	88.8(4)
C(26)-C(27)-C(28)	123.2(2)	F(8)-P(2)-F(9)	175.3(6)
N(7)-C(28)-N(6)	126.8(2)	F(11)-P(2)-F(9)	88.7(6)
N(7)-C(28)-C(27)	119.4(2)	F(8A)-P(2A)-F(9A)	178.8(11)
N(6)-C(28)-C(27)	113.83(19)	F(8A)-P(2A)-F(12A)	89.6(10)
N(7)#1-N(6)-C(28)	115.76(18)	F(9A)-P(2A)-F(12A)	91.3(10)
N(7)#1-N(6)-Fe(1)	126.31(14)	F(8A)-P(2A)-F(7A)	90.5(9)
C(28)-N(6)-Fe(1)	117.81(14)	F(9A)-P(2A)-F(7A)	88.8(9)
C(28)-N(7)-N(6)#1	117.48(18)	F(12A)-P(2A)-F(7A)	88.3(9)
F(5)-P(1)-F(3)	90.55(17)	F(8A)-P(2A)-F(10A)	92.2(8)
F(5)-P(1)-F(2)	91.07(17)	F(9A)-P(2A)-F(10A)	88.5(9)
F(3)-P(1)-F(2)	92.00(15)	F(12A)-P(2A)-F(10A)	91.2(9)
F(5)-P(1)-F(4)	90.88(16)	F(7A)-P(2A)-F(10A)	177.2(10)
F(3)-P(1)-F(4)	88.49(15)	F(8A)-P(2A)-F(11A)	90.2(12)
F(2)-P(1)-F(4)	177.97(15)	F(9A)-P(2A)-F(11A)	88.8(12)
F(5)-P(1)-F(1)	92.68(16)	F(12A)-P(2A)-F(11A)	179.8(16)
F(3)-P(1)-F(1)	176.77(16)	F(7A)-P(2A)-F(11A)	91.8(12)
F(2)-P(1)-F(1)	88.12(14)	F(10A)-P(2A)-F(11A)	88.7(12)
F(4)-P(1)-F(1)	91.28(14)	N(8)-C(29)-C(30)	165(5)
F(5)-P(1)-F(6)	178.33(18)	N(8A)-C(29A)-C(30A)	171(7)
F(3)-P(1)-F(6)	90.60(15)	C(31)#2-N(9)-C(31)	0.0(3)
F(2)-P(1)-F(6)	90.09(15)	C(31)#2-N(9)-N(9)#2	59.8(4)
F(4)-P(1)-F(6)	87.94(15)	C(31)-N(9)-N(9)#2	59.8(4)
F(1)-P(1)-F(6)	86.17(14)	C(31)#2-C(31)-N(9)#2	0(10)
F(12)-P(2)-F(10)	91.8(5)	C(31)#2-C(31)-N(9)	0(10)

N(9)#2-C(31)-N(9)	60.3(8)
C(31)#2-C(31)-C(32)#2	0(10)
N(9)#2-C(31)-C(32)#2	128.4(6)
N(9)-C(31)-C(32)#2	166.9(6)
C(31)#2-C(31)-C(32)	0(10)
N(9)#2-C(31)-C(32)	166.9(6)
N(9)-C(31)-C(32)	128.4(6)
C(32)#2-C(31)-C(32)	45.4(9)

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18051ocb.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	16(1)	11(1)	21(1)	-2(1)	-4(1)	2(1)
N(1)	19(1)	15(1)	24(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)
N(2)	20(1)	15(1)	22(1)	1(1)	-5(1)	3(1)
N(3)	18(1)	15(1)	24(1)	-2(1)	-3(1)	2(1)
N(4)	21(1)	13(1)	24(1)	-3(1)	-4(1)	4(1)
C(1)	21(1)	16(1)	27(1)	-1(1)	-3(1)	-2(1)
C(2)	22(1)	15(1)	25(1)	2(1)	-4(1)	1(1)
C(3)	30(1)	18(1)	32(1)	-3(1)	-4(1)	-5(1)
C(4)	39(2)	21(1)	33(1)	-10(1)	-1(1)	-3(1)
C(5)	32(1)	21(1)	29(1)	-6(1)	1(1)	3(1)
C(6)	24(1)	15(1)	24(1)	1(1)	-2(1)	4(1)
C(7)	20(1)	16(1)	30(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(8)	17(1)	20(1)	27(1)	-2(1)	-6(1)	1(1)
C(9)	20(1)	15(1)	29(1)	-3(1)	-4(1)	5(1)
C(10)	20(1)	26(1)	37(1)	0(1)	-11(1)	5(1)
C(11)	31(1)	37(2)	29(1)	2(1)	-13(1)	8(1)
C(12)	31(1)	28(1)	28(1)	5(1)	-4(1)	8(1)
C(13)	23(1)	16(1)	26(1)	-1(1)	-1(1)	6(1)
C(14)	25(1)	16(1)	25(1)	2(1)	-2(1)	5(1)
C(15)	21(1)	19(1)	27(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(16)	21(1)	20(1)	34(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(17)	27(1)	24(1)	34(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(18)	30(1)	22(1)	27(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(19)	23(1)	18(1)	24(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(20)	23(1)	24(1)	27(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
C(21)	23(1)	28(1)	35(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(22)	31(1)	19(1)	30(1)	2(1)	0(1)	1(1)
N(5)	18(1)	14(1)	21(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
C(23)	22(1)	19(1)	22(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
C(24)	26(1)	25(1)	28(1)	-3(1)	-11(1)	0(1)
C(25)	29(1)	26(1)	36(1)	-2(1)	-17(1)	5(1)
C(26)	27(1)	17(1)	32(1)	-1(1)	-10(1)	4(1)

C(27)	17(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
C(28)	16(1)	15(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
N(6)	16(1)	16(1)	20(1)	-1(1)	-4(1)	1(1)
N(7)	18(1)	15(1)	21(1)	-1(1)	-4(1)	0(1)
P(1)	40(1)	24(1)	33(1)	-3(1)	4(1)	-5(1)
F(1)	80(2)	110(2)	40(1)	-19(1)	-1(1)	23(1)
F(2)	95(2)	51(1)	133(2)	-19(1)	-44(2)	32(1)
F(3)	136(2)	92(2)	42(1)	-12(1)	-20(1)	-7(2)
F(4)	92(2)	46(1)	110(2)	-19(1)	-3(2)	25(1)
F(5)	69(2)	93(2)	141(3)	-1(2)	30(2)	-44(2)
F(6)	76(2)	71(2)	95(2)	-23(1)	32(1)	-37(1)
P(2)	36(2)	19(1)	46(2)	-3(1)	-3(1)	2(1)
F(7)	49(2)	27(2)	51(2)	10(1)	11(2)	1(1)
F(8)	45(2)	57(2)	79(2)	8(2)	-12(2)	-23(2)
F(9)	32(2)	97(5)	93(2)	12(4)	2(2)	-1(3)
F(10)	123(4)	22(2)	104(3)	7(2)	-23(3)	23(2)
F(11)	68(3)	51(1)	45(1)	-4(1)	4(1)	-5(2)
F(12)	159(7)	86(5)	55(3)	-32(3)	15(4)	32(4)
P(2A)	36(3)	20(3)	46(3)	-8(2)	-1(2)	-1(2)
F(7A)	97(7)	112(9)	95(6)	16(7)	-34(5)	51(7)
F(8A)	94(7)	115(8)	151(8)	-38(7)	12(6)	-83(6)
F(9A)	32(2)	97(5)	93(2)	12(4)	2(2)	-1(3)
F(10A)	92(7)	78(6)	95(7)	38(5)	2(5)	35(5)
F(11A)	68(3)	51(1)	45(1)	-4(1)	4(1)	-5(2)
F(12A)	160(14)	48(6)	77(8)	-31(5)	32(8)	19(7)
N(8)	104(3)	87(3)	68(2)	-2(2)	5(2)	21(3)
C(29)	55(3)	33(16)	95(13)	-9(10)	-14(4)	4(6)
C(30)	61(5)	62(6)	164(10)	-18(7)	-10(6)	12(4)
N(8A)	104(3)	87(3)	68(2)	-2(2)	5(2)	21(3)
C(29A)	55(3)	33(16)	95(13)	-9(10)	-14(4)	4(6)
C(30A)	55(4)	46(4)	62(5)	2(4)	10(4)	7(3)
N(9)	83(6)	50(4)	99(7)	4(3)	-47(4)	-2(3)
C(31)	128(5)	59(4)	95(4)	0	-70(4)	0
C(32)	134(11)	54(5)	78(7)	-22(5)	-40(8)	6(5)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18051ocb.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6481	2665	5620	26
H(1B)	6323	3459	5249	26
H(3)	6087	4259	6211	32
H(4)	5210	4542	6881	37
H(5)	4174	3776	6886	33
H(7A)	3537	2798	5836	27
H(7B)	3547	2505	6496	27
H(8A)	3485	897	5382	26
H(8B)	2984	1616	5578	26
H(10)	2731	1846	4441	34
H(11)	3148	2584	3656	39
H(12)	4259	3205	3732	35
H(14A)	5157	3571	4886	26
H(14B)	5455	3240	4289	26
H(16A)	6298	961	4879	37
H(16B)	6785	1586	5230	37
H(16C)	7015	1274	4607	37
H(17A)	7026	2478	4029	43
H(17B)	7070	2880	4658	43
H(17C)	6502	3192	4185	43
H(18A)	6103	1480	3787	39
H(18B)	5584	2233	3814	39
H(18C)	5411	1439	4170	39
H(20A)	4324	985	7282	37
H(20B)	4133	1891	7120	37
H(20C)	4814	1478	6855	37
H(21A)	2820	827	6300	43
H(21B)	2926	1590	6711	43
H(21C)	3056	711	6965	43
H(22A)	4633	245	6277	40
H(22B)	3906	109	5922	40
H(22C)	3965	-118	6595	40

H(23)	6025	2177	6555	25
H(24)	6922	1485	7033	32
H(25)	7117	136	6822	37
H(26)	6421	-472	6087	31
H(30A)	6164	5878	7172	144
H(30B)	6626	5452	7674	144
H(30C)	6711	6390	7560	144
H(30D)	6787	6229	8046	81
H(30E)	6520	5562	7594	81
H(30F)	6615	5345	8267	81
H(32A)	332	3008	6998	134
H(32B)	-53	2712	7568	134
H(32C)	736	3051	7614	134

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18051ocb.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(10)#3	0.99	2.48	3.424(5)	158.6
C(1)-H(1B)...F(12A)#3	0.99	2.45	3.276(14)	141.2
C(3)-H(3)...F(12)#3	0.95	2.51	3.231(8)	132.4
C(3)-H(3)...F(12A)#3	0.95	2.49	3.050(12)	118.1
C(7)-H(7A)...F(7)#4	0.99	2.63	3.580(5)	161.5
C(7)-H(7A)...F(11)#4	0.99	2.59	3.238(14)	123.3
C(7)-H(7A)...F(11A)#4	0.99	2.64	3.30(3)	124.7
C(8)-H(8A)...N(7)#1	0.99	2.63	3.128(3)	111.2
C(8)-H(8A)...F(8)#5	0.99	2.55	3.180(4)	121.7
C(8)-H(8B)...F(7)#5	0.99	2.57	3.242(5)	125.4
C(8)-H(8B)...F(7A)#5	0.99	2.42	3.003(10)	117.2
C(10)-H(10)...F(7)#5	0.95	2.39	3.210(5)	143.9

C(10)-H(10)...F(7A)#5	0.95	2.55	3.298(12)	135.8
C(12)-H(12)...N(8)#3	0.95	2.50	3.342(5)	148.0
C(12)-H(12)...N(8A)#3	0.95	2.50	3.342(5)	148.0
C(14)-H(14A)...F(9)#4	0.99	2.53	3.340(8)	138.6
C(14)-H(14A)...F(9A)#4	0.99	2.53	3.246(15)	129.1
C(14)-H(14B)...N(8A)#3	0.99	2.68	3.551(5)	146.7
C(16)-H(16A)...N(6)	0.98	2.63	3.387(3)	134.0
C(17)-H(17A)...F(1)#6	0.98	2.46	3.433(3)	172.3
C(17)-H(17C)...F(10)#3	0.98	2.36	3.081(5)	130.1
C(17)-H(17C)...F(10A)#3	0.98	2.65	3.522(11)	148.7
C(18)-H(18C)...N(7)#1	0.98	2.59	3.556(3)	168.4
C(20)-H(20B)...F(6)#4	0.98	2.61	3.561(3)	163.0
C(20)-H(20C)...N(5)	0.98	2.62	3.468(3)	145.5
C(23)-H(23)...N(2)	0.95	2.61	3.086(3)	111.6
C(30)-H(30B)...F(4)	0.98	2.33	3.149(10)	141.0
C(30)-H(30C)...F(2)#7	0.98	2.25	3.192(11)	160.5
C(30A)-H(30D)...F(2)#7	0.98	2.61	3.466(8)	146.5
C(30A)-H(30E)...F(4)	0.98	2.49	3.181(8)	127.0
C(30A)-H(30F)...F(10A)	0.98	2.61	3.244(12)	122.5
C(30A)-H(30F)...F(11A)	0.98	2.67	3.64(3)	172.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

#7 $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18262ocu.

Summenformel	C ₆₈ H ₉₂ F ₁₈ Fe ₂ N ₁₈ P ₃	
Molmasse	1708.20	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	a = 13.5760(2) Å	α = 90°
	b = 17.8214(3) Å	β = 107.353(2)°
	c = 16.4908(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3808.24(12) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.490 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.511 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.33 x 0.30 x 0.26 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.411 bis 62.624°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18184	
Unabhängige Reflexe	6083 (Rint = 0.0232)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.405 und 0.277	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	6083 / 13 / 565	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0804	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0817	
Wichtungsschema	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0421P) ² + 2.2905P] mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
GooF (alle Daten)	1.028	
Größtes Maximum und Minimum	0.322 und -0.350 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen vier Moleküle Propionitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein Hexafluorophosphat-Ion und ein Propionitril-Molekül in der asymmetrischen Einheit sind jeweils fehlgeordnet und zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints ISOR, DFIX und EADP verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2σ(F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18262ocu.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3357(1)	574(1)	1000(1)	16(1)
N(1)	2893(1)	1584(1)	240(1)	19(1)
N(2)	2552(1)	1002(1)	1654(1)	19(1)
N(3)	3074(1)	-411(1)	1690(1)	19(1)
N(4)	2157(1)	222(1)	160(1)	19(1)
C(1)	1982(1)	1870(1)	503(1)	22(1)
C(2)	2016(1)	1633(1)	1383(1)	21(1)
C(3)	1461(2)	1976(1)	1863(1)	26(1)
C(4)	1439(2)	1640(1)	2612(1)	28(1)
C(5)	1952(2)	966(1)	2865(1)	26(1)
C(6)	2508(1)	659(1)	2371(1)	21(1)
C(7)	3075(2)	-78(1)	2530(1)	22(1)
C(8)	1968(1)	-622(1)	1225(1)	22(1)
C(9)	1656(1)	-388(1)	311(1)	21(1)
C(10)	872(2)	-710(1)	-331(1)	27(1)
C(11)	581(2)	-373(1)	-1125(1)	31(1)
C(12)	1059(2)	284(1)	-1260(1)	27(1)
C(13)	1863(1)	565(1)	-599(1)	21(1)
C(14)	2460(1)	1263(1)	-640(1)	21(1)
C(15)	3608(1)	2253(1)	218(1)	22(1)
C(16)	3888(2)	2659(1)	1072(1)	28(1)
C(17)	3094(2)	2807(1)	-496(1)	28(1)
C(18)	4602(2)	1983(1)	63(1)	26(1)
C(19)	3746(2)	-1124(1)	1838(1)	22(1)
C(20)	4890(2)	-929(1)	2176(1)	25(1)
C(21)	3481(2)	-1648(1)	2483(1)	27(1)
C(22)	3560(2)	-1532(1)	986(1)	24(1)
N(5)	4716(1)	855(1)	1819(1)	18(1)
C(23)	4902(2)	1173(1)	2592(1)	22(1)
C(24)	5880(2)	1305(1)	3122(1)	26(1)
C(25)	6725(2)	1120(1)	2857(1)	27(1)

C(26)	6554(1)	796(1)	2064(1)	23(1)
C(27)	5553(1)	670(1)	1571(1)	18(1)
C(28)	5288(1)	308(1)	730(1)	16(1)
N(6)	4269(1)	200(1)	385(1)	17(1)
N(7)	3955(1)	-138(1)	-415(1)	18(1)
P(1)	-474(1)	2956(1)	-866(1)	26(1)
F(1)	-1584(1)	2580(1)	-1113(1)	62(1)
F(2)	-8(1)	2262(1)	-1227(1)	66(1)
F(3)	-195(1)	2565(1)	43(1)	56(1)
F(4)	635(1)	3329(1)	-617(1)	55(1)
F(5)	-758(1)	3351(1)	-1770(1)	59(1)
F(6)	-930(1)	3657(1)	-509(1)	49(1)
P(2)	5000	0	5000	31(1)
F(7)	4620(5)	-833(2)	5007(4)	92(1)
F(8)	4669(10)	189(6)	5834(8)	60(2)
F(9)	3888(3)	239(3)	4443(2)	67(1)
P(2A)	5000	0	5000	31(1)
F(7A)	3931(4)	-410(5)	4690(4)	95(2)
F(8A)	4673(14)	418(7)	5714(9)	57(3)
F(9A)	4537(6)	653(3)	4357(3)	85(2)
N(8)	2357(2)	3812(2)	2337(2)	67(1)
C(29)	1885(2)	4146(2)	1761(2)	45(1)
C(30)	1310(2)	4569(2)	1010(2)	48(1)
C(31)	1950(2)	4726(2)	416(2)	50(1)
N(9)	-938(16)	4143(9)	1861(13)	63(3)
C(32)	-1400(5)	3703(5)	1432(4)	49(2)
C(33)	-2136(4)	3173(3)	875(3)	57(1)
C(34)	-1995(6)	2380(3)	1222(4)	67(1)
N(9A)	-710(30)	4120(20)	1920(20)	81(11)
C(32A)	-1066(13)	3573(12)	1748(9)	54(4)
C(33A)	-1375(7)	2813(6)	1463(5)	61(2)
C(34A)	-2411(8)	2762(10)	797(8)	84(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18262ocu.

Fe(1)-N(4)	1.9031(15)	N(5)-C(23)	1.349(2)
Fe(1)-N(2)	1.9080(15)	N(5)-C(27)	1.357(2)
Fe(1)-N(6)	1.9377(15)	C(23)-C(24)	1.375(3)
Fe(1)-N(5)	1.9980(15)	C(24)-C(25)	1.383(3)
Fe(1)-N(1)	2.1762(15)	C(25)-C(26)	1.384(3)
Fe(1)-N(3)	2.1868(16)	C(26)-C(27)	1.379(3)
N(1)-C(14)	1.506(2)	C(27)-C(28)	1.473(3)
N(1)-C(1)	1.516(2)	C(28)-N(7)#1	1.317(2)
N(1)-C(15)	1.545(2)	C(28)-N(6)	1.345(2)
N(2)-C(2)	1.342(3)	N(6)-N(7)	1.395(2)
N(2)-C(6)	1.349(2)	N(7)-C(28)#1	1.317(2)
N(3)-C(7)	1.506(2)	P(1)-F(2)	1.5839(15)
N(3)-C(8)	1.516(2)	P(1)-F(6)	1.5841(14)
N(3)-C(19)	1.542(2)	P(1)-F(4)	1.5848(14)
N(4)-C(13)	1.342(2)	P(1)-F(1)	1.5861(14)
N(4)-C(9)	1.344(2)	P(1)-F(5)	1.5893(15)
C(1)-C(2)	1.500(3)	P(1)-F(3)	1.5923(14)
C(2)-C(3)	1.386(3)	P(2)-F(7)	1.572(4)
C(3)-C(4)	1.382(3)	P(2)-F(7)#2	1.572(4)
C(4)-C(5)	1.388(3)	P(2)-F(9)	1.574(3)
C(5)-C(6)	1.378(3)	P(2)-F(9)#2	1.574(3)
C(6)-C(7)	1.506(3)	P(2)-F(8)#2	1.605(13)
C(8)-C(9)	1.499(3)	P(2)-F(8)	1.605(13)
C(9)-C(10)	1.382(3)	P(2A)-F(8A)#2	1.565(16)
C(10)-C(11)	1.387(3)	P(2A)-F(8A)	1.565(16)
C(11)-C(12)	1.387(3)	P(2A)-F(7A)	1.569(4)
C(12)-C(13)	1.387(3)	P(2A)-F(7A)#2	1.569(4)
C(13)-C(14)	1.497(3)	P(2A)-F(9A)	1.573(4)
C(15)-C(18)	1.524(3)	P(2A)-F(9A)#2	1.573(4)
C(15)-C(16)	1.527(3)	N(8)-C(29)	1.142(4)
C(15)-C(17)	1.536(3)	C(29)-C(30)	1.461(4)
C(19)-C(20)	1.527(3)	C(30)-C(31)	1.518(4)
C(19)-C(22)	1.534(3)	N(9)-C(32)	1.12(2)
C(19)-C(21)	1.536(3)	C(32)-C(33)	1.478(10)

C(33)-C(34)	1.516(8)	C(32A)-C(33A)	1.45(2)
N(9A)-C(32A)	1.09(5)	C(33A)-C(34A)	1.507(9)
N(4)-Fe(1)-N(2)	91.91(6)	C(2)-C(1)-N(1)	112.97(15)
N(4)-Fe(1)-N(6)	92.69(6)	N(2)-C(2)-C(3)	120.87(18)
N(2)-Fe(1)-N(6)	175.02(6)	N(2)-C(2)-C(1)	114.49(16)
N(4)-Fe(1)-N(5)	172.80(6)	C(3)-C(2)-C(1)	124.30(17)
N(2)-Fe(1)-N(5)	94.99(6)	C(4)-C(3)-C(2)	118.68(19)
N(6)-Fe(1)-N(5)	80.49(6)	C(3)-C(4)-C(5)	120.03(18)
N(4)-Fe(1)-N(1)	79.39(6)	C(6)-C(5)-C(4)	118.69(19)
N(2)-Fe(1)-N(1)	83.05(6)	N(2)-C(6)-C(5)	120.98(18)
N(6)-Fe(1)-N(1)	95.92(6)	N(2)-C(6)-C(7)	113.10(16)
N(5)-Fe(1)-N(1)	103.44(6)	C(5)-C(6)-C(7)	125.88(18)
N(4)-Fe(1)-N(3)	82.45(6)	C(6)-C(7)-N(3)	108.90(15)
N(2)-Fe(1)-N(3)	78.90(6)	C(9)-C(8)-N(3)	112.31(15)
N(6)-Fe(1)-N(3)	103.61(6)	N(4)-C(9)-C(10)	120.70(18)
N(5)-Fe(1)-N(3)	96.87(6)	N(4)-C(9)-C(8)	113.87(16)
N(1)-Fe(1)-N(3)	153.85(6)	C(10)-C(9)-C(8)	125.24(18)
C(14)-N(1)-C(1)	106.57(14)	C(9)-C(10)-C(11)	118.71(19)
C(14)-N(1)-C(15)	109.81(14)	C(12)-C(11)-C(10)	120.14(19)
C(1)-N(1)-C(15)	108.57(14)	C(13)-C(12)-C(11)	118.31(19)
C(14)-N(1)-Fe(1)	101.77(11)	N(4)-C(13)-C(12)	120.94(18)
C(1)-N(1)-Fe(1)	103.55(11)	N(4)-C(13)-C(14)	113.99(16)
C(15)-N(1)-Fe(1)	125.15(11)	C(12)-C(13)-C(14)	125.05(18)
C(2)-N(2)-C(6)	120.61(16)	C(13)-C(14)-N(1)	109.46(15)
C(2)-N(2)-Fe(1)	119.50(13)	C(18)-C(15)-C(16)	108.43(16)
C(6)-N(2)-Fe(1)	119.87(13)	C(18)-C(15)-C(17)	107.28(16)
C(7)-N(3)-C(8)	106.99(14)	C(16)-C(15)-C(17)	109.53(16)
C(7)-N(3)-C(19)	109.91(14)	C(18)-C(15)-N(1)	110.67(15)
C(8)-N(3)-C(19)	108.96(14)	C(16)-C(15)-N(1)	109.26(15)
C(7)-N(3)-Fe(1)	102.14(11)	C(17)-C(15)-N(1)	111.60(15)
C(8)-N(3)-Fe(1)	103.77(11)	C(20)-C(19)-C(22)	108.29(15)
C(19)-N(3)-Fe(1)	123.86(11)	C(20)-C(19)-C(21)	107.99(16)
C(13)-N(4)-C(9)	120.99(16)	C(22)-C(19)-C(21)	109.76(16)
C(13)-N(4)-Fe(1)	118.69(13)	C(20)-C(19)-N(3)	111.05(15)
C(9)-N(4)-Fe(1)	120.19(13)	C(22)-C(19)-N(3)	108.49(15)

C(21)-C(19)-N(3)	111.21(15)	F(7)-P(2)-F(9)#2	90.0(3)
C(23)-N(5)-C(27)	116.70(16)	F(7)#2-P(2)-F(9)#2	90.0(3)
C(23)-N(5)-Fe(1)	128.22(13)	F(9)-P(2)-F(9)#2	180.0(4)
C(27)-N(5)-Fe(1)	115.02(12)	F(7)-P(2)-F(8)#2	89.1(4)
N(5)-C(23)-C(24)	123.03(18)	F(7)#2-P(2)-F(8)#2	90.9(4)
C(23)-C(24)-C(25)	119.60(18)	F(9)-P(2)-F(8)#2	91.3(4)
C(24)-C(25)-C(26)	118.45(18)	F(9)#2-P(2)-F(8)#2	88.7(4)
C(27)-C(26)-C(25)	118.88(18)	F(7)-P(2)-F(8)	90.9(4)
N(5)-C(27)-C(26)	123.33(17)	F(7)#2-P(2)-F(8)	89.1(4)
N(5)-C(27)-C(28)	113.49(16)	F(9)-P(2)-F(8)	88.7(4)
C(26)-C(27)-C(28)	123.17(17)	F(9)#2-P(2)-F(8)	91.3(4)
N(7)#1-C(28)-N(6)	128.66(16)	F(8)#2-P(2)-F(8)	180.0(3)
N(7)#1-C(28)-C(27)	118.21(16)	F(8A)#2-P(2A)-F(8A)	180.0(6)
N(6)-C(28)-C(27)	113.13(15)	F(8A)#2-P(2A)-F(7A)	88.6(7)
C(28)-N(6)-N(7)	116.58(14)	F(8A)-P(2A)-F(7A)	91.4(7)
C(28)-N(6)-Fe(1)	117.79(12)	F(8A)#2-P(2A)-F(7A)#2	91.4(7)
N(7)-N(6)-Fe(1)	125.53(11)	F(8A)-P(2A)-F(7A)#2	88.6(7)
C(28)#1-N(7)-N(6)	114.76(14)	F(7A)-P(2A)-F(7A)#2	180.0
F(2)-P(1)-F(6)	179.17(10)	F(8A)#2-P(2A)-F(9A)	89.5(4)
F(2)-P(1)-F(4)	88.30(9)	F(8A)-P(2A)-F(9A)	90.5(4)
F(6)-P(1)-F(4)	91.01(9)	F(7A)-P(2A)-F(9A)	88.9(4)
F(2)-P(1)-F(1)	91.68(10)	F(7A)#2-P(2A)-F(9A)	91.1(4)
F(6)-P(1)-F(1)	89.02(9)	F(8A)#2-P(2A)-F(9A)#2	90.5(4)
F(4)-P(1)-F(1)	179.85(11)	F(8A)-P(2A)-F(9A)#2	89.5(4)
F(2)-P(1)-F(5)	90.27(9)	F(7A)-P(2A)-F(9A)#2	91.1(4)
F(6)-P(1)-F(5)	89.27(9)	F(7A)#2-P(2A)-F(9A)#2	88.9(4)
F(4)-P(1)-F(5)	90.14(9)	F(9A)-P(2A)-F(9A)#2	180.0
F(1)-P(1)-F(5)	90.01(9)	N(8)-C(29)-C(30)	178.1(3)
F(2)-P(1)-F(3)	90.14(9)	C(29)-C(30)-C(31)	112.2(2)
F(6)-P(1)-F(3)	90.32(8)	N(9)-C(32)-C(33)	172.2(11)
F(4)-P(1)-F(3)	89.91(9)	C(32)-C(33)-C(34)	112.0(6)
F(1)-P(1)-F(3)	89.94(9)	N(9A)-C(32A)-C(33A)	170(3)
F(5)-P(1)-F(3)	179.59(10)	C(32A)-C(33A)-C(34A)	114.1(11)
F(7)-P(2)-F(7)#2	180.0		
F(7)-P(2)-F(9)	90.0(3)		
F(7)#2-P(2)-F(9)	90.0(3)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 18262ocu.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	17(1)	18(1)	13(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
N(1)	19(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
N(2)	19(1)	22(1)	17(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
N(3)	21(1)	20(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
N(4)	20(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(1)	21(1)	21(1)	25(1)	0(1)	8(1)	4(1)
C(2)	18(1)	23(1)	22(1)	-5(1)	5(1)	-2(1)
C(3)	24(1)	26(1)	27(1)	-7(1)	8(1)	1(1)
C(4)	26(1)	35(1)	26(1)	-12(1)	11(1)	-2(1)
C(5)	27(1)	31(1)	19(1)	-5(1)	8(1)	-6(1)
C(6)	21(1)	24(1)	18(1)	-4(1)	6(1)	-4(1)
C(7)	26(1)	25(1)	16(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
C(8)	22(1)	25(1)	22(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)
C(9)	20(1)	22(1)	23(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
C(10)	24(1)	26(1)	30(1)	-5(1)	6(1)	-5(1)
C(11)	25(1)	36(1)	28(1)	-7(1)	1(1)	-4(1)
C(12)	24(1)	34(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(13)	20(1)	24(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	5(1)
C(14)	23(1)	24(1)	16(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(15)	24(1)	18(1)	25(1)	2(1)	7(1)	0(1)
C(16)	31(1)	23(1)	29(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C(17)	29(1)	24(1)	30(1)	6(1)	9(1)	3(1)
C(18)	26(1)	23(1)	32(1)	4(1)	11(1)	-2(1)
C(19)	26(1)	19(1)	21(1)	3(1)	9(1)	3(1)
C(20)	26(1)	24(1)	25(1)	4(1)	8(1)	2(1)
C(21)	31(1)	26(1)	27(1)	6(1)	11(1)	0(1)
C(22)	30(1)	21(1)	26(1)	-1(1)	12(1)	-1(1)
N(5)	22(1)	16(1)	16(1)	0(1)	6(1)	0(1)
C(23)	28(1)	21(1)	18(1)	-3(1)	8(1)	-1(1)
C(24)	34(1)	25(1)	18(1)	-6(1)	5(1)	-4(1)
C(25)	25(1)	28(1)	23(1)	-5(1)	0(1)	-5(1)
C(26)	23(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)

C(27)	22(1)	14(1)	17(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
C(28)	20(1)	13(1)	16(1)	2(1)	6(1)	1(1)
N(6)	19(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
N(7)	21(1)	18(1)	14(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
P(1)	22(1)	27(1)	29(1)	2(1)	7(1)	3(1)
F(1)	34(1)	46(1)	95(1)	9(1)	3(1)	-12(1)
F(2)	70(1)	60(1)	61(1)	-20(1)	10(1)	29(1)
F(3)	49(1)	75(1)	47(1)	31(1)	20(1)	24(1)
F(4)	28(1)	63(1)	70(1)	4(1)	9(1)	-7(1)
F(5)	49(1)	89(1)	39(1)	26(1)	15(1)	22(1)
F(6)	51(1)	42(1)	56(1)	-5(1)	16(1)	17(1)
P(2)	38(1)	38(1)	18(1)	-1(1)	7(1)	9(1)
F(7)	110(3)	49(2)	134(4)	-14(2)	62(3)	-21(2)
F(8)	53(2)	107(8)	20(3)	-2(4)	13(2)	20(4)
F(9)	51(2)	114(3)	26(2)	-13(2)	-2(1)	40(2)
P(2A)	38(1)	38(1)	18(1)	-1(1)	7(1)	9(1)
F(7A)	66(3)	140(5)	88(4)	-57(4)	37(3)	-45(3)
F(8A)	78(4)	70(5)	26(5)	-3(3)	22(3)	30(4)
F(9A)	157(6)	64(3)	42(2)	21(2)	40(3)	58(3)
N(8)	85(2)	72(2)	50(2)	5(1)	30(1)	4(2)
C(29)	58(2)	41(1)	44(2)	-10(1)	25(1)	-5(1)
C(30)	50(2)	42(1)	54(2)	-6(1)	20(1)	-1(1)
C(31)	66(2)	40(1)	49(2)	-3(1)	25(1)	-1(1)
N(9)	50(8)	63(6)	76(9)	1(5)	17(6)	1(4)
C(32)	55(4)	57(4)	43(4)	-1(4)	26(3)	3(4)
C(33)	64(3)	75(4)	44(3)	-5(3)	35(3)	1(3)
C(34)	97(4)	58(3)	56(3)	-13(3)	40(3)	1(3)
N(9A)	52(15)	130(20)	47(8)	-18(9)	-9(8)	-26(11)
C(32A)	38(7)	91(12)	28(7)	3(7)	1(5)	8(7)
C(33A)	75(6)	72(6)	41(5)	-10(5)	25(4)	4(5)
C(34A)	87(7)	100(8)	76(7)	-43(7)	40(6)	-12(7)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 18262ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1969	2425	472	26
H(1B)	1337	1682	96	26
H(3)	1103	2433	1680	31
H(4)	1072	1870	2955	34
H(5)	1920	721	3368	31
H(7A)	2733	-425	2829	27
H(7B)	3794	2	2891	27
H(8A)	1887	-1172	1258	27
H(8B)	1503	-381	1510	27
H(10)	540	-1154	-230	32
H(11)	54	-591	-1578	38
H(12)	840	534	-1793	33
H(14A)	2002	1636	-1014	25
H(14B)	3028	1145	-880	25
H(16A)	4165	2298	1531	42
H(16B)	3269	2897	1146	42
H(16C)	4408	3044	1087	42
H(17A)	3496	3272	-417	42
H(17B)	2392	2918	-482	42
H(17C)	3065	2584	-1046	42
H(18A)	4991	2415	-44	40
H(18B)	4433	1648	-431	40
H(18C)	5019	1711	564	40
H(20A)	5002	-586	2660	37
H(20B)	5112	-687	1726	37
H(20C)	5291	-1388	2359	37
H(21A)	3813	-2136	2480	41
H(21B)	2731	-1716	2328	41
H(21C)	3730	-1427	3052	41
H(22A)	3640	-1176	557	36
H(22B)	2859	-1739	808	36
H(22C)	4061	-1939	1050	36

H(23)	4330	1314	2779	26
H(24)	5976	1521	3666	31
H(25)	7407	1212	3211	32
H(26)	7118	663	1863	27
H(30A)	1080	5051	1192	57
H(30B)	687	4282	701	57
H(31A)	2533	5051	702	75
H(31B)	1521	4977	-97	75
H(31C)	2211	4252	258	75
H(33A)	-2038	3177	303	68
H(33B)	-2849	3341	815	68
H(34A)	-1285	2215	1294	100
H(34B)	-2476	2044	824	100
H(34C)	-2132	2367	1772	100
H(33C)	-1394	2508	1960	73
H(33D)	-846	2593	1231	73
H(34D)	-2952	2924	1041	126
H(34E)	-2538	2242	600	126
H(34F)	-2415	3087	316	126

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18262ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(2)	0.99	2.61	3.365(3)	133.7
C(1)-H(1B)...F(3)	0.99	2.59	3.083(2)	110.9
C(7)-H(7B)...F(8)#2	0.99	2.51	3.431(12)	155.5
C(7)-H(7B)...F(9)	0.99	2.56	3.068(3)	111.8
C(7)-H(7B)...F(9A)	0.99	2.60	3.339(7)	131.5
C(8)-H(8A)...F(1)#3	0.99	2.54	3.525(2)	171.9
C(10)-H(10)...F(3)#3	0.95	2.59	3.501(3)	160.2
C(12)-H(12)...N(9A)#4	0.95	2.58	3.40(4)	145.5
C(14)-H(14B)...N(7)	0.99	2.61	3.169(2)	115.7
C(16)-H(16A)...N(5)	0.98	2.68	3.507(3)	142.2
C(17)-H(17A)...F(9A)#4	0.98	2.47	3.423(5)	162.9
C(17)-H(17B)...F(4)	0.98	2.44	3.414(2)	171.3
C(18)-H(18C)...N(5)	0.98	2.70	3.490(2)	138.1
C(20)-H(20A)...F(8)#2	0.98	2.49	3.420(14)	157.9
C(20)-H(20A)...F(8A)#2	0.98	2.60	3.472(16)	148.0
C(20)-H(20B)...N(6)	0.98	2.68	3.464(2)	137.1
C(21)-H(21B)...F(1)#3	0.98	2.64	3.320(3)	127.0
C(22)-H(22A)...N(6)	0.98	2.64	3.465(2)	141.9
C(22)-H(22A)...N(7)	0.98	2.57	3.541(2)	172.9
C(22)-H(22B)...F(1)#3	0.98	2.45	3.327(2)	148.2
C(23)-H(23)...N(2)	0.95	2.63	3.117(2)	112.5
C(30)-H(30A)...F(6)#5	0.99	2.54	3.269(3)	129.9
C(33)-H(33A)...F(6)	0.99	2.45	3.295(5)	143.3
C(33A)-H(33D)...F(3)	0.99	2.38	3.239(9)	144.9
C(33A)-H(33C)...F(5)#6	0.99	2.53	3.469(10)	158.6

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 19068o.

Summenformel	C ₆₈ H ₉₂ F ₁₈ Fe ₂ N ₁₈ P ₃	
Molmasse	1708.20	
Temperatur	295 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 13.8730(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.0652(5)$ Å	$\beta = 107.887(3)^\circ$
	$c = 16.6279(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3965.8(2) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.430 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.521 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.26 x 0.18 x 0.14 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.732 bis 28.000°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22480	
Unabhängige Reflexe	9558 (R _{int} = 0.0297)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.87082	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	9558 / 79 / 583	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0503, wR ₂ = 0.1326	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0753, wR ₂ = 0.1517	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0765P)^2 + 1.7689P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.020	
Größtes Maximum und Minimum	0.704 und -0.463 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen vier Moleküle Propionitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Die Hexafluorophosphat-Gegenionen sind fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME und ISOR verwendet. Die Atomabstände und die thermischen Auslenkungsparameter in den Propionitrilmolekülen wurden mit den Restraints DFIX und ISOR korrigiert.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR₂ und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R₁ basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)]^2}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 19068o.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3393(1)	571(1)	986(1)	34(1)
N(1)	2897(1)	1588(1)	219(1)	39(1)
N(2)	2587(1)	1000(1)	1633(1)	39(1)
N(3)	3085(2)	-406(1)	1675(1)	39(1)
N(4)	2180(1)	231(1)	149(1)	37(1)
C(1)	2023(2)	1863(2)	494(2)	46(1)
C(2)	2055(2)	1618(2)	1361(2)	43(1)
C(3)	1496(2)	1943(2)	1822(2)	55(1)
C(4)	1476(2)	1608(2)	2561(2)	61(1)
C(5)	1978(2)	952(2)	2817(2)	54(1)
C(6)	2539(2)	656(2)	2337(2)	44(1)
C(7)	3091(2)	-65(2)	2504(2)	46(1)
C(8)	2003(2)	-608(2)	1206(2)	44(1)
C(9)	1692(2)	-368(2)	300(2)	42(1)
C(10)	901(2)	-673(2)	-337(2)	57(1)
C(11)	607(2)	-338(2)	-1113(2)	68(1)
C(12)	1082(2)	300(2)	-1252(2)	59(1)
C(13)	1879(2)	577(2)	-602(2)	43(1)
C(14)	2461(2)	1261(2)	-649(2)	45(1)
C(15)	3593(2)	2246(2)	187(2)	45(1)
C(16)	3919(3)	2625(2)	1044(2)	61(1)
C(17)	3060(2)	2804(2)	-502(2)	63(1)
C(18)	4534(2)	1980(2)	-10(2)	58(1)
C(19)	3741(2)	-1108(2)	1833(2)	45(1)
C(20)	4862(2)	-910(2)	2191(2)	53(1)
C(21)	3569(2)	-1511(2)	993(2)	51(1)
C(22)	3477(2)	-1627(2)	2472(2)	58(1)
N(5)	4739(2)	857(1)	1799(1)	40(1)
C(23)	4929(2)	1178(2)	2563(2)	51(1)
C(24)	5884(2)	1323(2)	3077(2)	60(1)
C(25)	6702(2)	1157(2)	2811(2)	62(1)

C(26)	6535(2)	825(2)	2029(2)	50(1)
C(27)	5551(2)	679(1)	1547(1)	39(1)
C(28)	5289(2)	313(1)	721(1)	34(1)
N(6)	4286(1)	201(1)	375(1)	35(1)
N(7)	6020(1)	140(1)	408(1)	37(1)
P(1)	-478(1)	2905(1)	-923(1)	58(1)
F(1)	-819(4)	3238(4)	-1839(3)	116(2)
F(2)	-113(6)	2183(4)	-1239(5)	195(4)
F(3)	597(3)	3230(4)	-769(3)	125(2)
F(4)	-131(4)	2581(4)	-5(3)	108(2)
F(5)	-852(4)	3623(3)	-597(5)	113(2)
F(6)	-1556(3)	2582(3)	-1073(4)	124(2)
F(1A)	-1323(11)	2599(10)	-1692(9)	160(6)
F(2A)	311(7)	2453(6)	-1219(6)	78(3)
F(3A)	-443(12)	3566(7)	-1476(10)	137(5)
F(4A)	397(10)	3197(8)	-186(9)	148(4)
F(5A)	-1223(9)	3380(8)	-625(7)	98(4)
F(6A)	-523(13)	2250(7)	-375(10)	139(6)
P(2)	5000	0	5000	74(1)
F(7)	5439(11)	-52(10)	4252(8)	181(7)
F(8)	5400(13)	785(6)	5155(14)	231(7)
F(9)	6008(8)	-302(7)	5562(5)	121(3)
F(9A)	5291(13)	-660(5)	5626(6)	144(3)
F(8A)	6101(8)	287(12)	5346(8)	172(4)
F(7A)	4800(9)	453(6)	5727(6)	113(3)
N(8)	2367(5)	3798(4)	2297(4)	160(2)
C(29)	1927(6)	4123(4)	1738(4)	120(2)
C(30)	1320(5)	4573(4)	1016(5)	146(2)
C(31)	1903(6)	4721(4)	422(4)	150(2)
N(9)	-921(5)	4185(4)	1960(4)	158(2)
C(32)	-1206(6)	3689(5)	1623(5)	146(3)
C(33)	-1216(8)	2889(6)	1436(8)	263(6)
C(34)	-2263(7)	2807(7)	905(5)	229(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 19068o.

Fe(1)-N(4)	1.9245(19)	N(5)-C(23)	1.346(3)
Fe(1)-N(2)	1.936(2)	N(5)-C(27)	1.356(3)
Fe(1)-N(6)	1.946(2)	C(23)-C(24)	1.364(4)
Fe(1)-N(5)	2.007(2)	C(24)-C(25)	1.373(5)
Fe(1)-N(3)	2.216(2)	C(25)-C(26)	1.385(4)
Fe(1)-N(1)	2.221(2)	C(26)-C(27)	1.380(3)
N(1)-C(14)	1.503(3)	C(27)-C(28)	1.466(3)
N(1)-C(1)	1.505(3)	C(28)-N(7)	1.311(3)
N(1)-C(15)	1.543(3)	C(28)-N(6)	1.349(3)
N(2)-C(2)	1.339(3)	N(6)-N(7)#1	1.384(3)
N(2)-C(6)	1.343(3)	N(7)-N(6)#1	1.384(3)
N(3)-C(8)	1.507(3)	P(1)-F(6A)	1.505(10)
N(3)-C(7)	1.508(3)	P(1)-F(3A)	1.518(10)
N(3)-C(19)	1.535(3)	P(1)-F(4A)	1.530(9)
N(4)-C(9)	1.341(3)	P(1)-F(5A)	1.538(10)
N(4)-C(13)	1.344(3)	P(1)-F(1A)	1.547(9)
C(1)-C(2)	1.496(4)	P(1)-F(2)	1.548(6)
C(2)-C(3)	1.377(4)	P(1)-F(3)	1.550(4)
C(3)-C(4)	1.378(5)	P(1)-F(6)	1.552(4)
C(4)-C(5)	1.375(5)	P(1)-F(5)	1.556(5)
C(5)-C(6)	1.383(4)	P(1)-F(2A)	1.560(8)
C(6)-C(7)	1.493(4)	P(1)-F(4)	1.566(4)
C(8)-C(9)	1.497(4)	P(1)-F(1)	1.569(4)
C(9)-C(10)	1.385(4)	P(2)-F(8)	1.515(9)
C(10)-C(11)	1.370(5)	P(2)-F(8)#2	1.515(9)
C(11)-C(12)	1.380(5)	P(2)-F(9)#2	1.525(6)
C(12)-C(13)	1.380(4)	P(2)-F(9)	1.525(6)
C(13)-C(14)	1.491(4)	P(2)-F(7)	1.546(12)
C(15)-C(16)	1.519(4)	P(2)-F(7)#2	1.546(12)
C(15)-C(18)	1.519(4)	P(2)-F(8A)	1.547(8)
C(15)-C(17)	1.535(4)	P(2)-F(8A)#2	1.548(8)
C(19)-C(20)	1.527(4)	P(2)-F(9A)#2	1.551(6)
C(19)-C(21)	1.528(4)	P(2)-F(9A)	1.551(6)
C(19)-C(22)	1.543(4)	P(2)-F(7A)#2	1.554(8)

P(2)-F(7A)	1.554(8)	N(9)-C(32)	1.065(8)
N(8)-C(29)	1.111(7)	C(32)-C(33)	1.478(8)
C(29)-C(30)	1.480(7)	C(33)-C(34)	1.457(6)
C(30)-C(31)	1.481(5)		
N(4)-Fe(1)-N(2)	90.20(8)	C(9)-N(4)-Fe(1)	120.13(16)
N(4)-Fe(1)-N(6)	93.91(8)	C(13)-N(4)-Fe(1)	118.49(17)
N(2)-Fe(1)-N(6)	175.36(8)	C(2)-C(1)-N(1)	114.1(2)
N(4)-Fe(1)-N(5)	173.96(8)	N(2)-C(2)-C(3)	120.9(3)
N(2)-Fe(1)-N(5)	95.70(8)	N(2)-C(2)-C(1)	115.0(2)
N(6)-Fe(1)-N(5)	80.24(8)	C(3)-C(2)-C(1)	123.7(3)
N(4)-Fe(1)-N(3)	81.64(8)	C(2)-C(3)-C(4)	118.5(3)
N(2)-Fe(1)-N(3)	78.16(8)	C(5)-C(4)-C(3)	120.5(3)
N(6)-Fe(1)-N(3)	104.54(8)	C(4)-C(5)-C(6)	118.4(3)
N(5)-Fe(1)-N(3)	98.28(8)	N(2)-C(6)-C(5)	120.7(3)
N(4)-Fe(1)-N(1)	78.52(8)	N(2)-C(6)-C(7)	114.0(2)
N(2)-Fe(1)-N(1)	81.89(8)	C(5)-C(6)-C(7)	125.3(3)
N(6)-Fe(1)-N(1)	96.82(8)	C(6)-C(7)-N(3)	109.1(2)
N(5)-Fe(1)-N(1)	103.55(8)	C(9)-C(8)-N(3)	112.6(2)
N(3)-Fe(1)-N(1)	151.68(7)	N(4)-C(9)-C(10)	120.4(2)
C(14)-N(1)-C(1)	107.31(19)	N(4)-C(9)-C(8)	114.5(2)
C(14)-N(1)-C(15)	109.96(19)	C(10)-C(9)-C(8)	124.8(2)
C(1)-N(1)-C(15)	109.1(2)	C(11)-C(10)-C(9)	118.8(3)
C(14)-N(1)-Fe(1)	100.89(15)	C(10)-C(11)-C(12)	120.5(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	103.57(15)	C(13)-C(12)-C(11)	118.7(3)
C(15)-N(1)-Fe(1)	124.74(14)	N(4)-C(13)-C(12)	120.3(3)
C(2)-N(2)-C(6)	120.7(2)	N(4)-C(13)-C(14)	114.5(2)
C(2)-N(2)-Fe(1)	119.88(17)	C(12)-C(13)-C(14)	125.2(2)
C(6)-N(2)-Fe(1)	119.38(18)	C(13)-C(14)-N(1)	109.9(2)
C(8)-N(3)-C(7)	107.26(19)	C(16)-C(15)-C(18)	108.5(2)
C(8)-N(3)-C(19)	109.4(2)	C(16)-C(15)-C(17)	110.0(3)
C(7)-N(3)-C(19)	110.08(19)	C(18)-C(15)-C(17)	107.2(2)
C(8)-N(3)-Fe(1)	104.15(15)	C(16)-C(15)-N(1)	108.9(2)
C(7)-N(3)-Fe(1)	101.51(15)	C(18)-C(15)-N(1)	110.6(2)
C(19)-N(3)-Fe(1)	123.23(15)	C(17)-C(15)-N(1)	111.6(2)
C(9)-N(4)-C(13)	121.2(2)	C(20)-C(19)-C(21)	108.8(2)

C(20)-C(19)-N(3)	110.7(2)	F(3)-P(1)-F(5)	91.8(3)
C(21)-C(19)-N(3)	108.6(2)	F(6)-P(1)-F(5)	87.8(3)
C(20)-C(19)-C(22)	107.6(2)	F(6A)-P(1)-F(2A)	86.8(7)
C(21)-C(19)-C(22)	109.7(2)	F(3A)-P(1)-F(2A)	93.7(6)
N(3)-C(19)-C(22)	111.5(2)	F(4A)-P(1)-F(2A)	88.4(6)
C(23)-N(5)-C(27)	116.9(2)	F(5A)-P(1)-F(2A)	177.4(7)
C(23)-N(5)-Fe(1)	128.18(19)	F(1A)-P(1)-F(2A)	88.9(7)
C(27)-N(5)-Fe(1)	114.88(15)	F(2)-P(1)-F(4)	89.0(4)
N(5)-C(23)-C(24)	123.1(3)	F(3)-P(1)-F(4)	89.3(3)
C(23)-C(24)-C(25)	119.7(3)	F(6)-P(1)-F(4)	90.5(3)
C(24)-C(25)-C(26)	118.8(3)	F(5)-P(1)-F(4)	90.4(4)
C(27)-C(26)-C(25)	118.6(3)	F(2)-P(1)-F(1)	91.5(4)
N(5)-C(27)-C(26)	122.9(2)	F(3)-P(1)-F(1)	90.2(3)
N(5)-C(27)-C(28)	113.9(2)	F(6)-P(1)-F(1)	90.0(3)
C(26)-C(27)-C(28)	123.1(2)	F(5)-P(1)-F(1)	89.2(4)
N(7)-C(28)-N(6)	128.1(2)	F(4)-P(1)-F(1)	179.3(4)
N(7)-C(28)-C(27)	118.7(2)	F(8)-P(2)-F(8)#2	180.0
N(6)-C(28)-C(27)	113.2(2)	F(8)-P(2)-F(9)#2	89.4(6)
C(28)-N(6)-N(7)#1	116.49(19)	F(8)#2-P(2)-F(9)#2	90.6(6)
C(28)-N(6)-Fe(1)	117.68(15)	F(8)-P(2)-F(9)	90.6(6)
N(7)#1-N(6)-Fe(1)	125.76(14)	F(8)#2-P(2)-F(9)	89.4(6)
C(28)-N(7)-N(6)#1	115.42(18)	F(9)#2-P(2)-F(9)	180.0(6)
F(6A)-P(1)-F(3A)	179.5(8)	F(8)-P(2)-F(7)	88.9(8)
F(6A)-P(1)-F(4A)	87.5(8)	F(8)#2-P(2)-F(7)	91.1(8)
F(3A)-P(1)-F(4A)	92.8(9)	F(9)#2-P(2)-F(7)	92.4(7)
F(6A)-P(1)-F(5A)	95.0(7)	F(9)-P(2)-F(7)	87.6(7)
F(3A)-P(1)-F(5A)	84.6(7)	F(8)-P(2)-F(7)#2	91.1(8)
F(4A)-P(1)-F(5A)	89.8(7)	F(8)#2-P(2)-F(7)#2	88.9(8)
F(6A)-P(1)-F(1A)	93.3(10)	F(9)#2-P(2)-F(7)#2	87.6(7)
F(3A)-P(1)-F(1A)	86.5(8)	F(9)-P(2)-F(7)#2	92.4(7)
F(4A)-P(1)-F(1A)	177.1(9)	F(7)-P(2)-F(7)#2	180.0
F(5A)-P(1)-F(1A)	93.0(7)	F(8A)-P(2)-F(8A)#2	180.0
F(2)-P(1)-F(3)	88.7(4)	F(8A)-P(2)-F(9A)#2	90.9(6)
F(2)-P(1)-F(6)	91.6(4)	F(8A)#2-P(2)-F(9A)#2	89.1(6)
F(3)-P(1)-F(6)	179.6(4)	F(8A)-P(2)-F(9A)	89.1(6)
F(2)-P(1)-F(5)	179.2(5)	F(8A)#2-P(2)-F(9A)	90.9(6)

F(9A)#2-P(2)-F(9A)	180.0(4)
F(8A)-P(2)-F(7A)#2	94.2(6)
F(8A)#2-P(2)-F(7A)#2	85.8(6)
F(9A)#2-P(2)-F(7A)#2	87.4(5)
F(9A)-P(2)-F(7A)#2	92.6(5)
F(8A)-P(2)-F(7A)	85.8(6)
F(8A)#2-P(2)-F(7A)	94.2(6)
F(9A)#2-P(2)-F(7A)	92.6(5)
F(9A)-P(2)-F(7A)	87.4(5)
F(7A)#2-P(2)-F(7A)	180.0(4)
N(8)-C(29)-C(30)	177.7(8)
C(29)-C(30)-C(31)	110.5(6)
N(9)-C(32)-C(33)	155.5(11)
C(34)-C(33)-C(32)	99.8(9)

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 19068o.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	31(1)	39(1)	29(1)	-3(1)	7(1)	0(1)
N(1)	35(1)	41(1)	39(1)	1(1)	9(1)	3(1)
N(2)	34(1)	47(1)	36(1)	-5(1)	9(1)	-1(1)
N(3)	38(1)	45(1)	34(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
N(4)	30(1)	43(1)	34(1)	-4(1)	6(1)	0(1)
C(1)	37(1)	48(2)	54(2)	2(1)	13(1)	9(1)
C(2)	32(1)	47(1)	49(1)	-9(1)	11(1)	1(1)
C(3)	45(1)	61(2)	62(2)	-16(2)	18(1)	7(1)
C(4)	51(2)	78(2)	60(2)	-27(2)	26(1)	1(2)
C(5)	52(2)	72(2)	40(1)	-13(1)	18(1)	-6(1)
C(6)	39(1)	57(2)	34(1)	-10(1)	12(1)	-7(1)
C(7)	51(1)	57(2)	31(1)	1(1)	14(1)	-3(1)
C(8)	39(1)	51(2)	44(1)	-3(1)	13(1)	-6(1)
C(9)	34(1)	48(1)	42(1)	-4(1)	8(1)	-2(1)
C(10)	44(1)	58(2)	60(2)	-8(1)	3(1)	-14(1)
C(11)	53(2)	78(2)	55(2)	-9(2)	-9(1)	-16(2)
C(12)	50(2)	72(2)	42(1)	1(1)	-6(1)	-4(2)
C(13)	36(1)	51(2)	35(1)	0(1)	3(1)	4(1)
C(14)	43(1)	49(2)	36(1)	4(1)	4(1)	3(1)
C(15)	43(1)	40(1)	52(1)	6(1)	12(1)	2(1)
C(16)	67(2)	46(2)	65(2)	-7(2)	13(2)	-7(1)
C(17)	59(2)	48(2)	78(2)	19(2)	16(2)	5(1)
C(18)	48(2)	53(2)	78(2)	10(2)	26(1)	-1(1)
C(19)	46(1)	42(1)	46(1)	5(1)	15(1)	2(1)
C(20)	47(2)	51(2)	57(2)	9(1)	11(1)	6(1)
C(21)	60(2)	44(1)	54(2)	-1(1)	23(1)	3(1)
C(22)	66(2)	57(2)	53(2)	13(1)	20(1)	-1(2)
N(5)	49(1)	38(1)	32(1)	-4(1)	11(1)	-3(1)
C(23)	65(2)	52(2)	35(1)	-9(1)	13(1)	-5(1)
C(24)	73(2)	63(2)	39(1)	-16(1)	8(1)	-9(2)
C(25)	56(2)	68(2)	49(2)	-13(2)	-4(1)	-16(2)
C(26)	45(1)	56(2)	42(1)	-7(1)	2(1)	-8(1)

C(27)	44(1)	35(1)	32(1)	-2(1)	5(1)	-4(1)
C(28)	36(1)	31(1)	30(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
N(6)	35(1)	38(1)	28(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
N(7)	36(1)	39(1)	31(1)	-3(1)	5(1)	-3(1)
P(1)	41(1)	69(1)	62(1)	9(1)	13(1)	8(1)
F(1)	101(3)	175(5)	63(2)	30(3)	14(2)	30(3)
F(2)	155(6)	172(7)	230(8)	-104(6)	17(5)	69(5)
F(3)	50(2)	210(6)	116(3)	31(4)	26(2)	-27(2)
F(4)	86(3)	163(5)	77(2)	47(3)	29(2)	51(3)
F(5)	107(4)	73(3)	158(5)	-16(3)	40(3)	13(2)
F(6)	59(2)	114(3)	177(5)	30(4)	6(3)	-31(2)
F(1A)	129(11)	182(14)	111(9)	-49(11)	-50(8)	2(10)
F(2A)	73(5)	104(7)	71(4)	32(5)	43(4)	42(5)
F(3A)	174(9)	90(6)	157(9)	56(6)	67(7)	14(6)
F(4A)	127(7)	115(7)	147(8)	-46(7)	-36(6)	7(6)
F(5A)	87(6)	134(9)	81(5)	19(6)	37(5)	56(6)
F(6A)	201(17)	93(8)	155(13)	62(9)	100(12)	3(8)
P(2)	87(1)	93(1)	37(1)	-3(1)	12(1)	22(1)
F(7)	157(8)	309(19)	104(6)	-21(10)	80(6)	-13(11)
F(8)	200(12)	113(7)	350(20)	-69(10)	32(14)	-50(7)
F(9)	114(5)	147(6)	75(3)	-15(4)	-11(4)	58(5)
F(9A)	238(11)	104(5)	106(6)	35(4)	73(7)	23(7)
F(8A)	96(6)	255(14)	170(9)	-59(10)	50(6)	-54(8)
F(7A)	127(6)	142(6)	68(4)	-40(4)	27(4)	35(5)
N(8)	202(6)	161(6)	137(5)	15(4)	83(5)	11(5)
C(29)	172(6)	100(4)	91(4)	-8(3)	45(4)	-9(4)
C(30)	162(6)	115(5)	173(7)	-17(5)	72(6)	-12(4)
C(31)	208(8)	121(5)	133(5)	-4(4)	71(5)	-8(5)
N(9)	139(5)	170(6)	145(5)	-3(5)	12(4)	0(4)
C(32)	151(6)	159(7)	166(7)	-30(5)	108(6)	-20(5)
C(33)	269(7)	284(7)	256(7)	-7(5)	110(5)	19(5)
C(34)	218(7)	349(9)	158(5)	-118(6)	112(5)	-5(6)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 19068o.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2018	2399	477	56
H(1B)	1396	1690	94	56
H(3)	1140	2379	1638	66
H(4)	1120	1828	2889	73
H(5)	1942	713	3302	64
H(7A)	2765	-396	2800	55
H(7B)	3783	14	2857	55
H(8A)	1923	-1140	1230	53
H(8B)	1560	-377	1484	53
H(10)	575	-1098	-240	68
H(11)	84	-540	-1550	81
H(12)	869	538	-1772	71
H(14A)	2017	1618	-1019	53
H(14B)	3003	1143	-882	53
H(16A)	4222	2267	1475	91
H(16B)	3338	2840	1152	91
H(16C)	4402	3006	1047	91
H(17A)	2420	2940	-437	95
H(17B)	2953	2584	-1048	95
H(17C)	3475	3237	-453	95
H(18A)	4931	2398	-73	87
H(18B)	4338	1700	-526	87
H(18C)	4928	1672	443	87
H(20A)	5251	-1354	2367	79
H(20B)	4960	-586	2667	79
H(20C)	5080	-666	1764	79
H(21A)	2906	-1730	822	77
H(21B)	4070	-1891	1058	77
H(21C)	3622	-1165	570	77
H(22A)	2762	-1722	2291	87
H(22B)	3668	-1396	3019	87
H(22C)	3837	-2085	2505	87

H(23)	4383	1306	2748	62
H(24)	5980	1534	3606	72
H(25)	7357	1264	3149	75
H(26)	7075	704	1833	60
H(30A)	1138	5039	1222	175
H(30B)	701	4312	724	175
H(31A)	2452	5052	680	225
H(31B)	1467	4942	-85	225
H(31C)	2169	4264	283	225
H(33A)	-741	2764	1133	316
H(33B)	-1073	2592	1945	316
H(34A)	-2587	2428	1134	344
H(34B)	-2277	2673	343	344
H(34C)	-2615	3267	889	344

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 19068o.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...F(4A)	0.97	2.61	3.257(12)	124.2
C(1)-H(1B)...F(4)	0.97	2.63	3.128(5)	112.5
C(1)-H(1B)...F(2A)	0.97	2.63	3.277(9)	124.5
C(7)-H(7B)...F(9)#2	0.97	2.61	3.142(7)	114.9
C(10)-H(10)...F(6A)#3	0.93	2.33	3.190(11)	153.6
C(14)-H(14B)...N(7)#1	0.97	2.68	3.239(3)	117.2
C(16)-H(16A)...N(5)	0.96	2.66	3.491(4)	145.6
C(17)-H(17A)...F(3)	0.96	2.47	3.397(5)	161.4
C(20)-H(20B)...F(7A)#2	0.96	2.60	3.448(10)	147.7
C(21)-H(21A)...F(6)#3	0.96	2.56	3.434(5)	152.0
C(21)-H(21C)...N(6)	0.96	2.69	3.498(4)	142.4
C(21)-H(21C)...N(7)#1	0.96	2.61	3.564(3)	171.8
C(22)-H(22A)...F(1A)#3	0.96	2.50	3.364(16)	149.2
C(23)-H(23)...N(2)	0.93	2.67	3.157(4)	113.6
C(30)-H(30A)...F(5)#4	0.97	2.61	3.353(9)	133.3
C(30)-H(30B)...F(4A)	0.97	2.48	3.201(12)	131.3
C(33)-H(33A)...F(4)	0.97	2.32	3.245(13)	158.6
C(33)-H(33B)...F(1)#5	0.97	2.45	3.421(14)	175.0
C(33)-H(33B)...F(1A)#5	0.97	2.42	3.28(2)	147.8

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20212ocu.

Summenformel	$C_{60}H_{82}As_3F_{18}Fe_2N_{14}O$	
Molmasse	1693.85	
Temperatur	95 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	ω scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 14.1473(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$b = 20.4221(3)$ Å	$\beta = 91.773(2)^\circ$
	$c = 23.6121(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$
Zellvolumen	6818.69(16) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.650 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.925 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.26 x 0.15 x 0.11 mm	
Gemessener 2θ -Bereich	3.746 bis 62.638°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30824	
Unabhängige Reflexe	10854 (Rint = 0.0313)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.544 und 0.280	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	10854 / 112 / 961	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0551, wR2 = 0.1288	

R-Werte (alle Daten) $R_1 = 0.0611$, $wR_2 = 0.1319$

Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0313P)^2 + 44.9827P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Goof (alle Daten) 1.111

Größtes Maximum und Minimum 1.604 und -0.784 eÅ^{-3}

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Diethylether als Lösungsmittelmolekül im Kristallverband. Ein Hexafluoroarsenat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SADI und ISOR verwendet.

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR_2 und alle Goof's basieren auf F^2 . Die konventionellen R-Werte R_1 basieren auf F , wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von $R(\text{obs})$ etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3 -Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \times 10^3$] für 20212ocu.

$U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
—				
Fe(1)	8864(1)		6007(1)	8377(1) 10(1)
N(1)	8161(3)		6963(2)	8368(2) 14(1)
N(2)	9540(3)		6384(2)	7775(2) 12(1)
N(3)	10107(3)		5370(2)	8365(2) 12(1)
N(4)	9602(3)		6462(2)	8937(2) 13(1)
C(1)	8819(3)		7386(2)	8030(2) 15(1)
C(2)	9340(3)		6999(2)	7603(2) 14(1)
C(3)	9690(3)		7242(3)	7105(2) 18(1)
C(4)	10285(4)		6853(3)	6795(2) 20(1)
C(5)	10543(4)		6234(3)	6993(2) 17(1)
C(6)	10138(3)		6009(2)	7483(2) 12(1)
C(7)	10314(3)		5348(2)	7747(2) 14(1)
C(8)	10870(3)		5783(2)	8651(2) 15(1)
C(9)	10483(4)		6255(2)	9076(2) 16(1)
C(10)	10985(4)		6525(3)	9529(2) 21(1)
C(11)	10592(4)		7039(3)	9821(2) 24(1)
C(12)	9714(4)		7281(3)	9652(2) 23(1)
C(13)	9224(4)		6984(2)	9210(2) 17(1)
C(14)	8267(4)		7181(3)	8974(2) 18(1)
C(15)	7136(3)		7081(3)	8148(2) 19(1)
C(16)	7100(4)		6978(3)	7507(2) 21(1)
C(17)	6800(4)		7778(3)	8287(2) 25(1)
C(18)	6458(4)		6601(3)	8418(2) 24(1)
C(19)	10159(4)		4671(2)	8612(2) 16(1)
C(20)	10116(4)		4716(3)	9264(2) 21(1)

C(21)	9323(4)	4264(2)	8398(2)	21(1)
C(22)	11073(4)	4319(3)	8456(2)	23(1)
N(5)	8019(3)	5579(2)	8928(2)	14(1)
C(23)	7995(4)	5677(3)	9497(2)	18(1)
C(24)	7323(4)	5395(3)	9834(2)	23(1)
C(25)	6644(4)	4982(3)	9588(2)	24(1)
C(26)	6662(4)	4869(3)	9011(2)	18(1)
C(27)	7351(3)	5171(2)	8699(2)	12(1)
C(28)	7404(3)	5110(2)	8082(2)	11(1)
N(6)	8085(3)	5494(2)	7864(2)	11(1)
N(7)	8168(3)	5483(2)	7281(2)	13(1)
N(8)	6815(3)	4709(2)	7807(2)	12(1)
N(9)	6911(3)	4687(2)	7220(2)	12(1)
C(29)	7576(3)	5087(2)	7007(2)	13(1)
C(30)	7611(3)	5073(2)	6386(2)	14(1)
C(31)	8206(4)	5474(3)	6089(2)	23(1)
C(32)	8171(4)	5442(3)	5498(2)	29(1)
C(33)	7548(4)	5007(3)	5246(2)	24(1)
C(34)	6974(4)	4619(3)	5568(2)	22(1)
N(10)	6982(3)	4644(2)	6145(2)	14(1)
Fe(2)	6169(1)	4164(1)	6685(1)	11(1)
N(11)	6924(3)	3222(2)	6684(2)	18(1)
N(12)	5496(3)	3713(2)	6094(2)	14(1)
N(13)	4883(3)	4762(2)	6688(2)	17(1)
N(14)	5482(3)	3738(2)	7259(2)	15(1)
C(35)	6898(4)	3055(3)	6058(2)	23(1)
C(36)	5935(4)	3225(3)	5815(2)	22(1)
C(37)	5490(4)	2918(3)	5355(2)	27(1)
C(38)	4597(4)	3126(3)	5184(2)	26(1)
C(39)	4148(4)	3615(3)	5476(2)	23(1)

C(40)	4614(4)	3891(2)	5945(2)	18(1)
C(41)	4170(4)	4339(3)	6373(2)	20(1)
C(42)	4646(4)	4739(3)	7305(2)	19(1)
C(43)	4835(4)	4071(3)	7543(2)	19(1)
C(44)	4385(4)	3799(3)	8006(2)	26(1)
C(45)	4633(4)	3172(3)	8168(2)	32(1)
C(46)	5274(4)	2816(3)	7856(2)	26(1)
C(47)	5678(4)	3108(3)	7394(2)	19(1)
C(48)	6255(4)	2762(2)	6962(2)	21(1)
C(49)	7927(4)	3120(3)	6932(2)	21(1)
C(50)	8591(4)	3645(3)	6736(2)	25(1)
C(51)	8333(4)	2446(3)	6776(3)	34(1)
C(52)	7878(4)	3171(3)	7582(2)	21(1)
C(53)	4798(4)	5476(3)	6476(2)	20(1)
C(54)	4861(4)	5474(3)	5824(2)	30(1)
C(55)	3853(4)	5787(3)	6634(3)	32(1)
C(56)	5595(4)	5888(3)	6725(3)	27(1)
As(1)	11131(1)	4353(1)	6223(1)	17(1)
F(1)	12069(2)	4021(2)	5875(1)	33(1)
F(2)	10201(2)	4690(2)	6568(1)	26(1)
F(3)	10641(3)	4599(2)	5591(1)	45(1)
F(4)	10546(3)	3621(2)	6153(2)	46(1)
F(5)	11620(3)	4096(2)	6851(2)	61(1)
F(6)	11741(3)	5075(2)	6274(2)	50(1)
As(2)	7660(1)	7406(1)	10767(1)	23(1)
F(7)	7565(3)	7756(2)	10105(1)	41(1)
F(8)	7752(3)	7054(2)	11424(1)	36(1)
F(9)	7004(4)	8032(2)	11026(2)	64(1)
F(10)	6611(3)	6995(3)	10635(2)	63(1)
F(11)	8257(3)	6760(2)	10485(1)	44(1)

F(12)	8682(3)	7817(2)	10875(2)	56(1)
As(3)	3824(4)	5786(2)	8784(2)	22(1)
F(13)	4702(5)	5656(5)	8321(3)	71(4)
F(14)	2936(4)	5933(4)	9239(3)	62(3)
F(15)	3096(5)	6082(4)	8239(3)	74(3)
F(16)	3384(6)	5039(4)	8661(4)	95(3)
F(17)	4529(5)	5543(4)	9317(3)	79(3)
F(18)	4230(6)	6574(3)	8883(3)	63(2)
As(3A)	3778(5)	5810(3)	8634(2)	15(1)
F(13A)	4610(7)	5234(5)	8531(4)	53(3)
F(14A)	2945(5)	6397(4)	8722(4)	48(3)
F(15A)	3046(5)	5421(4)	8163(3)	36(2)
F(16A)	3290(7)	5367(5)	9154(4)	63(3)
F(17A)	4498(6)	6189(5)	9113(4)	56(3)
F(18A)	4225(6)	6252(4)	8092(3)	43(3)
O(1)	12099(5)	7177(3)	5596(2)	75(2)
C(57)	12831(4)	7417(3)	5851(4)	44(2)
C(58)	12936(9)	8123(5)	5865(5)	98(4)
C(59)	11988(7)	6504(4)	5581(4)	65(2)
C(60)	11023(8)	6288(4)	5289(3)	75(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20212ocu.

Fe(1)-N(4)	1.901(4)	C(13)-C(14)	1.502(7)
Fe(1)-N(2)	1.901(4)	C(15)-C(18)	1.526(7)
Fe(1)-N(6)	1.924(4)	C(15)-C(16)	1.528(7)
Fe(1)-N(5)	1.996(4)	C(15)-C(17)	1.540(7)
Fe(1)-N(3)	2.188(4)	C(19)-C(21)	1.520(7)
Fe(1)-N(1)	2.191(4)	C(19)-C(22)	1.535(7)
N(1)-C(14)	1.502(6)	C(19)-C(20)	1.545(7)
N(1)-C(1)	1.515(6)	N(5)-C(23)	1.358(6)
N(1)-C(15)	1.544(6)	N(5)-C(27)	1.360(6)
N(2)-C(6)	1.347(6)	C(23)-C(24)	1.384(7)
N(2)-C(2)	1.348(6)	C(24)-C(25)	1.391(8)
N(3)-C(7)	1.497(6)	C(25)-C(26)	1.384(7)
N(3)-C(8)	1.512(6)	C(26)-C(27)	1.385(7)
N(3)-C(19)	1.542(6)	C(27)-C(28)	1.467(6)
N(4)-C(9)	1.347(7)	C(28)-N(8)	1.323(6)
N(4)-C(13)	1.364(6)	C(28)-N(6)	1.356(6)
C(1)-C(2)	1.494(7)	N(6)-N(7)	1.386(5)
C(2)-C(3)	1.382(7)	N(7)-C(29)	1.318(6)
C(3)-C(4)	1.384(7)	N(8)-N(9)	1.399(5)
C(4)-C(5)	1.393(7)	N(9)-C(29)	1.354(6)
C(5)-C(6)	1.386(7)	N(9)-Fe(2)	1.937(4)
C(6)-C(7)	1.504(7)	C(29)-C(30)	1.471(6)
C(8)-C(9)	1.506(7)	C(30)-N(10)	1.362(6)
C(9)-C(10)	1.381(7)	C(30)-C(31)	1.380(7)
C(10)-C(11)	1.382(8)	C(31)-C(32)	1.395(7)
C(11)-C(12)	1.385(8)	C(32)-C(33)	1.375(8)
C(12)-C(13)	1.377(7)	C(33)-C(34)	1.380(8)

C(34)-N(10)	1.362(6)	C(49)-C(52)	1.542(7)
N(10)-Fe(2)	1.999(4)	C(53)-C(56)	1.513(7)
Fe(2)-N(12)	1.902(4)	C(53)-C(55)	1.536(8)
Fe(2)-N(14)	1.903(4)	C(53)-C(54)	1.545(7)
Fe(2)-N(13)	2.191(4)	As(1)-F(3)	1.700(3)
Fe(2)-N(11)	2.201(4)	As(1)-F(5)	1.700(4)
N(11)-C(48)	1.499(7)	As(1)-F(6)	1.710(4)
N(11)-C(35)	1.517(6)	As(1)-F(2)	1.712(3)
N(11)-C(49)	1.533(6)	As(1)-F(4)	1.714(3)
N(12)-C(40)	1.336(7)	As(1)-F(1)	1.722(3)
N(12)-C(36)	1.355(7)	As(2)-F(12)	1.684(4)
N(13)-C(41)	1.506(6)	As(2)-F(9)	1.704(4)
N(13)-C(42)	1.507(6)	As(2)-F(8)	1.711(3)
N(13)-C(53)	1.544(6)	As(2)-F(11)	1.712(3)
N(14)-C(43)	1.339(7)	As(2)-F(7)	1.720(3)
N(14)-C(47)	1.351(7)	As(2)-F(10)	1.725(4)
C(35)-C(36)	1.503(7)	As(3)-F(17)	1.659(7)
C(36)-C(37)	1.389(7)	As(3)-F(16)	1.670(8)
C(37)-C(38)	1.382(8)	As(3)-F(13)	1.700(7)
C(38)-C(39)	1.381(8)	As(3)-F(14)	1.705(7)
C(39)-C(40)	1.390(7)	As(3)-F(18)	1.723(7)
C(40)-C(41)	1.515(7)	As(3)-F(15)	1.732(7)
C(42)-C(43)	1.496(7)	As(3A)-F(17A)	1.687(8)
C(43)-C(44)	1.398(8)	As(3A)-F(13A)	1.687(9)
C(44)-C(45)	1.378(9)	As(3A)-F(16A)	1.690(8)
C(45)-C(46)	1.392(9)	As(3A)-F(15A)	1.693(8)
C(46)-C(47)	1.381(8)	As(3A)-F(14A)	1.697(9)
C(47)-C(48)	1.503(7)	As(3A)-F(18A)	1.705(8)
C(49)-C(50)	1.507(8)	O(1)-C(57)	1.280(9)
C(49)-C(51)	1.541(7)	O(1)-C(59)	1.382(10)

C(57)-C(58) 1.448(11)

C(59)-C(60) 1.573(13)

N(4)-Fe(1)-N(2) 92.49(17)

C(8)-N(3)-Fe(1) 103.0(3)

N(4)-Fe(1)-N(6) 174.86(17)

C(19)-N(3)-Fe(1) 125.0(3)

N(2)-Fe(1)-N(6) 92.38(16)

C(9)-N(4)-C(13) 120.3(4)

N(4)-Fe(1)-N(5) 95.06(16)

C(9)-N(4)-Fe(1) 120.0(3)

N(2)-Fe(1)-N(5) 172.10(16)

C(13)-N(4)-Fe(1) 119.7(3)

N(6)-Fe(1)-N(5) 80.14(16)

C(2)-C(1)-N(1) 112.2(4)

N(4)-Fe(1)-N(3) 82.85(16)

N(2)-C(2)-C(3) 121.0(5)

N(2)-Fe(1)-N(3) 78.95(16)

N(2)-C(2)-C(1) 113.1(4)

N(6)-Fe(1)-N(3) 96.49(15)

C(3)-C(2)-C(1) 125.6(4)

N(5)-Fe(1)-N(3) 104.26(15)

C(2)-C(3)-C(4) 118.9(5)

N(4)-Fe(1)-N(1) 79.09(16)

C(3)-C(4)-C(5) 120.1(5)

N(2)-Fe(1)-N(1) 82.51(16)

C(6)-C(5)-C(4) 118.1(5)

N(6)-Fe(1)-N(1) 103.17(16)

N(2)-C(6)-C(5) 121.5(4)

N(5)-Fe(1)-N(1) 96.65(16)

N(2)-C(6)-C(7) 113.4(4)

N(3)-Fe(1)-N(1) 153.42(15)

C(5)-C(6)-C(7) 125.2(4)

C(14)-N(1)-C(1) 106.7(4)

N(3)-C(7)-C(6) 110.0(4)

C(14)-N(1)-C(15) 109.8(4)

C(9)-C(8)-N(3) 112.7(4)

C(1)-N(1)-C(15) 108.6(4)

N(4)-C(9)-C(10) 120.9(5)

C(14)-N(1)-Fe(1) 102.9(3)

N(4)-C(9)-C(8) 113.0(4)

C(1)-N(1)-Fe(1) 103.2(3)

C(10)-C(9)-C(8) 125.7(5)

C(15)-N(1)-Fe(1) 124.3(3)

C(9)-C(10)-C(11) 119.1(5)

C(6)-N(2)-C(2) 120.3(4)

C(10)-C(11)-C(12) 119.8(5)

C(6)-N(2)-Fe(1) 119.4(3)

C(13)-C(12)-C(11) 119.2(5)

C(2)-N(2)-Fe(1) 119.9(3)

N(4)-C(13)-C(12) 120.5(5)

C(7)-N(3)-C(8) 107.0(4)

N(4)-C(13)-C(14) 113.4(4)

C(7)-N(3)-C(19) 109.4(4)

C(12)-C(13)-C(14) 126.1(5)

C(8)-N(3)-C(19) 108.8(3)

N(1)-C(14)-C(13) 109.6(4)

C(7)-N(3)-Fe(1) 102.2(3)

C(18)-C(15)-C(16) 108.8(4)

C(18)-C(15)-C(17)	107.6(4)	C(29)-N(9)-Fe(2)	117.4(3)
C(16)-C(15)-C(17)	109.8(4)	N(8)-N(9)-Fe(2)	126.7(3)
C(18)-C(15)-N(1)	110.8(4)	N(7)-C(29)-N(9)	128.8(4)
C(16)-C(15)-N(1)	108.3(4)	N(7)-C(29)-C(30)	117.3(4)
C(17)-C(15)-N(1)	111.4(4)	N(9)-C(29)-C(30)	113.8(4)
C(21)-C(19)-C(22)	108.4(4)	N(10)-C(30)-C(31)	124.8(4)
C(21)-C(19)-N(3)	110.6(4)	N(10)-C(30)-C(29)	112.8(4)
C(22)-C(19)-N(3)	112.0(4)	C(31)-C(30)-C(29)	122.4(4)
C(21)-C(19)-C(20)	108.0(4)	C(30)-C(31)-C(32)	118.5(5)
C(22)-C(19)-C(20)	109.0(4)	C(33)-C(32)-C(31)	117.8(5)
N(3)-C(19)-C(20)	108.7(4)	C(32)-C(33)-C(34)	120.8(5)
C(23)-N(5)-C(27)	116.4(4)	N(10)-C(34)-C(33)	122.9(5)
C(23)-N(5)-Fe(1)	127.8(3)	C(30)-N(10)-C(34)	115.2(4)
C(27)-N(5)-Fe(1)	115.6(3)	C(30)-N(10)-Fe(2)	115.5(3)
N(5)-C(23)-C(24)	123.0(5)	C(34)-N(10)-Fe(2)	129.2(3)
C(23)-C(24)-C(25)	119.4(5)	N(12)-Fe(2)-N(14)	92.57(17)
C(26)-C(25)-C(24)	118.6(5)	N(12)-Fe(2)-N(9)	173.53(17)
C(25)-C(26)-C(27)	118.9(5)	N(14)-Fe(2)-N(9)	93.78(16)
N(5)-C(27)-C(26)	123.7(4)	N(12)-Fe(2)-N(10)	93.15(16)
N(5)-C(27)-C(28)	113.0(4)	N(14)-Fe(2)-N(10)	174.14(16)
C(26)-C(27)-C(28)	123.2(4)	N(9)-Fe(2)-N(10)	80.52(16)
N(8)-C(28)-N(6)	128.0(4)	N(12)-Fe(2)-N(13)	82.86(16)
N(8)-C(28)-C(27)	119.3(4)	N(14)-Fe(2)-N(13)	79.08(17)
N(6)-C(28)-C(27)	112.7(4)	N(9)-Fe(2)-N(13)	97.13(16)
C(28)-N(6)-N(7)	116.8(4)	N(10)-Fe(2)-N(13)	102.88(16)
C(28)-N(6)-Fe(1)	118.4(3)	N(12)-Fe(2)-N(11)	78.89(16)
N(7)-N(6)-Fe(1)	124.7(3)	N(14)-Fe(2)-N(11)	81.86(17)
C(29)-N(7)-N(6)	115.1(4)	N(9)-Fe(2)-N(11)	103.24(16)
C(28)-N(8)-N(9)	115.3(4)	N(10)-Fe(2)-N(11)	98.03(17)
C(29)-N(9)-N(8)	115.9(4)	N(13)-Fe(2)-N(11)	152.88(16)

C(48)-N(11)-C(35)	106.8(4)	N(14)-C(43)-C(44)	121.7(5)
C(48)-N(11)-C(49)	109.7(4)	N(14)-C(43)-C(42)	113.2(4)
C(35)-N(11)-C(49)	109.7(4)	C(44)-C(43)-C(42)	125.2(5)
C(48)-N(11)-Fe(2)	103.6(3)	C(45)-C(44)-C(43)	117.9(5)
C(35)-N(11)-Fe(2)	101.5(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120.1(5)
C(49)-N(11)-Fe(2)	124.1(3)	C(47)-C(46)-C(45)	119.1(5)
C(40)-N(12)-C(36)	120.6(4)	N(14)-C(47)-C(46)	120.7(5)
C(40)-N(12)-Fe(2)	120.2(3)	N(14)-C(47)-C(48)	113.5(4)
C(36)-N(12)-Fe(2)	119.1(3)	C(46)-C(47)-C(48)	125.4(5)
C(41)-N(13)-C(42)	107.1(4)	N(11)-C(48)-C(47)	111.4(4)
C(41)-N(13)-C(53)	109.7(4)	C(50)-C(49)-N(11)	111.4(4)
C(42)-N(13)-C(53)	108.9(4)	C(50)-C(49)-C(51)	108.7(5)
C(41)-N(13)-Fe(2)	102.8(3)	N(11)-C(49)-C(51)	112.1(4)
C(42)-N(13)-Fe(2)	101.3(3)	C(50)-C(49)-C(52)	107.8(4)
C(53)-N(13)-Fe(2)	125.6(3)	N(11)-C(49)-C(52)	107.6(4)
C(43)-N(14)-C(47)	120.3(4)	C(51)-C(49)-C(52)	109.1(5)
C(43)-N(14)-Fe(2)	119.8(3)	C(56)-C(53)-C(55)	108.6(5)
C(47)-N(14)-Fe(2)	119.9(4)	C(56)-C(53)-N(13)	110.5(4)
C(36)-C(35)-N(11)	108.3(4)	C(55)-C(53)-N(13)	111.8(4)
N(12)-C(36)-C(37)	120.7(5)	C(56)-C(53)-C(54)	108.9(5)
N(12)-C(36)-C(35)	114.1(4)	C(55)-C(53)-C(54)	108.8(5)
C(37)-C(36)-C(35)	125.2(5)	N(13)-C(53)-C(54)	108.3(4)
C(38)-C(37)-C(36)	118.5(5)	F(3)-As(1)-F(5)	179.2(2)
C(39)-C(38)-C(37)	120.5(5)	F(3)-As(1)-F(6)	89.9(2)
C(38)-C(39)-C(40)	118.4(5)	F(5)-As(1)-F(6)	90.8(2)
N(12)-C(40)-C(39)	121.1(5)	F(3)-As(1)-F(2)	90.08(16)
N(12)-C(40)-C(41)	113.0(4)	F(5)-As(1)-F(2)	90.37(18)
C(39)-C(40)-C(41)	125.4(5)	F(6)-As(1)-F(2)	90.83(16)
N(13)-C(41)-C(40)	113.0(4)	F(3)-As(1)-F(4)	89.5(2)
C(43)-C(42)-N(13)	110.4(4)	F(5)-As(1)-F(4)	89.8(2)

F(6)-As(1)-F(4)177.89(18)	F(13)-As(3)-F(18)	89.2(4)	
F(2)-As(1)-F(4)91.19(16)	F(14)-As(3)-F(18)	90.0(4)	
F(3)-As(1)-F(1)89.82(17)	F(17)-As(3)-F(15)	176.9(5)	
F(5)-As(1)-F(1)89.73(19)	F(16)-As(3)-F(15)	88.9(5)	
F(6)-As(1)-F(1)88.75(17)	F(13)-As(3)-F(15)	90.4(4)	
F(2)-As(1)-F(1)179.57(17)	F(14)-As(3)-F(15)	88.5(4)	
F(4)-As(1)-F(1)89.23(17)	F(18)-As(3)-F(15)	87.8(4)	
F(12)-As(2)-F(9)	92.6(3)	F(17A)-As(3A)-F(13A)	90.4(5)
F(12)-As(2)-F(8)	91.74(19)	F(17A)-As(3A)-F(16A)	90.6(5)
F(9)-As(2)-F(8)90.98(17)	F(13A)-As(3A)-F(16A)	91.9(5)	
F(12)-As(2)-F(11)	90.6(2)	F(17A)-As(3A)-F(15A)	178.9(6)
F(9)-As(2)-F(11)	176.5(2)	F(13A)-As(3A)-F(15A)	89.6(5)
F(8)-As(2)-F(11)	90.16(16)	F(16A)-As(3A)-F(15A)	88.4(5)
F(12)-As(2)-F(7)	88.5(2)	F(17A)-As(3A)-F(14A)	90.1(5)
F(9)-As(2)-F(7)89.24(18)	F(13A)-As(3A)-F(14A)	178.6(6)	
F(8)-As(2)-F(7)179.7(2)	F(16A)-As(3A)-F(14A)	89.4(5)	
F(11)-As(2)-F(7)	89.61(17)	F(15A)-As(3A)-F(14A)	90.0(5)
F(12)-As(2)-F(10)	178.3(2)	F(17A)-As(3A)-F(18A)	91.8(5)
F(9)-As(2)-F(10)	87.5(3)	F(13A)-As(3A)-F(18A)	89.1(5)
F(8)-As(2)-F(10)	89.96(19)	F(16A)-As(3A)-F(18A)	177.5(6)
F(11)-As(2)-F(10)	89.2(2)	F(15A)-As(3A)-F(18A)	89.3(4)
F(7)-As(2)-F(10)	89.81(19)	F(14A)-As(3A)-F(18A)	89.6(5)
F(17)-As(3)-F(16)	94.1(5)	C(57)-O(1)-C(59)	118.9(6)
F(17)-As(3)-F(13)	90.4(4)	O(1)-C(57)-C(58)	118.3(7)
F(16)-As(3)-F(13)	91.2(4)	O(1)-C(59)-C(60)	112.7(7)
F(17)-As(3)-F(14)	90.7(4)		
F(16)-As(3)-F(14)	89.6(4)		
F(13)-As(3)-F(14)	178.6(6)		
F(17)-As(3)-F(18)	89.2(4)		
F(16)-As(3)-F(18)	176.7(5)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 20212ocu.

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\sigma^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}$
]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	12(1)	10(1)	10(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
N(1)	10(2)	16(2)	18(2)	-1(2)	1(2)	0(2)
N(2)	11(2)	14(2)	12(2)	0(2)	-4(2)	-2(2)
N(3)	15(2)	10(2)	12(2)	0(2)	-2(2)	0(2)
N(4)	14(2)	13(2)	13(2)	2(2)	1(2)	-1(2)
C(1)	11(2)	11(2)	22(3)	3(2)	1(2)	0(2)
C(2)	9(2)	15(2)	19(3)	3(2)	-2(2)	-2(2)
C(3)	17(3)	18(3)	20(3)	7(2)	-7(2)	0(2)
C(4)	22(3)	27(3)	11(2)	3(2)	2(2)	-6(2)
C(5)	17(3)	23(3)	13(2)	-3(2)	3(2)	1(2)
C(6)	12(2)	13(2)	12(2)	0(2)	-4(2)	0(2)
C(7)	13(2)	15(2)	13(2)	0(2)	2(2)	4(2)
C(8)	14(2)	16(3)	16(2)	0(2)	-4(2)	0(2)
C(9)	24(3)	13(2)	11(2)	0(2)	1(2)	-2(2)
C(10)	24(3)	21(3)	19(3)	1(2)	-5(2)	-7(2)
C(11)	32(3)	25(3)	14(3)	-5(2)	-4(2)	-9(2)
C(12)	28(3)	20(3)	21(3)	-7(2)	3(2)	-7(2)
C(13)	21(3)	17(3)	15(2)	-1(2)	5(2)	-2(2)
C(14)	18(3)	17(3)	19(3)	-4(2)	5(2)	-2(2)
C(15)	13(3)	19(3)	26(3)	-4(2)	1(2)	3(2)
C(16)	18(3)	21(3)	24(3)	4(2)	-5(2)	4(2)
C(17)	19(3)	19(3)	38(3)	-4(2)	0(2)	4(2)
C(18)	18(3)	23(3)	31(3)	0(2)	4(2)	2(2)
C(19)	22(3)	11(2)	15(2)	4(2)	-4(2)	2(2)

C(20)	28(3)	18(3)	16(3)	5(2)	-6(2)	-2(2)
C(21)	28(3)	13(3)	21(3)	4(2)	-6(2)	-1(2)
C(22)	23(3)	15(3)	31(3)	1(2)	-4(2)	6(2)
N(5)	16(2)	14(2)	11(2)	1(2)	0(2)	1(2)
C(23)	23(3)	22(3)	9(2)	-3(2)	-3(2)	-3(2)
C(24)	31(3)	31(3)	7(2)	-2(2)	1(2)	-7(2)
C(25)	30(3)	33(3)	9(2)	3(2)	4(2)	-11(2)
C(26)	21(3)	20(3)	14(2)	2(2)	1(2)	-6(2)
C(27)	15(2)	12(2)	10(2)	0(2)	-1(2)	1(2)
C(28)	13(2)	8(2)	10(2)	1(2)	0(2)	4(2)
N(6)	12(2)	11(2)	9(2)	1(2)	1(2)	2(2)
N(7)	16(2)	15(2)	8(2)	1(2)	2(2)	-1(2)
N(8)	16(2)	12(2)	9(2)	0(2)	3(2)	1(2)
N(9)	13(2)	15(2)	7(2)	1(2)	1(2)	-1(2)
C(29)	12(2)	16(2)	12(2)	0(2)	-1(2)	-1(2)
C(30)	14(2)	19(3)	10(2)	3(2)	-1(2)	-1(2)
C(31)	21(3)	35(3)	12(2)	1(2)	2(2)	-11(2)
C(32)	32(3)	42(4)	13(3)	4(2)	8(2)	-12(3)
C(33)	32(3)	35(3)	7(2)	0(2)	6(2)	-6(3)
C(34)	21(3)	31(3)	12(2)	-4(2)	-5(2)	-2(2)
N(10)	13(2)	22(2)	8(2)	1(2)	-3(2)	-1(2)
Fe(2)	12(1)	13(1)	7(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
N(11)	16(2)	19(2)	18(2)	-3(2)	-6(2)	1(2)
N(12)	18(2)	14(2)	9(2)	-1(2)	0(2)	-1(2)
N(13)	17(2)	15(2)	18(2)	-2(2)	-2(2)	-2(2)
N(14)	16(2)	18(2)	12(2)	-2(2)	-3(2)	-7(2)
C(35)	24(3)	30(3)	14(3)	-11(2)	-2(2)	5(2)
C(36)	22(3)	27(3)	16(3)	-2(2)	-6(2)	-3(2)
C(37)	29(3)	30(3)	21(3)	-13(2)	-3(2)	0(2)
C(38)	26(3)	38(3)	16(3)	-9(2)	-2(2)	-7(3)

C(39)	21(3)	31(3)	17(3)	1(2)	-8(2)	-6(2)
C(40)	19(3)	17(3)	19(3)	2(2)	0(2)	-2(2)
C(41)	18(3)	22(3)	18(3)	-1(2)	-3(2)	-3(2)
C(42)	16(3)	23(3)	18(3)	-5(2)	3(2)	1(2)
C(43)	16(3)	24(3)	16(3)	-3(2)	0(2)	-6(2)
C(44)	19(3)	41(3)	18(3)	-2(2)	2(2)	-1(2)
C(45)	30(3)	45(4)	20(3)	12(3)	1(2)	-11(3)
C(46)	23(3)	26(3)	28(3)	11(2)	-8(2)	-10(2)
C(47)	17(3)	19(3)	21(3)	0(2)	-8(2)	-7(2)
C(48)	20(3)	14(3)	29(3)	-3(2)	-3(2)	-3(2)
C(49)	16(3)	21(3)	26(3)	-7(2)	-4(2)	6(2)
C(50)	13(3)	37(3)	23(3)	-1(2)	-4(2)	2(2)
C(51)	29(3)	30(3)	41(4)	-12(3)	-13(3)	11(3)
C(52)	18(3)	21(3)	22(3)	0(2)	-6(2)	0(2)
C(53)	19(3)	20(3)	22(3)	4(2)	-2(2)	1(2)
C(54)	31(3)	30(3)	28(3)	9(3)	-6(2)	-4(3)
C(55)	23(3)	24(3)	50(4)	-1(3)	-4(3)	2(2)
C(56)	23(3)	16(3)	42(3)	4(2)	-6(3)	0(2)
As(1)	20(1)	16(1)	15(1)	0(1)	4(1)	2(1)
F(1)	22(2)	35(2)	42(2)	-7(2)	11(1)	9(1)
F(2)	29(2)	24(2)	25(2)	-7(1)	12(1)	3(1)
F(3)	51(2)	65(3)	18(2)	8(2)	2(2)	21(2)
F(4)	49(2)	25(2)	66(3)	-11(2)	28(2)	-9(2)
F(5)	86(3)	72(3)	23(2)	4(2)	-10(2)	42(3)
F(6)	31(2)	31(2)	89(3)	-14(2)	15(2)	-10(2)
As(2)	27(1)	27(1)	14(1)	2(1)	1(1)	10(1)
F(7)	42(2)	60(2)	23(2)	21(2)	7(2)	18(2)
F(8)	54(2)	41(2)	13(2)	4(1)	0(1)	22(2)
F(9)	95(3)	62(3)	37(2)	11(2)	23(2)	53(3)
F(10)	38(2)	103(4)	48(2)	19(2)	-2(2)	-21(2)

F(11)	74(3)	34(2)	24(2)	-2(2)	14(2)	20(2)
F(12)	54(3)	72(3)	42(2)	-4(2)	-13(2)	-22(2)
As(3)	17(1)	29(1)	20(2)	2(1)	4(1)	0(1)
F(13)	35(4)	123(9)	58(6)	-65(6)	34(4)	-40(6)
F(14)	18(3)	127(8)	40(4)	-8(4)	11(3)	12(4)
F(15)	71(6)	109(8)	40(4)	20(5)	-24(4)	20(5)
F(16)	71(5)	51(5)	165(8)	-27(5)	18(6)	-25(4)
F(17)	40(4)	131(9)	66(5)	61(6)	-6(4)	17(5)
F(18)	79(6)	21(4)	90(6)	-4(4)	5(5)	-6(4)
As(3A)	18(1)	14(1)	13(2)	0(1)	-1(2)	1(1)
F(13A)	43(7)	64(8)	52(7)	-15(6)	-7(5)	37(6)
F(14A)	31(5)	37(5)	77(7)	-18(5)	6(5)	10(4)
F(15A)	23(4)	59(6)	26(4)	-18(4)	10(3)	-15(4)
F(16A)	80(7)	70(7)	41(5)	34(5)	19(5)	-6(5)
F(17A)	40(5)	78(7)	51(6)	-48(5)	-4(4)	-10(5)
F(18A)	43(5)	41(5)	47(5)	7(4)	13(4)	-11(4)
O(1)	120(6)	47(3)	57(4)	12(3)	-9(4)	21(4)
C(57)	16(3)	40(4)	77(5)	6(4)	-1(3)	5(3)
C(58)	122(10)		55(6)	113(9)	-1(6)	-47(7) 7(6)
C(59)	83(6)	40(4)	72(6)	-14(4)	-24(5)	19(4)
C(60)	147(9)	48(5)	30(4)	4(3)	-2(5)	53(6)

Tabelle 5.**H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 20212ocu.**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8446	7733	7833	18
H(1B)	9280	7602	8292	18
H(3)	9525	7670	6977	22
H(4)	10518	7008	6446	24
H(5)	10983	5973	6797	21
H(7A)	9905	5017	7556	17
H(7B)	10982	5220	7699	17
H(8A)	11336	5492	8845	18
H(8B)	11204	6033	8359	18
H(10)	11592	6361	9638	26
H(11)	10924	7226	10138	29
H(12)	9452	7648	9839	28
H(14A)	7767	6978	9200	22
H(14B)	8196	7663	8996	22
H(16A)	7404	6561	7416	32
H(16B)	7433	7337	7323	32
H(16C)	6439	6969	7369	32
H(17A)	7281	8095	8179	38
H(17B)	6698	7813	8695	38
H(17C)	6206	7869	8077	38
H(18A)	5805	6738	8335	36
H(18B)	6576	6593	8829	36

H(18C)	6558	6161	8263	36
H(20A)	9561	4971	9366	31
H(20B)	10690	4930	9416	31
H(20C)	10071	4274	9423	31
H(21A)	9293	4272	7983	31
H(21B)	8737	4447	8543	31
H(21C)	9399	3812	8529	31
H(22A)	11132	3910	8672	35
H(22B)	11618	4601	8547	35
H(22C)	11054	4220	8050	35
H(23)	8461	5952	9671	22
H(24)	7325	5483	10229	27
H(25)	6178	4782	9813	28
H(26)	6209	4588	8832	22
H(31)	8629	5764	6282	27
H(32)	8564	5713	5278	35
H(33)	7512	4973	4844	29
H(34)	6554	4322	5380	26
H(35A)	7389	3306	5862	27
H(35B)	7024	2582	6005	27
H(37)	5794	2572	5162	32
H(38)	4289	2931	4863	32
H(39)	3534	3761	5359	28
H(41A)	3700	4624	6175	23
H(41B)	3830	4069	6650	23
H(42A)	5032	5066	7518	23
H(42B)	3971	4852	7348	23
H(44)	3921	4038	8202	31
H(45)	4367	2983	8494	38
H(46)	5432	2379	7958	31

H(48A)	6619	2404	7148	25
H(48B)	5826	2564	6669	25
H(50A)	8570	3662	6321	37
H(50B)	9236	3543	6871	37
H(50C)	8399	4069	6888	37
H(51A)	7858	2107	6838	50
H(51B)	8898	2357	7014	50
H(51C)	8501	2447	6376	50
H(52A)	7539	3571	7682	31
H(52B)	8520	3185	7749	31
H(52C)	7543	2790	7728	31
H(54A)	4912	5925	5687	44
H(54B)	4292	5270	5656	44
H(54C)	5420	5225	5716	44
H(55A)	3861	5877	7042	48
H(55B)	3334	5485	6537	48
H(55C)	3762	6198	6425	48
H(56A)	6199	5728	6589	41
H(56B)	5596	5859	7140	41
H(56C)	5505	6345	6609	41
H(57A)	13396	7233	5673	53
H(57B)	12837	7259	6248	53
H(58A)	13024	8286	5480	146
H(58B)	13489	8238	6106	146
H(58C)	12368	8321	6020	146
H(59A)	12021	6333	5973	78
H(59B)	12515	6309	5373	78
H(60A)	10502	6523	5463	113
H(60B)	10937	5816	5339	113
H(60C)	11030	6391	4884	113

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20212ocu.

D-H...Ad(D-H) d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(4)#1	0.99	2.47 3.284(6) 139.5
C(5)-H(5)...F(6)	0.95	2.47 3.397(6) 163.5
C(7)-H(7A)...N(7)	0.99	2.70 3.210(6) 112.6
C(7)-H(7A)...F(2)	0.99	2.47 3.092(6) 120.1
C(10)-H(10)...F(14)#2	0.95	2.32 3.109(8) 140.3
C(16)-H(16A)...N(6)	0.98	2.59 3.431(6) 143.2
C(16)-H(16A)...N(7)	0.98	2.48 3.455(7) 174.8
C(16)-H(16B)...F(8)#3	0.98	2.51 3.384(6) 147.7
C(17)-H(17A)...F(5)#1	0.98	2.57 3.522(7) 163.5
C(18)-H(18A)...F(18)	0.98	2.63 3.371(9) 132.3
C(18)-H(18A)...F(18A)	0.98	2.50 3.306(10) 139.8
C(20)-H(20A)...N(5)	0.98	2.69 3.521(7) 143.0
C(22)-H(22A)...F(8)#4	0.98	2.54 3.266(6) 131.1
C(22)-H(22A)...F(11)#4	0.98	2.54 3.443(6) 152.3
C(23)-H(23)...N(4)	0.95	2.62 3.110(6) 112.4
C(23)-H(23)...F(11)	0.95	2.56 3.229(6) 127.9
C(24)-H(24)...F(16A)#5	0.95	2.44 3.002(9) 117.5
C(34)-H(34)...N(12)	0.95	2.61 3.083(7) 111.4
C(35)-H(35B)...F(14A)#6	0.99	2.51 3.432(10) 155.7

C(39)-H(39)...F(1)#7	0.95	2.49	3.224(6)	133.7
C(42)-H(42A)...F(13)	0.99	2.31	3.041(8)	130.3
C(42)-H(42A)...F(13A)	0.99	2.51	3.067(11)	115.6
C(42)-H(42B)...F(15A)	0.99	2.63	3.383(8)	132.8
C(44)-H(44)...F(16)	0.95	2.45	3.308(10)	151.0
C(48)-H(48B)...F(18)#6	0.99	2.41	3.200(9)	136.8
C(50)-H(50B)...F(4)	0.98	2.56	3.128(6)	117.2
C(50)-H(50C)...N(9)	0.98	2.60	3.413(7)	141.0
C(51)-H(51A)...F(15)#6	0.98	2.49	3.442(10)	162.7
C(51)-H(51A)...F(14A)#6	0.98	2.25	3.019(10)	134.8
C(52)-H(52A)...N(8)	0.98	2.56	3.530(7)	170.1
C(52)-H(52A)...N(9)	0.98	2.67	3.480(6)	140.6
C(55)-H(55B)...F(6)#7	0.98	2.47	3.408(7)	160.9
C(60)-H(60B)...F(3)	0.98	2.59	3.568(10)	173.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

#7 $x-1, y, z$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20208ocu.

Summenformel	$C_{60}H_{82}As_3F_{18}Fe_2N_{14}O$	
Molmasse	1693.85	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	ω scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 14.1858(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$b = 20.5136(4)$ Å	$\beta = 91.663(2)^\circ$
	$c = 23.6579(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$
Zellvolumen	6881.6(2) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.635 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.871 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.26 x 0.15 x 0.11 mm	
Gemessener 2θ -Bereich	3.738 bis 62.692°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	36275	
Unabhängige Reflexe	11001 (Rint = 0.0347)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.581 und 0.250	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	11001 / 136 / 961	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1406	

R-Werte (alle Daten) R1 = 0.0644, wR2 = 0.1449

Wichtungsschema $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0485P)^2+31.9794P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

Goof (alle Daten) 1.104

Größtes Maximum und Minimum 1.095 und -0.707 eÅ⁻³

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Diethylether als Lösungsmittelmolekül im Kristallverband. Ein Hexafluoroarsenat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SADI und ISOR verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Table 1. Crystal data and structure refinement for 20208ocu12a.

Identification code shelx

Empirical formula C60 H82 As3 F18 Fe2 N14 O

Formula weight 1693.85
Temperature 150(2) K
Wavelength 1.54184 Å
Crystal system Monoclinic
Space group P 21/c
Unit cell dimensions $a = 14.1858(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$.
 $b = 20.5136(4) \text{ \AA}$ $\beta = 91.663(2)^\circ$.
 $c = 23.6579(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$.
Volume 6881.6(2) Å³
Z 4
Density (calculated) 1.635 Mg/m³
Absorption coefficient 5.871 mm⁻¹
F(000) 3444
Crystal size 0.260 x 0.150 x 0.110 mm³
Theta range for data collection 3.738 to 62.692°.
Index ranges $-15 \leq h \leq 16$, $-23 \leq k \leq 23$, $-27 \leq l \leq 22$
Reflections collected 36275
Independent reflections 11001 [R(int) = 0.0347]
Completeness to theta = 62.692° 99.7 %
Absorption correction Analytical
Max. and min. transmission 0.581 and 0.250
Refinement method Full-matrix least-squares on F²
Data / restraints / parameters 11001 / 136 / 961
Goodness-of-fit on F² 1.104
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] R1 = 0.0571, wR2 = 0.1406
R indices (all data) R1 = 0.0644, wR2 = 0.1449
Extinction coefficient n/a
Largest diff. peak and hole 1.095 and -0.707 e.Å⁻³

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 20208ocu.

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	8876(1)		6007(1)	8373(1) 18(1)
N(1)	8176(3)		6960(2)	8363(2) 22(1)
N(2)	9553(3)		6382(2)	7773(2) 19(1)
N(3)	10116(3)		5370(2)	8364(2) 21(1)
N(4)	9609(3)		6462(2)	8934(2) 21(1)
C(1)	8830(3)		7380(2)	8024(2) 24(1)
C(2)	9356(3)		6995(2)	7604(2) 21(1)
C(3)	9719(3)		7238(3)	7110(2) 26(1)
C(4)	10318(4)		6851(3)	6801(2) 33(1)
C(5)	10565(4)		6238(3)	6997(2) 28(1)
C(6)	10156(3)		6010(2)	7489(2) 21(1)
C(7)	10325(3)		5352(2)	7745(2) 23(1)
C(8)	10868(3)		5779(2)	8652(2) 23(1)
C(9)	10484(3)		6253(2)	9071(2) 24(1)
C(10)	10984(4)		6520(3)	9524(2) 30(1)
C(11)	10594(4)		7030(3)	9816(2) 33(1)
C(12)	9716(4)		7280(3)	9643(2) 33(1)
C(13)	9237(4)		6978(2)	9202(2) 26(1)
C(14)	8280(3)		7179(2)	8970(2) 27(1)
C(15)	7155(3)		7079(3)	8143(2) 27(1)
C(16)	7123(4)		6970(3)	7507(2) 32(1)

C(17)	6824(4)	7773(3)	8277(3)	36(1)
C(18)	6478(4)	6603(3)	8416(3)	35(1)
C(19)	10165(3)	4674(2)	8608(2)	24(1)
C(20)	10102(4)	4713(3)	9255(2)	30(1)
C(21)	9330(4)	4271(2)	8382(2)	31(1)
C(22)	11080(4)	4325(3)	8453(2)	34(1)
N(5)	8035(3)	5582(2)	8926(2)	21(1)
C(23)	8004(4)	5678(3)	9491(2)	28(1)
C(24)	7336(4)	5398(3)	9825(2)	35(1)
C(25)	6656(4)	4990(3)	9580(2)	36(1)
C(26)	6681(4)	4879(3)	9003(2)	30(1)
C(27)	7362(3)	5177(2)	8695(2)	21(1)
C(28)	7420(3)	5118(2)	8078(2)	19(1)
N(6)	8099(3)	5497(2)	7860(2)	18(1)
N(7)	8189(3)	5483(2)	7280(2)	21(1)
N(8)	6833(3)	4723(2)	7805(2)	21(1)
N(9)	6930(3)	4700(2)	7222(2)	20(1)
C(29)	7597(3)	5095(2)	7006(2)	21(1)
C(30)	7639(3)	5079(3)	6385(2)	25(1)
C(31)	8227(4)	5475(3)	6086(2)	35(1)
C(32)	8191(4)	5438(3)	5497(2)	43(2)
C(33)	7576(4)	5005(3)	5244(2)	39(1)
C(34)	6997(4)	4626(3)	5568(2)	34(1)
N(10)	7005(3)	4656(2)	6143(2)	25(1)
Fe(2)	6173(1)	4177(1)	6691(1)	19(1)
N(11)	6889(3)	3197(2)	6693(2)	27(1)
N(12)	5473(3)	3712(2)	6094(2)	22(1)
N(13)	4843(3)	4771(2)	6686(2)	27(1)
N(14)	5449(3)	3743(2)	7265(2)	24(1)
C(35)	6848(4)	3031(3)	6069(2)	33(1)

C(36)	5893(4)	3221(3)	5826(2)	32(1)
C(37)	5444(4)	2908(3)	5374(2)	40(1)
C(38)	4553(4)	3122(3)	5200(2)	37(1)
C(39)	4127(4)	3619(3)	5485(2)	33(1)
C(40)	4595(3)	3896(3)	5947(2)	27(1)
C(41)	4148(4)	4347(3)	6368(2)	29(1)
C(42)	4614(4)	4744(3)	7304(2)	31(1)
C(43)	4804(4)	4080(3)	7542(2)	29(1)
C(44)	4355(4)	3814(3)	8006(2)	38(1)
C(45)	4600(4)	3199(3)	8176(2)	44(2)
C(46)	5236(4)	2838(3)	7872(2)	37(1)
C(47)	5642(3)	3120(3)	7404(2)	28(1)
C(48)	6209(4)	2761(2)	6979(2)	30(1)
C(49)	7887(3)	3087(3)	6936(2)	31(1)
C(50)	8559(4)	3597(3)	6723(3)	41(1)
C(51)	8266(4)	2410(3)	6798(3)	48(2)
C(52)	7846(4)	3161(3)	7579(2)	32(1)
C(53)	4771(4)	5477(3)	6474(2)	34(1)
C(54)	4855(4)	5476(3)	5827(3)	43(2)
C(55)	3829(4)	5796(3)	6622(3)	51(2)
C(56)	5558(4)	5887(3)	6730(3)	45(2)
As(1)	11107(1)	4347(1)	6237(1)	28(1)
F(1)	12042(2)	4015(2)	5894(2)	55(1)
F(2)	10174(2)	4683(2)	6571(1)	44(1)
F(3)	10627(3)	4591(3)	5605(2)	75(1)
F(4)	10525(3)	3626(2)	6152(2)	73(1)
F(5)	11573(4)	4085(3)	6861(2)	100(2)
F(6)	11707(3)	5060(2)	6289(3)	88(2)
As(2)	7688(1)	7408(1)	10770(1)	35(1)
F(7)	7611(3)	7763(2)	10112(2)	64(1)

F(8)	7767(3)	7054(2)	11423(1)	56(1)
F(9)	7039(5)	8020(3)	11023(2)	108(2)
F(10)	6638(3)	7008(3)	10635(2)	98(2)
F(11)	8271(4)	6766(2)	10486(2)	70(1)
F(12)	8711(3)	7800(3)	10876(2)	92(2)
As(3)	3853(4)	5771(3)	8800(2)	34(1)
F(13)	4745(5)	5580(4)	8372(3)	73(3)
F(14)	2955(4)	5973(5)	9224(3)	90(3)
F(15)	3151(6)	5991(6)	8226(3)	140(6)
F(16)	3423(7)	5026(4)	8760(5)	147(5)
F(17)	4531(5)	5617(5)	9363(3)	97(3)
F(18)	4243(6)	6560(3)	8823(4)	102(4)
As(3A)	3787(6)	5805(4)	8662(3)	28(1)
F(13A)	4621(9)	5251(6)	8559(6)	93(6)
F(14A)	2965(7)	6368(6)	8750(6)	92(5)
F(15A)	3090(6)	5398(5)	8206(4)	61(4)
F(16A)	3327(10)	5362(7)	9174(5)	117(6)
F(17A)	4507(7)	6180(7)	9133(5)	89(5)
F(18A)	4222(9)	6244(6)	8131(5)	93(5)
O(1)	12091(6)	7180(3)	5591(3)	99(2)
C(57)	12822(4)	7417(3)	5840(3)	51(2)
C(58)	12960(10)	8112(5)	5843(5)	133(5)
C(59)	11981(7)	6517(4)	5557(4)	84(3)
C(60)	11017(8)	6296(4)	5294(3)	95(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20208ocu.

Fe(1)-N(2)	1.901(4)	C(13)-C(14)	1.506(7)
Fe(1)-N(4)	1.907(4)	C(15)-C(16)	1.520(7)
Fe(1)-N(6)	1.924(4)	C(15)-C(18)	1.526(7)
Fe(1)-N(5)	1.995(4)	C(15)-C(17)	1.536(7)
Fe(1)-N(3)	2.192(4)	C(19)-C(21)	1.527(7)
Fe(1)-N(1)	2.194(4)	C(19)-C(22)	1.536(7)
N(1)-C(14)	1.507(6)	C(19)-C(20)	1.537(7)
N(1)-C(1)	1.513(6)	N(5)-C(23)	1.353(6)
N(1)-C(15)	1.545(6)	N(5)-C(27)	1.367(6)
N(2)-C(6)	1.341(6)	C(23)-C(24)	1.377(7)
N(2)-C(2)	1.346(6)	C(24)-C(25)	1.391(8)
N(3)-C(7)	1.504(6)	C(25)-C(26)	1.386(7)
N(3)-C(8)	1.504(6)	C(26)-C(27)	1.371(7)
N(3)-C(19)	1.539(6)	C(27)-C(28)	1.471(6)
N(4)-C(9)	1.344(6)	C(28)-N(8)	1.316(6)
N(4)-C(13)	1.348(6)	C(28)-N(6)	1.352(6)
C(1)-C(2)	1.488(7)	N(6)-N(7)	1.383(5)
C(2)-C(3)	1.381(7)	N(7)-C(29)	1.314(6)
C(3)-C(4)	1.386(8)	N(8)-N(9)	1.392(5)
C(4)-C(5)	1.383(8)	N(9)-C(29)	1.356(6)
C(5)-C(6)	1.395(7)	N(9)-Fe(2)	1.950(4)
C(6)-C(7)	1.496(7)	C(29)-C(30)	1.472(7)
C(8)-C(9)	1.501(7)	C(30)-N(10)	1.364(6)
C(9)-C(10)	1.382(7)	C(30)-C(31)	1.375(7)
C(10)-C(11)	1.379(8)	C(31)-C(32)	1.394(7)
C(11)-C(12)	1.398(8)	C(32)-C(33)	1.372(8)
C(12)-C(13)	1.376(7)	C(33)-C(34)	1.380(8)

C(34)-N(10)	1.360(6)	C(49)-C(52)	1.531(7)
N(10)-Fe(2)	2.032(4)	C(53)-C(56)	1.509(8)
Fe(2)-N(14)	1.942(4)	C(53)-C(55)	1.537(8)
Fe(2)-N(12)	1.950(4)	C(53)-C(54)	1.539(8)
Fe(2)-N(13)	2.245(4)	As(1)-F(5)	1.689(4)
Fe(2)-N(11)	2.252(4)	As(1)-F(6)	1.694(4)
N(11)-C(48)	1.492(7)	As(1)-F(3)	1.699(4)
N(11)-C(35)	1.516(6)	As(1)-F(4)	1.703(4)
N(11)-C(49)	1.529(6)	As(1)-F(2)	1.708(3)
N(12)-C(40)	1.338(6)	As(1)-F(1)	1.717(3)
N(12)-C(36)	1.341(7)	As(2)-F(12)	1.672(4)
N(13)-C(41)	1.501(6)	As(2)-F(9)	1.679(4)
N(13)-C(42)	1.508(6)	As(2)-F(11)	1.702(4)
N(13)-C(53)	1.536(7)	As(2)-F(8)	1.708(3)
N(14)-C(43)	1.334(7)	As(2)-F(7)	1.719(3)
N(14)-C(47)	1.346(7)	As(2)-F(10)	1.722(5)
C(35)-C(36)	1.506(7)	As(3)-F(16)	1.646(8)
C(36)-C(37)	1.386(7)	As(3)-F(17)	1.651(7)
C(37)-C(38)	1.389(8)	As(3)-F(13)	1.690(7)
C(38)-C(39)	1.371(8)	As(3)-F(14)	1.694(7)
C(39)-C(40)	1.385(7)	As(3)-F(18)	1.711(8)
C(40)-C(41)	1.512(7)	As(3)-F(15)	1.721(8)
C(42)-C(43)	1.497(8)	As(3A)-F(14A)	1.658(10)
C(43)-C(44)	1.396(8)	As(3A)-F(16A)	1.663(10)
C(44)-C(45)	1.366(9)	As(3A)-F(13A)	1.664(11)
C(45)-C(46)	1.384(9)	As(3A)-F(15A)	1.667(10)
C(46)-C(47)	1.389(8)	As(3A)-F(17A)	1.676(10)
C(47)-C(48)	1.500(7)	As(3A)-F(18A)	1.678(11)
C(49)-C(50)	1.510(8)	O(1)-C(57)	1.275(9)
C(49)-C(51)	1.529(8)	O(1)-C(59)	1.371(10)

C(57)-C(58) 1.438(12)

C(59)-C(60) 1.553(13)

N(2)-Fe(1)-N(4) 92.57(16)

C(8)-N(3)-Fe(1) 102.8(3)

N(2)-Fe(1)-N(6) 92.41(16)

C(19)-N(3)-Fe(1) 125.2(3)

N(4)-Fe(1)-N(6) 174.81(16)

C(9)-N(4)-C(13) 120.6(4)

N(2)-Fe(1)-N(5) 172.42(16)

C(9)-N(4)-Fe(1) 119.4(3)

N(4)-Fe(1)-N(5) 94.67(16)

C(13)-N(4)-Fe(1) 119.9(3)

N(6)-Fe(1)-N(5) 80.41(16)

C(2)-C(1)-N(1) 112.3(4)

N(2)-Fe(1)-N(3) 79.13(15)

N(2)-C(2)-C(3) 120.5(4)

N(4)-Fe(1)-N(3) 82.95(16)

N(2)-C(2)-C(1) 113.7(4)

N(6)-Fe(1)-N(3) 96.60(15)

C(3)-C(2)-C(1) 125.4(4)

N(5)-Fe(1)-N(3) 103.96(15)

C(2)-C(3)-C(4) 119.3(5)

N(2)-Fe(1)-N(1) 82.46(16)

C(5)-C(4)-C(3) 119.8(5)

N(4)-Fe(1)-N(1) 78.93(16)

C(4)-C(5)-C(6) 118.4(5)

N(6)-Fe(1)-N(1) 103.15(15)

N(2)-C(6)-C(5) 120.9(5)

N(5)-Fe(1)-N(1) 96.73(15)

N(2)-C(6)-C(7) 114.0(4)

N(3)-Fe(1)-N(1) 153.46(15)

C(5)-C(6)-C(7) 125.1(4)

C(14)-N(1)-C(1) 106.9(4)

C(6)-C(7)-N(3) 109.9(4)

C(14)-N(1)-C(15) 109.8(4)

C(9)-C(8)-N(3) 113.2(4)

C(1)-N(1)-C(15) 108.4(4)

N(4)-C(9)-C(10) 120.6(5)

C(14)-N(1)-Fe(1) 102.9(3)

N(4)-C(9)-C(8) 113.5(4)

C(1)-N(1)-Fe(1) 103.3(3)

C(10)-C(9)-C(8) 125.5(5)

C(15)-N(1)-Fe(1) 124.3(3)

C(11)-C(10)-C(9) 119.0(5)

C(6)-N(2)-C(2) 120.8(4)

C(10)-C(11)-C(12) 119.9(5)

C(6)-N(2)-Fe(1) 119.2(3)

C(13)-C(12)-C(11) 118.3(5)

C(2)-N(2)-Fe(1) 119.7(3)

N(4)-C(13)-C(12) 121.2(5)

C(7)-N(3)-C(8) 107.3(4)

N(4)-C(13)-C(14) 113.8(4)

C(7)-N(3)-C(19) 109.5(4)

C(12)-C(13)-C(14) 125.0(5)

C(8)-N(3)-C(19) 108.9(3)

C(13)-C(14)-N(1) 109.2(4)

C(7)-N(3)-Fe(1) 101.8(3)

C(16)-C(15)-C(18) 108.8(4)

C(16)-C(15)-C(17)	109.9(4)	C(29)-N(9)-Fe(2)	117.6(3)
C(18)-C(15)-C(17)	107.8(4)	N(8)-N(9)-Fe(2)	126.1(3)
C(16)-C(15)-N(1)	108.1(4)	N(7)-C(29)-N(9)	128.3(4)
C(18)-C(15)-N(1)	110.6(4)	N(7)-C(29)-C(30)	117.5(4)
C(17)-C(15)-N(1)	111.5(4)	N(9)-C(29)-C(30)	114.2(4)
C(21)-C(19)-C(22)	108.5(4)	N(10)-C(30)-C(31)	124.1(5)
C(21)-C(19)-C(20)	108.0(4)	N(10)-C(30)-C(29)	112.9(4)
C(22)-C(19)-C(20)	109.5(4)	C(31)-C(30)-C(29)	122.9(5)
C(21)-C(19)-N(3)	110.2(4)	C(30)-C(31)-C(32)	118.6(5)
C(22)-C(19)-N(3)	111.8(4)	C(33)-C(32)-C(31)	118.3(5)
C(20)-C(19)-N(3)	108.7(4)	C(32)-C(33)-C(34)	120.3(5)
C(23)-N(5)-C(27)	116.0(4)	N(10)-C(34)-C(33)	122.8(5)
C(23)-N(5)-Fe(1)	128.4(3)	C(34)-N(10)-C(30)	115.8(4)
C(27)-N(5)-Fe(1)	115.3(3)	C(34)-N(10)-Fe(2)	128.8(4)
N(5)-C(23)-C(24)	123.4(5)	C(30)-N(10)-Fe(2)	115.3(3)
C(23)-C(24)-C(25)	119.4(5)	N(14)-Fe(2)-N(9)	95.38(16)
C(26)-C(25)-C(24)	118.2(5)	N(14)-Fe(2)-N(12)	90.81(16)
C(27)-C(26)-C(25)	119.2(5)	N(9)-Fe(2)-N(12)	173.72(16)
N(5)-C(27)-C(26)	123.7(4)	N(14)-Fe(2)-N(10)	175.18(16)
N(5)-C(27)-C(28)	112.8(4)	N(9)-Fe(2)-N(10)	79.94(16)
C(26)-C(27)-C(28)	123.4(4)	N(12)-Fe(2)-N(10)	93.89(16)
N(8)-C(28)-N(6)	127.9(4)	N(14)-Fe(2)-N(13)	77.96(16)
N(8)-C(28)-C(27)	119.0(4)	N(9)-Fe(2)-N(13)	98.76(16)
N(6)-C(28)-C(27)	113.0(4)	N(12)-Fe(2)-N(13)	81.46(16)
C(28)-N(6)-N(7)	117.0(4)	N(10)-Fe(2)-N(13)	103.74(16)
C(28)-N(6)-Fe(1)	118.3(3)	N(14)-Fe(2)-N(11)	80.62(17)
N(7)-N(6)-Fe(1)	124.7(3)	N(9)-Fe(2)-N(11)	104.41(16)
C(29)-N(7)-N(6)	115.2(4)	N(12)-Fe(2)-N(11)	77.63(16)
C(28)-N(8)-N(9)	115.3(4)	N(10)-Fe(2)-N(11)	99.38(16)
C(29)-N(9)-N(8)	116.2(4)	N(13)-Fe(2)-N(11)	149.68(15)

C(48)-N(11)-C(35)	107.4(4)	N(14)-C(43)-C(44)	121.3(5)
C(48)-N(11)-C(49)	110.2(4)	N(14)-C(43)-C(42)	113.9(4)
C(35)-N(11)-C(49)	110.0(4)	C(44)-C(43)-C(42)	124.8(5)
C(48)-N(11)-Fe(2)	103.8(3)	C(45)-C(44)-C(43)	118.3(5)
C(35)-N(11)-Fe(2)	101.1(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120.4(5)
C(49)-N(11)-Fe(2)	123.0(3)	C(45)-C(46)-C(47)	118.8(5)
C(40)-N(12)-C(36)	120.8(4)	N(14)-C(47)-C(46)	120.4(5)
C(40)-N(12)-Fe(2)	120.1(3)	N(14)-C(47)-C(48)	114.3(4)
C(36)-N(12)-Fe(2)	119.1(3)	C(46)-C(47)-C(48)	124.9(5)
C(41)-N(13)-C(42)	107.9(4)	N(11)-C(48)-C(47)	112.1(4)
C(41)-N(13)-C(53)	110.3(4)	C(50)-C(49)-N(11)	111.1(4)
C(42)-N(13)-C(53)	109.6(4)	C(50)-C(49)-C(51)	109.2(5)
C(41)-N(13)-Fe(2)	103.2(3)	N(11)-C(49)-C(51)	112.4(4)
C(42)-N(13)-Fe(2)	100.4(3)	C(50)-C(49)-C(52)	107.8(4)
C(53)-N(13)-Fe(2)	124.2(3)	N(11)-C(49)-C(52)	107.3(4)
C(43)-N(14)-C(47)	120.6(4)	C(51)-C(49)-C(52)	109.0(5)
C(43)-N(14)-Fe(2)	119.4(4)	C(56)-C(53)-N(13)	110.6(4)
C(47)-N(14)-Fe(2)	119.9(3)	C(56)-C(53)-C(55)	108.1(5)
C(36)-C(35)-N(11)	108.9(4)	N(13)-C(53)-C(55)	112.2(5)
N(12)-C(36)-C(37)	120.8(5)	C(56)-C(53)-C(54)	108.8(5)
N(12)-C(36)-C(35)	114.8(4)	N(13)-C(53)-C(54)	108.4(5)
C(37)-C(36)-C(35)	124.3(5)	C(55)-C(53)-C(54)	108.7(5)
C(36)-C(37)-C(38)	118.4(5)	F(5)-As(1)-F(6)	91.6(3)
C(39)-C(38)-C(37)	120.0(5)	F(5)-As(1)-F(3)	178.5(3)
C(38)-C(39)-C(40)	119.0(5)	F(6)-As(1)-F(3)	89.8(3)
N(12)-C(40)-C(39)	120.7(5)	F(5)-As(1)-F(4)	90.1(3)
N(12)-C(40)-C(41)	114.0(4)	F(6)-As(1)-F(4)	177.2(2)
C(39)-C(40)-C(41)	124.8(5)	F(3)-As(1)-F(4)	88.5(3)
N(13)-C(41)-C(40)	113.7(4)	F(5)-As(1)-F(2)	90.7(2)
C(43)-C(42)-N(13)	110.9(4)	F(6)-As(1)-F(2)	90.70(19)

F(3)-As(1)-F(2)89.57(18)	F(13)-As(3)-F(18)	89.5(4)	
F(4)-As(1)-F(2)91.47(18)	F(14)-As(3)-F(18)	89.9(5)	
F(5)-As(1)-F(1)89.9(2)	F(16)-As(3)-F(15)	89.6(5)	
F(6)-As(1)-F(1)89.1(2)	F(17)-As(3)-F(15)	175.8(6)	
F(3)-As(1)-F(1)89.8(2)	F(13)-As(3)-F(15)	90.8(4)	
F(4)-As(1)-F(1)88.73(19)	F(14)-As(3)-F(15)	88.6(4)	
F(2)-As(1)-F(1)179.4(2)	F(18)-As(3)-F(15)	87.5(5)	
F(12)-As(2)-F(9)	94.0(3)	F(14A)-As(3A)-F(16A)	89.9(6)
F(12)-As(2)-F(11)	90.1(3)	F(14A)-As(3A)-F(13A)	178.4(8)
F(9)-As(2)-F(11)	175.6(3)	F(16A)-As(3A)-F(13A)	91.7(6)
F(12)-As(2)-F(8)	91.9(2)	F(14A)-As(3A)-F(15A)	91.3(6)
F(9)-As(2)-F(8)90.95(19)	F(16A)-As(3A)-F(15A)	87.7(6)	
F(11)-As(2)-F(8)	90.50(18)	F(13A)-As(3A)-F(15A)	88.4(6)
F(12)-As(2)-F(7)	88.0(2)	F(14A)-As(3A)-F(17A)	90.9(6)
F(9)-As(2)-F(7)89.2(2)	F(16A)-As(3A)-F(17A)	90.6(6)	
F(11)-As(2)-F(7)	89.38(19)	F(13A)-As(3A)-F(17A)	89.4(6)
F(8)-As(2)-F(7)179.8(2)	F(15A)-As(3A)-F(17A)	177.2(8)	
F(12)-As(2)-F(10)	178.0(2)	F(14A)-As(3A)-F(18A)	89.7(6)
F(9)-As(2)-F(10)	86.7(3)	F(16A)-As(3A)-F(18A)	178.1(7)
F(11)-As(2)-F(10)	89.2(3)	F(13A)-As(3A)-F(18A)	88.7(6)
F(8)-As(2)-F(10)	89.9(2)	F(15A)-As(3A)-F(18A)	90.5(6)
F(7)-As(2)-F(10)	90.2(2)	F(17A)-As(3A)-F(18A)	91.2(6)
F(16)-As(3)-F(17)	94.3(5)	C(57)-O(1)-C(59)	119.7(7)
F(16)-As(3)-F(13)	91.9(5)	O(1)-C(57)-C(58)	119.2(7)
F(17)-As(3)-F(13)	90.5(4)	O(1)-C(59)-C(60)	114.3(7)
F(16)-As(3)-F(14)	88.7(5)		
F(17)-As(3)-F(14)	90.0(4)		
F(13)-As(3)-F(14)	179.2(6)		
F(16)-As(3)-F(18)	176.8(6)		
F(17)-As(3)-F(18)	88.6(5)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 20208ocu.

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}$
]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	18(1)	19(1)	16(1)	0(1)	0(1)	1(1)
N(1)	16(2)	23(2)	28(2)	0(2)	0(2)	2(2)
N(2)	17(2)	23(2)	18(2)	-1(2)	-4(2)	1(2)
N(3)	20(2)	20(2)	21(2)	-1(2)	-3(2)	1(2)
N(4)	22(2)	21(2)	20(2)	0(2)	2(2)	-2(2)
C(1)	22(2)	21(2)	28(3)	2(2)	-2(2)	0(2)
C(2)	16(2)	23(3)	25(2)	3(2)	-4(2)	-2(2)
C(3)	23(2)	27(3)	28(3)	6(2)	-6(2)	2(2)
C(4)	35(3)	43(3)	20(3)	6(2)	3(2)	-6(2)
C(5)	26(3)	36(3)	22(3)	-2(2)	5(2)	2(2)
C(6)	18(2)	27(3)	20(2)	-1(2)	-1(2)	1(2)
C(7)	22(2)	27(3)	21(2)	-2(2)	2(2)	7(2)
C(8)	19(2)	23(3)	26(3)	0(2)	-5(2)	0(2)
C(9)	25(3)	25(3)	23(2)	1(2)	1(2)	-1(2)
C(10)	31(3)	32(3)	28(3)	-3(2)	-7(2)	-6(2)
C(11)	36(3)	40(3)	24(3)	-9(2)	-5(2)	-9(2)
C(12)	38(3)	33(3)	29(3)	-12(2)	5(2)	-3(2)
C(13)	32(3)	27(3)	20(2)	-1(2)	3(2)	1(2)
C(14)	27(3)	25(3)	29(3)	-7(2)	3(2)	2(2)
C(15)	17(2)	27(3)	36(3)	-2(2)	-2(2)	7(2)
C(16)	26(3)	33(3)	36(3)	2(2)	-8(2)	6(2)
C(17)	28(3)	30(3)	50(3)	-8(3)	-1(2)	10(2)
C(18)	21(3)	34(3)	49(3)	4(3)	1(2)	3(2)
C(19)	25(2)	21(3)	24(3)	4(2)	-6(2)	4(2)

C(20)	35(3)	30(3)	25(3)	8(2)	-7(2)	-2(2)
C(21)	36(3)	19(3)	37(3)	1(2)	-7(2)	-1(2)
C(22)	31(3)	28(3)	41(3)	0(2)	-6(2)	10(2)
N(5)	24(2)	23(2)	17(2)	2(2)	-1(2)	3(2)
C(23)	33(3)	32(3)	19(2)	-3(2)	-2(2)	-3(2)
C(24)	44(3)	48(3)	15(2)	0(2)	5(2)	-7(3)
C(25)	42(3)	49(4)	17(3)	6(2)	4(2)	-11(3)
C(26)	31(3)	34(3)	23(3)	2(2)	1(2)	-7(2)
C(27)	24(2)	24(2)	15(2)	0(2)	-2(2)	2(2)
C(28)	22(2)	19(2)	17(2)	1(2)	2(2)	6(2)
N(6)	20(2)	20(2)	15(2)	2(2)	1(2)	2(2)
N(7)	22(2)	24(2)	16(2)	1(2)	2(2)	1(2)
N(8)	23(2)	24(2)	17(2)	1(2)	2(2)	1(2)
N(9)	21(2)	25(2)	14(2)	2(2)	1(2)	-1(2)
C(29)	20(2)	25(3)	17(2)	1(2)	-1(2)	4(2)
C(30)	25(3)	31(3)	18(2)	0(2)	-2(2)	1(2)
C(31)	32(3)	53(4)	20(3)	3(2)	3(2)	-8(3)
C(32)	47(4)	63(4)	20(3)	6(3)	4(2)	-11(3)
C(33)	46(3)	58(4)	13(2)	-2(2)	2(2)	-3(3)
C(34)	34(3)	48(3)	19(3)	-4(2)	-5(2)	1(3)
N(10)	25(2)	36(2)	14(2)	-1(2)	-5(2)	2(2)
Fe(2)	17(1)	24(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	-4(1)
N(11)	21(2)	34(2)	26(2)	-4(2)	-6(2)	1(2)
N(12)	22(2)	24(2)	20(2)	-3(2)	0(2)	-5(2)
N(13)	27(2)	26(2)	29(2)	-3(2)	-3(2)	-6(2)
N(14)	25(2)	26(2)	21(2)	-4(2)	-3(2)	-7(2)
C(35)	32(3)	42(3)	26(3)	-16(2)	-3(2)	7(2)
C(36)	29(3)	39(3)	26(3)	-3(2)	-5(2)	-3(2)
C(37)	38(3)	48(4)	34(3)	-20(3)	-5(2)	-4(3)
C(38)	33(3)	55(4)	23(3)	-11(3)	-5(2)	-8(3)

C(39) 26(3) 45(3) 28(3) 0(2) -11(2) -9(2)
 C(40) 26(3) 28(3) 28(3) 2(2) -2(2) -5(2)
 C(41) 26(3) 29(3) 31(3) -2(2) -4(2) -5(2)
 C(42) 33(3) 35(3) 26(3) -3(2) 3(2) 4(2)
 C(43) 28(3) 35(3) 24(3) -3(2) 2(2) -2(2)
 C(44) 32(3) 52(4) 31(3) -4(3) 8(2) -1(3)
 C(45) 45(3) 57(4) 29(3) 10(3) 4(3) -13(3)
 C(46) 36(3) 38(3) 35(3) 12(3) -10(2) -7(3)
 C(47) 24(3) 27(3) 31(3) -1(2) -8(2) -7(2)
 C(48) 31(3) 23(3) 35(3) -5(2) -8(2) -2(2)
 C(49) 20(2) 35(3) 38(3) -8(2) -6(2) 8(2)
 C(50) 22(3) 58(4) 42(3) -2(3) -5(2) 5(3)
 C(51) 37(3) 50(4) 57(4) -18(3) -15(3) 17(3)
 C(52) 31(3) 30(3) 35(3) -3(2) -10(2) 2(2)
 C(53) 33(3) 31(3) 36(3) 4(2) -6(2) -2(2)
 C(54) 40(3) 44(4) 45(4) 14(3) -9(3) -6(3)
 C(55) 40(3) 38(4) 73(5) 0(3) -10(3) 5(3)
 C(56) 43(3) 25(3) 65(4) 3(3) -15(3) -6(3)
 As(1) 31(1) 26(1) 29(1) 0(1) 5(1) 3(1)
 F(1) 37(2) 56(2) 71(3) -11(2) 16(2) 11(2)
 F(2) 44(2) 46(2) 42(2) -10(2) 15(2) 6(2)
 F(3) 81(3) 110(4) 35(2) 12(2) 4(2) 37(3)
 F(4) 69(3) 41(2) 110(4) -20(2) 40(3) -11(2)
 F(5) 135(4) 126(4) 38(2) 5(3) -15(3) 71(4)
 F(6) 49(2) 46(2) 169(5) -32(3) 23(3) -12(2)
 As(2) 37(1) 44(1) 25(1) 3(1) 2(1) 13(1)
 F(7) 58(2) 91(3) 43(2) 29(2) 14(2) 24(2)
 F(8) 76(3) 65(3) 29(2) 8(2) 4(2) 32(2)
 F(9) 165(5) 101(4) 60(3) 22(3) 48(3) 90(4)
 F(10) 55(3) 154(5) 84(3) 35(3) -4(2) -33(3)

F(11) 117(4) 53(2) 41(2) -2(2) 20(2) 28(2)
 F(12) 80(3) 127(5) 67(3) -7(3) -19(2) -46(3)
 As(3) 26(1) 45(1) 32(2) 2(1) 4(1) 0(1)
 F(13) 41(4) 130(9) 48(4) -46(5) 21(3) -20(5)
 F(14) 25(3) 171(10) 74(5) -29(6) 17(3) 12(4)
 F(15) 96(7) 262(18) 60(6) 33(9) -28(5) 43(10)
 F(16) 130(8) 78(6) 237(12) -51(7) 60(8) -56(6)
 F(17) 65(5) 166(9) 61(5) 42(5) -3(4) 21(5)
 F(18) 120(8) 32(4) 157(10) 16(5) 36(7) 3(4)
 As(3A) 23(1) 28(2) 32(3) -2(2) -2(2) 0(1)
 F(13A) 73(10) 95(10) 108(11) -23(8) -25(8) 54(8)
 F(14A) 70(8) 66(8) 141(16) -26(9) 1(9) 26(7)
 F(15A) 31(5) 84(8) 69(7) -37(6) 20(5) -24(5)
 F(16A) 154(12) 130(12) 67(8) 61(8) 26(8) -25(10)
 F(17A) 56(7) 121(11) 92(9) -80(9) 0(6) -25(8)
 F(18A) 94(10) 72(9) 112(12) 24(8) 11(9) -30(8)
 O(1) 144(7) 69(4) 82(4) 11(3) -17(4) 25(4)
 C(57) 31(3) 52(4) 68(5) 4(4) -4(3) 8(3)
 C(58) 183(13) 80(8) 131(10) 1(7) -69(10) 0(8)
 C(59) 108(7) 46(5) 96(7) -15(5) -19(6) 26(5)
 C(60) 164(10) 70(6) 52(5) 1(4) -9(6) 58(7)

Tabelle 5.**H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 20208ocu.**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8456	7721	7824	29
H(1B)	9286	7600	8285	29
H(3)	9560	7665	6985	31
H(4)	10558	7008	6456	39
H(5)	11003	5977	6801	34
H(7A)	10989	5222	7695	28
H(7B)	9914	5026	7552	28
H(8A)	11325	5488	8850	28
H(8B)	11211	6023	8362	28
H(10)	11588	6355	9633	37
H(11)	10921	7211	10135	40
H(12)	9456	7649	9825	40
H(14A)	8213	7658	8992	32
H(14B)	7782	6977	9196	32
H(16A)	7431	6556	7421	47
H(16B)	7452	7327	7321	47
H(16C)	6464	6957	7369	47
H(17A)	7295	8088	8152	54
H(17B)	6745	7817	8685	54
H(17C)	6220	7858	8078	54
H(18A)	5827	6744	8339	52
H(18B)	6603	6593	8825	52

H(18C)	6569	6166	8259	52
H(20A)	9556	4978	9353	45
H(20B)	10678	4913	9414	45
H(20C)	10033	4273	9409	45
H(21A)	9318	4278	7968	46
H(21B)	8742	4456	8519	46
H(21C)	9396	3821	8516	46
H(22A)	11130	3912	8660	51
H(22B)	11622	4602	8555	51
H(22C)	11073	4238	8046	51
H(23)	8466	5952	9666	34
H(24)	7340	5484	10220	42
H(25)	6188	4793	9803	43
H(26)	6231	4599	8823	36
H(31)	8648	5766	6276	42
H(32)	8583	5708	5277	52
H(33)	7548	4965	4844	47
H(34)	6576	4331	5383	40
H(35A)	7348	3270	5871	40
H(35B)	6952	2558	6016	40
H(37)	5739	2556	5187	48
H(38)	4239	2925	4884	45
H(39)	3520	3770	5367	40
H(41A)	3685	4629	6164	35
H(41B)	3799	4082	6642	35
H(42A)	5001	5070	7515	38
H(42B)	3942	4856	7350	38
H(44)	3890	4055	8199	46
H(45)	4332	3018	8504	53
H(46)	5392	2404	7982	44

H(48A)	6560	2403	7171	36
H(48B)	5777	2564	6691	36
H(50A)	8558	3585	6309	61
H(50B)	9196	3507	6874	61
H(50C)	8358	4029	6849	61
H(51A)	7794	2080	6888	72
H(51B)	8846	2329	7022	72
H(51C)	8402	2386	6395	72
H(52A)	7526	3570	7670	48
H(52B)	8488	3167	7743	48
H(52C)	7498	2794	7735	48
H(54A)	4924	5925	5692	65
H(54B)	4287	5281	5653	65
H(54C)	5409	5221	5725	65
H(55A)	3813	5868	7031	76
H(55B)	3307	5508	6504	76
H(55C)	3764	6214	6425	76
H(56A)	6166	5714	6613	67
H(56B)	5530	5873	7144	67
H(56C)	5488	6338	6601	67
H(57A)	13380	7218	5668	61
H(57B)	12820	7270	6239	61
H(58A)	12851	8283	5460	199
H(58B)	13607	8211	5972	199
H(58C)	12515	8314	6099	199
H(59A)	12052	6331	5942	101
H(59B)	12491	6336	5328	101
H(60A)	10511	6559	5451	143
H(60B)	10912	5835	5383	143
H(60C)	11019	6353	4883	143

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20208ocu.

D-H...Ad(D-H) d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(4)#1	0.99 2.50	3.326(7) 140.7
C(5)-H(5)...F(6)	0.95 2.47	3.380(7) 161.6
C(7)-H(7B)...N(7)	0.99 2.68	3.205(6) 113.3
C(7)-H(7B)...F(2)	0.99 2.46	3.099(6) 121.8
C(10)-H(10)...F(14)#20	0.95 2.33	3.114(8) 139.8
C(16)-H(16A)...N(6)	0.98 2.58	3.418(6) 143.9
C(16)-H(16A)...N(7)	0.98 2.48	3.453(7) 175.5
C(16)-H(16B)...F(8)#30	0.98 2.53	3.399(6) 148.4
C(17)-H(17A)...F(5)#10	0.98 2.60	3.543(8) 161.4
C(18)-H(18A)...F(18)	0.98 2.58	3.342(10) 134.6
C(18)-H(18A)...F(18A)	0.98 2.53	3.334(13) 138.9
C(20)-H(20A)...N(5)	0.98 2.66	3.501(7) 143.7
C(22)-H(22A)...F(8)#40	0.98 2.54	3.277(6) 132.3
C(22)-H(22A)...F(11)#4	0.98 2.58	3.468(7) 151.2
C(23)-H(23)...N(4)	0.95 2.62	3.111(6) 112.4
C(23)-H(23)...F(11)	0.95 2.58	3.259(6) 128.5
C(24)-H(24)...F(16A)#5	0.95 2.46	3.008(11) 116.8
C(34)-H(34)...N(12)	0.95 2.65	3.145(7) 112.7

C(35)-H(35B)...F(14A)#6	0.99	2.51	3.448(13)	159.0
C(39)-H(39)...F(1)#7	0.95	2.52	3.242(6)	132.8
C(42)-H(42A)...F(13)	0.99	2.32	3.055(8)	130.3
C(42)-H(42A)...F(13A)	0.99	2.57	3.146(15)	117.0
C(42)-H(42B)...F(15A)	0.99	2.64	3.362(10)	130.3
C(44)-H(44)...F(16)	0.95	2.50	3.355(11)	150.3
C(48)-H(48B)...F(18)#6	0.99	2.39	3.164(9)	134.4
C(50)-H(50B)...F(4)	0.98	2.59	3.135(7)	115.1
C(50)-H(50C)...N(9)	0.98	2.62	3.464(7)	144.2
C(51)-H(51A)...F(15)#6	0.98	2.62	3.537(13)	156.7
C(51)-H(51A)...F(14A)#6	0.98	2.34	3.027(13)	126.5
C(52)-H(52A)...N(8)	0.98	2.59	3.558(7)	171.9
C(52)-H(52A)...N(9)	0.98	2.68	3.507(7)	142.9
C(55)-H(55B)...F(6)#7	0.98	2.49	3.439(8)	163.1
C(60)-H(60B)...F(3)	0.98	2.64	3.618(11)	179.1

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

#7 $x-1, y, z$

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21186ob_sq.

Summenformel	C ₅₆ H ₇₂ As ₃ F ₁₈ Fe ₂ N ₁₄	
Molmasse	1619.73	
Temperatur	323 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 14.3021(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.8914(9)$ Å	$\beta = 91.281(3)^\circ$
	$c = 23.7201(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7085.6(5) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.518 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.893 mm ⁻¹	
Gemessener θ -Bereich	2.982 bis 28.999°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	36777	
Unabhängige Reflexe	18833 (Rint = 0.0343)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.45069	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013/1 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	18833 / 503 / 1016	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0922, wR2 = 0.2253	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1284, wR2 = 0.2453	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.042P)^2 + 0.2441P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.080	
Extinktionskoeffizient	0.00014(5)	
Größtes Maximum und Minimum	0.891 und -0.742 eÅ ⁻³	

Alle drei Hexafluoroarsenat-Gegenionen sind fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SADI und ISOR verwendet. Ein Bereich mit unklarer Zusammensetzung wurde mit der Option SQUEEZE „herausgerechnet“. Die Strukturdaten sind nicht zur Veröffentlichung geeignet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 21186ob_sq.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	8898(1)	6002(1)	8361(1)	35(1)
N(1)	8206(3)	6954(3)	8345(2)	46(1)
N(2)	9592(3)	6375(2)	7763(2)	37(1)
N(3)	10140(3)	5376(2)	8360(2)	38(1)
N(4)	9627(3)	6461(2)	8919(2)	40(1)
C(1)	8845(5)	7357(3)	7999(3)	50(2)
C(2)	9402(4)	6975(3)	7600(3)	44(1)
C(3)	9783(5)	7214(4)	7109(3)	55(2)
C(4)	10356(6)	6842(4)	6808(3)	66(2)
C(5)	10618(5)	6244(4)	7012(3)	57(2)
C(6)	10204(4)	6014(3)	7492(2)	42(1)
C(7)	10349(4)	5373(3)	7741(2)	44(1)
C(8)	10874(4)	5780(3)	8654(3)	46(1)
C(9)	10485(4)	6257(3)	9055(3)	44(1)
C(10)	10966(5)	6531(4)	9498(3)	61(2)
C(11)	10589(6)	7033(4)	9778(3)	70(2)
C(12)	9742(6)	7283(4)	9605(3)	65(2)
C(13)	9259(5)	6975(3)	9175(3)	50(2)
C(14)	8323(5)	7169(3)	8950(3)	53(2)
C(15)	7190(5)	7066(3)	8140(3)	55(2)
C(16)	7142(5)	6925(4)	7517(3)	70(2)
C(17)	6881(6)	7761(4)	8243(4)	80(3)
C(18)	6524(5)	6629(5)	8436(4)	84(3)
C(19)	10181(5)	4690(3)	8597(3)	49(2)
C(20)	10070(6)	4716(4)	9229(3)	67(2)
C(21)	9389(6)	4286(3)	8345(4)	66(2)
C(22)	11109(6)	4357(4)	8455(4)	70(2)
N(5)	8055(3)	5584(2)	8918(2)	41(1)
C(23)	8035(5)	5673(4)	9475(2)	54(2)
C(24)	7377(6)	5393(5)	9807(3)	72(2)
C(25)	6701(6)	5004(5)	9562(3)	76(3)

C(26)	6720(5)	4892(4)	8990(3)	60(2)
C(27)	7389(4)	5195(3)	8686(2)	43(1)
C(28)	7450(4)	5135(3)	8072(2)	38(1)
N(6)	8140(3)	5502(2)	7851(2)	36(1)
N(7)	8227(3)	5482(2)	7279(2)	39(1)
N(8)	6875(3)	4753(3)	7800(2)	43(1)
N(9)	6973(4)	4727(3)	7224(2)	43(1)
C(29)	7645(4)	5111(3)	7005(2)	39(1)
C(30)	7697(4)	5092(3)	6387(2)	47(2)
C(31)	8308(5)	5469(4)	6094(3)	65(2)
C(32)	8275(7)	5424(6)	5509(3)	93(3)
C(33)	7659(7)	5018(5)	5253(3)	83(3)
C(34)	7070(5)	4656(5)	5574(3)	69(2)
N(10)	7071(4)	4685(3)	6135(2)	56(2)
Fe(2)	6175(1)	4194(1)	6706(1)	40(1)
N(11)	6824(3)	3165(3)	6710(2)	45(1)
N(12)	5427(4)	3708(3)	6100(2)	47(1)
N(13)	4767(4)	4763(3)	6693(2)	53(1)
N(14)	5376(4)	3740(2)	7279(2)	44(1)
C(35)	6753(5)	3002(4)	6090(3)	59(2)
C(36)	5815(5)	3203(4)	5854(3)	58(2)
C(37)	5351(6)	2878(5)	5421(3)	78(3)
C(38)	4484(6)	3107(5)	5251(3)	81(3)
C(39)	4085(5)	3602(4)	5520(3)	68(2)
C(40)	4555(4)	3893(3)	5964(3)	51(2)
C(41)	4110(5)	4346(4)	6365(3)	55(2)
C(42)	4548(6)	4724(4)	7310(3)	61(2)
C(43)	4737(5)	4077(3)	7538(3)	52(2)
C(44)	4289(6)	3822(5)	8007(3)	74(2)
C(45)	4562(7)	3230(5)	8193(4)	86(3)
C(46)	5163(5)	2865(4)	7896(3)	63(2)
C(47)	5572(5)	3136(3)	7426(3)	49(2)
C(48)	6138(5)	2765(3)	7014(3)	53(2)
C(49)	7809(5)	3047(3)	6940(3)	53(2)
C(50)	8475(5)	3519(5)	6685(4)	77(2)
C(51)	8153(6)	2366(4)	6826(4)	84(3)

C(52)	7800(6)	3168(4)	7571(3)	66(2)
C(53)	4699(6)	5463(4)	6487(4)	69(2)
C(54)	4858(7)	5459(5)	5855(4)	98(3)
C(55)	3748(6)	5769(5)	6615(5)	103(4)
C(56)	5461(7)	5864(4)	6760(5)	95(3)
As(1)	11072(1)	4338(1)	6274(1)	58(1)
F(1)	11977(4)	4014(4)	5932(3)	136(3)
F(2)	10152(4)	4669(3)	6593(2)	103(2)
F(3)	10540(8)	4504(7)	5649(3)	117(5)
F(4)	10575(9)	3608(4)	6244(6)	120(4)
F(5)	11643(11)	4131(8)	6860(5)	147(5)
F(6)	11630(9)	5042(5)	6233(7)	133(5)
F(3A)	10380(13)	3853(11)	5910(10)	114(7)
F(4A)	10934(16)	3817(9)	6806(8)	116(7)
F(5A)	11749(10)	4764(9)	6749(7)	92(6)
F(6A)	11180(20)	4944(12)	5837(13)	176(11)
As(2)	7741(4)	7375(3)	10755(2)	70(1)
F(7)	7634(7)	7684(5)	10091(4)	95(4)
F(8)	7856(9)	7097(5)	11423(4)	97(4)
F(9)	7067(8)	7994(5)	10998(4)	122(4)
F(10)	6740(7)	6959(6)	10643(5)	155(6)
F(11)	8391(7)	6784(4)	10501(4)	100(4)
F(12)	8716(7)	7832(6)	10862(5)	130(5)
As(2A)	7740(5)	7461(5)	10823(4)	71(2)
F(7A)	7830(13)	7935(9)	10260(6)	136(11)
F(8A)	7661(13)	6987(9)	11396(7)	128(12)
F(9A)	6595(8)	7593(9)	10850(6)	101(6)
F(10A)	7557(17)	6830(8)	10415(8)	270(20)
F(11A)	8888(9)	7317(10)	10819(8)	139(9)
F(12A)	7933(15)	8096(7)	11237(7)	157(10)
As(3)	3868(4)	5782(2)	8804(3)	74(1)
F(13)	4770(6)	5553(7)	8396(4)	95(4)
F(14)	2997(6)	5969(7)	9232(5)	127(4)
F(15)	3165(10)	5879(9)	8238(5)	166(6)
F(16)	3548(13)	5027(6)	8892(9)	200(8)
F(17)	4529(8)	5694(8)	9378(4)	133(5)

F(18)	4217(11)	6534(4)	8758(8)	176(8)
As(3A)	3835(5)	5776(3)	8729(4)	53(1)
F(13A)	4662(14)	5245(10)	8594(11)	165(13)
F(14A)	3002(12)	6330(8)	8844(10)	137(8)
F(15A)	3157(9)	5368(8)	8264(6)	86(5)
F(16A)	3293(16)	5341(12)	9203(8)	161(10)
F(17A)	4522(11)	6140(10)	9194(8)	109(6)
F(18A)	4248(15)	6242(11)	8217(8)	154(9)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21186ob_sq.

Fe(1)-N(6)	1.915(5)	N(5)-C(23)	1.336(7)
Fe(1)-N(2)	1.916(5)	N(5)-C(27)	1.360(8)
Fe(1)-N(4)	1.923(5)	C(23)-C(24)	1.371(10)
Fe(1)-N(5)	2.008(5)	C(24)-C(25)	1.382(11)
Fe(1)-N(3)	2.206(5)	C(25)-C(26)	1.378(9)
Fe(1)-N(1)	2.222(5)	C(26)-C(27)	1.367(9)
N(1)-C(1)	1.498(8)	C(27)-C(28)	1.465(7)
N(1)-C(14)	1.508(8)	C(28)-N(8)	1.305(8)
N(1)-C(15)	1.541(8)	C(28)-N(6)	1.364(7)
N(2)-C(6)	1.333(7)	N(6)-N(7)	1.367(6)
N(2)-C(2)	1.337(8)	N(7)-C(29)	1.301(7)
N(3)-C(7)	1.505(7)	N(8)-N(9)	1.378(6)
N(3)-C(8)	1.505(7)	N(9)-C(29)	1.363(7)
N(3)-C(19)	1.542(8)	N(9)-Fe(2)	1.997(5)
N(4)-C(9)	1.331(8)	C(29)-C(30)	1.470(8)
N(4)-C(13)	1.347(8)	C(30)-N(10)	1.364(8)
C(1)-C(2)	1.484(9)	C(30)-C(31)	1.377(9)
C(2)-C(3)	1.390(9)	C(31)-C(32)	1.390(10)
C(3)-C(4)	1.347(10)	C(32)-C(33)	1.355(13)
C(4)-C(5)	1.389(11)	C(33)-C(34)	1.375(11)
C(5)-C(6)	1.381(9)	C(34)-N(10)	1.332(8)
C(6)-C(7)	1.476(9)	N(10)-Fe(2)	2.146(6)
C(8)-C(9)	1.494(9)	Fe(2)-N(14)	2.030(5)
C(9)-C(10)	1.369(8)	Fe(2)-N(12)	2.044(5)
C(10)-C(11)	1.358(11)	Fe(2)-N(13)	2.338(6)
C(11)-C(12)	1.374(11)	Fe(2)-N(11)	2.341(5)
C(12)-C(13)	1.379(9)	N(11)-C(48)	1.487(8)
C(13)-C(14)	1.486(10)	N(11)-C(35)	1.509(8)
C(15)-C(18)	1.505(11)	N(11)-C(49)	1.519(8)
C(15)-C(16)	1.506(10)	N(12)-C(36)	1.334(9)
C(15)-C(17)	1.540(10)	N(12)-C(40)	1.339(8)
C(19)-C(20)	1.512(10)	N(13)-C(41)	1.488(8)
C(19)-C(21)	1.522(10)	N(13)-C(42)	1.506(9)
C(19)-C(22)	1.542(10)	N(13)-C(53)	1.544(9)

N(14)-C(43)	1.316(8)	As(1)-F(1)	1.684(5)
N(14)-C(47)	1.337(8)	As(1)-F(3)	1.687(7)
C(35)-C(36)	1.502(10)	As(1)-F(5A)	1.719(10)
C(36)-C(37)	1.387(9)	As(2)-F(11)	1.667(8)
C(37)-C(38)	1.380(12)	As(2)-F(10)	1.691(10)
C(38)-C(39)	1.351(12)	As(2)-F(8)	1.693(8)
C(39)-C(40)	1.377(9)	As(2)-F(7)	1.705(8)
C(40)-C(41)	1.494(10)	As(2)-F(12)	1.705(9)
C(42)-C(43)	1.479(10)	As(2)-F(9)	1.720(9)
C(43)-C(44)	1.402(10)	As(2A)-F(10A)	1.653(11)
C(44)-C(45)	1.367(13)	As(2A)-F(9A)	1.663(11)
C(45)-C(46)	1.357(12)	As(2A)-F(7A)	1.669(11)
C(46)-C(47)	1.392(9)	As(2A)-F(12A)	1.670(12)
C(47)-C(48)	1.499(10)	As(2A)-F(11A)	1.670(11)
C(49)-C(50)	1.508(11)	As(2A)-F(8A)	1.688(12)
C(49)-C(52)	1.519(10)	As(3)-F(17)	1.650(10)
C(49)-C(51)	1.531(10)	As(3)-F(18)	1.653(9)
C(53)-C(56)	1.510(11)	As(3)-F(16)	1.657(11)
C(53)-C(54)	1.520(13)	As(3)-F(14)	1.671(8)
C(53)-C(55)	1.540(13)	As(3)-F(15)	1.672(10)
As(1)-F(3A)	1.646(11)	As(3)-F(13)	1.699(7)
As(1)-F(6A)	1.647(14)	As(3A)-F(17A)	1.646(11)
As(1)-F(5)	1.653(10)	As(3A)-F(16A)	1.653(12)
As(1)-F(6)	1.677(9)	As(3A)-F(13A)	1.659(12)
As(1)-F(2)	1.681(5)	As(3A)-F(18A)	1.675(12)
As(1)-F(4A)	1.681(11)	As(3A)-F(15A)	1.686(11)
As(1)-F(4)	1.682(9)	As(3A)-F(14A)	1.687(11)
N(6)-Fe(1)-N(2)	92.86(19)	N(4)-Fe(1)-N(3)	82.62(19)
N(6)-Fe(1)-N(4)	175.5(2)	N(5)-Fe(1)-N(3)	103.79(19)
N(2)-Fe(1)-N(4)	91.5(2)	N(6)-Fe(1)-N(1)	103.4(2)
N(6)-Fe(1)-N(5)	80.7(2)	N(2)-Fe(1)-N(1)	82.0(2)
N(2)-Fe(1)-N(5)	173.2(2)	N(4)-Fe(1)-N(1)	78.4(2)
N(4)-Fe(1)-N(5)	95.0(2)	N(5)-Fe(1)-N(1)	97.3(2)
N(6)-Fe(1)-N(3)	96.95(18)	N(3)-Fe(1)-N(1)	152.72(19)
N(2)-Fe(1)-N(3)	79.01(19)	C(1)-N(1)-C(14)	107.4(5)

C(1)-N(1)-C(15)	108.9(5)	N(4)-C(13)-C(14)	114.4(5)
C(14)-N(1)-C(15)	109.8(5)	C(12)-C(13)-C(14)	124.9(6)
C(1)-N(1)-Fe(1)	103.6(3)	C(13)-C(14)-N(1)	109.9(5)
C(14)-N(1)-Fe(1)	102.1(4)	C(18)-C(15)-C(16)	108.9(7)
C(15)-N(1)-Fe(1)	123.9(4)	C(18)-C(15)-C(17)	108.1(7)
C(6)-N(2)-C(2)	121.6(5)	C(16)-C(15)-C(17)	109.5(7)
C(6)-N(2)-Fe(1)	118.9(4)	C(18)-C(15)-N(1)	111.3(6)
C(2)-N(2)-Fe(1)	119.3(4)	C(16)-C(15)-N(1)	107.6(5)
C(7)-N(3)-C(8)	107.6(5)	C(17)-C(15)-N(1)	111.4(6)
C(7)-N(3)-C(19)	110.1(5)	C(20)-C(19)-C(21)	108.4(6)
C(8)-N(3)-C(19)	109.4(4)	C(20)-C(19)-N(3)	108.9(5)
C(7)-N(3)-Fe(1)	100.5(3)	C(21)-C(19)-N(3)	110.5(5)
C(8)-N(3)-Fe(1)	102.8(3)	C(20)-C(19)-C(22)	110.0(6)
C(19)-N(3)-Fe(1)	125.1(4)	C(21)-C(19)-C(22)	107.5(6)
C(9)-N(4)-C(13)	120.9(5)	N(3)-C(19)-C(22)	111.5(6)
C(9)-N(4)-Fe(1)	119.3(4)	C(23)-N(5)-C(27)	116.9(5)
C(13)-N(4)-Fe(1)	119.8(4)	C(23)-N(5)-Fe(1)	128.2(5)
C(2)-C(1)-N(1)	113.0(5)	C(27)-N(5)-Fe(1)	114.7(4)
N(2)-C(2)-C(3)	119.9(6)	N(5)-C(23)-C(24)	122.7(7)
N(2)-C(2)-C(1)	115.3(5)	C(23)-C(24)-C(25)	119.5(6)
C(3)-C(2)-C(1)	124.5(6)	C(26)-C(25)-C(24)	119.0(7)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(7)	C(27)-C(26)-C(25)	118.1(7)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(6)	N(5)-C(27)-C(26)	123.7(5)
C(6)-C(5)-C(4)	118.8(6)	N(5)-C(27)-C(28)	113.4(5)
N(2)-C(6)-C(5)	119.9(6)	C(26)-C(27)-C(28)	122.9(6)
N(2)-C(6)-C(7)	114.1(5)	N(8)-C(28)-N(6)	127.3(5)
C(5)-C(6)-C(7)	125.9(6)	N(8)-C(28)-C(27)	119.5(5)
C(6)-C(7)-N(3)	110.9(5)	N(6)-C(28)-C(27)	113.2(5)
C(9)-C(8)-N(3)	113.7(5)	C(28)-N(6)-N(7)	116.6(5)
N(4)-C(9)-C(10)	119.7(6)	C(28)-N(6)-Fe(1)	117.9(4)
N(4)-C(9)-C(8)	114.5(5)	N(7)-N(6)-Fe(1)	125.5(4)
C(10)-C(9)-C(8)	125.4(6)	C(29)-N(7)-N(6)	116.3(5)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(7)	C(28)-N(8)-N(9)	116.0(5)
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(7)	C(29)-N(9)-N(8)	116.3(5)
C(11)-C(12)-C(13)	117.9(7)	C(29)-N(9)-Fe(2)	119.4(4)
N(4)-C(13)-C(12)	120.7(7)	N(8)-N(9)-Fe(2)	124.3(4)

N(7)-C(29)-N(9)	127.5(5)	C(40)-N(12)-Fe(2)	119.8(4)
N(7)-C(29)-C(30)	117.9(5)	C(41)-N(13)-C(42)	109.5(6)
N(9)-C(29)-C(30)	114.6(5)	C(41)-N(13)-C(53)	110.7(5)
N(10)-C(30)-C(31)	123.6(6)	C(42)-N(13)-C(53)	110.2(6)
N(10)-C(30)-C(29)	113.9(5)	C(41)-N(13)-Fe(2)	104.1(4)
C(31)-C(30)-C(29)	122.4(6)	C(42)-N(13)-Fe(2)	99.0(4)
C(30)-C(31)-C(32)	117.3(8)	C(53)-N(13)-Fe(2)	122.3(5)
C(33)-C(32)-C(31)	119.7(8)	C(43)-N(14)-C(47)	121.8(6)
C(32)-C(33)-C(34)	119.8(7)	C(43)-N(14)-Fe(2)	118.0(4)
N(10)-C(34)-C(33)	122.8(8)	C(47)-N(14)-Fe(2)	119.8(4)
C(34)-N(10)-C(30)	116.9(6)	C(36)-C(35)-N(11)	109.9(5)
C(34)-N(10)-Fe(2)	128.5(5)	N(12)-C(36)-C(37)	120.9(7)
C(30)-N(10)-Fe(2)	114.6(4)	N(12)-C(36)-C(35)	115.8(6)
N(9)-Fe(2)-N(14)	99.89(19)	C(37)-C(36)-C(35)	123.3(7)
N(9)-Fe(2)-N(12)	173.2(2)	C(38)-C(37)-C(36)	117.4(8)
N(14)-Fe(2)-N(12)	86.9(2)	C(39)-C(38)-C(37)	120.8(7)
N(9)-Fe(2)-N(10)	77.3(2)	C(38)-C(39)-C(40)	119.8(7)
N(14)-Fe(2)-N(10)	177.1(2)	N(12)-C(40)-C(39)	119.5(7)
N(12)-Fe(2)-N(10)	95.9(2)	N(12)-C(40)-C(41)	115.9(5)
N(9)-Fe(2)-N(13)	101.8(2)	C(39)-C(40)-C(41)	124.0(7)
N(14)-Fe(2)-N(13)	75.5(2)	N(13)-C(41)-C(40)	115.5(6)
N(12)-Fe(2)-N(13)	78.8(2)	C(43)-C(42)-N(13)	111.4(6)
N(10)-Fe(2)-N(13)	105.9(2)	N(14)-C(43)-C(44)	120.1(7)
N(9)-Fe(2)-N(11)	106.8(2)	N(14)-C(43)-C(42)	116.2(6)
N(14)-Fe(2)-N(11)	78.3(2)	C(44)-C(43)-C(42)	123.7(7)
N(12)-Fe(2)-N(11)	75.4(2)	C(45)-C(44)-C(43)	117.9(8)
N(10)-Fe(2)-N(11)	101.5(2)	C(46)-C(45)-C(44)	121.4(8)
N(13)-Fe(2)-N(11)	143.90(18)	C(45)-C(46)-C(47)	118.0(7)
C(48)-N(11)-C(35)	108.4(5)	N(14)-C(47)-C(46)	120.2(7)
C(48)-N(11)-C(49)	110.5(5)	N(14)-C(47)-C(48)	115.6(6)
C(35)-N(11)-C(49)	110.8(5)	C(46)-C(47)-C(48)	123.8(6)
C(48)-N(11)-Fe(2)	104.6(4)	N(11)-C(48)-C(47)	113.5(5)
C(35)-N(11)-Fe(2)	100.7(4)	C(50)-C(49)-C(52)	107.8(6)
C(49)-N(11)-Fe(2)	121.0(4)	C(50)-C(49)-N(11)	109.8(6)
C(36)-N(12)-C(40)	121.2(6)	C(52)-C(49)-N(11)	107.3(6)
C(36)-N(12)-Fe(2)	119.0(5)	C(50)-C(49)-C(51)	109.2(7)

C(52)-C(49)-C(51)	109.8(7)	F(1)-As(1)-F(5A)	95.5(6)
N(11)-C(49)-C(51)	112.8(6)	F(11)-As(2)-F(10)	92.2(6)
C(56)-C(53)-C(54)	107.7(8)	F(11)-As(2)-F(8)	92.3(4)
C(56)-C(53)-C(55)	108.4(8)	F(10)-As(2)-F(8)	92.0(5)
C(54)-C(53)-C(55)	110.5(8)	F(11)-As(2)-F(7)	89.2(4)
C(56)-C(53)-N(13)	110.4(6)	F(10)-As(2)-F(7)	89.5(5)
C(54)-C(53)-N(13)	107.3(7)	F(8)-As(2)-F(7)	177.9(6)
C(55)-C(53)-N(13)	112.4(7)	F(11)-As(2)-F(12)	90.4(6)
F(3A)-As(1)-F(6A)	102.1(16)	F(10)-As(2)-F(12)	176.9(7)
F(5)-As(1)-F(6)	92.9(8)	F(8)-As(2)-F(12)	89.5(5)
F(3A)-As(1)-F(2)	91.2(8)	F(7)-As(2)-F(12)	89.0(5)
F(6A)-As(1)-F(2)	93.2(11)	F(11)-As(2)-F(9)	178.4(5)
F(5)-As(1)-F(2)	96.1(5)	F(10)-As(2)-F(9)	87.8(5)
F(6)-As(1)-F(2)	92.4(5)	F(8)-As(2)-F(9)	89.3(5)
F(3A)-As(1)-F(4A)	85.2(12)	F(7)-As(2)-F(9)	89.3(4)
F(6A)-As(1)-F(4A)	170.0(14)	F(12)-As(2)-F(9)	89.5(6)
F(2)-As(1)-F(4A)	79.8(7)	F(10A)-As(2A)-F(9A)	90.7(7)
F(5)-As(1)-F(4)	89.9(8)	F(10A)-As(2A)-F(7A)	91.1(7)
F(6)-As(1)-F(4)	173.3(7)	F(9A)-As(2A)-F(7A)	91.5(6)
F(2)-As(1)-F(4)	93.3(5)	F(10A)-As(2A)-F(12A)	179.5(9)
F(3A)-As(1)-F(1)	87.7(8)	F(9A)-As(2A)-F(12A)	89.7(7)
F(6A)-As(1)-F(1)	85.4(11)	F(7A)-As(2A)-F(12A)	89.1(6)
F(5)-As(1)-F(1)	85.9(6)	F(10A)-As(2A)-F(11A)	89.8(7)
F(6)-As(1)-F(1)	87.3(5)	F(9A)-As(2A)-F(11A)	177.9(7)
F(2)-As(1)-F(1)	178.0(4)	F(7A)-As(2A)-F(11A)	90.5(6)
F(4A)-As(1)-F(1)	101.9(8)	F(12A)-As(2A)-F(11A)	89.8(7)
F(4)-As(1)-F(1)	86.9(5)	F(10A)-As(2A)-F(8A)	89.5(7)
F(5)-As(1)-F(3)	175.4(6)	F(9A)-As(2A)-F(8A)	89.0(6)
F(6)-As(1)-F(3)	88.6(7)	F(7A)-As(2A)-F(8A)	179.2(9)
F(2)-As(1)-F(3)	88.2(4)	F(12A)-As(2A)-F(8A)	90.3(7)
F(4)-As(1)-F(3)	88.2(7)	F(11A)-As(2A)-F(8A)	88.9(6)
F(1)-As(1)-F(3)	89.8(4)	F(17)-As(3)-F(18)	89.6(8)
F(3A)-As(1)-F(5A)	170.3(12)	F(17)-As(3)-F(16)	86.8(8)
F(6A)-As(1)-F(5A)	87.3(14)	F(18)-As(3)-F(16)	176.2(10)
F(2)-As(1)-F(5A)	85.8(5)	F(17)-As(3)-F(14)	86.9(6)
F(4A)-As(1)-F(5A)	85.2(10)	F(18)-As(3)-F(14)	92.7(7)

F(16)-As(3)-F(14)	86.2(8)
F(17)-As(3)-F(15)	177.8(8)
F(18)-As(3)-F(15)	90.5(9)
F(16)-As(3)-F(15)	93.1(9)
F(14)-As(3)-F(15)	91.0(7)
F(17)-As(3)-F(13)	90.6(6)
F(18)-As(3)-F(13)	89.8(7)
F(16)-As(3)-F(13)	91.1(8)
F(14)-As(3)-F(13)	176.4(8)
F(15)-As(3)-F(13)	91.5(7)
F(17A)-As(3A)-F(16A)	94.7(11)
F(17A)-As(3A)-F(13A)	91.2(10)
F(16A)-As(3A)-F(13A)	96.4(12)
F(17A)-As(3A)-F(18A)	90.2(10)
F(16A)-As(3A)-F(18A)	172.6(12)
F(13A)-As(3A)-F(18A)	89.0(11)
F(17A)-As(3A)-F(15A)	177.1(10)
F(16A)-As(3A)-F(15A)	83.9(9)
F(13A)-As(3A)-F(15A)	86.4(10)
F(18A)-As(3A)-F(15A)	91.5(10)
F(17A)-As(3A)-F(14A)	89.4(9)
F(16A)-As(3A)-F(14A)	85.7(11)
F(13A)-As(3A)-F(14A)	177.8(13)
F(18A)-As(3A)-F(14A)	88.9(11)
F(15A)-As(3A)-F(14A)	93.1(9)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 21186ob_sq.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	35(1)	40(1)	31(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
N(1)	34(2)	49(3)	54(3)	-2(2)	6(2)	8(2)
N(2)	37(2)	39(2)	36(2)	-2(2)	3(2)	-3(2)
N(3)	40(3)	35(2)	38(2)	-2(2)	-2(2)	1(2)
N(4)	44(3)	40(3)	36(2)	-6(2)	4(2)	-1(2)
C(1)	48(4)	42(3)	59(4)	2(3)	-4(3)	4(3)
C(2)	36(3)	48(3)	50(3)	9(3)	-3(2)	-2(3)
C(3)	45(4)	57(4)	62(4)	18(3)	-5(3)	1(3)
C(4)	75(5)	77(5)	49(4)	8(4)	20(4)	-14(4)
C(5)	55(4)	66(5)	51(4)	-4(3)	17(3)	3(3)
C(6)	39(3)	52(3)	34(3)	-5(2)	4(2)	2(3)
C(7)	40(3)	52(4)	39(3)	-10(3)	1(2)	7(3)
C(8)	39(3)	51(4)	47(3)	-3(3)	-8(3)	4(3)
C(9)	39(3)	50(3)	43(3)	-2(3)	-1(2)	-6(3)
C(10)	57(4)	73(5)	51(4)	-12(3)	-15(3)	-9(4)
C(11)	71(5)	80(6)	58(4)	-28(4)	-6(4)	-16(4)
C(12)	74(5)	70(5)	52(4)	-29(4)	5(4)	-9(4)
C(13)	58(4)	48(4)	43(3)	-9(3)	6(3)	-2(3)
C(14)	62(4)	49(4)	50(4)	-13(3)	12(3)	7(3)
C(15)	39(3)	53(4)	71(4)	2(3)	1(3)	14(3)
C(16)	56(4)	73(5)	80(5)	-1(4)	-16(4)	23(4)
C(17)	65(5)	68(5)	108(7)	-11(5)	0(5)	28(4)
C(18)	42(4)	103(7)	107(7)	24(6)	5(4)	2(4)
C(19)	52(4)	45(3)	50(3)	5(3)	-8(3)	7(3)
C(20)	75(5)	66(5)	60(4)	20(4)	-9(4)	2(4)
C(21)	69(5)	45(4)	85(5)	0(4)	-14(4)	-5(4)
C(22)	63(5)	51(4)	95(6)	-4(4)	-15(4)	21(4)
N(5)	43(3)	49(3)	32(2)	1(2)	1(2)	5(2)
C(23)	57(4)	73(5)	32(3)	-1(3)	2(3)	1(3)
C(24)	77(5)	112(7)	27(3)	-4(4)	8(3)	-15(5)
C(25)	74(5)	121(7)	33(3)	10(4)	17(3)	-17(5)
C(26)	56(4)	91(6)	34(3)	8(3)	4(3)	-8(4)

C(27)	42(3)	57(4)	29(3)	2(2)	0(2)	7(3)
C(28)	39(3)	48(3)	29(2)	3(2)	4(2)	6(2)
N(6)	39(2)	42(3)	27(2)	3(2)	3(2)	5(2)
N(7)	42(3)	51(3)	24(2)	2(2)	3(2)	0(2)
N(8)	40(3)	59(3)	29(2)	6(2)	5(2)	-2(2)
N(9)	44(3)	59(3)	28(2)	5(2)	3(2)	-1(2)
C(29)	37(3)	50(3)	30(3)	4(2)	2(2)	-1(2)
C(30)	35(3)	72(4)	33(3)	7(3)	-4(2)	-2(3)
C(31)	61(4)	101(6)	33(3)	14(3)	4(3)	-18(4)
C(32)	92(7)	149(10)	39(4)	20(5)	11(4)	-33(7)
C(33)	90(6)	129(8)	31(3)	7(4)	9(4)	-12(6)
C(34)	58(4)	116(7)	32(3)	-3(4)	-2(3)	-4(5)
N(10)	46(3)	94(5)	28(2)	0(3)	-1(2)	2(3)
Fe(2)	35(1)	53(1)	33(1)	-1(1)	-1(1)	-11(1)
N(11)	35(2)	47(3)	53(3)	-10(2)	-3(2)	-2(2)
N(12)	46(3)	57(3)	38(3)	-13(2)	-1(2)	-14(2)
N(13)	52(3)	45(3)	60(3)	-2(2)	-12(3)	-10(2)
N(14)	48(3)	44(3)	39(2)	-7(2)	5(2)	-16(2)
C(35)	64(4)	65(5)	49(4)	-24(3)	2(3)	-1(4)
C(36)	59(4)	69(5)	46(4)	-16(3)	-4(3)	-13(4)
C(37)	75(6)	110(7)	51(4)	-39(4)	-3(4)	-16(5)
C(38)	62(5)	128(8)	53(4)	-26(5)	-11(4)	-27(5)
C(39)	53(4)	101(6)	49(4)	1(4)	-24(3)	-21(4)
C(40)	41(3)	64(4)	47(3)	-4(3)	-7(3)	-15(3)
C(41)	49(4)	61(4)	56(4)	-6(3)	-10(3)	-10(3)
C(42)	62(4)	64(5)	58(4)	-15(3)	-4(3)	1(4)
C(43)	58(4)	54(4)	45(3)	-6(3)	4(3)	-6(3)
C(44)	72(5)	87(6)	64(5)	-6(4)	27(4)	0(5)
C(45)	100(7)	97(7)	62(5)	16(5)	30(5)	-21(6)
C(46)	55(4)	60(4)	75(5)	21(4)	-1(4)	-11(4)
C(47)	47(4)	45(3)	55(4)	6(3)	-7(3)	-15(3)
C(48)	57(4)	44(3)	57(4)	-6(3)	-7(3)	-11(3)
C(49)	43(3)	49(4)	67(4)	-10(3)	-7(3)	5(3)
C(50)	45(4)	95(6)	90(6)	-3(5)	-9(4)	3(4)
C(51)	70(5)	62(5)	121(8)	-27(5)	-21(5)	23(4)
C(52)	63(5)	65(5)	70(5)	-6(4)	-22(4)	7(4)

C(53)	67(5)	50(4)	90(6)	13(4)	-26(4)	-9(4)
C(54)	90(7)	107(8)	95(7)	49(6)	-30(6)	-23(6)
C(55)	70(6)	71(6)	165(11)	-7(6)	-45(7)	10(5)
C(56)	95(7)	45(4)	143(9)	6(5)	-40(7)	-16(4)
As(1)	62(1)	53(1)	60(1)	-4(1)	12(1)	2(1)
F(1)	81(4)	145(6)	183(7)	-52(5)	45(4)	12(4)
F(2)	84(4)	131(5)	94(4)	-37(4)	24(3)	16(4)
F(3)	107(8)	193(13)	49(5)	-8(6)	-11(4)	34(8)
F(4)	138(8)	80(6)	143(8)	7(6)	38(6)	-6(5)
F(5)	152(9)	173(9)	115(7)	13(7)	-17(6)	28(8)
F(6)	126(8)	101(7)	171(9)	-8(6)	-2(7)	-27(6)
F(3A)	114(10)	124(10)	105(9)	-49(8)	-24(7)	-12(8)
F(4A)	129(10)	97(9)	122(10)	43(7)	-9(8)	11(8)
F(5A)	83(8)	101(9)	94(9)	-44(7)	5(6)	-22(7)
F(6A)	186(14)	177(14)	166(14)	26(9)	15(9)	-1(9)
As(2)	82(2)	88(2)	40(1)	4(1)	7(1)	32(2)
F(7)	97(6)	132(8)	56(5)	18(5)	15(4)	29(6)
F(8)	126(8)	104(7)	62(6)	20(5)	3(5)	30(6)
F(9)	141(8)	123(7)	102(6)	-7(5)	29(6)	48(6)
F(10)	136(8)	173(9)	155(9)	-12(7)	20(7)	-40(7)
F(11)	130(7)	84(6)	87(5)	6(4)	38(5)	33(5)
F(12)	124(10)	141(11)	124(9)	-5(8)	-17(7)	-48(8)
As(2A)	56(3)	100(4)	57(3)	1(2)	7(2)	-5(3)
F(7A)	220(30)	110(16)	78(13)	15(12)	48(15)	-40(16)
F(8A)	135(14)	136(15)	112(14)	35(9)	16(9)	22(9)
F(9A)	91(8)	127(10)	84(8)	37(7)	16(6)	-1(7)
F(10A)	300(50)	260(40)	250(40)	-200(30)	30(30)	-100(30)
F(11A)	132(11)	156(12)	128(11)	14(9)	14(8)	1(9)
F(12A)	166(13)	153(12)	151(12)	-6(9)	-5(9)	-9(9)
As(3)	55(2)	91(3)	77(2)	12(2)	14(1)	2(2)
F(13)	65(5)	151(10)	72(6)	-28(6)	23(4)	22(6)
F(14)	77(6)	181(9)	123(7)	-17(7)	34(5)	25(6)
F(15)	150(9)	207(10)	141(8)	12(8)	-26(7)	16(8)
F(16)	224(11)	167(10)	212(11)	-13(8)	37(9)	-20(8)
F(17)	125(7)	166(9)	106(7)	21(6)	-6(6)	17(7)
F(18)	238(17)	53(6)	243(19)	34(8)	97(14)	14(8)

As(3A)	47(3)	42(2)	72(3)	-12(2)	14(2)	5(2)
F(13A)	157(15)	160(15)	177(15)	-16(9)	-7(9)	31(9)
F(14A)	138(11)	120(10)	154(11)	-2(8)	11(8)	24(8)
F(15A)	68(7)	100(9)	91(8)	-26(7)	7(6)	-12(6)
F(16A)	181(13)	161(12)	141(12)	36(9)	23(9)	-25(9)
F(17A)	108(9)	106(10)	113(9)	-35(8)	-20(7)	-9(8)
F(18A)	164(12)	145(12)	153(12)	26(9)	10(9)	-20(9)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 21186ob_sq.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8474	7667	7788	59
H(1B)	9267	7590	8250	59
H(3)	9643	7628	6990	66
H(4)	10576	6985	6464	80
H(5)	11065	6002	6828	69
H(7A)	10992	5240	7690	52
H(7B)	9945	5066	7549	52
H(8A)	11303	5500	8859	55
H(8B)	11229	6005	8372	55
H(10)	11550	6374	9608	73
H(11)	10907	7207	10088	84
H(12)	9503	7648	9773	78
H(14A)	8258	7630	8971	64
H(14B)	7839	6977	9175	64
H(16A)	7378	6502	7451	105
H(16B)	7513	7231	7320	105
H(16C)	6504	6951	7384	105
H(17A)	7338	8049	8096	121
H(17B)	6825	7832	8641	121
H(17C)	6288	7836	8058	121
H(18A)	5896	6783	8381	126
H(18B)	6679	6621	8832	126
H(18C)	6573	6205	8285	126
H(20A)	9542	4979	9315	101
H(20B)	10625	4895	9401	101
H(20C)	9974	4292	9371	101
H(21A)	9412	4301	7941	100
H(21B)	8800	4453	8464	100
H(21C)	9456	3852	8471	100
H(22A)	11135	3945	8635	105
H(22B)	11624	4614	8589	105
H(22C)	11145	4304	8055	105

H(23)	8484	5935	9645	65
H(24)	7387	5464	10195	86
H(25)	6239	4821	9780	91
H(26)	6290	4618	8817	72
H(31)	8727	5742	6279	78
H(32)	8673	5672	5294	112
H(33)	7635	4985	4862	100
H(34)	6654	4378	5392	82
H(35A)	7244	3221	5890	71
H(35B)	6835	2545	6040	71
H(37)	5613	2521	5252	94
H(38)	4171	2917	4946	97
H(39)	3495	3747	5407	82
H(41A)	3678	4617	6154	66
H(41B)	3747	4099	6629	66
H(42A)	4925	5035	7517	74
H(42B)	3895	4831	7361	74
H(44)	3822	4049	8187	89
H(45)	4331	3074	8530	103
H(46)	5297	2446	8004	76
H(48A)	6472	2428	7214	63
H(48B)	5718	2565	6740	63
H(50A)	9106	3408	6792	115
H(50B)	8338	3942	6819	115
H(50C)	8406	3509	6281	115
H(51A)	7691	2064	6945	127
H(51B)	8728	2293	7032	127
H(51C)	8255	2314	6430	127
H(52A)	7550	3587	7641	100
H(52B)	8426	3143	7723	100
H(52C)	7417	2853	7748	100
H(54A)	5008	5884	5732	147
H(54B)	4301	5315	5661	147
H(54C)	5366	5176	5774	147
H(55A)	3661	5772	7015	154
H(55B)	3256	5526	6435	154

H(55C)	3734	6201	6476	154
H(56A)	6060	5685	6675	143
H(56B)	5385	5866	7161	143
H(56C)	5422	6294	6619	143

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21195ocu.

Summenformel	C ₆₂ H ₈₁ As ₄ F ₂₄ Fe ₂ N ₁₇	
Molmasse	1931.81	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 19.1376(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.9269(2)$ Å	$\beta = 92.7630(10)^\circ$
	$c = 23.1501(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7490.53(13) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.713 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.071 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.50 x 0.30 x 0.23 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.488 bis 62.599°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14545	
Unabhängige Reflexe	5940 (Rint = 0.0315)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.396 und 0.177	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013/1 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	5940 / 72 / 542	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1344	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1355	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0927P)^2 + 19.0438P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.041	
Größtes Maximum und Minimum	0.784 und -0.697 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen drei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein Acetonitril-Molekül ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints DFIX und SIMU verwendet. Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 21195ocu.**
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4976(1)	1801(1)	5495(1)	16(1)
N(1)	5701(1)	2480(2)	4996(1)	19(1)
N(2)	5021(1)	2780(2)	5914(1)	20(1)
N(3)	3997(2)	1667(2)	5927(1)	19(1)
N(4)	4314(1)	2199(2)	4920(1)	19(1)
C(1)	6096(2)	2962(2)	5450(2)	23(1)
C(2)	5595(2)	3232(2)	5889(2)	20(1)
C(3)	5681(2)	3895(2)	6240(2)	26(1)
C(4)	5158(2)	4062(2)	6621(2)	30(1)
C(5)	4557(2)	3607(2)	6626(2)	27(1)
C(6)	4496(2)	2973(2)	6249(1)	21(1)
C(7)	3843(2)	2502(2)	6121(2)	22(1)
C(8)	3484(2)	1468(2)	5435(2)	22(1)
C(9)	3659(2)	1916(2)	4907(2)	22(1)
C(10)	3208(2)	2049(2)	4426(2)	27(1)
C(11)	3447(2)	2504(2)	3976(2)	30(1)
C(12)	4101(2)	2848(2)	4023(2)	26(1)
C(13)	4532(2)	2684(2)	4508(1)	21(1)
C(14)	5228(2)	3049(2)	4659(2)	22(1)
C(15)	6204(2)	2092(2)	4577(2)	22(1)
C(16)	6606(2)	1410(2)	4875(2)	25(1)
C(17)	6736(2)	2688(2)	4364(2)	28(1)
C(18)	5780(2)	1763(2)	4053(2)	26(1)
C(19)	3895(2)	1090(2)	6436(1)	21(1)
C(20)	4336(2)	1374(2)	6961(2)	25(1)
C(21)	3120(2)	1045(2)	6588(2)	29(1)
C(22)	4127(2)	257(2)	6283(2)	26(1)
N(5)	5710(1)	1289(2)	6034(1)	18(1)
C(23)	6101(2)	1618(2)	6468(2)	21(1)
C(24)	6621(2)	1211(2)	6774(2)	25(1)
C(25)	6742(2)	421(2)	6649(2)	29(1)

C(26)	6342(2)	71(2)	6209(2)	24(1)
C(27)	5839(2)	525(2)	5911(1)	19(1)
C(28)	5404(2)	222(2)	5427(1)	17(1)
N(6)	4973(1)	781(2)	5169(1)	18(1)
N(7)	5448(1)	-526(2)	5284(1)	19(1)
As(1)	7435(1)	3419(1)	7315(1)	30(1)
F(1)	7222(2)	3194(2)	6612(1)	65(1)
F(2)	7868(2)	2550(2)	7377(2)	90(1)
F(4)	6968(2)	4277(2)	7259(2)	79(1)
F(3)	8158(2)	3893(3)	7138(2)	98(1)
F(5)	6668(2)	2939(2)	7472(2)	82(1)
F(6)	7608(2)	3617(2)	8024(1)	83(1)
As(2)	3355(1)	4635(1)	5246(1)	35(1)
F(7)	3128(2)	3716(2)	4970(1)	57(1)
F(8)	4196(2)	4308(3)	5289(2)	75(1)
F(9)	3235(2)	4280(2)	5927(1)	56(1)
F(10)	2478(2)	4871(2)	5209(2)	76(1)
F(11)	3442(3)	4971(3)	4566(2)	112(2)
F(12)	3575(3)	5522(2)	5512(2)	108(2)
N(8)	5199(4)	3840(6)	3208(5)	61(2)
C(29)	5738(4)	3999(7)	3102(5)	47(2)
C(30)	6441(4)	4243(5)	2970(5)	65(2)
N(8A)	5414(14)	3619(16)	3230(12)	60(5)
C(29A)	5828(17)	3890(20)	2976(13)	55(3)
C(30A)	6359(11)	4113(15)	2577(12)	63(4)
N(9)	5208(6)	-449(6)	7327(6)	76(4)
C(31)	5111(17)	-1087(7)	7397(7)	67(6)
C(32A)	4779(7)	-1922(7)	7549(9)	81(6)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21195ocu.

Fe(1)-N(6)	1.885(3)	C(19)-C(20)	1.522(5)
Fe(1)-N(4)	1.917(3)	C(19)-C(22)	1.525(5)
Fe(1)-N(2)	1.919(3)	C(19)-C(21)	1.543(5)
Fe(1)-N(5)	2.027(3)	N(5)-C(23)	1.344(4)
Fe(1)-N(1)	2.175(3)	N(5)-C(27)	1.349(4)
Fe(1)-N(3)	2.179(3)	C(23)-C(24)	1.380(5)
N(1)-C(1)	1.504(4)	C(24)-C(25)	1.389(5)
N(1)-C(14)	1.513(4)	C(25)-C(26)	1.378(5)
N(1)-C(15)	1.546(4)	C(26)-C(27)	1.389(5)
N(2)-C(6)	1.339(5)	C(27)-C(28)	1.457(4)
N(2)-C(2)	1.342(5)	C(28)-N(7)	1.313(4)
N(3)-C(8)	1.505(4)	C(28)-N(6)	1.372(4)
N(3)-C(7)	1.516(4)	N(6)-N(7)#1	1.362(4)
N(3)-C(19)	1.550(4)	As(1)-F(3)	1.668(3)
N(4)-C(9)	1.340(5)	As(1)-F(2)	1.689(3)
N(4)-C(13)	1.341(5)	As(1)-F(6)	1.692(3)
C(1)-C(2)	1.502(5)	As(1)-F(1)	1.702(3)
C(2)-C(3)	1.390(5)	As(1)-F(4)	1.708(3)
C(3)-C(4)	1.394(6)	As(1)-F(5)	1.731(3)
C(4)-C(5)	1.384(6)	As(2)-F(12)	1.669(3)
C(5)-C(6)	1.385(5)	As(2)-F(11)	1.691(4)
C(6)-C(7)	1.499(5)	As(2)-F(8)	1.701(3)
C(8)-C(9)	1.491(5)	As(2)-F(9)	1.712(3)
C(9)-C(10)	1.394(5)	As(2)-F(10)	1.723(3)
C(10)-C(11)	1.390(6)	As(2)-F(7)	1.730(3)
C(11)-C(12)	1.379(6)	N(8)-C(29)	1.105(4)
C(12)-C(13)	1.390(5)	C(29)-C(30)	1.453(4)
C(13)-C(14)	1.494(5)	N(8A)-C(29A)	1.107(5)
C(15)-C(18)	1.531(5)	C(29A)-C(30A)	1.457(5)
C(15)-C(16)	1.532(5)	N(9)-C(31)	1.108(15)
C(15)-C(17)	1.533(5)	C(31)-C(32A)	1.596(19)
N(6)-Fe(1)-N(4)	93.12(11)	N(4)-Fe(1)-N(2)	93.40(12)
N(6)-Fe(1)-N(2)	172.98(11)	N(6)-Fe(1)-N(5)	80.99(11)

N(4)-Fe(1)-N(5)	173.37(11)	N(2)-C(6)-C(5)	120.7(3)
N(2)-Fe(1)-N(5)	92.63(11)	N(2)-C(6)-C(7)	113.5(3)
N(6)-Fe(1)-N(1)	105.14(11)	C(5)-C(6)-C(7)	125.5(3)
N(4)-Fe(1)-N(1)	82.14(11)	C(6)-C(7)-N(3)	112.5(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)	78.34(11)	C(9)-C(8)-N(3)	110.1(3)
N(5)-Fe(1)-N(1)	96.40(11)	N(4)-C(9)-C(10)	120.2(3)
N(6)-Fe(1)-N(3)	95.86(11)	N(4)-C(9)-C(8)	114.2(3)
N(4)-Fe(1)-N(3)	78.47(11)	C(10)-C(9)-C(8)	125.7(3)
N(2)-Fe(1)-N(3)	82.92(11)	C(11)-C(10)-C(9)	118.3(3)
N(5)-Fe(1)-N(3)	105.03(11)	C(12)-C(11)-C(10)	120.3(3)
N(1)-Fe(1)-N(3)	152.07(11)	C(11)-C(12)-C(13)	118.8(3)
C(1)-N(1)-C(14)	106.5(3)	N(4)-C(13)-C(12)	120.2(3)
C(1)-N(1)-C(15)	111.2(2)	N(4)-C(13)-C(14)	113.1(3)
C(14)-N(1)-C(15)	108.7(2)	C(12)-C(13)-C(14)	126.5(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	103.14(19)	C(13)-C(14)-N(1)	111.3(3)
C(14)-N(1)-Fe(1)	103.27(19)	C(18)-C(15)-C(16)	108.6(3)
C(15)-N(1)-Fe(1)	122.7(2)	C(18)-C(15)-C(17)	108.6(3)
C(6)-N(2)-C(2)	121.6(3)	C(16)-C(15)-C(17)	108.3(3)
C(6)-N(2)-Fe(1)	119.1(2)	C(18)-C(15)-N(1)	109.3(3)
C(2)-N(2)-Fe(1)	119.2(2)	C(16)-C(15)-N(1)	110.6(3)
C(8)-N(3)-C(7)	107.7(2)	C(17)-C(15)-N(1)	111.4(3)
C(8)-N(3)-C(19)	109.5(3)	C(20)-C(19)-C(22)	108.7(3)
C(7)-N(3)-C(19)	109.2(2)	C(20)-C(19)-C(21)	109.6(3)
C(8)-N(3)-Fe(1)	102.68(19)	C(22)-C(19)-C(21)	107.6(3)
C(7)-N(3)-Fe(1)	102.84(19)	C(20)-C(19)-N(3)	108.8(3)
C(19)-N(3)-Fe(1)	123.9(2)	C(22)-C(19)-N(3)	110.9(3)
C(9)-N(4)-C(13)	121.7(3)	C(21)-C(19)-N(3)	111.2(3)
C(9)-N(4)-Fe(1)	118.5(2)	C(23)-N(5)-C(27)	117.0(3)
C(13)-N(4)-Fe(1)	119.4(2)	C(23)-N(5)-Fe(1)	128.8(2)
C(2)-C(1)-N(1)	108.8(3)	C(27)-N(5)-Fe(1)	114.1(2)
N(2)-C(2)-C(3)	120.6(3)	N(5)-C(23)-C(24)	122.6(3)
N(2)-C(2)-C(1)	113.9(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	125.5(3)	C(26)-C(25)-C(24)	118.5(3)
C(2)-C(3)-C(4)	117.7(3)	C(25)-C(26)-C(27)	118.4(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(3)	N(5)-C(27)-C(26)	123.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	118.1(3)	N(5)-C(27)-C(28)	113.3(3)

C(26)-C(27)-C(28)	122.9(3)	F(9)-As(2)-F(7)	89.04(15)
N(7)-C(28)-N(6)	126.8(3)	F(10)-As(2)-F(7)	87.91(17)
N(7)-C(28)-C(27)	119.5(3)	N(8)-C(29)-C(30)	177.5(10)
N(6)-C(28)-C(27)	113.7(3)	N(8A)-C(29A)-C(30A)	170(3)
N(7)#1-N(6)-C(28)	116.0(3)	N(9)-C(31)-C(32A)	165(2)
N(7)#1-N(6)-Fe(1)	126.0(2)		
C(28)-N(6)-Fe(1)	117.8(2)		
C(28)-N(7)-N(6)#1	117.1(3)		
F(3)-As(1)-F(2)	91.8(3)		
F(3)-As(1)-F(6)	90.9(2)		
F(2)-As(1)-F(6)	91.08(19)		
F(3)-As(1)-F(1)	92.1(2)		
F(2)-As(1)-F(1)	88.88(17)		
F(6)-As(1)-F(1)	176.9(2)		
F(3)-As(1)-F(4)	90.6(2)		
F(2)-As(1)-F(4)	177.7(2)		
F(6)-As(1)-F(4)	88.91(18)		
F(1)-As(1)-F(4)	91.01(17)		
F(3)-As(1)-F(5)	177.7(2)		
F(2)-As(1)-F(5)	89.5(2)		
F(6)-As(1)-F(5)	91.0(2)		
F(1)-As(1)-F(5)	85.95(18)		
F(4)-As(1)-F(5)	88.2(2)		
F(12)-As(2)-F(11)	90.4(3)		
F(12)-As(2)-F(8)	92.9(2)		
F(11)-As(2)-F(8)	91.5(2)		
F(12)-As(2)-F(9)	91.1(2)		
F(11)-As(2)-F(9)	177.8(2)		
F(8)-As(2)-F(9)	90.08(17)		
F(12)-As(2)-F(10)	92.1(2)		
F(11)-As(2)-F(10)	90.9(2)		
F(8)-As(2)-F(10)	174.4(2)		
F(9)-As(2)-F(10)	87.36(17)		
F(12)-As(2)-F(7)	179.9(2)		
F(11)-As(2)-F(7)	89.5(2)		
F(8)-As(2)-F(7)	87.06(17)		

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome:

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

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 21195ocu.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	17(1)	12(1)	18(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
N(1)	19(1)	15(1)	22(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
N(2)	21(1)	17(1)	20(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
N(3)	19(1)	16(1)	21(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
N(4)	21(1)	15(1)	22(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
C(1)	23(2)	19(2)	25(2)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(2)	22(2)	14(2)	23(2)	1(1)	-3(1)	2(1)
C(3)	28(2)	20(2)	29(2)	-3(1)	-4(1)	-4(1)
C(4)	40(2)	20(2)	31(2)	-9(2)	-1(2)	-1(2)
C(5)	33(2)	22(2)	26(2)	-4(1)	2(2)	4(2)
C(6)	23(2)	18(2)	21(2)	2(1)	-3(1)	3(1)
C(7)	22(2)	16(2)	27(2)	-2(1)	-2(1)	2(1)
C(8)	18(2)	21(2)	25(2)	-2(1)	-3(1)	0(1)
C(9)	24(2)	15(2)	26(2)	-2(1)	-3(1)	5(1)
C(10)	23(2)	27(2)	29(2)	1(2)	-8(1)	2(2)
C(11)	30(2)	33(2)	27(2)	5(2)	-9(2)	4(2)
C(12)	30(2)	27(2)	22(2)	4(1)	-1(1)	5(2)
C(13)	23(2)	17(2)	22(2)	-1(1)	2(1)	5(1)
C(14)	26(2)	18(2)	22(2)	0(1)	0(1)	2(1)
C(15)	22(2)	19(2)	26(2)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(16)	23(2)	21(2)	32(2)	2(2)	3(1)	3(1)
C(17)	27(2)	25(2)	33(2)	3(2)	7(2)	0(2)
C(18)	30(2)	23(2)	25(2)	-3(1)	2(2)	-4(2)
C(19)	24(2)	20(2)	21(2)	3(1)	3(1)	1(1)
C(20)	26(2)	27(2)	21(2)	2(1)	1(1)	1(2)
C(21)	23(2)	31(2)	32(2)	3(2)	2(1)	-2(2)
C(22)	33(2)	20(2)	25(2)	2(1)	4(1)	0(2)
N(5)	21(1)	14(1)	18(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(23)	22(2)	19(2)	21(2)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
C(24)	27(2)	25(2)	24(2)	-1(1)	-6(1)	-3(2)
C(25)	27(2)	28(2)	31(2)	-2(2)	-11(2)	3(2)
C(26)	27(2)	17(2)	29(2)	-1(1)	-5(1)	2(1)
C(27)	19(2)	20(2)	19(2)	-1(1)	-1(1)	-2(1)

C(28)	17(2)	16(2)	18(2)	0(1)	-1(1)	-1(1)
N(6)	16(1)	20(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
N(7)	21(1)	18(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
As(1)	39(1)	25(1)	29(1)	-3(1)	4(1)	-4(1)
F(1)	67(2)	87(2)	40(2)	-19(2)	-1(1)	16(2)
F(2)	105(3)	52(2)	109(3)	-20(2)	-48(2)	32(2)
F(4)	95(3)	52(2)	87(2)	-19(2)	-15(2)	26(2)
F(3)	71(2)	103(3)	121(3)	-5(3)	24(2)	-43(2)
F(5)	85(2)	75(2)	90(3)	-20(2)	39(2)	-34(2)
F(6)	139(4)	63(2)	45(2)	-11(2)	-21(2)	5(2)
As(2)	35(1)	22(1)	48(1)	7(1)	1(1)	0(1)
F(7)	52(2)	53(2)	65(2)	-20(1)	10(1)	-11(1)
F(8)	37(2)	102(3)	85(2)	-14(2)	2(2)	4(2)
F(9)	68(2)	55(2)	46(2)	0(1)	2(1)	8(2)
F(10)	61(2)	78(2)	87(2)	-2(2)	-6(2)	34(2)
F(11)	141(4)	111(4)	85(3)	57(3)	24(3)	-7(3)

F(12)	141(4)	40(2)	145(4)	-29(2)	14(3)	-33(2)
N(8)	53(4)	67(6)	62(4)	3(4)	5(4)	-5(4)
C(29)	54(4)	37(4)	51(5)	7(3)	7(3)	-2(3)
C(30)	60(4)	57(4)	79(6)	-1(4)	22(4)	-4(4)
N(8A)	62(9)	57(9)	62(8)	10(8)	6(8)	-2(8)
C(29A)	55(6)	47(6)	62(7)	7(6)	6(6)	1(6)
C(30A)	53(8)	57(8)	79(9)	8(8)	7(8)	-6(7)
N(9)	70(8)	43(5)	110(11)	-2(5)	-39(6)	-1(4)
C(31)	100(20)	62(7)	33(13)	0(5)	-29(10)	-2(8)
C(32A)	104(15)	52(6)	83(10)	24(7)	-51(13)	-5(6)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 21195ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6471	2638	5641	27
H(1B)	6314	3424	5269	27
H(3)	6082	4222	6221	31
H(4)	5214	4495	6880	36
H(5)	4197	3727	6880	32
H(7A)	3554	2771	5814	26
H(7B)	3569	2480	6473	26
H(8A)	3500	893	5355	26
H(8B)	3004	1603	5542	26
H(10)	2749	1835	4406	32
H(11)	3159	2578	3634	36
H(12)	4253	3190	3729	32

H(14A)	5162	3531	4892	26
H(14B)	5452	3205	4299	26
H(16A)	6287	965	4928	37
H(16B)	6800	1585	5253	37
H(16C)	6987	1243	4635	37
H(17A)	7017	2439	4072	42
H(17B)	7043	2862	4691	42
H(17C)	6489	3145	4194	42
H(18A)	6084	1437	3821	39
H(18B)	5592	2202	3817	39
H(18C)	5394	1441	4185	39
H(20A)	4326	976	7268	37
H(20B)	4145	1873	7100	37
H(20C)	4819	1455	6852	37
H(21A)	2841	832	6258	43
H(21B)	2952	1575	6680	43
H(21C)	3075	699	6924	43
H(22A)	4638	242	6269	39
H(22B)	3916	108	5904	39
H(22C)	3976	-115	6577	39
H(23)	6014	2152	6568	25
H(24)	6896	1469	7070	30
H(25)	7093	130	6861	35
H(26)	6408	-469	6113	29
H(30A)	6428	4505	2592	97
H(30B)	6745	3778	2961	97
H(30C)	6622	4610	3268	97
H(30D)	6792	3820	2671	94
H(30E)	6451	4681	2612	94
H(30F)	6193	3991	2180	94
H(32A)	4306	-1959	7370	122
H(32B)	4759	-1973	7969	122
H(32C)	5070	-2346	7401	122

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21195ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(12)#2	0.99	2.56	3.476(6)	154.5
C(3)-H(3)...F(11)#2	0.95	2.48	3.207(5)	132.8
C(7)-H(7A)...F(7)	0.99	2.63	3.585(5)	163.2
C(7)-H(7B)...F(5)#3	0.99	2.62	3.524(5)	151.2
C(8)-H(8A)...N(7)#1	0.99	2.63	3.133(4)	111.6
C(8)-H(8A)...F(10)#4	0.99	2.58	3.238(5)	124.0
C(8)-H(8B)...F(7)#4	0.99	2.48	3.196(4)	129.0
C(10)-H(10)...F(7)#4	0.95	2.45	3.244(5)	140.8
C(12)-H(12)...N(8 ^a)	0.95	2.48	3.344(8)	151.0
C(12)-H(12)...N(8A ^b)	0.95	2.65	3.440(19)	140.4
C(14)-H(14A)...F(8)	0.99	2.48	3.293(5)	139.1
C(14)-H(14B)...N(8A ^b)	0.99	2.57	3.48(2)	152.7

C(16)-H(16A)...N(6)	0.98	2.62	3.400(4)	136.6
C(17)-H(17A)...F(1)#5	0.98	2.45	3.427(5)	176.4
C(17)-H(17C)...F(12)#2	0.98	2.36	3.103(6)	132.0
C(18)-H(18C)...N(6)	0.98	2.69	3.494(4)	139.1
C(18)-H(18C)...N(7)#1	0.98	2.59	3.551(4)	168.1
C(20)-H(20B)...F(5)#3	0.98	2.61	3.561(5)	163.4
C(20)-H(20C)...N(5)	0.98	2.62	3.477(4)	145.5
C(23)-H(23)...N(2)	0.95	2.60	3.086(4)	112.2
C(30 ^a)-H(30A ^a)...F(4)#6	0.98	2.45	3.188(9)	132.1
C(30 ^a)-H(30B ^a)...F(2)#5	0.98	2.50	3.423(10)	155.9
C(30A ^b)-H(30D ^b)...F(2)#5	0.98	2.41	3.18(2)	134.8
C(30A ^b)-H(30E ^b)...F(4)#6	0.98	2.20	3.07(2)	147.0

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

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

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

#6 $x, -y+1, z-1/2$