

Radikalkationensalze und Charge-  
transfer-Verbindungen  
elektronenreicher Chalkogenanthrene  
und TTF-Derivate

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Karen-Christina Schipmann

aus Grafschaft

Bonn, 2018

Angefertigt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck
2. Gutachter: Prof. Dr. Werner Mader

Tag der Promotion: 27.03.2019  
Erscheinungsjahr 2019

For science!

*(GLaDOS, Portal 2)*

# Inhalt

A. Einleitung .....	1
1. Anfänge der Forschung im Bereich „organische Metalle“	1
2. Organische Metalle – Voraussetzungen für hohe Leitfähigkeiten	2
3. Radikalkationen – Geeignete Kandidaten	5
3.1. Elektronenreiche Chalkogenanthrene	5
3.2. Bekannte Verbindungen elektronenreicher Chalkogenanthrene	9
3.3. Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalen	14
B. Geräte und Methoden .....	16
1. Schutzgasapparatur und Schlenk-Technik	16
2. Cyclovoltammetrie	17
3. Röntgen-Einkristalldiffraktometrie	19
4. Leitfähigkeit	19
5. Magnetische Messung	21
6. DSC-Messung	22
7. Verwendete Reagenzien	23
C. Diskussion der Ergebnisse .....	24
1. Verbindungen mit Tetramethoxyselenanthren $\text{SeA}(\text{OMe})_4$	24
1.1. $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	25
1.2. $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$	29
1.3. $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{NTf}_2$	35
2. Verbindungen mit Bismethyldioxyselenanthren $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$	38
2.1. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}[\text{FeCl}_4]$	39
2.2. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}[\text{FeBr}_4]$	42
2.3. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$	44
2.4. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{CuBr}_4]$	48
2.5. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$	50
3. Verbindungen mit Tetramethoxythianthren $\text{TA}(\text{OMe})_4$	54
3.1. Charge-Transfer-Addukte mit TCNP	55
3.2. $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{FeCl}_4]\cdot\text{MeCN}$	58
3.3. $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2\text{MeCN}$	61
3.4. $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$	66
3.5. $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{AuCl}_4]$	70

3.6.	TA(OMe) <sub>4</sub> [NbCl <sub>6</sub> ]·MeCN	72
3.7.	{TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> [Ta <sub>2</sub> OF <sub>10</sub> ]	74
4.	Verbindungen mit Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalen TM-DBTTF	79
4.1.	Aufbau und Eigenschaften	79
4.2.	Charge-Transfer-Addukt mit TCNP	81
4.3.	TM-DBTTF[FeCl <sub>4</sub> ]	85
4.4.	TM-DBTTF[CuX <sub>2</sub> ], X = Cl, Br	86
D.	Experimenteller Teil .....	89
1.	Reaktionen mit Tetramethoxyselenanthren SeA(OMe) <sub>4</sub>	89
2.	Reaktionen mit Bismethylenedioxselenanthren SeA(OCH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	90
3.	Reaktionen mit Tetramethoxythianthren TA(OMe) <sub>4</sub>	92
4.	Reaktionen mit Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalen TM-DBTTF	95
E.	Zusammenfassung .....	97
F.	Literaturverzeichnis .....	100
G.	Abbildungsverzeichnis .....	103
H.	Kristallografische Daten .....	110
I.	Danksagung .....	154

# A. Einleitung

## 1. Anfänge der Forschung im Bereich „organische Metalle“

Organische Feststoffe mit vergleichsweise hoher elektrischer Leitfähigkeit sind seit den 1950er Jahren bekannt. Zugrunde lag die Beobachtung, dass einige polycyclische Aromaten bei Umsetzung mit Halogenen schwarze Feststoffe mit geringen elektrischen Widerständen bilden. Besonders fielen hierbei die im Jahr 1954 entdeckten Verbindungen aus Perylen und Iod bzw. Brom auf [1]. Diese haben mit  $10^{-3}$  bis 50 S/cm eine ungewöhnlich hohe Leitfähigkeit und erwiesen sich als beständiger als andere, ähnliche Verbindungen. Diese Substanzen wurden als „organische Halbleiter“ bezeichnet.

Als das erste „organische Metall“ gilt die 1973 entdeckte Charge-Transfer-Verbindung aus den Molekülen Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ), deren Leitfähigkeit mit ca. 700 S/cm bei Raumtemperatur tatsächlich im Bereich von Metallen liegt [2].

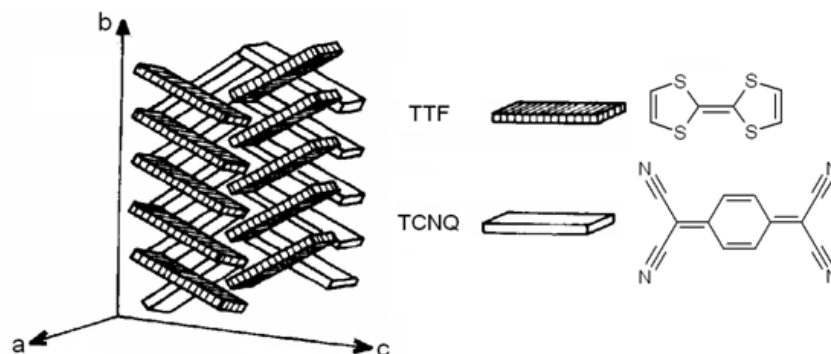


Abb. A-1: In der Struktur von TTF-TCNQ liegen die Moleküle in getrennten Stapeln vor. Die Abbildung wurde leicht variiert [3] entnommen.

Der Begriff „Charge-Transfer-Verbindung“ bedeutet, dass während der Bildung der Addukt-Verbindung ein Ladungstransfer von den Donor- zu den Akzeptormolekülen stattfindet. In diesem Fall fungiert das elektronenreiche TTF als Donor und das elektronenarme TCNQ als Akzeptor. Obwohl die Moleküle Radikalkationen bzw. -anionen bilden können, werden nicht unbedingt ganzzahlige Ladungsmengen pro Molekül übertragen. Die hohe Leitfähigkeit der Verbindung ist dadurch begründet, dass die Donormoleküle (TTF) und Akzeptormoleküle (TCNQ) getrennte Stapel bilden (Abb. A-1). Durch die partielle Ladungsübertragung von TTF- auf TCNQ-Moleküle sind die einzelnen Stapel unterschiedlich geladen. Diese Ladungen können nun entlang der Stapel wandern und dadurch einen elektrischen Stromfluss in dieser

Richtung ermöglichen. Entsprechend ist die hohe Leitfähigkeit nur in Stapelrichtung vorhanden; TTF-TCNQ ist ein ausgeprägt anisotroper Leiter.

Seit der Entdeckung dieser Substanz wurden zahlreiche Charge-Transfer-Addukte geeigneter Donor- und Akzeptormoleküle gewonnen und untersucht, wobei die elektrischen Leitfähigkeiten je nach Molekül und dessen räumlichem Aufbau stark unterschiedlich waren. Man fand von Isolatoren über Halbleiter bis zu metallischen Leitern Addukte mit weit gefächerten Eigenschaften. Es zeigte sich, dass bestimmte Moleküle besonders geeignet sind, um Feststoffe mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Insbesondere planare Moleküle mit einem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem erwiesen sich als gute Startmaterialien. Doch ob die jeweilige Verbindung zu leitfähigen Kristallen führt, kann nur schwer vorausgesagt werden.

Ein weiterer Teil des Forschungsgebiets beschäftigt sich mit Radikalkationensalzen, in denen dem Donormolekül statt einem entsprechenden organischen Akzeptormolekül ein Metallsalzanion entgegengestellt ist. In diesem Fall liegt keine rein organische Substanz mehr vor, jedoch können sich andere interessante Wechselwirkungen ergeben, zum Beispiel in Bezug auf das magnetische Verhalten des Stoffes. Auch aus dieser Verbindungsklasse wurden zahlreiche Substanzen untersucht, vor allem ausgehend von TTF und seinen Derivaten, aber auch mit anderen geeigneten Donor-Molekülen. Dargestellt werden Substanzen dieser Art in der Regel durch direkte Redoxreaktionen mit einer oxidationsfähigen Metallverbindung und anschließender Kristallisation aus einer Lösung oder aber durch Elektrokristallisation. Die erhaltenen Substanzen weisen in der Regel eine dunkle Farbe auf und sind Halbleiter.

## **2. Organische Metalle – Voraussetzungen für hohe Leitfähigkeiten**

Damit eine organische Charge-Transfer-Verbindung oder ein Radikalkationensalz eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen kann, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. Eine geschickte Auswahl der Moleküle legt den Grundstock für die gewünschten Eigenschaften in den Charge-Transfer-Addukten bzw. den ionischen Verbindungen mit Metallsalzanionen. Da die Moleküle als Elektronendonator, -akzeptor oder Radikalion fungieren sollen, sind Substanzen mit besonders hoher (bzw. niedriger) Elektronendichte von Vorteil. Die Bereitschaft, ein Elektron abzugeben oder aufzunehmen, kann durch elektronenziehende oder -schiebende Substituenten stark

beeinflusst werden (+M- bzw. -M-Effekt). Außerdem sollte das Molekül über ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem verfügen, da so Ladungen im Molekül besser stabilisiert werden können. Die chemische Stabilität von Radikationen ist überdies deutlich höher, wenn die Redoxreaktion reversibel verläuft; auch dies ist ein nützliches, wenn auch nicht notwendiges Auswahlkriterium.

Sehr wichtig dagegen ist, dass die Moleküle eine planare Struktur aufweisen und somit im Kristall dichte Stapel bilden können. Auf diese Weise können die Moleküle durch  $\pi$ -Wechselwirkungen interagieren; das sogenannte „ $\pi$ -stacking“ ist möglich. Hierbei bilden sich durch Überlappen der Molekülorbitale Leitungsbänder aus, sodass elektrische Leitung entlang der Stapel möglich ist. Die Teilchen sollten dabei äquidistante Abstände haben. Außerdem müssen Anionen und Kationen getrennte Stapel bilden. In gemischten Stapeln, in denen Donor und Akzeptor alternierend angeordnet sind, können sich sogenannte Coulomb-Senken bilden, indem zwar eine Ladung vom Donor- an das nächste Akzeptormolekül weitergegeben wird, aber danach keine weitere Wanderung von Elektronen und somit nur eine gehemmte elektrische Leitung erfolgt.

Eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen bzw. Radikal-Ionen führt nicht in jedem Fall zu Stapelbildung. Oft wird stattdessen eine Dimerisierung beobachtet. Klassische Radikale bilden dabei meist  $\sigma$ -Dimere, bei denen die entstandene Bindung über einzelne Atome erfolgt, was einer typischen Einfachbindung entspricht. In den hier betrachteten Verbindungen wird stattdessen oft ein verkürzter Abstand der schwereren enthaltenen Atome beobachtet, wie z.B. zwischen den Schwefel- oder Selenatomen in den Chalkogenanthren-Molekülen (s. Kap. A.3.1). Im Fall von Molekülen, in denen viele delokalisierte Elektronen vorhanden sind, gibt es darüber hinaus noch die Möglichkeit,  $\pi$ -Dimere zu bilden. Dabei treten oft die gesamten delokalisierten  $\pi$ -Systeme der beiden Moleküle miteinander in Wechselwirkung; die Teilchen ordnen sich parallel zueinander an.

Auch innerhalb eines Molekülstapels kann Dimerisierung erfolgen. Dies führt dazu, dass zwischen den einzelnen Teilchen keine gleichmäßigen Abstände mehr vorhanden sind. In dem Fall können sich deutlich schlechter Leitungsbänder im Molekülstapel aufbauen; stattdessen ergibt sich oft eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Die betroffenen Substanzen sind in der Konsequenz Halbleiter. Der Effekt, dass statt gleichmäßigen Abständen zwischen Teilchen alternierend längere und kürzere Abstände vorliegen, wird als Peierls-Verzerrung bezeichnet (Abb. A-2).



Da die Paarbildung im Stapel stets eine Energieerniedrigung für das System darstellt, ist dieses Phänomen oft zu beobachten.

Häufig ergibt sich in der parallelen Anordnung einen Versatz der Moleküle, was zu schrägen Stapeln führt. Die Propagationsrichtung des Stapels fällt dann nicht mehr mit der Molekülebenen-Normalen zusammen.

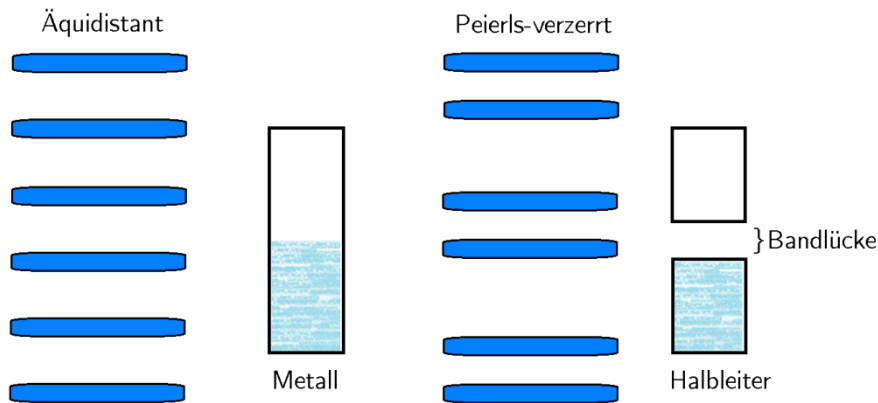


Abb. A-2: Paarbildung innerhalb eines Molekülstapels (Peierls-Verzerrung) bedeutet eine Energieerniedrigung für das System. Verbunden damit ist die Verzerrung mit einem Übergang vom metallischen in den halbleitenden Zustand.

Besonders gute Leitfähigkeit findet man in Substanzen mit Molekülen in einem Oxidationszustand zwischen 0 und 1. In diesen Verbindungen hat das Radikalion formal eine nicht ganzzahlige Oxidationsstufe. Dies kann so interpretiert werden, dass nicht alle Ionen die gleiche Ladung aufweisen, also z.B. sowohl geladene als auch neutrale Moleküle vorhanden sind. Wenn diese im Kristall trotzdem gleichwertig und in Stapeln angeordnet sind, ist eine ständige Umverteilung bzw. Wanderung der Ladungen besonders begünstigt. Eine solche Verbindung ist jedoch nicht einfach zu synthetisieren, da die Edukte oft unabhängig von genauen Einwaagen in ganzzahligen Verhältnissen miteinander reagieren. Zwar zeigt das Beispiel TTF-TCNQ, dass auch in 1:1-Verbindungen nicht ganzzahlige Oxidationsstufen möglich sind, jedoch müssen für den partiellen Ladungstransfer die Redoxpotentiale der Komponenten in sehr engen Grenzen zueinander passen.

### 3. Radikalkationen – Geeignete Kandidaten

#### 3.1. Elektronenreiche Chalkogenanthrene

Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Moleküle gefunden und untersucht, die die genannten Bedingungen für die Bildung von Radikalkationensalzen und Charge-Transfer-Addukten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit erfüllen. Genauer betrachtet werden sollen in diesem Abschnitt die Chalkogenanthrene.

Chalkogenanthrene sind Heterocyclen, in denen zwei Benzolringe über cis-ständige Chalkogen-Atome miteinander verknüpft sind. Sie sind aufgrund dieser Heteroatome elektronenreiche Verbindungen und somit vergleichsweise leicht zu oxidieren. Die Verbindungsklasse ist mit den Heteroatomen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bekannt (Abb. A-3). Auch gemischte Chalkogenanthrene wie zum Beispiel das Phenoxathiin, das Sauerstoff und Schwefel enthält, können dargestellt werden. Diese Moleküle sind im Neutralzustand nicht eben, können aber zu planaren Radikalkationen mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem oxidiert werden.

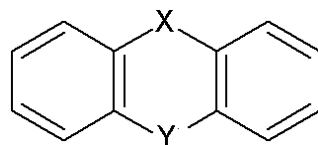


Abb. A-3: Allgemeine Formel der Chalkogenanthrene; X,Y = O, S, Se, Te

Diese Verbindungen, insbesondere Thianthren (X,Y = S) und Selenanthren (X,Y = Se), wurden bereits zu verschiedenen Verbindungen mit interessanten Eigenschaften umgesetzt. Diese beiden Chalkogenanthrene und ihre Derivate sind leichter erhältlich als die leichteren und schwereren Homologen; besonders Telluranthren (X,Y = Te), aber auch Dibenzodioxin (X,Y = O) können nicht ohne größeren Aufwand hergestellt werden. In der Fachliteratur findet man sowohl einige Adduktverbindungen mit anderen organischen Molekülen als auch einfache Radikalkationensalze.

Thianthren zum Beispiel wurde schon 1962 nach EPR-Messungen als Radikalkationenbildner erkannt [4] und wird seit den 1970er Jahren zu entsprechenden Salzen umgesetzt, z.B. mit Perchlorat [5], Hexafluoridoantimonat [6] oder Tetrafluoridoborat [7] als Anionen. Die Verbindungen sind in der Regel dunkelblau, die Kristallstruktur – und damit der genaue Aufbau – wurde jedoch in vielen Fällen nicht untersucht. Auch einige Charge-Transfer-Verbindungen mit Thianthren als Donormolekül sind bekannt. Verbindungen mit dem Selen-Analogen des Thianthrens, Selenanthren, sind deutlich weniger in der Literatur zu finden. Hier

fällt vor allem die von R. T. Tjahjanto untersuchte Reaktion mit  $\text{AlCl}_3$  auf [8]: Aus einem Reaktionsgemisch aus Selenanthren und Aluminiumtrichlorid können sich sowohl Adduktverbindungen als auch Radikalkationen ergeben. Bei der Umsetzung von  $\text{AlCl}_3$  mit Thianthren konnte sogar eine Verbindung mit einem ungewöhnlichen Tripeldeckermolekül  $(\text{Thianthren})_3^{2+}$  erhalten werden.

Interessant sind auch Chalkogenanthren-Derivate, die durch funktionelle Gruppen besonders elektronenreich sind. Diese Moleküle sind besonders leicht zu oxidieren. Typische Verbindungen dieser Klasse sind Alkoxy-Chalkogenanthrene. Diese besitzen zusätzliche Alkoxygruppen in para-Position zu den Chalkogen-Atomen an den aromatischen Ringen des Moleküls.

Beispiele hierfür sind die in dieser Arbeit untersuchten Tetramethoxy-Chalkogenanthrene. Die vier Methoxygruppen, die am aromatischen Ring den Chalkogen-Atomen gegenüber liegen, üben einen +M-Effekt auf das System aus, weshalb die Elektronendichte im Molekül zusätzlich erhöht wird und dieses bei noch niedrigeren Potentialen oxidiert werden kann. Im Folgenden werden für die Moleküle die Abkürzungen  $\text{TA}(\text{OMe})_4$  (Tetramethoxythianthren) und  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  (Tetramethoxyselenanthren) verwendet (Abb. A-4).

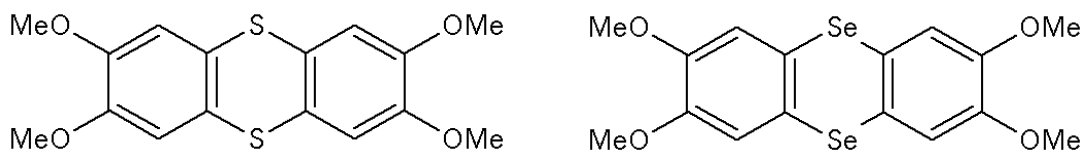


Abb. A-4: Strukturformeln der Moleküle Tetramethoxythianthren  $\text{TA}(\text{OMe})_4$  (links) und Tetramethoxyselenanthren  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  (rechts)

Durch Oxidation der Chalkogenanthrene lassen sich sowohl Radikalkationen als auch Dikationen erzeugen. Strukturell auffällig ist dabei die Planarisierung des Moleküls infolge der Oxidation. Das neutrale Chalkogenanthren weist im Kristall zwischen den Benzolringen einen Interplanarwinkel von ca.  $130^\circ$  auf. Dieser Winkel wird als Faltungswinkel bezeichnet. Das Radikalkation ist in allen bekannten Verbindungen nahezu planar (Abb. A-5).

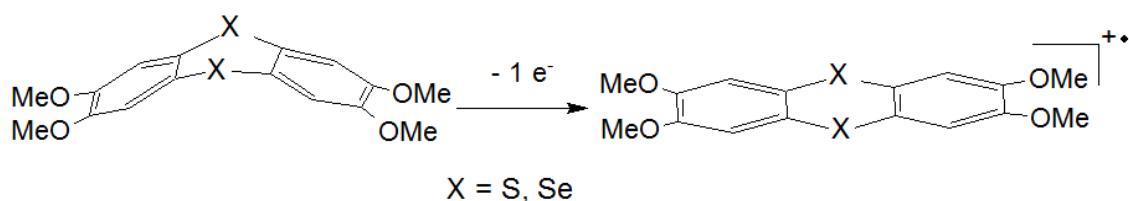


Abb. A-5: Bei der Bildung des Radikalkations werden die im Neutralzustand gefalteten Chalkogenanthren-Moleküle planar.

Ein planares Chalkogenanthren-Molekül in der Kristallstruktur ist somit ein starkes Indiz für das Vorliegen eines Radikalkations. Eine Ausnahme zu dieser Regel zeigt sich jedoch zum Beispiel im 1:3-Charge-Transfer-Addukt aus Tetramethoxyselenanthren und Tetracyanopyrazin [9]: Hier ist ein vollkommen planares Selenanthren-Molekül enthalten. Die Tatsache, dass die Substanz diamagnetisch ist, spricht jedoch dafür, dass hier sehr wahrscheinlich kein Radikalkation entstanden ist. Da die nötige Energie zur Planarisierung oder Inversion des Moleküls jedoch sehr gering ist, kann es trotzdem zur Planarität kommen – für das strukturell analoge Thianthren wurde eine Inversionsenergie von lediglich 1 kJ/mol berechnet [10].

Die leichtere Oxidierbarkeit der mit Alkoxygruppen substituierten Chalkogenanthrene ist besonders deutlich im Cyclovoltammogramm erkennbar (s. Abb. A-6).

Die gegen eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode gemessenen Oxidationspotentiale von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  verringern sich für die Bildung des Radikalkations von 1,3 V auf 0,9 V und für die Bildung des Dikations von 2,0 V auf 1,3 V. Außerdem laufen im unsubstituierten Selenanthren beide Oxidationen irreversibel ab, was keine gute Voraussetzung für die Bildung beständiger Radikalkationensalze ist.

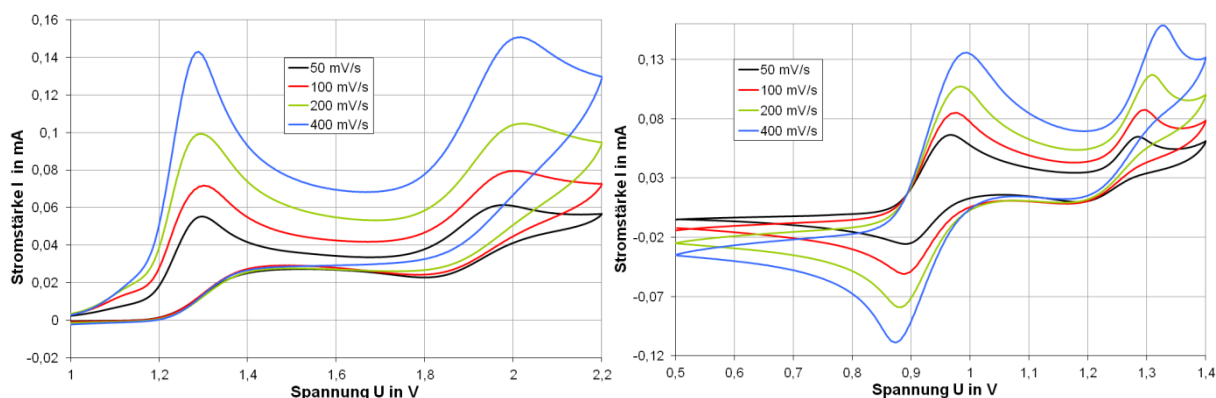


Abb. A-6: Cyclovoltammogramme von Selenanthren (links) und Tetramethoxyselenanthren (rechts), jeweils gemessen in Acetonitril vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  an Luft

Das Tetramethoxyselenanthren dagegen zeigt eine reversible Oxidation zum Radikalion. Dies ist an den nahezu identischen Integralen der Oxidations- und Reduktionssignale erkennbar; bei Hin- und Rückreaktion werden also etwa gleich viele Ladungen umgesetzt. Das Molekül sollte somit gut zur Bildung von Radikalkationensalzen geeignet sein. Die Oxidation zum Dikation erfordert ein deutlich höheres Potential; somit ist zu erwarten, dass das Radikalkation unter milden Bedingungen nicht zum zweifach geladenen Ion weiterreagiert.

Thianthren und Tetramethoxythianthren zeigen analoges Verhalten. Auch hier liegen die jeweiligen Oxidationspotentiale im gleichen Bereich und das elektronenreiche Tetramethoxy-Derivat zeigt eine deutlich reversibler ablaufende Oxidationsreaktion. Aus elektrochemischer Sicht sind sich die Moleküle also sehr ähnlich; unterschiedliches Reaktionsverhalten ist vermutlich eher auf die unterschiedliche Größe von Schwefel und Selen zurückzuführen.

Die Lösungen der Radikalkationen weisen eine intensive Farbe auf, dunkelgrün oder dunkelblau im Falle des  $\text{TA}(\text{OMe})_4$ , dunkelblau im Fall des  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  (Abb. A-7). Auch die Kristalle der Radikalkationensalze sind dunkel, oft dunkelblau oder schwarz.



Abb. A-7: Die Lösung eines Tetramethoxyselenanthren-Radikalkationensalzes ist intensiv blau gefärbt

In aprotischen organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Methylenchlorid sind die Ionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur stabil, weshalb die Handhabung in Schlenkgefäßen gut möglich ist. Sollte eine Weiterreaktion zum Dikation stattfinden, ist dies an einer Gelbfärbung der Lösung erkennbar. Da diese jedoch in der Regel erst bei schärferen Reaktionsbedingungen eintritt, konnte meist das gewünschte Radikalkation erhalten werden.

In bestimmten Fällen konnten sogar Reaktionen an Luft durchgeführt werden, wenn das Salz sofort als Feststoff ausfiel oder das Radikalion erst beim Einengen der Flüssigkeit unter Bildung eines Niederschlags entstand. Bis auf wenige Einzelfälle sind die auskristallisierten Salze luftstabil. Ausnahmen sind zum Beispiel Verbindungen, die Lösungsmittelmoleküle enthalten, welche aus dem Kristall ausdampfen und ihn dadurch zerstören können.

Oft wird in den Radikalkationensalzen der Chalkogenanthrene eine Dimerisierung der Radikalkationen beobachtet. Nicht immer ist eindeutig zuzuordnen, ob in einer Verbindung ein  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Dimer vorliegt. Die theoretische Berechnung des HOMOs

eines Thianthren-Dimers zeigt, dass die Bindung vor allem über die Schwefelatome im Molekül erfolgt, obwohl der räumliche Aufbau eher ein  $\pi$ -Dimer erwarten lässt (Abb. A-8).

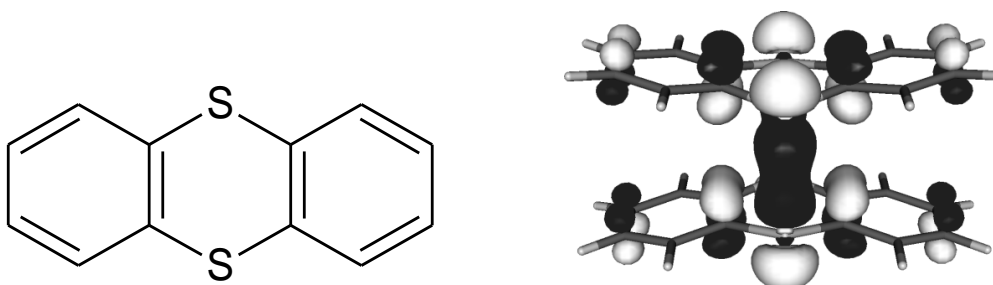


Abb. A-8: Links: Strukturformel des Thianthren-Moleküls. Rechts: Theoretische Berechnung der Kontur des HOMO des Thianthrenium-Radikalkationendimers (PBE0/def2-TZVPP). Abbildung entnommen aus [11].

Dies zeigt, dass die genaue Art der Wechselwirkungen nicht allein durch Betrachtung des strukturellen Aufbaus eines Dimers erkannt werden kann. Außerdem sind Mischungen aus verschiedenen bindenden Wechselwirkungen denkbar.

### 3.2. Bekannte Verbindungen elektronreicher Chalkogenanthrene

Im Fall der elektronreichen Chalkogenanthrene wurde Selenanthren in ähnlichem Maße wie Thianthren untersucht. Auch mit diesen Molekülen wurden bereits verschiedene Charge-Transfer-Addukte und Radikalkationensalze dargestellt.

Tetramethoxythianthren wurde mit zahlreichen Akzeptormolekülen zu Charge-Transfer-Addukten unterschiedlicher Zusammensetzung umgesetzt. Besonders ausführlich untersucht ist die dunkelblau gefärbte Adduktverbindung mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ), deren Struktur schon seit 1977 bekannt ist [12]. Das 1:1-Addukt enthält gewinkelte Thianthren-Moleküle, wobei einer der Benzolringe parallel zu zwei TCNQ-Molekülen oberhalb und unterhalb liegt. Die Verbindung und die isostrukturell aufgebaute Selenanthren-Verbindung wurden ausführlich von G. Klar und Mitarbeitern untersucht [13][14], ebenso wie einige weitere Addukte [15][16][17][18] (Abb. A-9). Es existieren sowohl Zusammensetzungen mit Chalkogenanthrenüberschuss als auch -unterschuss.

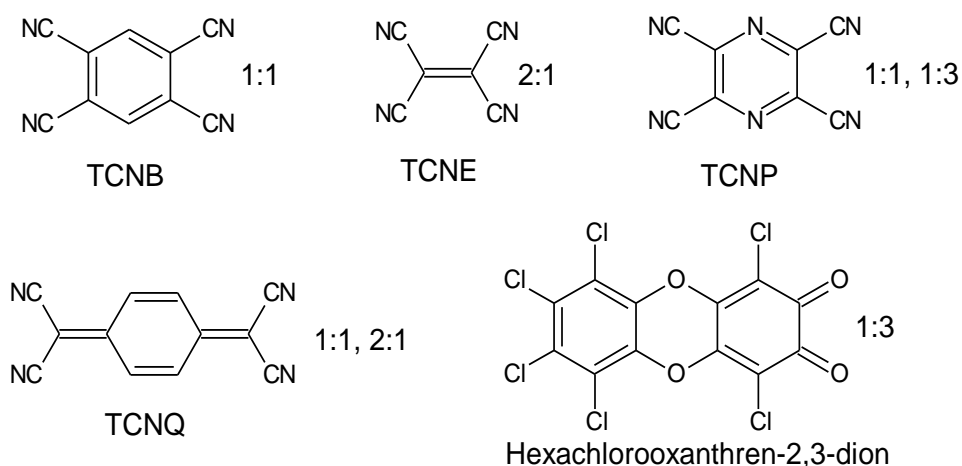


Abb. A-9: Verschiedene Akzeptormoleküle, mit denen Charge-Transfer-Addukte mit  $\text{ChA}(\text{OMe})_4$  dargestellt wurden. Angegeben ist das Verhältnis  $\text{ChA}(\text{OMe})_4$  : Akzeptor in der jeweiligen Verbindung.

In den Charge-Transfer-Verbindungen liegt der Faltungswinkel am Chalkogenanthren in der Regel zwischen dem Wert des neutralen Moleküls ( $126\text{--}134^\circ$ ) und dem des Radikalkations (planar,  $180^\circ$ ). Dies deutet auf eine unvollständige Ladungsübertragung vom Donor- auf das Akzeptor-Molekül hin, die bei der Bildung dieser Addukte stattfindet.

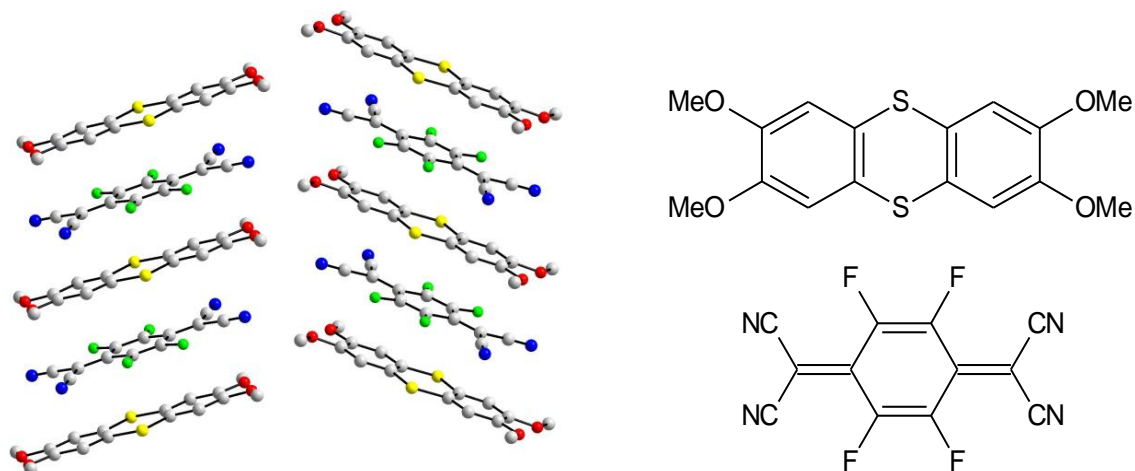


Abb. A-10: Im Charge-Transfer-Addukt  $\text{TA}(\text{OMe})_4\text{-TCNQF}_4$  sind planare Donor- und Akzeptormoleküle alternierend gestapelt [17].

In bestimmten Fällen kann in diesem Fall sogar eine vollständige Planarisierung des Chalkogenanthrens erreicht werden. So bilden sich im Charge-Transfer-Addukt mit dem sehr elektronenarmen Molekül  $\text{TCNQF}_4$  (7,7,8,8-Tetracyano-2,3,5,6-tetrafluorquinodimethan) Stapel aus alternierend angeordneten Donor- und Akzeptormolekülen [17] (Abb. A-10).

Die Planarität des Chalkogenanthrens kann auf eine vollständige Oxidation zum Radikalkation hindeuten. Die Moleküle sind beide parallel und äquidistant im

Abstand von  $3,3 \text{ \AA}$  angeordnet. In diesem Bereich kann es zu  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Elektronensystemen der Moleküle kommen. Jedoch ist aufgrund der abwechselnden Anordnung von Donor und Akzeptor im Stapel die Ausbildung von Coulomb-Senken wahrscheinlich, sodass keine hohe elektrische Leitfähigkeit der Verbindung erwartet werden kann.

Noch interessanter ist die 1:1-Verbindung von Tetramethoxythianthren oder -selenanthren mit DDQ (2,3-Dichlorido-5,6-dicyano-1,4-benzochinon). Hier entstehen sogar getrennte Stapel von Donor- und Akzeptor-Molekülen (Abb. A-11) [18]. Auch in dieser Verbindung sind die Chalkogenanthren-Moleküle planar, was bedeuten kann, dass ein vollständiger Elektronentransfer unter Bildung von Radikalkationen und -anionen stattgefunden hat. Die Kristallstruktur wurde nur für die Thianthren-Verbindung bestimmt. Die Verbindung ist kein metallischer Leiter, aber ein Halbleiter mit sehr geringer Bandlücke (0,58 eV).

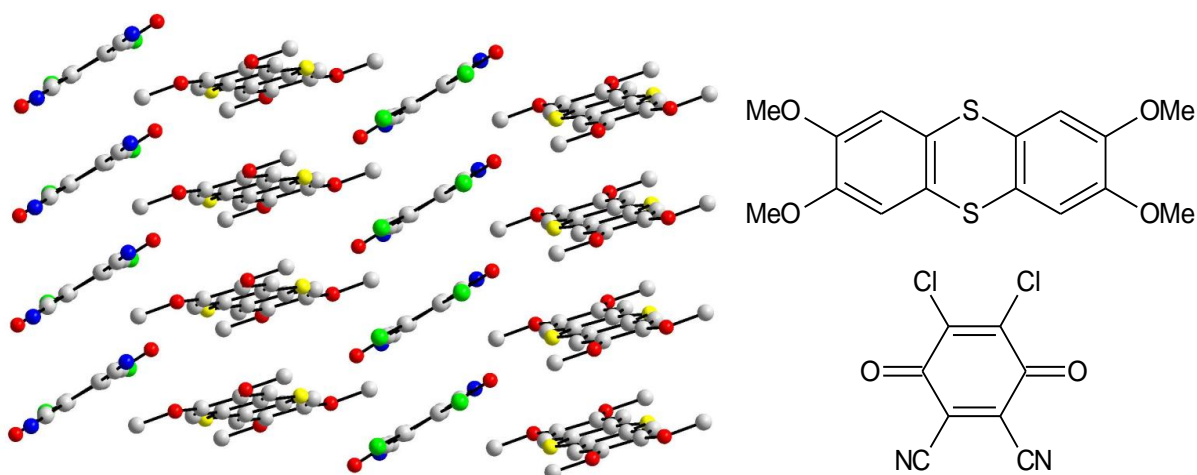


Abb. A-11: Aufbau des Kristalls von  $\text{TA}(\text{OMe})_4\text{-DDQ}$ . Die Struktur enthält planare Thianthrenmoleküle und getrennte Donor- und Akzeptorstapel [18].

Außer Charge-Transfer-Addukten sind auch vereinzelt Radikalkationensalze der elektronenreichen Chalkogenanthrene bekannt. Bisher wurden mehr Thianthren-Verbindungen als Selenanthren-Verbindungen gefunden und untersucht.

Im Jahr 1986 wurden die Verbindungen  $\text{TA}(\text{OMe})_4\text{I}_3$  und  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{SbCl}_6]\cdot\text{MeCN}$  von G. Klar et al. vorgestellt [19]. Beide Substanzen sind tiefblaue Salze, die aus der Reaktion von Tetramethoxythianthren mit elementarem Iod bzw.  $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$  in Lösung erhalten wurden. Im Triiodid-Salz bilden die Thianthren-Radikalkationen Dimere, wobei je zwei Moleküle übereinander liegen und die Schwefelatome der beiden Teilchen leicht aufeinander zu bewegt sind. Dadurch ist das Molekül nicht



mehr vollkommen planar, sondern weist einen Faltungswinkel von  $172^\circ$  auf. Die Dimere sind in stark versetzten Stapeln angeordnet.

Im Hexachloridoantimonat-Salz liegt das Thianthren vollkommen planar vor; es bilden sich Stapel aus äquidistanten, leicht gegeneinander verdrehten Molekülen. Der Abstand zwischen den Molekülebenen liegt bei  $3,53 \text{ \AA}$  und ist somit im Bereich möglicher Wechselwirkungen (Abb. A-12). Trotz der Stapelbildung weisen beide Substanzen keine metallische Leitfähigkeit auf, sondern sind lediglich Halbleiter.

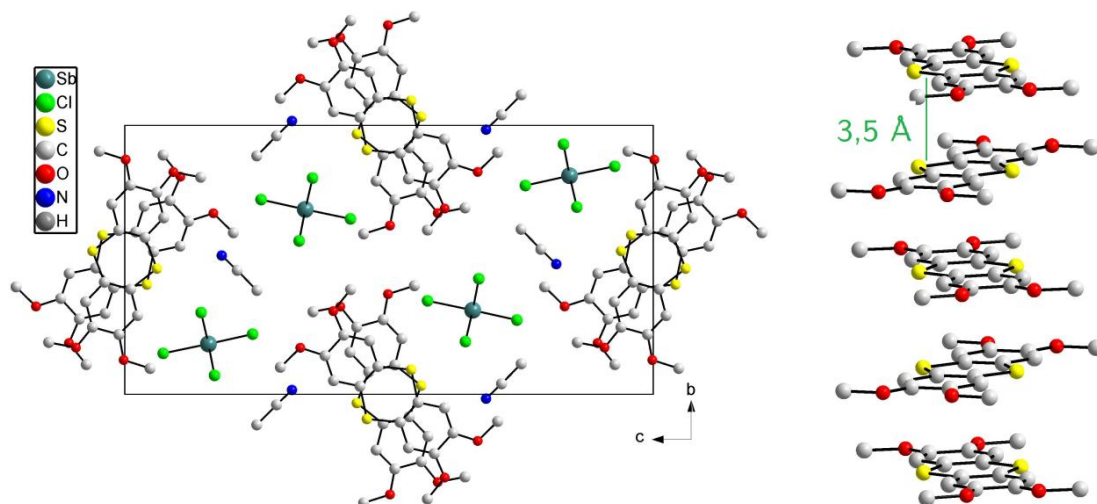


Abb. A-12: Erweiterte Elementarzelle von  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{SbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$  (Tetramethoxythianthren-hexachloridoantimonat), Blick entlang der a-Achse (links). Die Radikalkationen sind planar und äquidistant gestapelt (rechts) [19].

Auch im von Engman und Söderholm untersuchten Bis(ethylenedioxy)thianthrenium-hexafluoridoarsenat  $\text{TA}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2[\text{AsF}_6]$  [20] kommt es zwischen den Radikalkationen zu einer Dimerbildung. Die Struktur der Moleküle weicht erneut deutlich von der Planarität ab, die für Thianthren-Radikalkationen erwartet wird. Auch in dieser Verbindung liegen die Dimere stufenweise stark versetzt zueinander vor.

Im gleichen Jahr veröffentlichten diese Arbeitsgruppen auch eine umfassende cyclovoltammetrische Analyse verschiedener elektronenreicher Chalkogenanthrene [21]. Diese Untersuchungen erweiterten die Messungen von A.W. Addison an Tetramethoxythianthren und -selenanthren im Jahr 1977 [22] und von G. Klar aus dem Jahr 1985, in denen Thianthren und Selenanthren mit verschiedenen funktionellen Gruppen untersucht wurden [23]. Es zeigte sich, dass es in fast allen Fällen zwei Oxidationschritte gibt: Sowohl Radikalkation als auch Dikation können entstehen. Die zweite Oxidation ist nicht immer deutlich im Cyclovoltammogramm erkennbar und oft nicht reversibel. Tellurhaltige Chalkogenanthrene sind auch zum

Radikalkation nur irreversibel oxidierbar, aber Moleküle, die Sauerstoff, Schwefel und Selen in beliebiger Zusammensetzung enthalten, sollten reversibel und bei sehr ähnlichen Potentialen (0,8 V - 1,1 V vs. S.C.E.) zu Radikalkationen oxidiert werden können.

Zwei weitere Radikalkationensalze mit Tetramethoxychalkogenanthren-Molekülen sind in einer Veröffentlichung von H. Bock aus dem Jahr 1996 beschrieben [24]:  $\text{TA}(\text{OMe})_4\text{Br}_3$  und  $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{I}_3$ . Die Trihalogenid-Salze enthalten ebenfalls Dimere von Radikalkationen, einmal versetzt gestapelt (Abb. A-13), einmal zu einer Art Ziegelsteinmuster angeordnet.

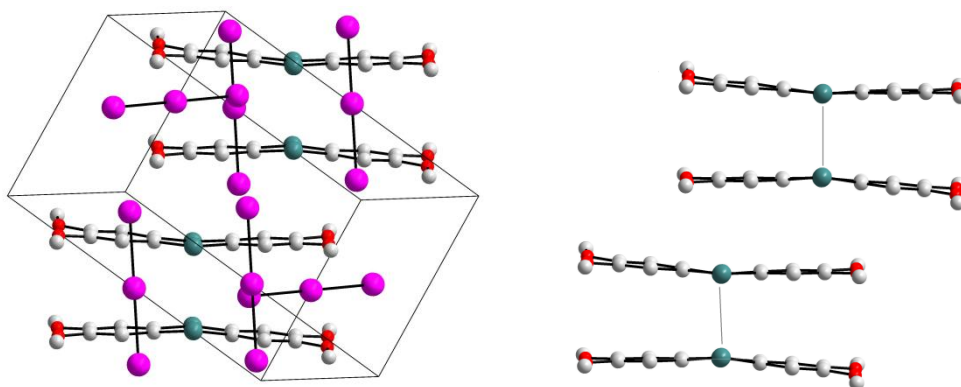


Abb. A-13: Erweiterte Elementarzelle von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{I}_3$  (links). Im Kristall bilden sich Stapel von leicht gegeneinander versetzten Dimeren (rechts) [24].

Außerdem finden sich in dieser Veröffentlichung Charge-Transfer-Addukt-Verbindungen mit Tetracyanobenzen:  $\text{ChA}(\text{OMe})_4\text{-TCNB}$ . Die Chalkogenanthren-Moleküle liegen hier gewinkelt vor und ihre aromatischen Ringe sind jeweils parallel zu den Akzeptormolekülen ausgerichtet.

Mit  $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{-TCNP}$  ist eine weitere Charge-Transfer-Verbindung mit dem strukturell sehr ähnlichen Tetracyanopyrazin beschrieben. Trotz der Ähnlichkeit der beiden Akzeptormoleküle TCNP und TCNB sind die Verbindungen nicht isostrukturell; die Anordnung der Moleküle im Kristall ist unterschiedlich. Außerdem wurde im Fall des TCNP auch eine 1:3-Adduktverbindung gefunden, welche mit TCNB nicht bekannt ist [9].

### 3.3. Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalen

Wird ein TTF-Molekül an beiden Fünfringen um einen Benzolring verlängert, ergibt sich Dibenzotetrathiafulvalen. Der Aufbau erinnert an eine Mischung aus Thianthren und TTF. Auch von diesem Molekül lässt sich das elektronenreiche Tetramethoxy-Derivat erhalten, das Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalen TM-DBTTF (Abb. A-14) [25].

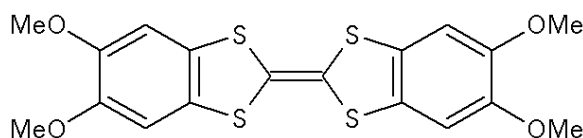


Abb. A-14: Strukturformel von Tetramethoxy-dibenzotetrathiafulvalen (TM-DBTTF)

Mit verschiedenen elektronenreichen Varianten dieses Moleküls befassten sich T. Inayoshi et al. in mehreren Veröffentlichungen. So zeigt sich unter anderem, dass das Bisethyldioxy-DBTTF, in dem die äußeren Alkoxygruppen zu einem Sechsring geschlossen sind, zahlreiche Charge-Transfer-Addukte mit unterschiedlichen Akzeptormolekülen wie zum Beispiel Varianten von TCNQ, Fluoren oder Chinon eingeht [26]. Die Substanzen sind in der Regel Halbleiter. Der Aufbau der Verbindungen wurde jedoch nur teilweise untersucht.

Ein Beispiel für diese Verbindungen ist das Addukt von Bisethyldioxy-DBTTF mit Dimethyl-TCNQ, in dem sich Stapel aus alternierend angeordneten Donor- und Akzeptormolekülen bilden. Das DBTTF-Molekül ist hier, wie auch in Reinform, nahezu planar (Abb. A-15).

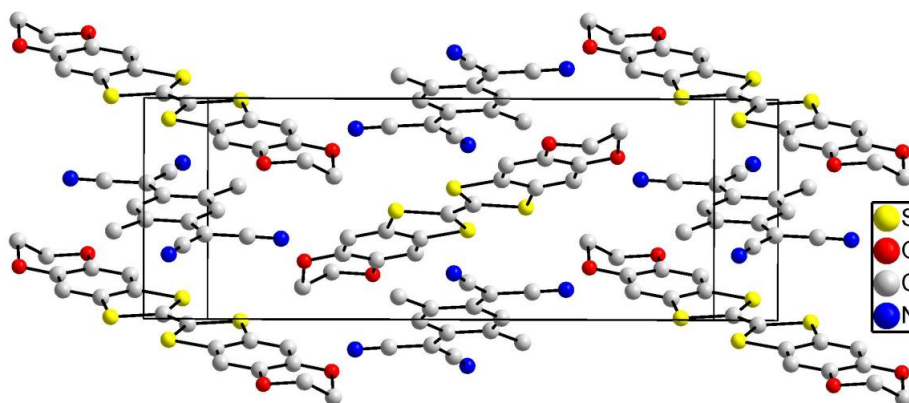


Abb. A-15: Das Addukt aus Bisethyldioxy-DBTTF und Me<sub>2</sub>TCNQ enthält Stapel alternierend angeordneter Moleküle [26].

Im Jahre 2002 beschäftigte sich die Gruppe mit TM-DBTTF und erhielt einige Charge-Transfer-Addukte. Außerdem wurden auf elektrochemischem Wege verschiedene Radikalkationensalze erzeugt, in denen zum Beispiel I<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder

$\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$  als Anionen fungierten [27]. Es ergaben sich Halbleiter mit teils sehr kleinen Bandlücken. Besonders auffällig ist hierbei die Charge-Transfer-Verbindung mit TNAP (11,11,12,12-Tetracyanonaphtho-2,6-chinodimethan), bei der die aus der Leitfähigkeitsmessung abgeschätzte Bandlücke (bzw. die Aktivierungsenergie für den Elektronenübergang ins Leitungsband) lediglich bei 0,05 eV liegt. Diese Verbindung hat mit einem Donor:Akzeptor-Verhältnis von 5:6 eine sehr ungewöhnliche Zusammensetzung.

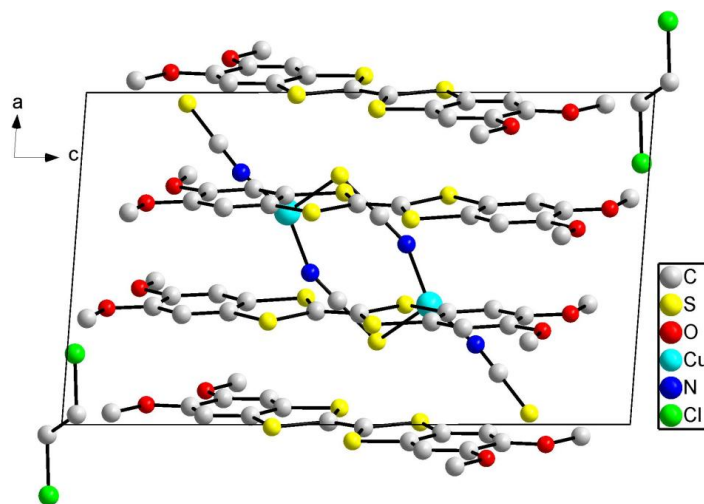


Abb. A-16: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung  $\{\text{TM-DBTTF}\}_3[\text{Cu}(\text{NCS})_2]_2 \cdot \text{Dichlorethan}$ . Die Kationen bilden Stapel [27].

Die Kristallstruktur des Radikalkationensalzes mit  $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$  als Anion wurde durch Röntgenbeugung untersucht; sie enthält Stapel planarer, leicht zueinander versetzter Radikalkationen (Abb. A-16). Die Struktur enthält Lösungsmittelmoleküle, in diesem Fall Dichlorethan. Kationen, Anionen und Lösungsmittel liegen in einem Verhältnis von 3:2:1 vor, was zu einer Formalladung von  $+2/3$  am Kation führt. Obwohl hier alle Voraussetzungen für einen metallischen Leiter erfüllt zu sein scheinen, ist die Substanz ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke ( $E_a = 0,2$  eV).

Eine weitere Veröffentlichung beschäftigt sich mit Bispropylendioxy-DBTTF [28]. Trotz der sperrigen 7-Ringe am DBTTF-Grundgerüst kann sich das Molekül in den erhaltenen Radikalkationensalzen zu Stapeln anordnen. In der Regel wurden Substanzen mit Kationen-Überschuss erhalten. Allerdings ergaben sich auch hier nur Halbleiter mit schmalen Bandlücken.

## B. Geräte und Methoden

### 1. Schutzgasapparatur und Schlenk-Technik

Bei zahlreichen Experimenten wurde mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen oder Zwischenstufen gearbeitet. Im Falle der hier betrachteten Verbindungen betrifft dies zum Beispiel die Radikalkationen, die zwar in kristallinen Salzen unempfindlich sind, deren Lösungen jedoch an Luft oft in unerwünschter Form weiterreagieren. Zum Beispiel wird eine Lösung von Tetramethoxyselenanthren<sup>+•</sup> an Luft gelb, was auf eine Weiterreaktion des Moleküls, z.B. eine Oxidation durch Luftsauerstoff, hindeutet.

Diese Reaktionen erfordern also ein Arbeiten in Schutzgasatmosphäre. Als Schutzgas wurde Argon verwendet, das zunächst durch vier Trockentürme von Wasserspuren gereinigt wurde. Diese enthalten jeweils unterschiedliche Materialien: Silicagel, Kaliumhydroxidplättchen, ein Molekularsieb und Phosphorpentoxid auf Trägermaterial (*Sicapent*).

Gearbeitet wurde an einer kombinierten Schutzgas- und Vakuumapparatur (Abb. B-1). An diese können über Abgriffe bis zu drei Gefäße angeschlossen und entweder evakuiert oder mit Argon geflutet werden. Unterdruck wurde mithilfe einer Öl-Drehschieberpumpe (Vacuubrand RD4) erzeugt, was Werte bis hinunter zu  $10^{-3}$  mbar erlaubt. Eine vorgeschaltete Kühlfalle in flüssigem Stickstoff verhindert, dass ungewollt Lösungsmittel oder andere Stoffe in die Pumpe gezogen werden.



Abb. B-1: Aufbau der Schutzgas- und Vakuumapparatur mit Gasreinigung, Pumpe und Kühlfalle

Beim Arbeiten unter Schutzgas kamen als Reaktionsgefäße vor allem Ampullen und Schlenk-Gefäße in Frage. Schlenk-Gefäße haben gegenüber Ampullen den Nachteil,

dass aufgrund der zwei Schliffe am Gefäß eine geringere Dichtigkeit gewährleistet ist. Andererseits ist der Vorteil, dass bei Bedarf Lösungsmittel nachträglich zugegeben oder entfernt werden kann, um die Bedingungen im Reaktionssystem anzupassen. Daher wurden in der Regel für die durchgeführten Reaktionen Schlenk-Rohre verwendet.

Die verwendeten organischen Lösungsmittel (meist Acetonitril oder Dichlormethan) wurden über geeigneten Trocknungsmitteln wie z.B. Calciumhydrid vorgetrocknet und vor der Reaktion frisch destilliert. Die Zugabe des Lösungsmittels zum Reaktionsgemisch erfolgte mit einer Spritze. Bei besonders empfindlichen Lösungen wurde das Schlenk-Rohr während der Lösungsmittelzugabe durch ein Septum verschlossen, durch das die Spritze gestochen wurde. Auch das Zusammengeben unterschiedlicher (Edukt-)Lösungen unter Schutzgas ist mit dieser Technik möglich.

## 2. Cyclovoltammetrie

Mithilfe der Cyclovoltammetrie lässt sich feststellen, ob und bei welchen Potentialen eine Substanz oxidierbar oder reduzierbar ist. Dazu wurde ein Drei-Elektroden-Aufbau verwendet, der in eine Lösung taucht, welche die Probe und ein Leitsalz enthält. Das Leitsalz ist insbesondere in organischen Lösungsmitteln nötig, um eine genügend hohe elektrische Leitfähigkeit der Lösung zu erreichen. Verwendet wurde hier Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat, da es unter den verwendeten Messbedingungen inert ist.

Zwei der in die Lösung tauchenden Elektroden sind Platin-Elektroden mit unterschiedlich großen Oberflächen: eine relativ große Arbeitselektrode (AE) und eine punktförmige Gegenelektrode (GE). Zwischen diesen beiden wird eine Spannung angelegt, die mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit (in der Regel 50-400 mV/s) zwischen zwei Werten variiert. Währenddessen wird die Stromstärke zwischen den Elektroden gemessen (Abb. B-2). Dieser Wert wird gegen die Spannung aufgetragen.

Die dritte Elektrode war eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (Metrohm 6.0726.100), die zum Spannungsabgleich mit der Arbeitselektrode diente. Gesteuert wird die Messung über einen Potentiostat/Galvanostat. Es wurde ein  $\mu$ Autolab Type III der Firma Metrohm genutzt.

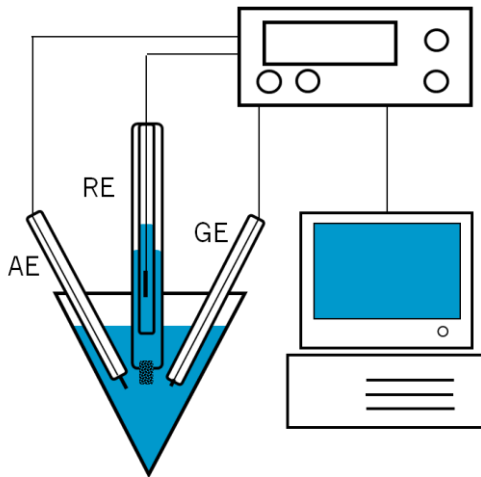


Abb. B-2: Aufbau einer cyclovoltammetrischen Messapparatur



Abb. B-3: CV-Zelle mit Abgriff für Schutzgas und Kühlmantel

Um Messungen unter Schutzgas oder bei bestimmten Temperaturen durchführen zu können, wird eine geschlossene Zelle mit Teflon-Hähnen und Kühlmantel verwendet (Abb. B-3). Über den oberen Hahn konnte die Zelle mit Argon geflutet werden, über den unteren wird die Lösung nach der Messung abgelassen. Das Messen unter Inertbedingungen verhindert, dass das Ergebnis durch Reaktionen der eventuell empfindlichen Zwischenprodukte mit Luft verfälscht wird.

Ein Signal im Cyclovoltammogramm ist je nach Bedingungen und Substanz sehr breit. In der Regel wird daher zur Bestimmung des Redoxpotentials das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  abgelesen (halbe Höhe des Hinlaufpeaks). Ist auch eine Rückreaktion erkennbar, kann auch der Mittelwert aus den Maxima der beiden Signale verwendet werden.

Es kann nicht nur ermittelt werden, bei welchem Potential eine Oxidation oder Reduktion abläuft, sondern auch, ob dies reversibel geschieht. In dem Fall müssen drei Bedingungen erfüllt sein: Erstens muss das Halbstufenpotential unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit konstant sein. Zweitens sollten die Peakströme für Hin- und Rückreaktion gleich groß sein. Drittens sollte die Differenz der Peakspannungen (Signalmaxima) etwa 57 mV betragen [29]. Letztere Bedingung ist bei gehemmter Ladungsübertragung allerdings nicht immer erfüllt, betrachtet wird dann die Messung mit der geringsten Vorschubgeschwindigkeit.

### 3. Röntgen-Einkristalldiffraktometrie

Die Struktur eines Kristalls auf der atomaren Skala kann durch Beugung von Röntgenstrahlung ermittelt werden, da sich dabei ein typisches Beugungsmuster ergibt.

Ein Einkristall der zu untersuchenden Substanz wurde unter dem Mikroskop in Immersionsöl (NVH) isoliert. Auf diese Weise ist er gegen Luft und Feuchtigkeit abgeschirmt und kann an einem Glasfaden fixiert werden. Dieser wiederum wird in einen Goniometerkopf eingespannt, mit dem der Kristall im Röntgen-Strahlengang bewegt werden kann.

Die Messung selbst erfolgte mit einem  $\kappa$ -CCD-Vierkreisdiffraktometer (Bruker-Nonius, Delft NL). Als Röntgenquelle wurde eine wassergekühlte Röntgenröhre mit Molybdänanode benutzt. Durch einen Monochromator (Reflektion an einem Graphit-Einkristall) wird Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) isoliert, die für die Messung verwendet wird. Die Detektion der Reflexe erfolgte über einen Flächendetektor, der eine Fluoreszenzschicht besitzt. Fällt Röntgenstrahlung auf diesen Schirm, emittiert dieser sichtbares Licht, das durch einen CCD-Detektor erfasst wird.

Zur Lösung und Verfeinerung der Datensätze dienten die Programme ShelX (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2008, *A64*, 112-122) und superflip (L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* 2007, *40*, 786-790). Zur Visualisierung der Strukturen wurde das Programm Diamond 3 (K. Brandenburg, *Diamond 3.2g*, Crystal Impact GbR, Bonn 2011) verwendet. Wenn nicht anders erwähnt, sind in den Abbildungen der Kristallstrukturen die Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

### 4. Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit einer Substanz und deren Temperaturabhängigkeit kann am Pulver oder an Einkristallen gemessen werden. Während letzteres eine richtungsabhängige Messung erlaubt und somit mehr Informationen bringt, werden hierfür große und wenig spröde Kristalle benötigt, die nur selten verfügbar sind.

Wie gut eine Probe den Strom leitet, ist abhängig von der Lage der Energieniveaus der Elektronen, im Bändermodell Valenz- und Leitungsband genannt. In einem metallischen Leiter überlappen diese Bänder; die Elektronen sind als „Elektronengas“



frei im Kristall beweglich. Bei Erhöhung der Temperatur kommt es vermehrt zu Stößen zwischen Elektronen und Atomrümpfen und die Leitfähigkeit nimmt ab. Bei Isolatoren gibt es eine große Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband; die Elektronen können nicht ohne weiteres vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden. Bei Halbleitern liegt die Bandlücke zwischen 0 und 3 eV. Durch Zufügen von Energie, z.B. in Form von Wärme, können Elektronen ins Leitungsband springen. Somit nimmt hier die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erfolgten am Pulver mittels einer Zweipunktmessung. Die Substanz wird dazu in einem Röhrchen vorgelegt und mit zwei Metallstiften zusammengepresst. Damit bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden kann, ist das Röhrchen von einer Heizung eingefasst und kann durch Heizdrähte erwärmt werden. An die Metallstifte wird eine definierte Spannung angelegt und die Stromstärke gemessen. Hieraus ergibt sich der Widerstand der Probe, der dem Kehrwert der Leitfähigkeit entspricht.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Messwerte ist leicht erkennbar, ob die Substanz ein metallischer Leiter oder Halbleiter ist. Für Halbleiter gilt:

$$R(T) = R_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2k_B T}}$$

mit  $R$  = Widerstand,  $R_0$  = konstant,  $\Delta E$  = Bandlücke,  $k_B$  = Boltzmann-Konstante

Für Halbleiter kann die Bandlücke aus der Arrhenius-Auftragung  $-\ln(1/R) = f(1/T)$  abgeschätzt werden. Wie durch Umformulierung der obigen Gleichung erkennbar ist, ergibt sich im Idealfall eine Gerade:

$$-\ln \frac{1}{R} \propto \frac{\Delta E}{2k_B} \cdot \frac{1}{T}$$

Aus der Steigung ist somit die Aktivierungsenergie  $E_a$  (bzw. die Bandlücke  $\Delta E$ ) ermittelbar:

$$\Delta E = 2 k_B \cdot m$$

mit  $m$  = Steigung der Geraden

Zur Bestimmung der Steigung wird eine Angleichungsgerade an den linearen Bereich der Kurven angelegt. Eigentlich wird hierbei die Aktivierungsenergie für den Elektronenübergang ins Leitungsband bestimmt; allerdings entspricht dieser Wert in der Regel der Bandlücke.

## 5. Magnetische Messung

Das magnetische Moment eines Atoms oder Ions ergibt sich aus Bahndrehmoment und Spin der Elektronen. Nur ungepaarte Elektronen bewirken ein starkes makroskopisches magnetisches Verhalten. In den meisten Materialien sind die magnetischen Momente der einzelnen Atome statistisch verteilt; erst durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds erfolgt eine Ausrichtung und dadurch ein messbarer Effekt.

Betrachtet wird in der Messung die Veränderung des Gesamtmagnetfelds. Wird dieses durch das Einbringen der Probe verstärkt, ist der Stoff paramagnetisch. Paramagnetische Stoffe enthalten ungepaarte Elektronen; je nach deren Verteilung und Wechselwirkung miteinander können sich unterschiedliche Effekte ergeben. Liegt ein diamagnetischer Stoff vor, sind alle Orbitale des Atoms oder Ions voll besetzt. Das äußere Magnetfeld wird leicht abgeschwächt; die magnetischen Momente sind also dem äußeren Feld entgegen gerichtet (Lenz'sche Regel). Ferromagnetische Stoffe können ein permanentes magnetisches Moment aufweisen, wenn sie einmal magnetisiert wurden.

Verwendet wurde für die Messungen das PPMS VSM (Physical Property Measurement System Vibrating Sample Magnetometer) der Firma Quantum Design.

Die primären Messergebnisse einer Messung magnetischer Suszeptibilität müssen einer Korrektur unterworfen werden, da diamagnetische Effekte von Substanz und Kapsel genauso in die Messwerte einfließen wie der paramagnetische Beitrag der Substanz, der in der Regel bestimmt werden soll:

$$\chi_{\text{mess}} = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}$$

mit  $\chi_{\text{mess}}$  = gemessene Suszeptibilität,  $\chi_{\text{para}}$  = paramagnetischer Anteil und  $\chi_{\text{dia}}$  = diamagnetischer Anteil

Um den paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität zu erhalten, muss eine diamagnetische Korrektur der Messwerte durchgeführt werden. Der korrigierte Wert kann für die Bestimmung des magnetischen Moments der Substanz genutzt werden. Dazu wird für paramagnetische Proben  $1/\chi$  gegen die Temperatur aufgetragen:

$$1/\chi_{\text{para}} = T/C$$

mit  $T$  = Temperatur,  $C$  = Curie-Konstante

Das magnetische Moment  $\mu$  pro Formeleinheit ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$C_{\text{mol}} = \mu_0 \cdot N_A \cdot \frac{\mu^2}{3k_B} \quad \Rightarrow \quad \mu = \sqrt{\frac{3 \cdot C_{\text{mol}} \cdot k_B}{\mu_0 \cdot N_A}}$$

mit  $\mu_0$  = magnetische Feldkonstante,  $N_A$  = Avogadro-Zahl,  $k_B$  = Boltzmann-Konstante

## 6. DSC-Messung

Mit der Differenzkalorimetrie (dynamic scanning calorimetry, DSC) werden thermische Prozesse innerhalb eines Feststoffs untersucht. Diese Methode erlaubt es, Phänomene wie Phasenumwandlungen festzustellen und die Energetik dieser Vorgänge zu quantifizieren. Verwendet wurde hier das DSC 204 F1 Phoenix der Firma Netzsch.

Vor der DSC-Messung wird eine genau abgewogene Menge Substanz in einen Aluminiumtiegel gefüllt und dieser dicht verschlossen. Ein weiterer, leerer Tiegel dient als Referenz. Beide Tiegel werden nun je nach relevantem Temperaturbereich aufgeheizt oder abgekühlt. Dabei wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenztiegel gemessen.

Ergibt sich im Temperaturverlauf ein deutlicher Unterschied zwischen Probe und Referenz, kann hieraus auf einen Prozess, der unter Aufnahme oder Abgabe von Energie erfolgt, geschlossen werden. Die Lage des Signals zeigt dabei, bei welcher Temperatur dieser Effekt stattfindet. Ob dieser Prozess endotherm oder exotherm ist, kann daran erkannt werden, in welche Richtung die Temperatur im Vergleich zur Referenz abweicht – ein Energieverbrauch zum Beispiel führt zu einer Abkühlung der Probe. Durch Integration des Signals kann schließlich auch die Energiemenge, die freigesetzt oder verbraucht wurde, ermittelt werden.

## 7. Verwendete Reagenzien

Liste der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel

Chemikalie	Formel	Hersteller	Reinheit
2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren	$C_{16}H_{16}O_4Se_2$	Arbeitskreis-Bestand	
Bismethylendioxyselenanthren	$C_{14}H_8O_4Se_2$	Arbeitskreis -Bestand	
2,3,7,8-Tetramethoxythianthren	$C_{16}H_{16}O_4S_2$	Arbeitskreis -Bestand	
Tetramethoxydibenzotetrathiafulvalen	$C_{18}H_{16}O_2S_4$	Arbeitskreis -Bestand	
2,3,5,6-Tetracyanopyrazin	$C_8N_6$	Arbeitskreis -Bestand	
Eisen(III)-chlorid (trocken)	$FeCl_3$	Arbeitskreis -Bestand	
Eisen(III)-bromid (trocken)	$FeBr_3$	Johnson Matthey	
Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat	$CuCl_2 \cdot 2 H_2O$	Merck	> 99%
Kupfer(II)-bromid, wasserfrei	$CuBr_2$	Riedel-de Haen	> 99%
Gold(III)-chlorid	$AuCl_3$	Arbeitskreis -Bestand	
Niob(V)-chlorid	$NbCl_5$	Arbeitskreis -Bestand	
Tetrabutylammoniumhexafluoridotantalat	$NBu_4TaF_6$	Arbeitskreis -Bestand	
Iod	$I_2$	Arbeitskreis -Bestand	
Tetrabutylammoniumtriflimid	$N(C_4H_9)_4N(SO_2CF_3)_2$	Fluka	> 99%
Acetonitril	$C_2H_3N$	VWR	99,9 %
Toluol	$C_7H_8$	VWR	99,8 %
Dichlormethan	$CH_2Cl_2$	Fischer	99,5 %
Chlorbenzen	$C_6H_5Cl$	Acros	99%

## C. Diskussion der Ergebnisse

### 1. Verbindungen mit Tetramethoxyselenanthren $\text{SeA}(\text{OMe})_4$

Das farblose, kristalline Tetramethoxyselenanthren  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  ist gut in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Methylenchlorid löslich. Reaktionen, zum Beispiel mit Metallhalogeniden, können daher in diesen Medien durchgeführt werden. Cyclovoltammetrische Messungen zeigen, dass das Molekül sowohl zum Radikal- als auch zum Dikation oxidierbar ist (Abb. C-1).

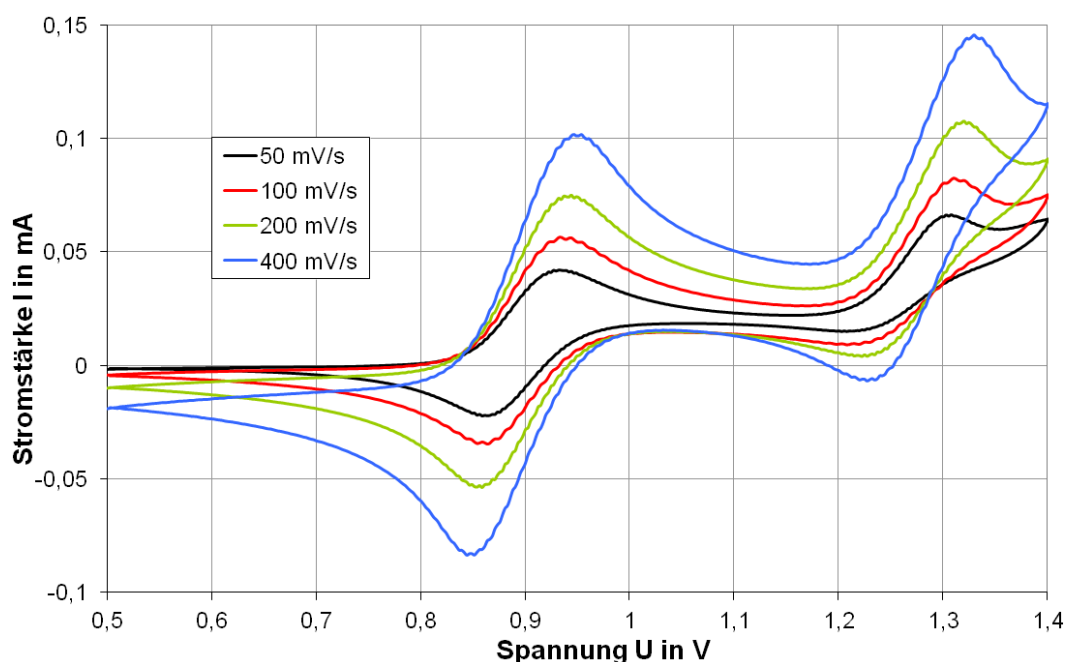
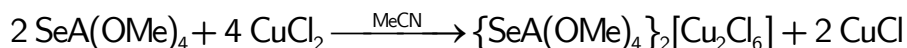


Abb. C-1: Cyclovoltammogramm von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  in  $\text{MeCN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  an Luft

Die Oxidation zum Radikalkation bei 0,9 V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ist hierbei reversibel, während die Bildung des Dikations, die bei ca. 1,3 V stattfindet, irreversibel ist. Eine reversible Reaktion zum Radikalkation ist ein Zeichen für die chemische Stabilität des Produkts und somit eine gute Voraussetzung für stabile Radikalkationensalze. Da die Reaktion zum Dikation erst bei deutlich höheren Potentialen abläuft, sollte außerdem das Radikalkation gezielt darstellbar sein.

## 1.1. $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$

Tetramethoxyselenanthren reagiert mit Kupfer(II)-chlorid unter Bildung des Radikalkations sowie eines zweikernigen Anions:



Das Kupferchlorid fungiert dabei teilweise als Oxidationsmittel und teilweise als Anion. Unabhängig vom genauen Mengenverhältnis der Edukte wird kein Kupfer(I) in die Verbindung eingebaut. Die Verbindung kristallisiert in Form von dunkelblauen Nadeln, die durch Zusammengeben von Lösungen der Edukte in Acetonitril auf einem Uhrglas erhalten werden können. Luft und Feuchtigkeit scheinen also den Ablauf dieser Reaktion nicht zu stören, im Gegensatz zu anderen, ähnlichen Reaktionen, z.B. der Reaktion von Tetramethoxyselenanthren mit Eisen(III)-chlorid [9]. Die Lösung behält die gelbe Farbe der Kupferchlorid-Lösung und es bildet sich sofort ein watteartiger Niederschlag. Es ist also möglich, dass das Radikalkation aufgrund der schlechten Löslichkeit des Salzes nicht lange in Lösung vorliegt und dadurch die Reaktion auch ohne Luft- und Feuchtigkeitsausschluss ablaufen kann.

Die Mischung aus Lösung und kleinen Kristallnadelchen muss einige Tage stehen gelassen werden, bis sich aus den feinen Nadeln durch langsame Umkristallisation größere Kristallstäbchen bilden, die dann weiter untersucht werden können. Die vollständige Verdunstung des Lösungsmittels ist zu vermeiden, da dann zusätzlich das farblose Kupfer(I)-chlorid ausfällt, was die Isolation des reinen Radikalkationensalzes erschwert (Abb. C-2).

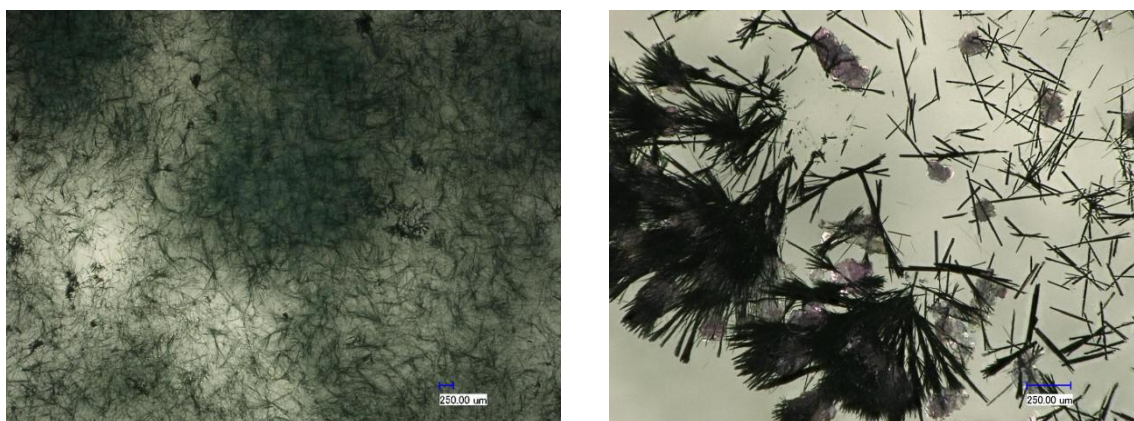


Abb. C-2: Bei der Reaktion von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  und  $\text{CuCl}_2$  entstehen schnell nach dem Zusammengeben der Eduktlösungen feine Kristallnadeln (links). Nach einiger Zeit bilden sich größere nadelförmige Kristalle sowie Kupfer(I)-chlorid (rechts).

Die Verbindung kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe  $Fdd2$ , was für diese Verbindungsklasse eine ungewöhnlich hohe Symmetrie ist: die meisten Radikalkationensalze weisen lediglich triklone oder monokline Symmetrie auf. Die Elementarzelle enthält 16 Mal die asymmetrische Einheit, bestehend aus einem Thianthren-Radikalkation und einem halben  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion (Abb. C-3).

Der Aufbau des Tetramethoxyselenanthren-Moleküls weicht deutlich von einer planaren Struktur ab. Das Molekül ist in sich selbst verdreht, sodass ein Faltungswinkel zwischen den Benzolringen in diesem Fall nicht sinnvoll bestimmt werden kann.

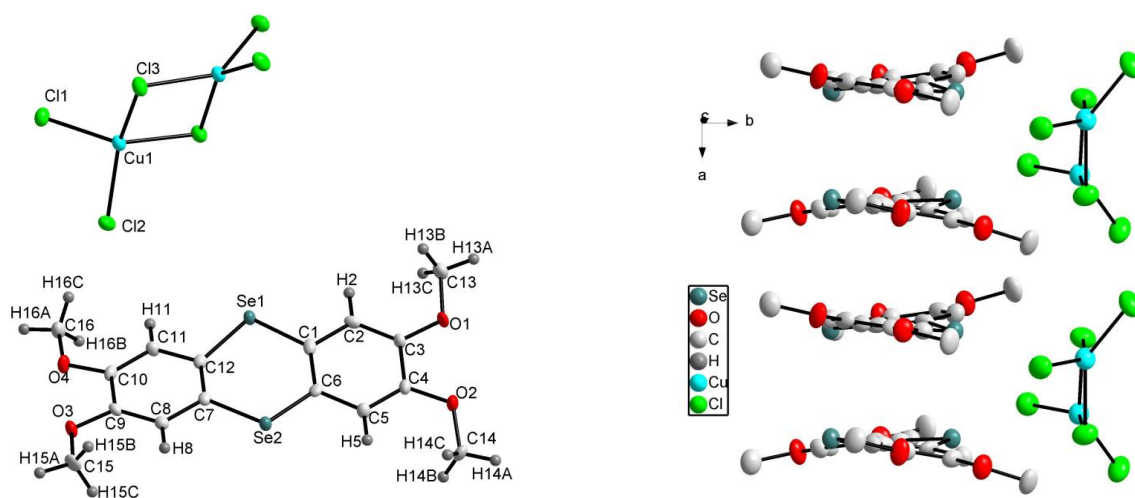


Abb. C-3: Links: Moleküle in der Kristallstruktur von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ . Rechts: Die Radikalkationen bilden Stapel, die Anionen trennen diese voneinander. Die Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Radikalkationen bilden im Kristallgitter Dimere, die sich zu Stapeln anordnen. Hierbei sind innerhalb eines Dimers sowohl die Selenatome aufeinander zubewegt, wie es typischerweise in einem  $\sigma$ -Dimer der Fall ist, als auch die Moleküle leicht gegeneinander verdreht, sodass die  $\pi$ -Systeme der aromatischen Ringe gut überlappen können (Abb. C-4). Dies ist typisch für  $\pi$ -Dimere. Hier liegt also vermutlich eine Mischung aus beiden Dimerisierungsarten vor.

Die Dimerisierung ist auch an den  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abständen erkennbar, die im Dimer bei etwa 3,3 Å, zwischen den Dimeren bei ca. 3,9 Å liegen. Dieser zweite Abstand liegt knapp außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (3,8 Å), weshalb eine direkte Wechselwirkung zwischen Selen-Atomen benachbarter Dimere nur sehr schwach vorhanden ist. Eine Wechselwirkung über die  $\pi$ -Systeme ist aufgrund der etwas geringeren Abstände zwischen den Benzolringen allerdings möglich.

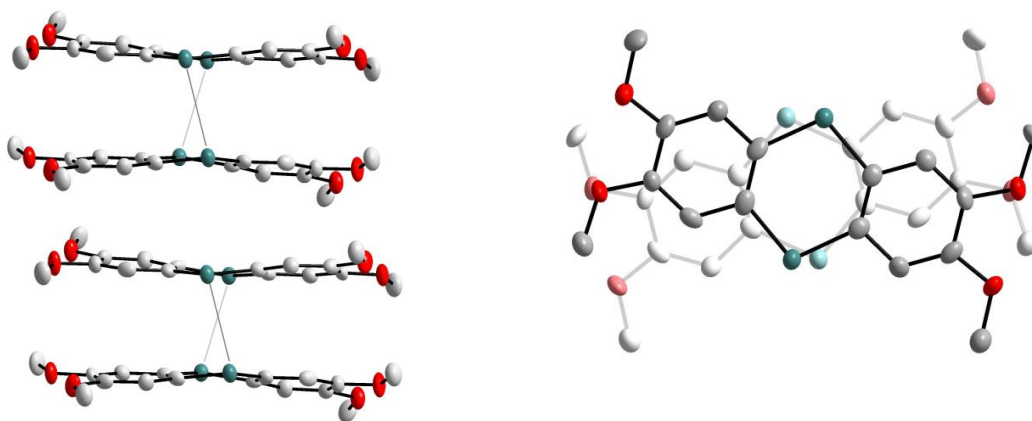


Abb. C-4: Stapel von Radikalkationen in der Struktur von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ . Die Kationen im Stapel sind gegeneinander verdreht.

Die Anionen liegen zwischen den Radikalkationen-Stapeln. In den  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anionen sind zwei Chloratome verbrückend und vier endständig an die zentralen Kupferatome gebunden. Es fällt auf, dass das Kupferkation weder tetraedrisch noch quadratisch planar von Chlor umgeben ist; durch das Umfeld der Anionen ergibt sich ein räumlicher Aufbau zwischen den beiden extremen Anordnungen (Abb. A-4).

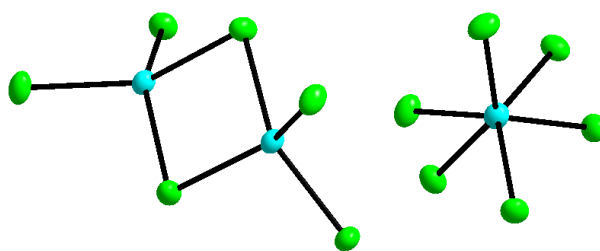


Abb. C-5: Ansicht des  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions in der Struktur von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$  aus unterschiedlichen Perspektiven. Rechts gezeigt ist der Blick entlang der  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Achse.

Kupferchlorid-Anionen in Form von isolierten  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten sind oft zu beobachten. Zum Beispiel findet sich ein sehr ähnliches Anion im Radikalkationensalz aus Tetramethylthio-Tetrathiafulvalen und Kupferchlorid [30]. Allerdings sind in dieser Struktur die endständigen Chloratome in unterschiedliche Richtungen aus der durch die verbrückenden Chlor- und die Kupfer-Atome gegebene Ebene ausgelenkt, im Tetramethylthio-Tetrathiafulvalen-Salz sind sie jeweils in die gleiche Richtung ausgelenkt. Während sowohl planare  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten als auch die im Tetramethylthio-Tetrathiafulvalen-Salz vorliegenden Anionen schon lange bekannt sind, wurde der hier vorliegende Aufbau bisher nicht dokumentiert.



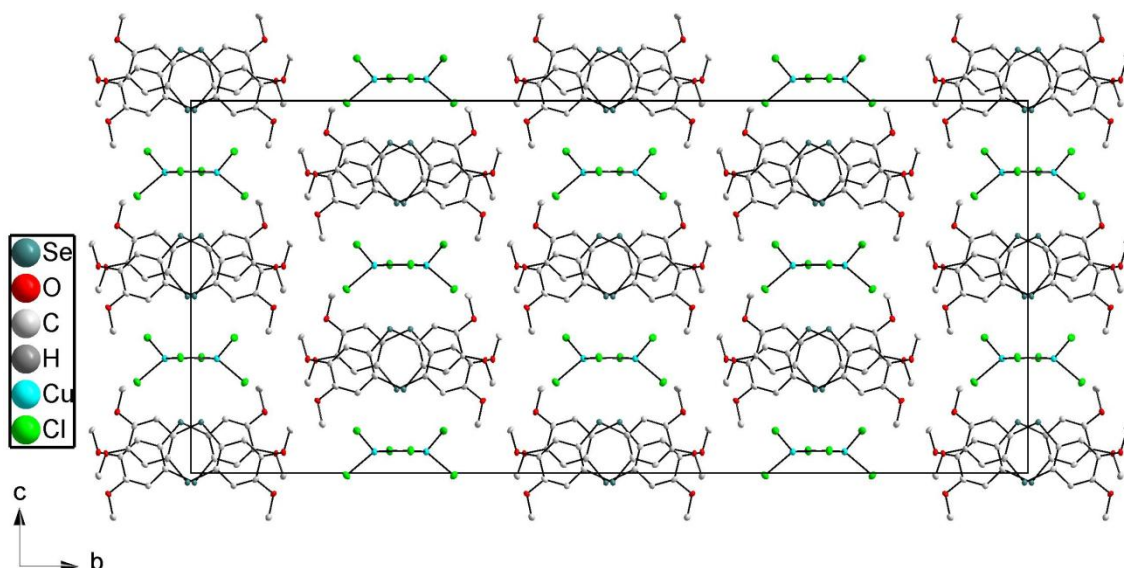


Abb. C-6: Erweiterte Elementarzelle von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ , Blick entlang der  $a$ -Achse.

Die Elementarzelle ist mit  $a = 6.99 \text{ \AA}$ ,  $b = 49.43 \text{ \AA}$  und  $c = 22.01 \text{ \AA}$  sehr groß. Beim Blick entlang der  $a$ -Achse scheint sowohl in  $b$ - als auch in  $c$ -Richtung eine Halbierung der Zelle möglich zu sein (Abb. C-6). Allerdings ergibt sich die Notwendigkeit der großen Zelle einerseits durch die Kationen, die innerhalb einer  $b,c$ -Ebene in unterschiedliche Richtungen gedreht vorliegen, andererseits durch die auf unterschiedlichen Höhen der  $a$ -Achse liegenden Anionen.

Es wurde versucht, eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit an der Substanz durchzuführen. Unter den verwendeten Messbedingungen, vor allem bei erhöhter Temperatur, wurde die Substanz zersetzt und lieferte keine auswertbaren Messergebnisse.

Eine magnetische Messung dagegen konnte ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. Die Messung zeigt, dass es sich bei der Substanz um einen typischen Paramagneten handelt. Die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  nimmt mit steigender Temperatur antiproportional ab; die Auftragung  $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$  zeigt demnach einen linearen Verlauf (Abb. C-7). Die Curie-Weiss-Temperatur beträgt  $-1 \text{ K}$  und ist damit sehr nah an  $0 \text{ K}$ .

Aus der Auftragung  $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$  kann das magnetische Moment bestimmt werden. Für  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$  ergibt sich ein Wert von  $2,06 \mu_{\text{B}}$  für die halbe Summenformel, also bezogen auf jeweils ein Kupferatom und Radikalkation. Dieser Wert stimmt gut mit dem für Kupfer(II)-Ionen erwarteten magnetischen Moment von  $1,7 - 2,2 \mu_{\text{B}}$  überein; das freie Elektron am Radikalkation scheint keinen Einfluss auf das magnetische Verhalten der Substanz zu haben. Dies deutet darauf hin, dass

durch die Dimerisierung der Radikalkationen die beiden ungepaarten Elektronen jedes Radikalkationenpaars zu stark gekoppelt sind, um hier messbare Effekte zu verursachen.

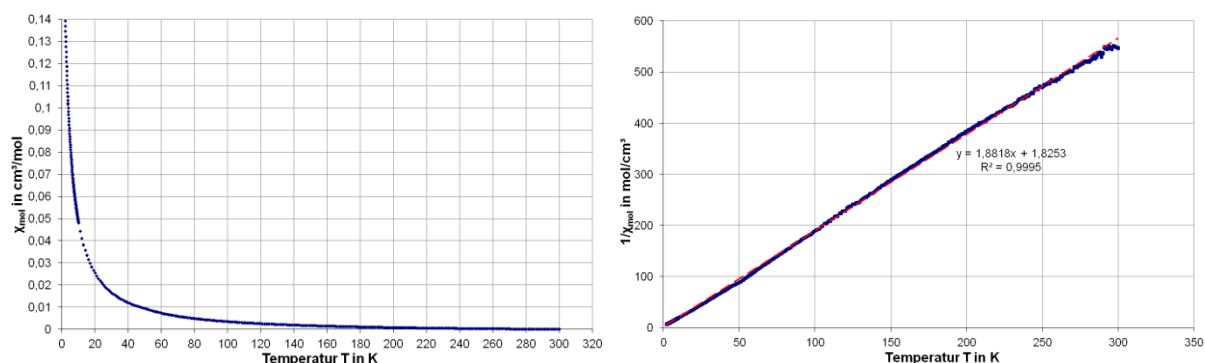
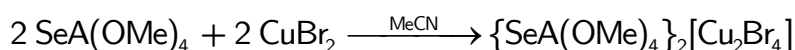


Abb. C-7: Rechts: Magnetische Suszeptibilität der Verbindung  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$  in Abhängigkeit der Temperatur. Links: Der lineare Verlauf in der Auftragung  $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$  zeigt, dass eine paramagnetische Substanz vorliegt. Die Curie-Weiss-Temperatur beträgt  $-1$  K.

## 1.2. $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$

Die Reaktion von Tetramethoxyselenanthren mit Kupfer(II)-bromid wurde unter analogen Bedingungen zur Reaktion mit Kupfer(II)-chlorid durchgeführt, jedoch führt die Reaktion hier zu einer anders zusammengesetzten Verbindung:



Das Anion ist in diesem Fall  $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ , im Gegensatz zu  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , das sich mit Kupfer(II)-chlorid bildet. In der Kupferbromid-Verbindung hat das Kupferkation die Oxidationsstufe  $+I$ ; das heißt, dass hier das reduzierte Kupferbromid in die Verbindung eingebaut wurde. Im Fall der Reaktion mit  $\text{CuCl}_2$  enthielt das Radikalkationensalz  $\text{Cu}(\text{II})$  und das Produkt der Reduktion fiel in Form von farblosem Kupfer(I)-chlorid als Nebenprodukt aus.

$\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  kristallisiert in Form von dunkelblauen Nadeln (Abb. C-8). Die Mischung der Eduktlösungen ist dunkelgrün wie die Lösung von Kupfer(II)-bromid in Acetonitril. Ebenso wie bei der Reaktion mit Kupfer(II)-chlorid fällt das Radikalkationensalz gleich nach seiner Entstehung aus.



Abb. C-8:  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  bildet dunkelblaue, nadelförmige Kristalle.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Pro Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten bestehend aus einem Selenanthren-Kation und einem halben Anion enthalten (Abb. C-9). Die Zelle ist mit  $a = 7.33 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.08 \text{ \AA}$  und  $c = 13.39 \text{ \AA}$  relativ klein, etwa halb so groß wie z.B. die Elementarzelle von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4[\text{FeCl}_4]$  [9].

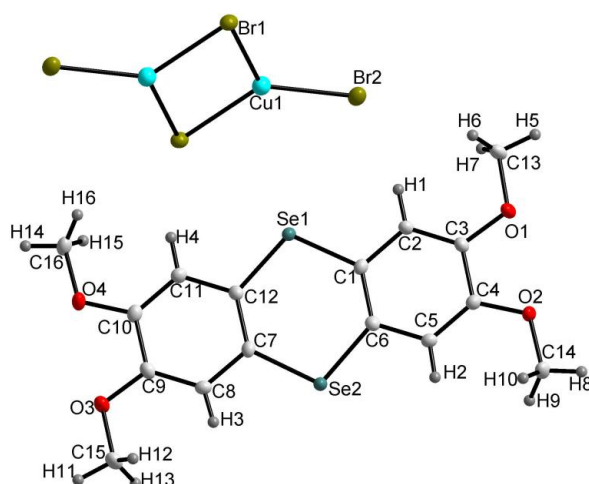


Abb. C-9: Erweiterte asymmetrische Einheit der Elementarzelle von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ .

Wie schon mehrfach in Radikalkationensalzen des Selenanthrens beobachtet, bilden sich auch in dieser Struktur Stapel von Selenanthren-Radikalkationen, innerhalb derer sich die Moleküle zu Dimeren anordnen (Abb. C-10). Die Anionen liegen zwischen diesen Stapeln. Zwischen den Bromatomen des Anions und den Wasserstoffatomen am aromatischen Ring des Kations ergeben sich in diesem Fall Abstände, die noch knapp innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von  $2,95 \text{ \AA}$  liegen (Abb. C-11). Somit ist hier eine Wechselwirkung zwischen Anion und Kation möglich, starke Wasserstoffbrückenbindungen werden sich jedoch zu einem Wasserstoffatom der aromatischen Ringe nicht ausbilden.

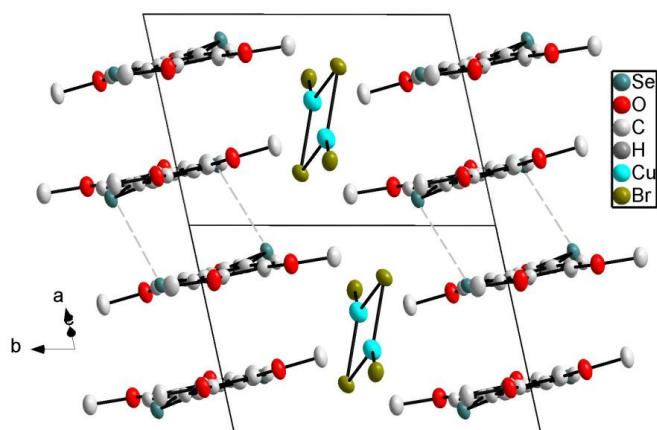


Abb. C-10: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  entlang der Richtung  $[-101]$ . Innerhalb der Radikalkationenstapel bilden sich Dimere. Die kürzesten intermolekularen Se...Se-Abstände sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

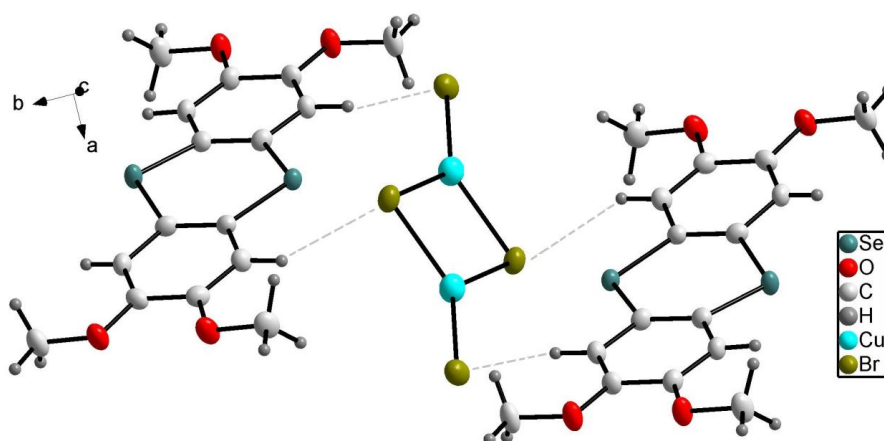


Abb. C-11: Moleküle in der Kristallstruktur von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ . Gestrichelt eingezeichnet sind Br...H-Abstände von unter 3 Å. Die Auslenkungsellipsoide sind gemäß einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70% dargestellt.

In den Tetramethoxyselenanthren-Kationen befinden sich die meisten Atome in einer Ebene, ein Selenatom ist jedoch deutlich aus dieser ausgelenkt. Dadurch ergibt sich ein Faltungswinkel von  $172^\circ$  im Molekül. Desweiteren sind aufgrund dessen die Abstände der Selenatome innerhalb eines Dimers mit  $3,24 \text{ \AA}$  deutlich geringer als der Abstand zu den Selenatomen des nächsten Dimers ( $4,86 \text{ \AA}$ ). Dass der Unterschied der Abstände so deutlich ist, liegt auch daran, dass die Dimere entlang ihrer Längsachse gegeneinander versetzt sind (Abb. C-12).

Das Tetramethoxyselenanthren bildet hier ein typisches  $\sigma$ -Dimer, in welchem der Faltungswinkel deutlich von  $180^\circ$  abweicht und die dimerisierenden Moleküle parallel zueinander angeordnet sind.

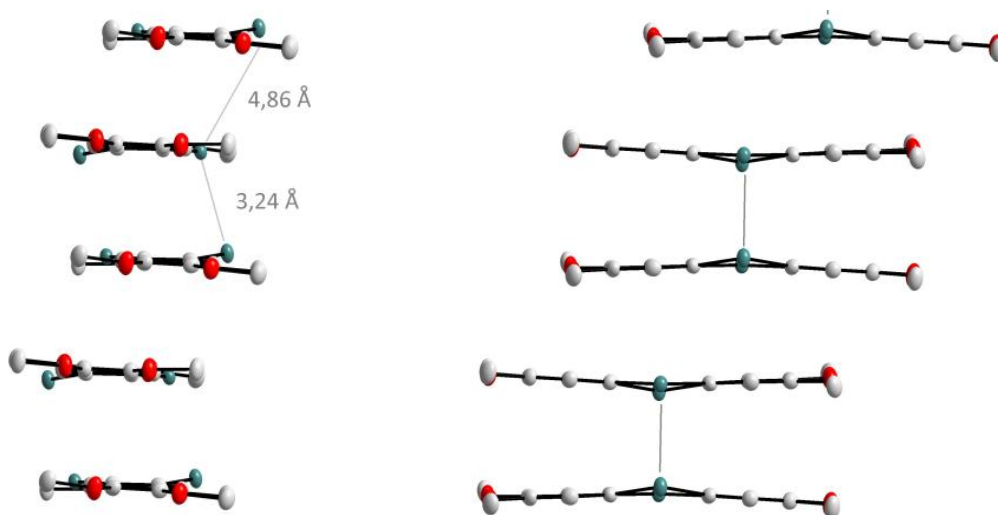


Abb. C-12: Stapel von Radikalkationen-Dimeren in der Struktur von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  aus zwei verschiedenen Blickrichtungen.

Auffällig in der Struktur ist auch das Anion, in dem Kupfer von lediglich drei Brom-Atomen umgeben ist (Abb. C-13). Diese umgeben das Kupferatom nahezu trigonal planar, wobei der Winkel zu den beiden verbrückenden Brom-Atomen mit  $105^\circ$  deutlich kleiner ist als die zwischen verbrückenden und endständigen Brom-Atomen ( $123^\circ$  bzw.  $131^\circ$ ). Die Winkel lassen sich nicht exakt zu  $360^\circ$  addieren, da das Molekül nicht vollkommen planar ist. Die Cu-Br-Abstände liegen mit 2,4-2,5 Å zum verbrückenden bzw. 2,3 Å zum endständigen Atom im üblichen Bereich.

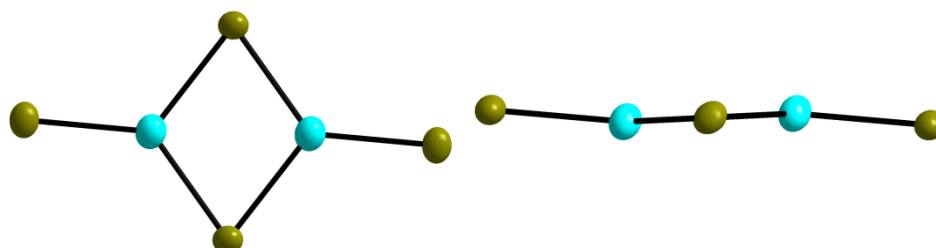


Abb. C-13: Das  $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Anion in der Struktur von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  aus zwei verschiedenen Ansichten. Die Kupferatome sind verzerrt trigonal-planar umgeben.

Das Anion ist häufig in literaturbekannten Verbindungen zu finden; zum Beispiel liegt es im Radikalkationensalz aus Tetrathiotetracen ( $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{S}_4$ ) und Kupferbromid vor [31]. Die Bindungslängen und -winkel des Anions in der vorliegenden Verbindung stimmen gut mit den Literaturdaten überein.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit am Pulver zeigt, dass  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  ein schwacher Halbleiter ist. Bei Raumtemperatur ist die Verbindung annähernd ein Isolator, und auch bei hohen Temperaturen ergibt sich nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit (Abb. C-14).

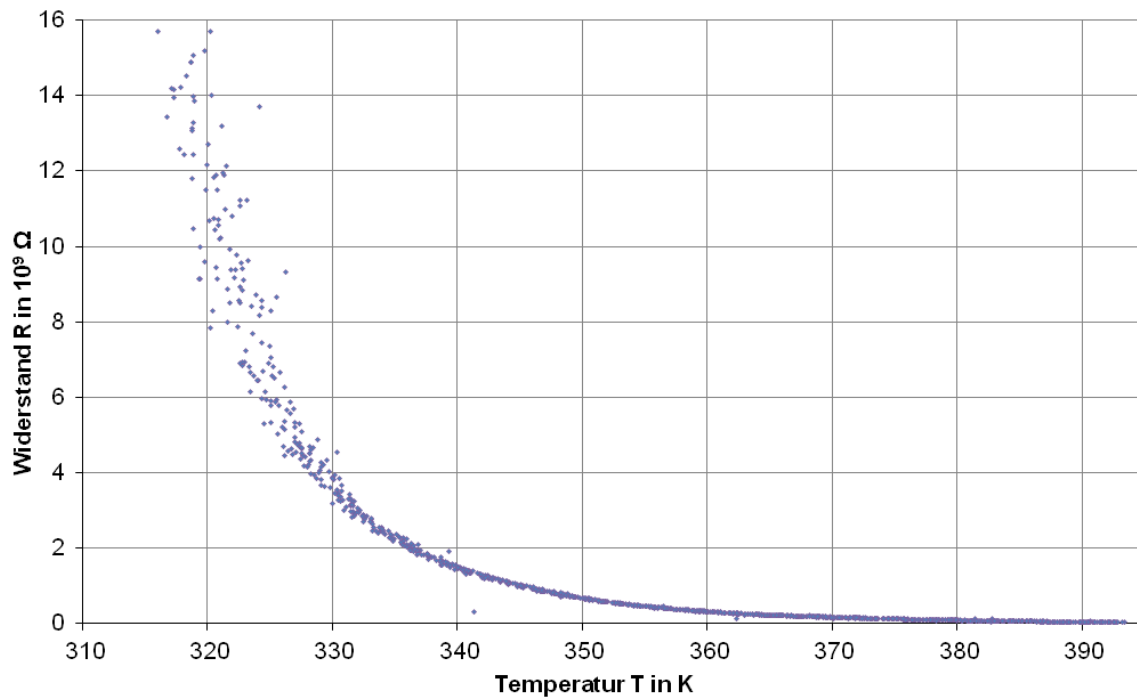


Abb. C-14: Leitfähigkeitsmessung der Verbindung  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Die aus dem Arrhenius-Plot (Abb. C-15) abgeschätzte Aktivierungsenergie für den Elektronenübergang ins Leitungsband liegt bei 1,4 eV. Vermutlich verhindern die deutliche Dimerisierung und der Versatz zwischen den einzelnen Dimeren im Stapel höhere Leitfähigkeit.

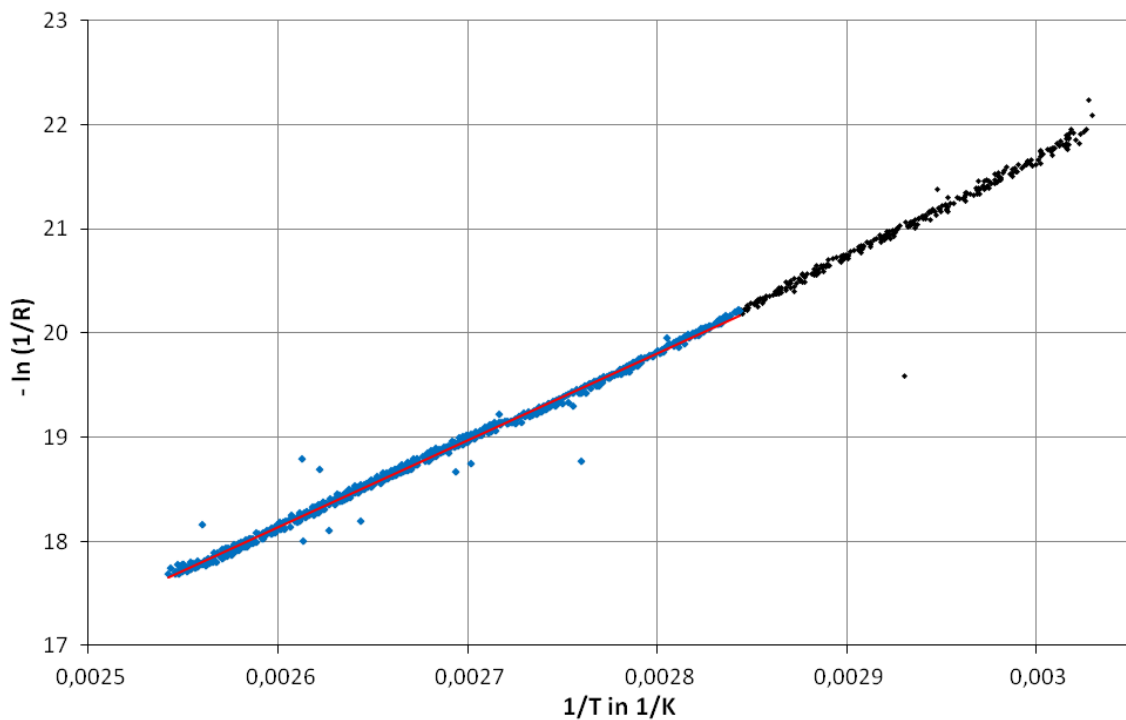


Abb. C-15: Auftragung  $-\ln(1/R) = f(1/T)$  (Arrhenius-Plot) der Leitfähigkeitsmessung von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ . Die Substanz ist ein Halbleiter.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigt, dass die Substanz diamagnetisch ist. Oberhalb von 60 K ist die Suszeptibilität negativ. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich, dass eine paramagnetische Verunreinigung vorhanden ist. Diese kann zum Beispiel durch Fehlstellen im Kristall und einzelne nicht dimerisierte Radikalkationen entstehen (Abb. C-16). Das Ergebnis passt zu der Tatsache, dass im Gegensatz zum Chloridocuprat-Anion hier Cu(I) und nicht Cu(II) im Anion vorliegt. Kupfer(I) hat die Valenzelektronenkonfiguration  $d^{10}$  und ist somit diamagnetisch, während Kupfer(II) als  $d^9$ -Ion paramagnetisch ist.

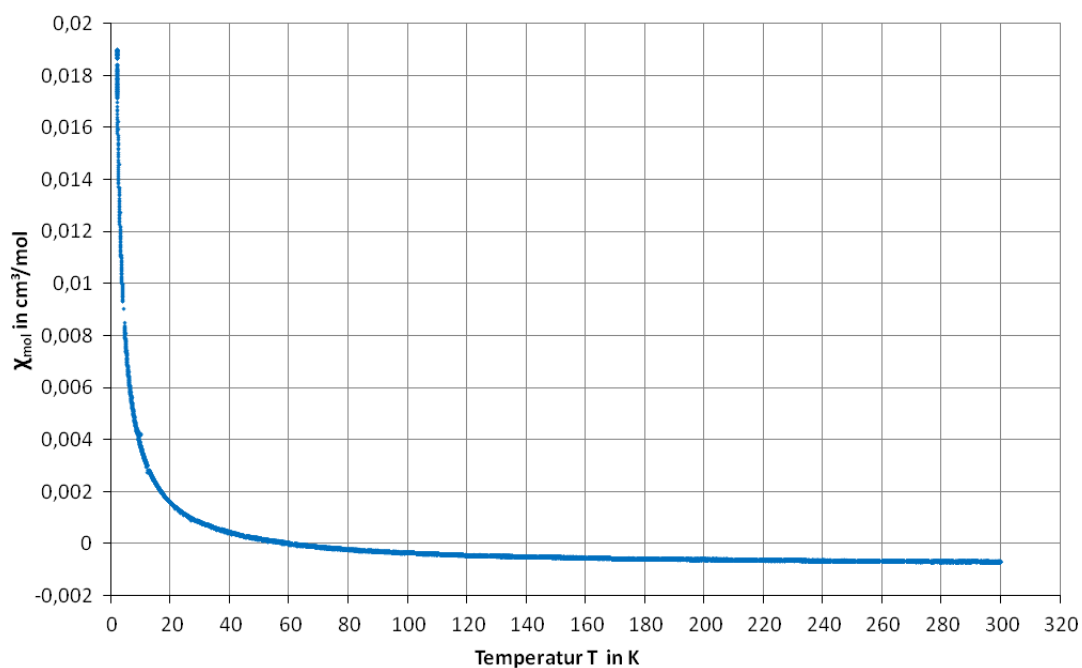


Abb. C-16: Die magnetische Suszeptibilität von  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Auch in diesem Fall ist, abgesehen vom eventuellen Verursachen der paramagnetischen Verunreinigung, kein Einfluss des Radikalkations auf das magnetische Verhalten der Substanz erkennbar. Vermutlich ist das ungepaarte Elektron eines jeden Radikalkations im Dimer gebunden und steht somit nicht für magnetische Wechselwirkungen zur Verfügung.

### 1.3. SeA(OMe)<sub>4</sub>NTf<sub>2</sub>

Tetramethoxyselenanthren-Triflimid SeA(OMe)<sub>4</sub>NTf<sub>2</sub> konnte schon zu einem früheren Zeitpunkt durch Elektrokristallisation in THF aus Tetramethoxyselenanthren und Tetrabutyl-ammonium triflimid (NBu<sub>4</sub>NTf<sub>2</sub>, s. Abb. C-17) dargestellt werden [9].

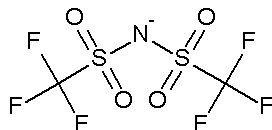


Abb. C-17: Strukturformel des Triflimid-Anions NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> bzw. N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>

Die angelegte Spannung betrug 3,5 V; es entstanden lange, schwarze Kristallnadeln auf der Elektrode. Leider wurden die Kristalle außerhalb der Lösung trüb und lieferten im Einkristalldiffraktometer nur sehr schwache Beugungsbilder, weswegen eine Zersetzung der Kristalle, beispielsweise durch Ausdampfen von eingeschlossenem Lösungsmittel, vermutet wurde. Daher konnte zum damaligen Zeitpunkt die Kristallstruktur der Verbindung nicht ermittelt werden. Die DSC-Messung legte allerdings nahe, dass bei ca. 40 °C eine Phasenumwandlung stattfindet.

Die Elektrokristallisation wurde erneut durchgeführt, konnte aber nicht exakt reproduziert werden. Unter den vorher angewandten Bedingungen kam es zu keiner Reaktion. Die Spannung der Elektrolysezelle wurde daher auf 5 V erhöht, woraufhin Kristalle erhalten wurden. An diesen ließ sich die zuvor vermutete Phasenumwandlung jedoch nicht beobachten. Auch zeigt die Bestimmung der Kristallstruktur, dass kein Lösungsmittel im Kristall enthalten ist. Es ist daher fraglich, ob tatsächlich bei der Wiederholung des Experiments die gleiche Verbindung erhalten wurde. Mit den neu hergestellten Kristallen konnte jedoch am Röntgen-einkristalldiffraktometer die Struktur untersucht werden.

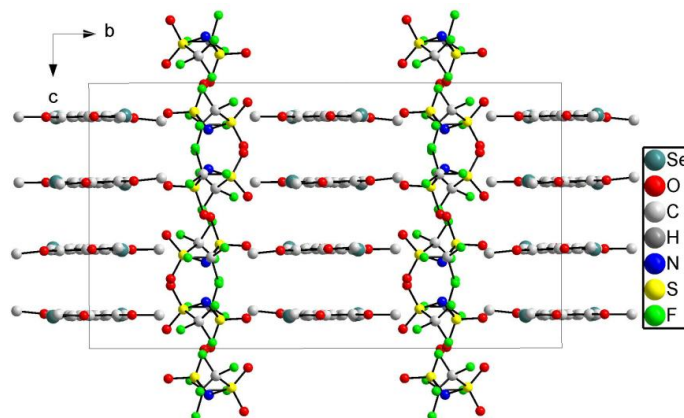


Abb. C-18: Die Elementarzelle von SeA(OMe)<sub>4</sub>NTf<sub>2</sub> im Blick entlang der *a*-Achse.



Die Verbindung  $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{NTf}_2$  kristallisiert in der orthorhombischen  $C222_1$  und enthält acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. C-18).

Auffällig ist, dass diese Verbindung Stapel aus vollständig planaren Selenanthren-Radikalkationen enthält; Dimerisierung ist nicht erkennbar. Die Anionen befinden sich zwischen diesen Stapeln. Innerhalb der Stapel liegen die Moleküle äquidistant bei einem Abstand von  $3,46 \text{ \AA}$  und sind leicht gegeneinander verdreht (Abb. C-19). Der Abstand ist in einem Bereich, in dem noch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen möglich sind. Allerdings ist er relativ groß im Vergleich zu beobachteten Molekülabständen in vielen anderen Verbindungen. Dies erklärt sich dadurch, dass in den meisten bekannten Radikalkationensalzen Dimere enthalten sind und somit eine stärkere Wechselwirkung zwischen einzelnen Radikalkationen stattfindet.

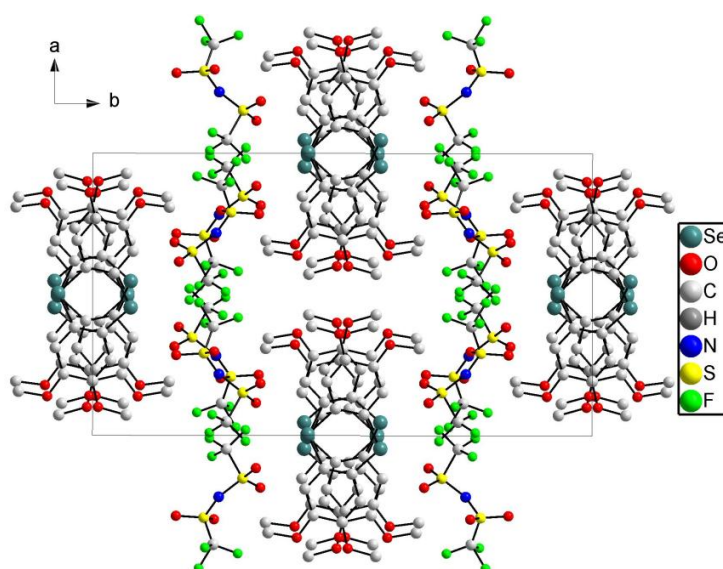


Abb. C-19: Blick auf die Elementarzelle von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{NTf}_2$  entlang der  $c$ -Achse

Während die anisotropen Schwingungsellipsoide des Selenanthrens unauffällig aussehen, sind die Ellipsoide der Fluoratome am Triflimid-Anion sehr groß und stark anisotrop ausgelenkt (Abb. C-20). Die Anionen führen vermutlich eine starke Librationsschwingung durch. Bei Librationen schwingen ganze Moleküle oder Teile von Molekülen als starre Gruppen. Die Schwingungsfrequenzen liegen aufgrund der hohen Masse des schwingenden Teilchens sehr tief im fernen Infrarot und sind daher häufig nicht beobachtbar.

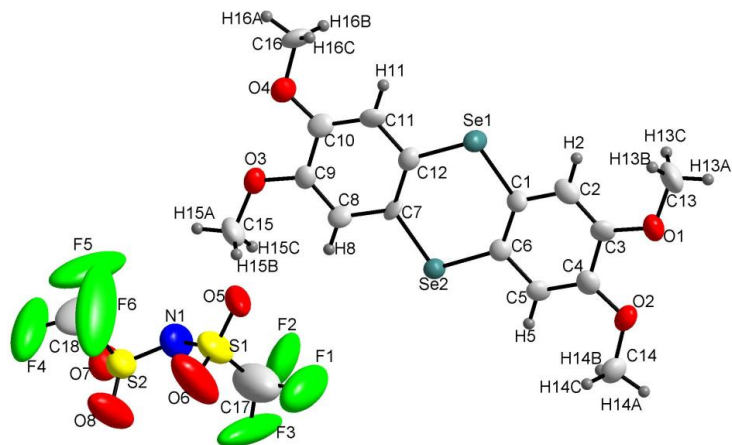


Abb. C-20: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{NTf}_2$

Da nur geringe Mengen Substanz erhalten wurden und diese sich als temperatur- und feuchtigkeitsempfindlich erwies, konnte keine erneute Messung der Leitfähigkeit durchgeführt werden. Ein Vergleich der beiden erhaltenen Salze ist somit nicht möglich.

## 2. Verbindungen mit Bismethylenedioxy-selenanthren $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$

Bismethylenedioxy-selenanthren kann aus Selen und 1,3-Benzodioxol dargestellt werden [32]. In diesem Molekül sind die Sauerstoffatome am Selenanthren-Grundgerüst über ein Kohlenstoffatom verbrückt, sodass sich ein Fünfring ergibt (Abb. C-21). Das bedeutet, dass dieses Molekül etwas weniger flexibel ist als das Tetramethoxy-selenanthren. In der Regel wird hier beim Übergang zum Radikalkation deshalb keine vollständige Planarität des Moleküls erreicht. Die äußeren Ringe stören somit eine Stapelbildung im Kristall stärker als die Methoxygruppen, die in der Regel nach außen geklappt in einer Ebene mit dem restlichen Molekül liegen. Dadurch sind die Radikalkationen-Verbindungen dieses Selenanthrenderivats oft etwas schwieriger zu kristallisieren.

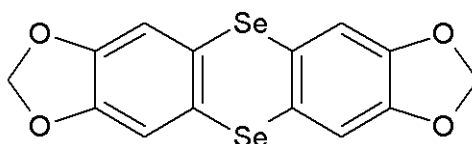


Abb. C-21: Strukturformel von Bismethylenedioxy-selenanthren  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$

Bismethylenedioxy-selenanthren löst sich etwas schlechter in Acetonitril als die entsprechende Tetramethoxy-Verbindung; die Löslichkeit in Dichlormethan ist in beiden Fällen sehr gut.

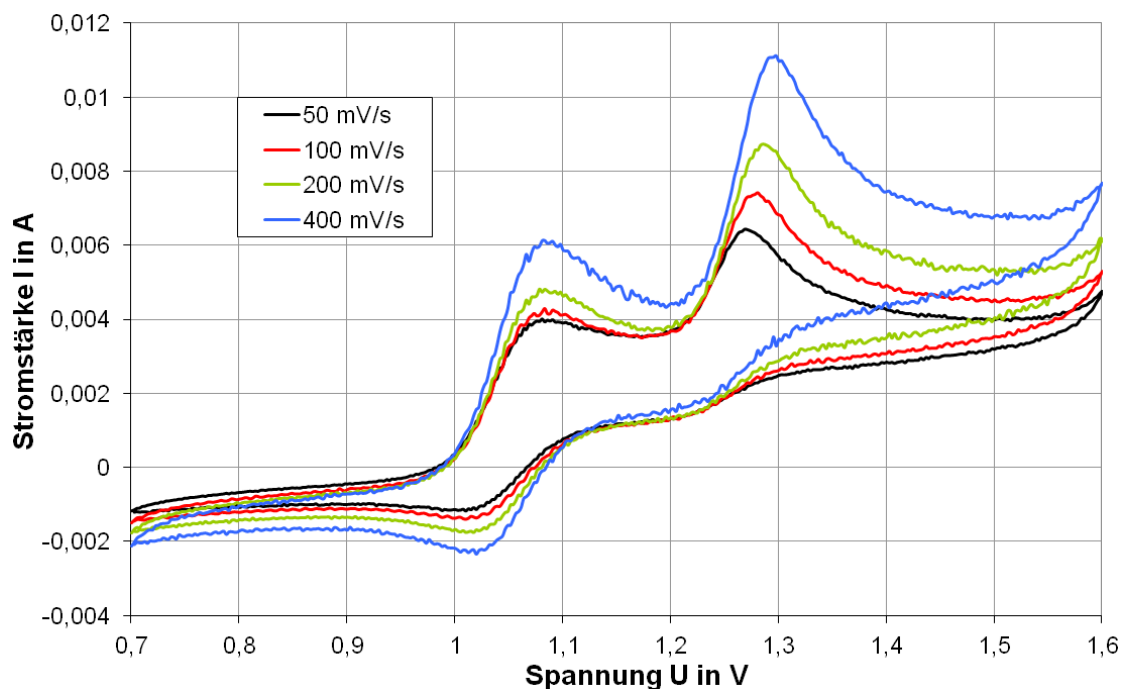
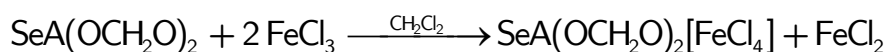


Abb. C-22: Cyclovoltammogramm von  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$  in  $\text{MeCN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  unter Argon

Das Potential für die erste Oxidation liegt bei 1,05 V (Abb. C-22) und somit bei leicht höheren Potentialen als die Oxidation von Tetramethoxyselenanthren zum Radikalkation (0,9 V). Die Oxidation zum Dikation findet in beiden Fällen bei ca. 1,3 V statt, somit liegen hier die beiden Oxidationsschritte deutlich näher beieinander. Dennoch konnte das Radikalkation bereits mit Hexafluoridphosphat als Anion gezielt dargestellt werden [9].

## 2.1. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}[\text{FeCl}_4]$

Analog zur Reaktion von Tetramethoxyselenanthren mit Eisen(III)-chlorid [9] kann auch Bismethyldioxyseleanthren mit  $\text{FeCl}_3$  umgesetzt werden.



Es ergeben sich dunkelblaue Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ ; die asymmetrische Einheit umfasst zwei jeweils unabhängige Selenanthren-Radikalkationen und zwei Tetrachloridoferrat-Anionen (Abb. C-23).

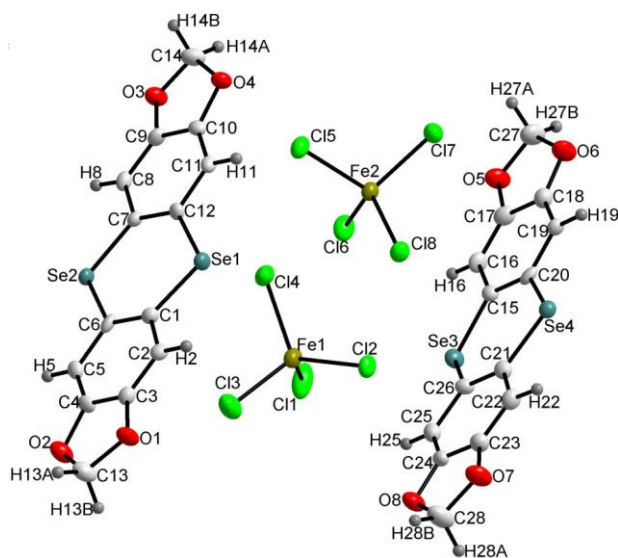


Abb. C-23: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}[\text{FeCl}_4]$

Wie in den meisten anderen Verbindungen bilden sich im Kristall zu Stapeln angeordnete Radikalkation-Dimere. In diesem Fall gibt es zwei unterschiedliche Stapelfolgen: ein gerader Stapel und einer, in dem die Dimere eher zickzackförmig angeordnet sind (Abb. C-24). Zwischen den Stapeln liegen je zwei Anionen paarweise, da so der Platzbedarf der Länge eines Selenanthren-Moleküls entspricht. Das

Phänomen der unterschiedlichen Stapelfolgen konnte zuvor auch in der entsprechenden Verbindung mit Tetramethoxyselenanthren beobachtet werden [9].

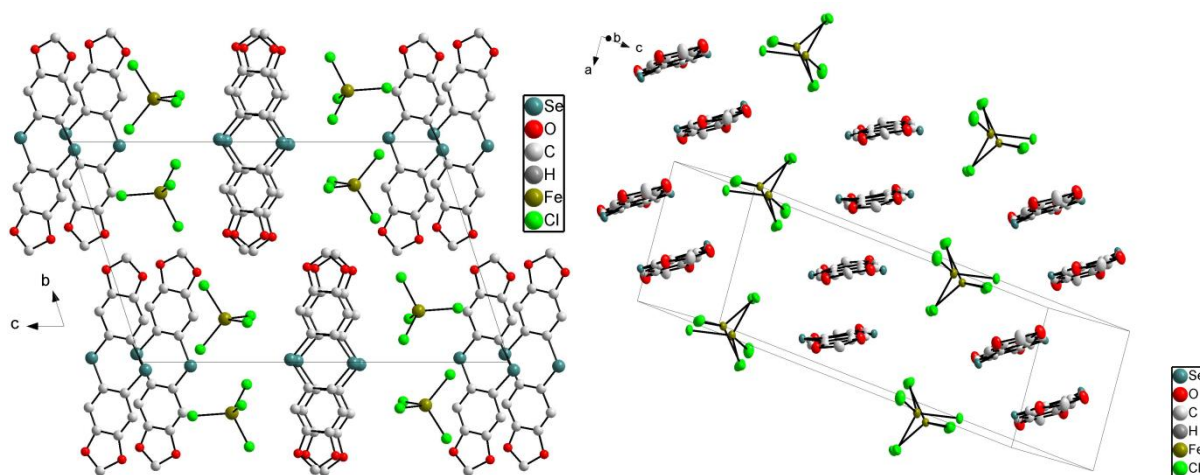


Abb. C-24: Erweiterte Elementarzelle der Struktur von  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeCl}_4]$ ; links im Blick entlang der  $a$ -Achse, rechts entlang der Molekülebenen der Kationen.

Im geraden Stapel sind die Bismethyldioxyselenanthren-Moleküle beinahe planar; nur ein Selenatom ist deutlich aus der Molekülebene hinausbewegt (Abb. C-25). Es ergibt sich ein Faltungswinkel von  $176^\circ$ . Während die Moleküle mit einem Abstand von ca.  $3,36 - 3,40 \text{ \AA}$  beinahe äquidistant sind, ist der  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand aufgrund des hervorstehenden Selenatoms und der Bildung von Paaren mit  $3,27 \text{ \AA}$  vs.  $4,11 \text{ \AA}$  deutlich unterschiedlich. Die Wechselwirkung kann hier also sowohl über das gesamte Molekül ( $\pi$ -Dimer) als auch über die Selenatome ( $\sigma$ -Dimer) erfolgen.

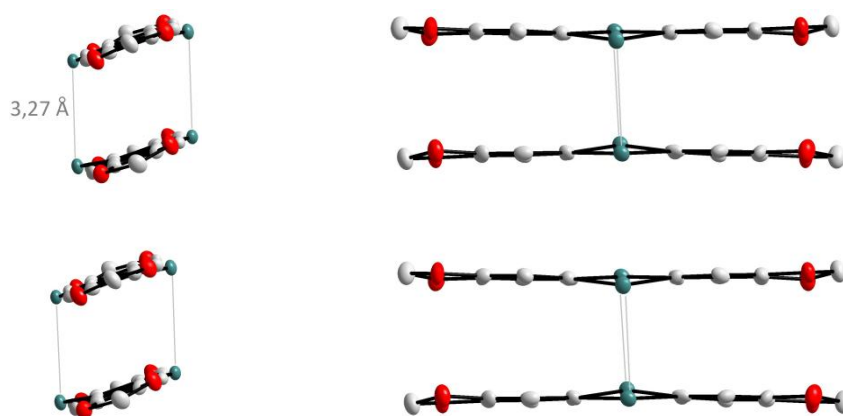


Abb. C-25: Gerade Stapel von Radikalkationen in der Struktur von  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeCl}_4]$  aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Die Moleküle sind beinahe äquidistant.

Der Zickzack-Stapel kann nur bedingt als Molekülstapel angesehen werden, da die Dimere so stark gegeneinander verschoben sind, dass es zwischen ihnen kaum noch Wechselwirkungen gibt. Ausnahme ist ein  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand von  $3,48 \text{ \AA}$  (Abb. C-26).

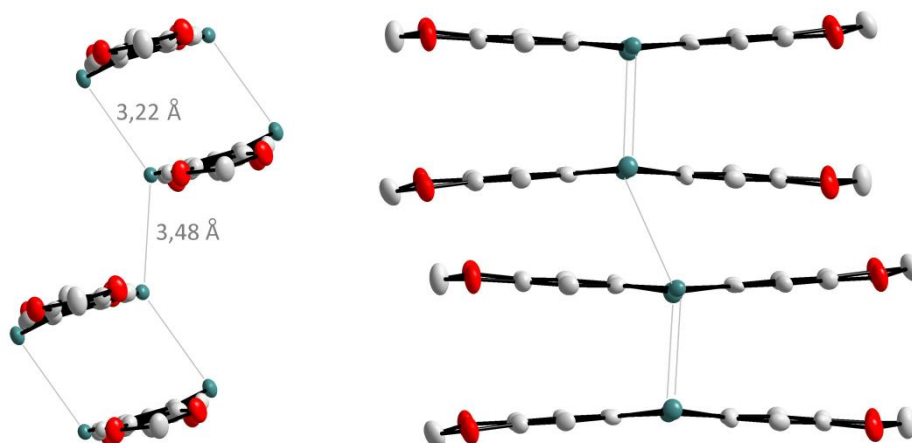


Abb. C-26: Zickzack-Stapel von Radikalkationen in der Struktur von  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeCl}_4]$  aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Die Dimere sind stark versetzt, jedoch ist auch ein kurzer  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand zwischen den Dimeren vorhanden.

Die Radikalkationen im Dimer des versetzten Stapels weichen deutlich stärker vom  $180^\circ$ -Winkel des freien Radikalkations ab; es liegt ein Faltungswinkel von  $172^\circ$  am Molekül vor. Der  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand im Dimer liegt bei  $3,22 \text{ \AA}$ . Die stärkere Faltung und der etwas kürzere Abstand der Selenatome deuten auf einen höheren  $\sigma$ -Anteil in der Dimerbindung als beim geraden Stapel hin.

Die Kristallstruktur der Verbindung ähnelt der von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4[\text{FeCl}_4]$  [9]. Auch dort wurden ein gerader und ein Zickzack-Stapel der Radikalkationen beobachtet, zwischen denen die Anionen lagen. Die Verbindungen sind nicht vollständig isostrukturell, was jedoch auch durch den leicht unterschiedlichen Aufbau der Selenanthren-Derivate begründet sein kann.

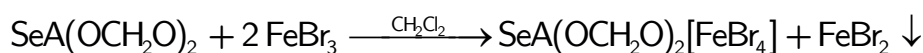
	$\text{SeA}(\text{OMe})_4[\text{FeCl}_4]$	$\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeCl}_4]$
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a, b, c / \text{ \AA}$	7.608, 13.705, 21.491	7.347, 12.785, 20.422
$\alpha, \beta, \gamma$	$95.31^\circ, 99.19^\circ, 102.340^\circ$	$108.3^\circ, 93.97^\circ, 94.05^\circ$
$V / \text{ \AA}^3$	2141.9	1808.9

Trotz der ähnlichen Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind die Winkel aufgrund der anderen Zellaufstellung deutlich verschieden, was einen direkten Vergleich der Elementarzellen schwierig macht. Auffällig ist jedoch, dass die Volumina der Zellen sich stark unterscheiden. Geht man im Tetramethoxyselenanthren von einem Platzbedarf von ca.  $20 \text{ \AA}^3$  pro Methylgruppe aus, ergeben sich  $40 \text{ \AA}^3$  Mehrvolumen pro Selenanthrenmolekül, d.h.  $160 \text{ \AA}^3$  pro Elementarzelle. Der tatsächliche Volumenunterschied ist

jedoch mit  $330 \text{ \AA}^3$  etwa doppelt so groß. Dies ist vermutlich dadurch begründet, dass die Methoxygruppen am Molekül nach außen stehen und damit deutlich mehr Platz benötigen als die kompakt im Fünfring des Bismethyldioxyseleanthren befindlichen Methylengruppen. Dies zeigt sich auch in der aus den Kristallstrukturdaten berechneten Dichte: Diese ist im  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}[\text{FeCl}_4]$  mit  $2,188 \text{ g/cm}^3$  deutlich höher als im entsprechenden  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ -Salz mit  $1,897 \text{ g/cm}^3$ .

## 2.2. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}[\text{FeBr}_4]$

Das Tetrabromidoferrat-Salz des Bismethyldioxyseleanthrens kann analog zum Tetrachloridoferrat dargestellt werden. Erhitzt man eine 1:2-Mischung der Edukte in Dichlormethan für 7 h auf  $40^\circ\text{C}$ , ergibt sich ein heller Niederschlag, vermutlich  $\text{FeBr}_2$ , und stark verwachsene, grünblaue Kristallnadeln.



Die erhaltenen Kristalle waren von schlechter Qualität und beugten die Röntgenstrahlen nur schwach, sodass sich die Interpretation der Kristallstrukturanalyse schwierig gestaltet.

Erkennbar ist, dass der Kristall einen ähnlichen strukturellen Aufbau besitzt wie das Tetrachloridoferrat-Salz. Auch hier liegt die triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  vor. In der Elementarzelle sind zwei unterschiedliche Stapel von Radikalkationen-Dimeren enthalten (Abb. C-27).

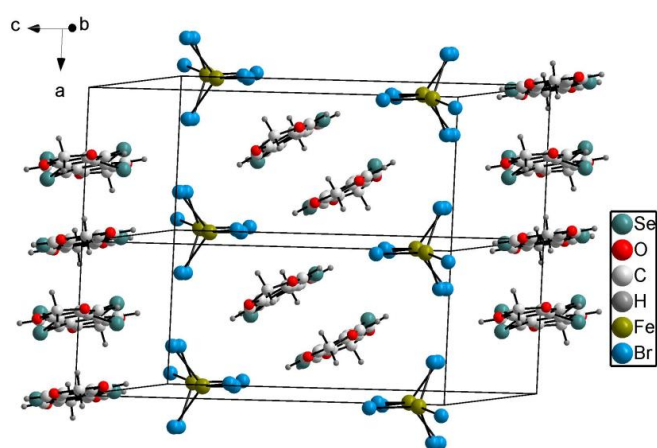


Abb. C-27: Die Struktur von  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeBr}_4]$ . Gezeigt sind zwei erweiterte Elementarzellen in einem Blick parallel zu den Ebenen der gestapelten Selenanthrenylium-Ionen. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt. Ein Selenatom ist als Splitlage dargestellt.

Die Elementarzelle ist nur geringfügig größer als bei der chlorhaltigen Verbindung. Der Zickzackstapel ist aufgebaut wie in den bekannten Tetrachloridoferrat-Salzen; erneut sind die Dimere so stark gegeneinander verschoben, dass fast von isolierten Dimeren gesprochen werden muss. Im geraden Stapel sind die Moleküle in diesem Fall gegeneinander verdreht (Abb. C-28), was in den verwandten Verbindungen mit Tetrachloridoferrat nicht beobachtet wurde. Der genaue Aufbau dieses Stapels kann aufgrund starker Verzerrung der anisotropen Auslenkungsparameter der Atome (und somit einer möglichen Fehlordnung der Moleküle) aus der Messung dieser Kristalle nicht genau bestimmt werden.

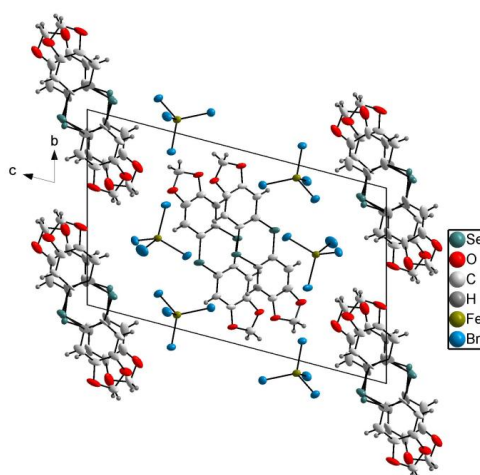


Abb. C-28: Struktur von  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeBr}_4]$  im Blick entlang der  $a$ -Achse.

Im Zickzack-Stapel sind die Selenatome leicht aus der Ebene des Moleküls hinausbewegt und haben im sich dadurch ergebenden Dimer einen Abstand von  $3,26 \text{ \AA}$ . Es resultiert ein Faltungswinkel von  $174^\circ$  zwischen den aromatischen Ringen des Moleküls. Der kürzeste  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand zwischen den Dimeren liegt mit  $3,51 \text{ \AA}$  noch im Bereich der Summe der van-der-Waals-Radien, jedoch liegen die delokalisierten  $\pi$ -Elektronensysteme nicht übereinander (Abb. C-29). Also kann zwischen benachbarten Dimeren nur eine  $\sigma$ -Wechselwirkung stattfinden.

Die geringe Ausbeute und schlechte Kristallqualität führten dazu, dass keine weiteren Messungen und Untersuchungen an der Verbindung durchgeführt werden konnten.



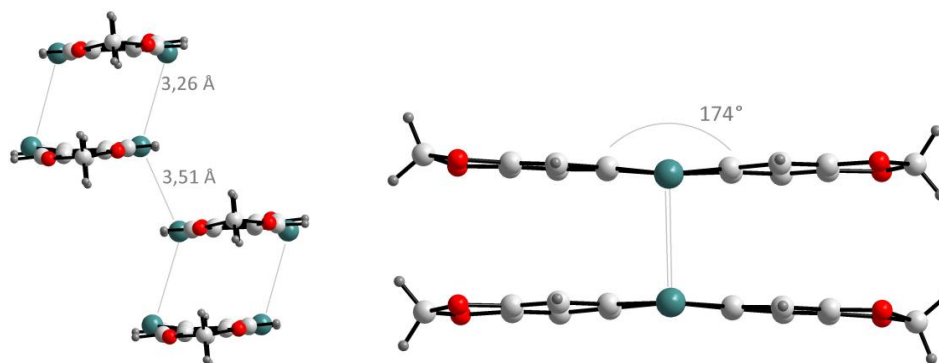
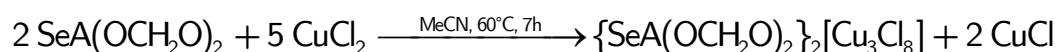


Abb. C-29: Der „Zickzack“-Stapel im  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeBr}_4]$  besteht aus stark gegeneinander versetzten Dimeren. Ein kurzer  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand zwischen den Dimeren ist jedoch vorhanden.

### 2.3. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$

Bismethylenedioxyseleanthren reagiert mit Kupfer(II)-chlorid im Verhältnis 2:5, unabhängig vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis:



Es entstehen schwarze Kristallstäbchen, die das Licht rötlich reflektieren (Abb. C-30). Im Gegensatz zu den Reaktionen von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  mit Kupferhalogeniden muss in dieser Reaktion die Reaktionsmischung erwärmt werden. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Redoxpotentiale der Edukte nur wenig auseinanderliegen. Die schnelle Reaktion mit Tetramethoxyseleanthren kann dadurch begründet werden, dass das Produkt sofort ausfällt und somit dem Reaktionsgleichgewicht entzogen wird. Die  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$ -Salze kristallisieren aufgrund der sterisch anspruchsvolleren Fünfringe weniger schnell; daher ist der Effekt in diesem Fall weniger ausgeprägt und die Triebkraft hinter der Reaktion geringer. Auch muss in diesem Fall unter Schutzgas gearbeitet werden, da sonst eine Weiterreaktion des Radikalkations unter Zerstörung des gewünschten Produkts erfolgt.



Abb. C-30: Die Kristalle von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$  sind schwarz und reflektieren das Licht rötlich.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und enthält in der asymmetrischen Einheit ein Selenanthren-Molekül und eine halbe  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ -Einheit (Abb. C-31). Auffällig ist, dass das Anion hier nicht aus isolierten Ionen sondern einer eindimensional unendlichen Kette besteht. Die NIGGLI-Formel dieser Kettenstruktur lautet  $\frac{1}{\infty} \left\{ [(\text{CuCl}_{1/2}\text{Cl}_{3/2})_2(\text{CuCl}_{4/2})]^{2-} \right\}$ .

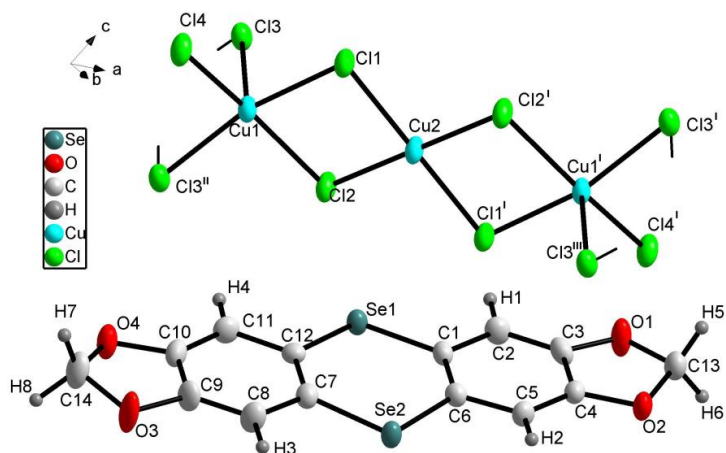


Abb. C-31: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ . Ellipsoide mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Unter der Annahme, dass die Kupfer-Ionen die Oxidationstufe +II aufweist, ergibt sich für die anionische Einheit  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]^{x-}$  die Ladung -2 und für das Selenanthrenium-Kation die Ladung +1. Die Tatsache, dass das Kation nahezu planar ist, bestärkt diese Vermutung; ein neutrales Molekül wäre gewinkelt, ein Dikation deutlich verzerrt. Außerdem ist ein Kupfer(II)-chlorid-Kettenanion mit einer Koordinationszahl von wechselnd vier und fünf am Kupfer bereits literaturbekannt. Das kettenförmige Anion  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]^{2-}$  mit etwas anderer Verknüpfung in der Kette wurde schon in einem Ammoniumsalz [33] und einem Amid-Salz [34] gefunden.

Die Selenanthren-Radikalkationen sind in dieser Struktur zu isolierten Dimeren angeordnet, in denen die Moleküle parallel übereinander liegen. Lediglich die Selenatome sind aufeinander zubewegt; die äußeren C-Atome des Fünfrings hingegen sind deutlich aus der Ebene nach außen verschoben. Die  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstände betragen 3,24 Å und es liegt ein Faltungswinkel von  $175^\circ$  vor (Abb. C-32). Die aus der Ebene ausgelenkten Selenatome und die genau übereinander liegenden Moleküle deuten darauf hin, dass das Dimer durch die zwei  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Mehrzentrenbindungen einen hohen  $\sigma$ -Bindungsanteil hat.

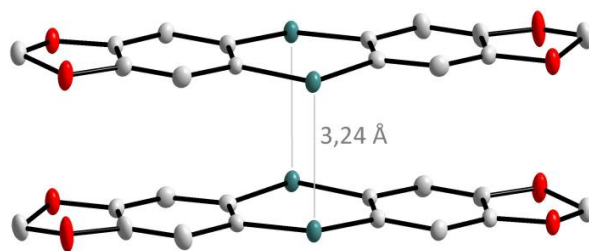


Abb. C-32: Im Selenanthren-Dimer der Struktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$  sind die Moleküle nahezu planar und parallel zueinander angeordnet.

Das Anion besteht aus Ketten, in denen die Kupferatome jeweils von vier oder fünf Chloratomen umgeben sind (Abb. C-33). Dabei sind die Atome Cu1 quadratisch pyramidal und die Atome Cu2 quadratisch-planar umgeben. Durch die Lage im Inversionszentrum kommt das Atom Cu2 nur halb so oft in der Struktur vor wie das Atom Cu1. Die Koordinationspolyeder sind jeweils kantenverknüpft, sodass sich ein eindimensional unendlicher Strang ergibt. Alternativ kann man den Aufbau der Anionenteilstruktur als nahezu planare  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]^{2-}$ -Einheiten, die an beiden Enden über die Atome Cl3 und Cu1 weiter verknüpft sind, beschreiben.

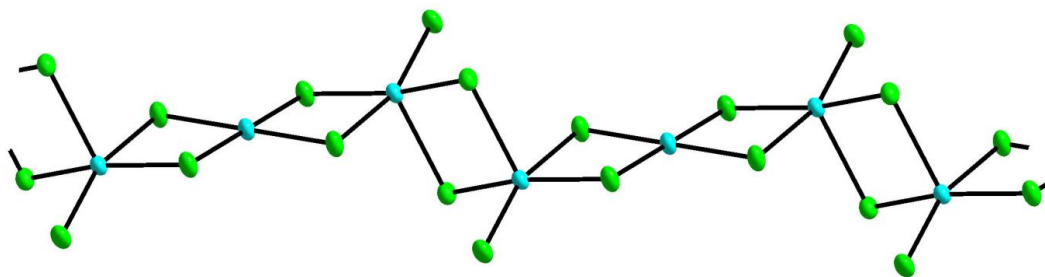


Abb. C-33: Aufbau des kettenförmigen Chloridocuprat-Anions in der Struktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ . Die Kupferatome sind quadratisch-planar und quadratisch-pyramidal umgeben.

Die ungewöhnliche quadratisch-planare Umgebung am Kupferatom lässt sich in dieser Struktur bei genauerer Betrachtung als 4+2-Koordination interpretieren, wobei die zwei zusätzlichen Koordinationsstellen von Sauerstoffatomen des Bismethylenedioxy-selenanthrens besetzt sind (Abb. C-34). Unter Einbeziehung dieser erweiterten Umgebung ergibt sich ein gestrecktes Oktaeder um das Zentralatom, bei dem die O-O-Achse allerdings nicht vollkommen orthogonal zur Ebene aus Kupfer- und Chloratomen liegt. Der Kupfer-Sauerstoff-Abstand liegt mit 3,0 Å geringfügig über der Summe der van-der-Waals-Radien, die 2,9 Å beträgt; die Wechselwirkungen zwischen Kupfer- und Sauerstoffatom sind also vermutlich gering.

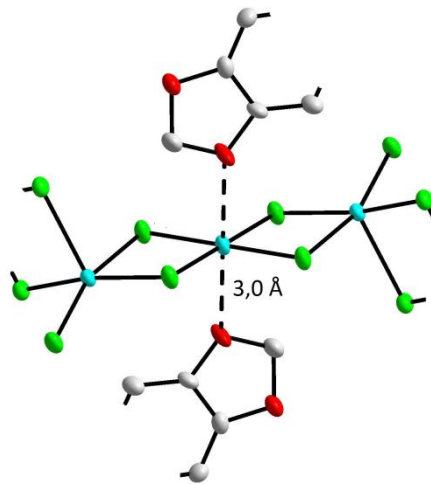


Abb. C-34: Am quadratisch-planar von Chloratomen umgebenen Kupferatom in der Struktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$  kann eine 4+2-Koordination angenommen werden. Die beiden trans-ständigen Cu-O-Abstände liegen nur knapp außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (2,9 Å).

Auch die ebenfalls untypische pyramidale Umgebung an den anderen Kupferatomen lassen sich durch diesen 4+2-Aufbau am Cu2 erklären. Aufgrund dieser Wechselwirkung liegt das Selenanthren-Molekül nah an den Chloridocuprat-Ketten und somit auch an den anderen Kupferatomen. Daher wird die Koordinationstelle, die zur Bildung eines Oktaeders um das Kupferatom nötig wäre, durch den aromatischen Ring des Kations blockiert (Abb. C-35).

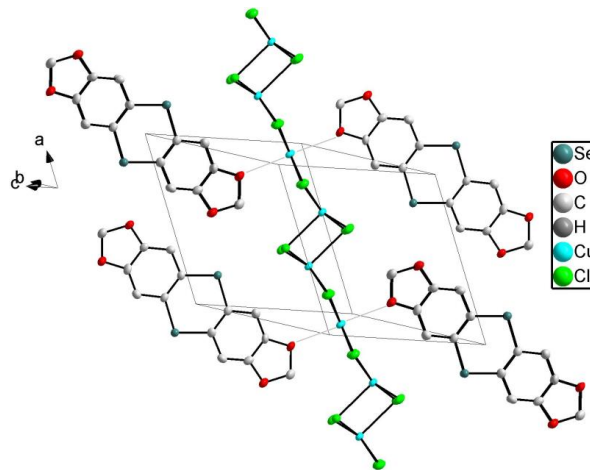


Abb. C-35: Ausschnitt aus der erweiterten Elementarzelle von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ . Die Radikalkationen-Dimere liegen neben den Anionen-Strängen.

## 2.4. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{CuBr}_4]$

Die Reaktion von Bismethylenedioxyseleanthren mit Kupfer(II)-bromid wurde unter analogen Bedingungen durchgeführt wie die entsprechende Reaktion mit Tetramethoxyseleanthren. Die Edukte wurden in Acetonitril gelöst und auf einem Uhrglas zusammengegeben. Auch in diesem Fall ergaben sich dunkelblaue Kristallnadelchen. Jedoch zeigte sich, dass hier eine sehr komplexe Kristallstruktur vorliegt. Diese entsteht reproduzierbar, ist jedoch aufgrund geringer Streuung und einer sehr großen asymmetrischen Einheit aus sechs kristallographisch unabhängigen Selenanthrenmolekülen und drei Tetrabromidocuprat-Anionen (Abb. C-36) nur schwer vollständig aufzuklären. Im Folgenden wird daher nur die Lage der Moleküle in der Kristallstruktur diskutiert; eine vollständige Bestimmung inklusive anisotroper Auslenkungsparameter der Atome war mit den erhaltenen Beugungsdaten nicht möglich.

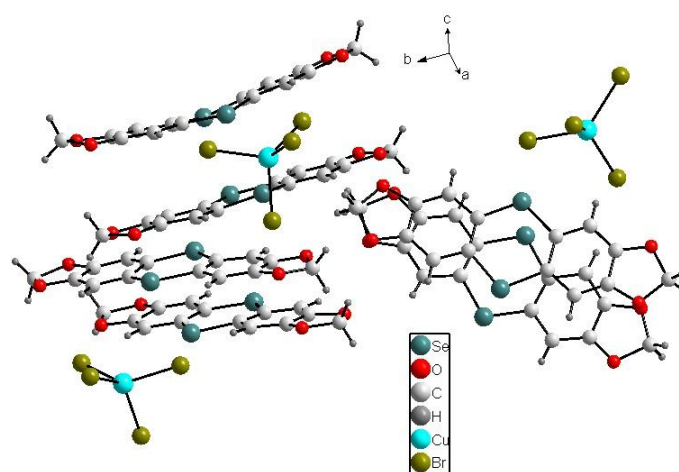


Abb. C-36: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Die Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewähltem Radius dargestellt.

Die Struktur enthält drei symmetrieunabhängige Stapel von Radikalkationen-Dimeren, wobei die Dimere in einem Stapel entlang der Moleküllängsachse und in den anderen Fällen quer zur Moleküllängsachse gegeneinander verschoben sind (Abb. C-37).

Auffallend ist, dass alle drei Stapel unterschiedliche strukturelle Merkmale aufweisen. Im Stapel mit längs versetzten Dimeren (links in Abb. C-37) sind die Moleküle etwa äquidistant zueinander angeordnet; der  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand im Dimer ist mit 3,2 - 3,3 Å recht kurz. Der Faltungswinkel ist aufgrund einer leichten Verdrillung der Moleküle nur abschätzbar und liegt bei ca. 175°.

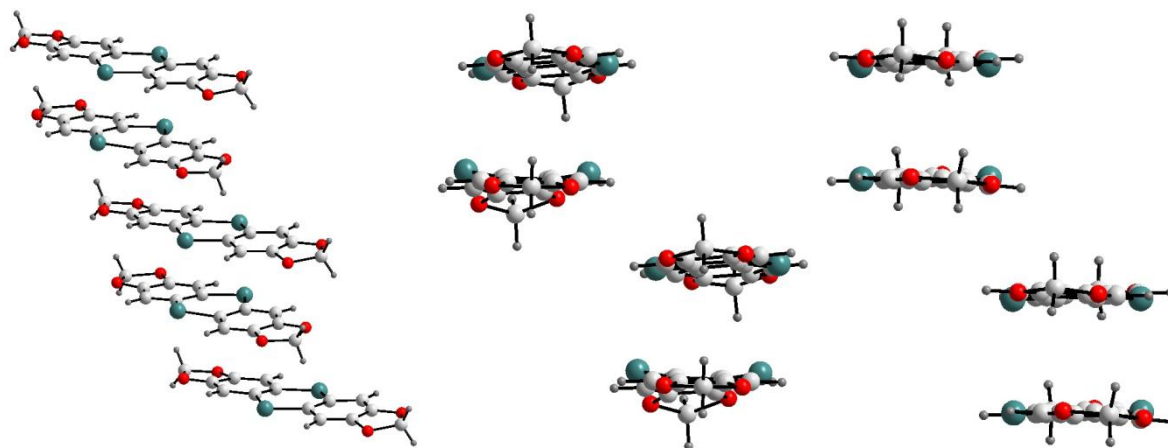


Abb. C-37: Die drei Stapelfolgen der Radikalkationen-Dimere in der Kristallstruktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Alle Stapel enthalten deutlich gegeneinander versetzte Selenanthren-Dimere. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewähltem Radius dargestellt.

Auch die beiden anderen Stapel unterscheiden sich deutlich voneinander, obwohl in beiden Fällen die Dimere quer gegeneinander verschoben sind. In einem Fall sind die Selenanthren-Moleküle deutlich stärker gewinkelt und parallel zueinander ausgerichtet. Es liegt also eher ein  $\sigma$ -Dimer vor. Der  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand im Dimer beträgt  $3,2 \text{ \AA}$ . Der kürzeste  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand zwischen den Dimeren ist mit etwa  $4,0 \text{ \AA}$  außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Somit müssen hier isolierte Dimere angenommen werden. Der Faltungswinkel liegt bei einem der Moleküle bei sehr niedrigen  $167^\circ$ , beim anderen, insgesamt stark gewellten Molekül ist er insgesamt nahe an  $180^\circ$ . Dies erscheint ungewöhnlich und ist eventuell auf die nur ungenaue Bestimmung der Struktur zurückzuführen.

Im dritten Stapel (rechts in Abb. C-37) sind die  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstände im Dimer mit  $3,26 \text{ \AA}$  etwas länger, zwischen den Dimeren mit  $3,77 \text{ \AA}$  kürzer. Hier ist auch eine Wechselwirkung zwischen den Dimeren möglich. Die Moleküle sind mit einem Faltungswinkel zwischen  $175^\circ$  und  $178^\circ$  fast planar und leicht gegeneinander verdreht; hier ist der  $\pi$ -Bindungsanteil in der Dimerbindung also höher.

Die  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ -Anionen sind verzerrt tetraedrisch aufgebaut, wobei die Verzerrung in den drei symmetrieunabhängigen Teilchen unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die Cu-Br-Bindungslängen liegen zwischen  $2,36$  und  $2,41 \text{ \AA}$ , was dem erwarteten Wert entspricht. Die Winkel liegen größtenteils nicht bei den für Tetraeder erwarteten  $109^\circ$ , sondern verteilen sich auf Werte zwischen  $97^\circ$  und  $137^\circ$ . Dies ist durch die Jahn-Teller-Verzerrung des Tetraeders aufgrund der  $d^9$ -Valenzelektronenkonfiguration des Cu(II)-Ions bedingt [35].

Warum im Falle dieser Verbindung eine so komplizierte Struktur mit einer derartigen Ausdifferenzierung von im Grunde äquivalenten Teilchen wird, kann zu diesem Zeitpunkt nicht festgestellt werden.

## 2.5. $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$

Die Reaktion von Tetramethoxyselenanthren mit Iod ist schon lange bekannt [24]. Es bildet sich ein Radikalkation-Triiodid. Jedoch wurde die analoge Reaktion von Bismethylenedioxy-selenanthren mit Iod nicht untersucht. Daher wurde ein entsprechender Versuch mit  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$  angesetzt; aufgrund der besseren Löslichkeit wurde Methylenchlorid als Lösungsmittel verwendet. Bei Raumtemperatur fand keine Reaktion zwischen den Edukten statt, bei längerem Erhitzen und einem Iodüberschuss bildeten sich bunt schimmernde Kristalle (Abb. C-38).

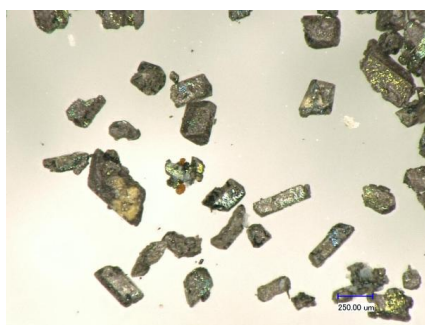
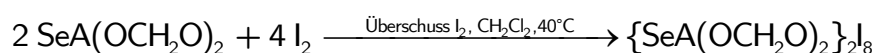


Abb. C-38: Kristalle des  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$ . Die Kristalle schimmern in verschiedenen Farben und werden nach längerer Lagerung matt.

Die Zusammensetzung erwies sich allerdings als deutlich komplexer als ein einfaches Triiodid. Die Reaktion erfolgt nach folgender Formel:



Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und enthält vier Selenanthren-Kationen und sechzehn Iodatome, also zwei Formeleinheiten, pro Elementarzelle (Abb. C-39). Die genaue Zusammensetzung des Anions wird im Folgenden noch genauer erläutert.

Die Radikalkationen sind in dieser Verbindung zu isolierten Dimeren angeordnet. Im Selenanthren-Dimer sind die Selenatome leicht aufeinander zubewegt ( $d_{\text{Se-Se}} = 3,2 \text{ \AA}$ ), woraus sich ein Faltungswinkel von  $174^\circ$  am Molekül ergibt (Abb. C-40). Außerdem liegen die Moleküle genau übereinander. Das Dimer hat somit einen hohen  $\sigma$ -Bindungsanteil.

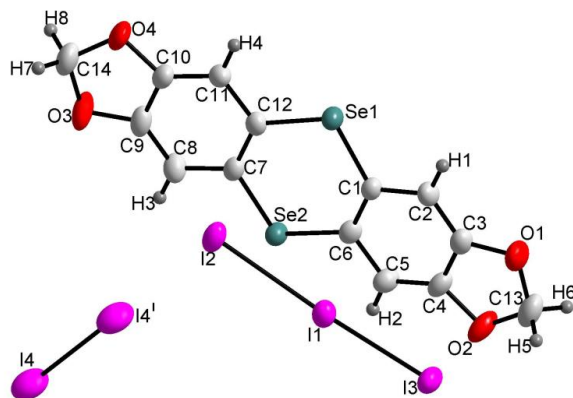


Abb. C-39: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$ . Um den Aufbau zu verdeutlichen, ist Atom I4 zweimal dargestellt; nur eines ist in der asymmetrischen Einheit enthalten.

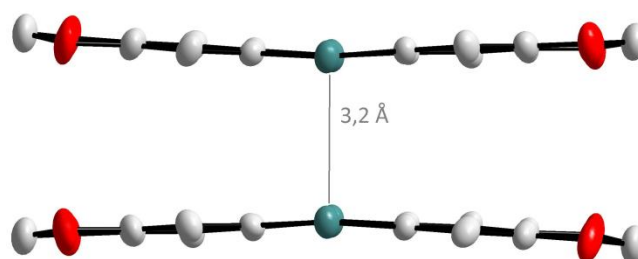


Abb. C-40: Das Selenanthren-Dimer in der Struktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$  ist ein typisches  $\sigma$ -Dimer mit einem kurzen  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand von 3,2 Å.

In der Verbindung liegt Iod teils in Form von Triiodid-Ionen, teils als in der Struktur gebundenes  $\text{I}_2$ -Molekül vor. Der I-I-Abstand im Iodmolekül beträgt 2,8 Å, der im Triiodid-Anion liegt bei ca. 2,9 Å. Betrachtet man die Anionen-Teilstruktur genauer, zeigt sich, dass es zusätzlich auch längere Bindungen zwischen Iodatomen verschiedener  $\text{I}_2$ - bzw.  $\text{I}_3^-$ -Moleküle gibt: Man findet Abstände von 3,4 und 3,6 Å, die deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Iodatome von 3,96 Å liegen (Abb. C-41).

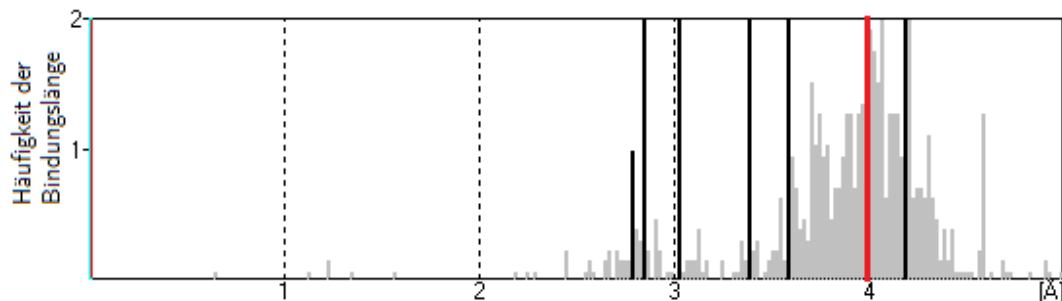


Abb. C-41: Histogramm der I-I-Abstände in der Struktur von  $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$ . Einige Abstände liegen innerhalb der Summe der van-der-Waals-Abstände (rot eingezeichnet, 3,96 Å). In grau ist die Verteilung bekannter I-I-Abstände eingezeichnet.



Berücksichtigt man den nächstkürzeren Abstand (3,4 Å), ergeben sich  $I_8^{2-}$ -Ketten, in denen je zwei Triiodid-Anionen über ein Iodmolekül miteinander verknüpft sind. Diese Anionen sind zweifach gewinkelt. Unter zusätzlicher Einbeziehung des 3,6 Å betragenden Abstands ergibt sich ein zweidimensionales Netz aus Iodatomen. In den Netzmaschen liegen jeweils die Selenanthren-Radikalkationen-Dimere (Abb. C-42).

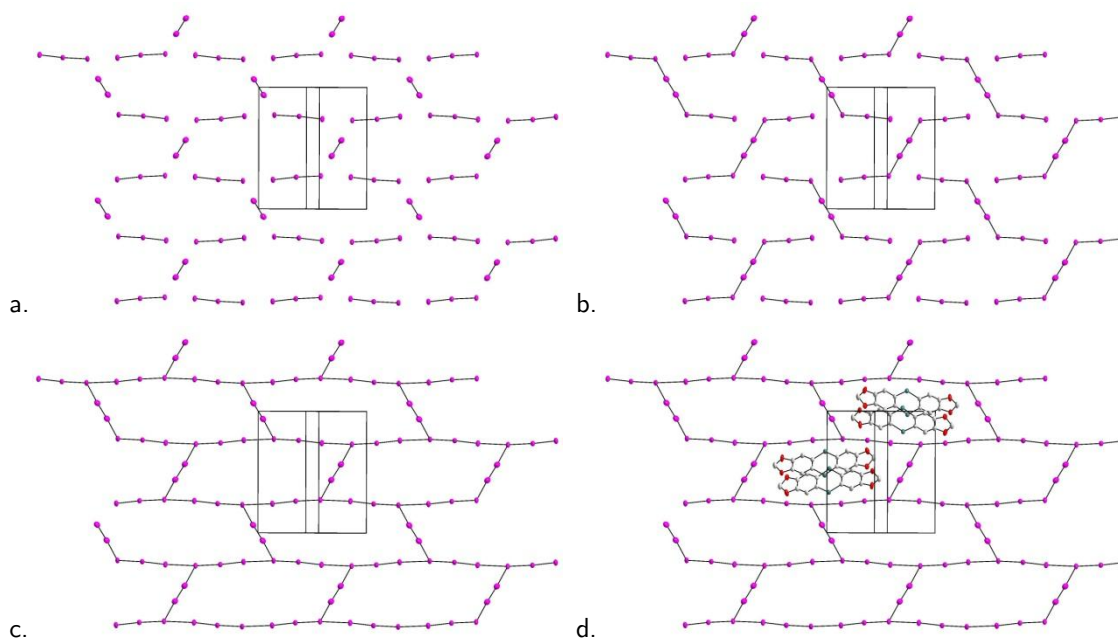


Abb. C-42: Aufbau der Anionenteilstruktur im  $\{SeA(OCH_2O)_2\}_2I_8$ . a) Isolierte  $I_3^-$ -Ionen und  $I_2$ -Moleküle. b) Die Berücksichtigung des nächstlängeren I-I-Abstands führt zu  $I_8^{2-}$ -Einheiten. c) Alle I-I-Abstände unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien wurden eingezeichnet. Es ergibt sich ein gewelltes Gitter. d) In den Zwischenräumen des Anionen-Netzes liegen die Selenanthren-Dimere.

Beim Blick entlang der Polyiodid-Schichten ist erkennbar, dass diese nicht planar, sondern zickzackartig gewellt sind (Abb. C-43). Die einzelnen Kationen liegen etwas außerhalb dieser Schichten, der Schwerpunkt der Dimere dagegen befindet sich genau in den Maschen des Iodid-Netzes.

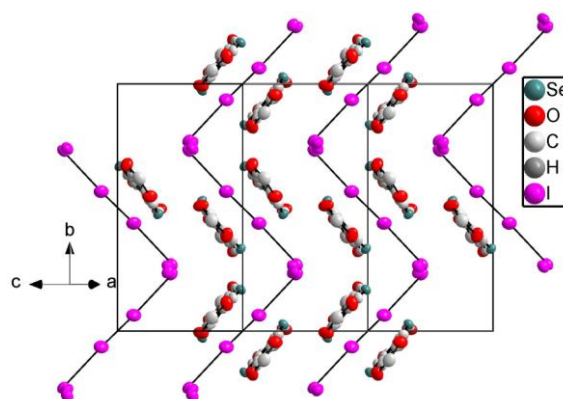


Abb. C-43: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von  $\{SeA(OCH_2O)_2\}_2I_8$  entlang des 201-Vektors. Es ist deutlich erkennbar, dass die Iodatome zu Zickzack-Schichten angeordnet sind.

Bei höheren Temperaturen oder längerer Lagerung werden die Kristalle trüb und amorph, vermutlich durch Ausdampfen von elementarem Iod. Aufgrund dieser Tatsache konnte keine temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung durchgeführt werden.

### 3. Verbindungen mit Tetramethoxythianthren TA(OMe)<sub>4</sub>

Tetramethoxythianthren ist eine farblose Substanz, die in Form von schimmernden Plättchen kristallisiert. Bei zu langer Lagerung an Luft stellt sich eine leicht hellblaue Färbung ein. Dies ist eventuell auf eine langsame Oxidation des Moleküls an Luft und die daraus resultierende Entstehung des blauen Radikalkations zurückzuführen.

Das Cyclovoltammogramm von Tetramethoxythianthren zeigt eine reversible Oxidation zum Radikalkation bei 0,9 V vs. Ag/AgCl und eine größtenteils irreversible Reaktion zum Dikation bei 1,3 V (Abb. C-44). Diese Werte entsprechen denen, die auch für Tetramethoxyselenanthren erhalten wurden; es kann also eine ähnliche Reaktivität erwartet werden.

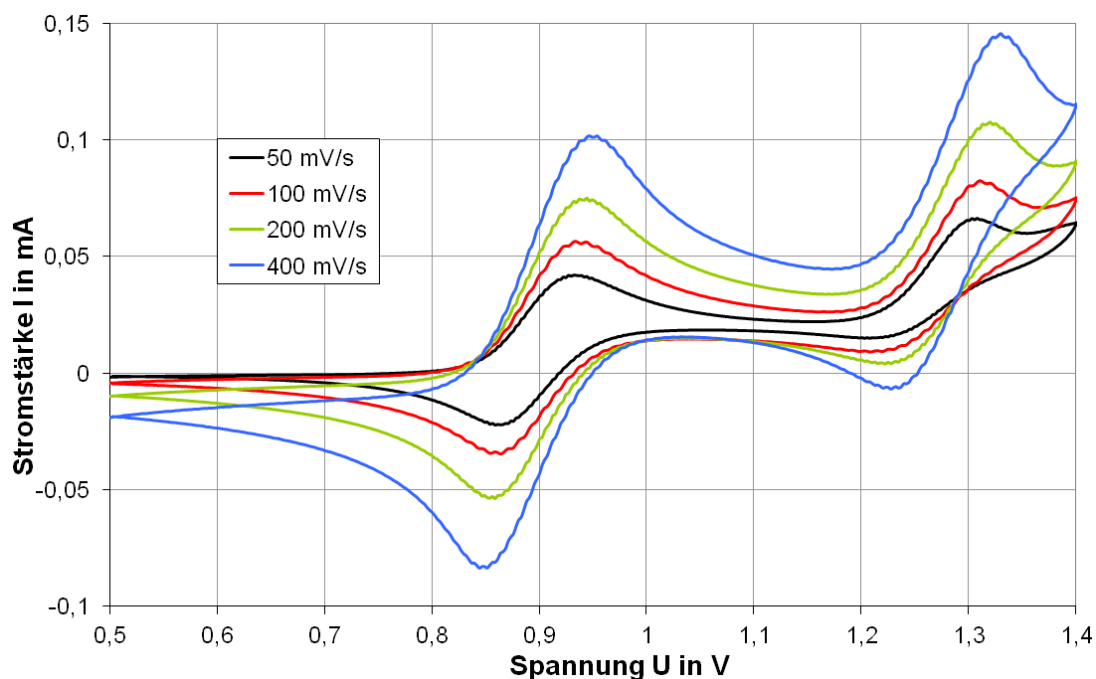


Abb. C-44: Cyclovoltammogramm von Tetramethoxythianthren (TA(OMe)<sub>4</sub>) in MeCN/NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> vs. Ag/AgCl an Luft

Das Potential der Reaktion zum Radikalkation liegt in einer Höhe, in der zum Beispiel Redox-Reaktionen mit Eisen(III)-chlorid oder Gold(III)-chlorid möglich sein sollten. Weitere Reaktionen, z.B. mit Kupfer(II)-chlorid oder Kupfer(II)-bromid sollten wie im Falle des Tetramethoxyselenanthrens stattfinden können, da aufgrund der schlechten Löslichkeit der Radikalkationensalze in bestimmten Lösungsmitteln das Reaktionsprodukt ausgefällt und das Reaktionsgleichgewicht dadurch in die gewünschte Richtung geschoben werden kann. Auch Charge-Transfer-Addukte können sich analog zum Selenanthren-Derivat bilden.

### 3.1. Charge-Transfer-Addukte mit TCNP

Bevor Tetramethoxythianthren mit verschiedenen Metallhalogeniden umgesetzt wurde, wurde eine Reaktion mit Tetracyanopyrazin (TCNP, s. Abb. C-45) durchgeführt. Die analoge Reaktion mit  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  ist bereits bekannt [9].

Tetracyanopyrazin ist ein planares Molekül, das ausschließlich aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzt ist.

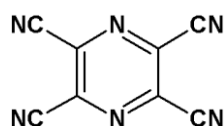


Abb. C-45: Strukturformel von Tetracyanopyrazin (TCNP)

Es ist aufgrund des starken  $-M$ -Effekts der Cyanogruppen sehr elektronenarm und somit ein guter Elektronenakzeptor. Im Cyclovoltammogramm ist erkennbar, dass sich das Molekül zum Radikalanion reduzieren lässt (Abb. C-46). Diese Reaktion findet bei etwa  $-0,2 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  statt und ist zumindest an Luft nicht reversibel. Dies deutet eine hohe Reaktivität des Radikalanions hin.

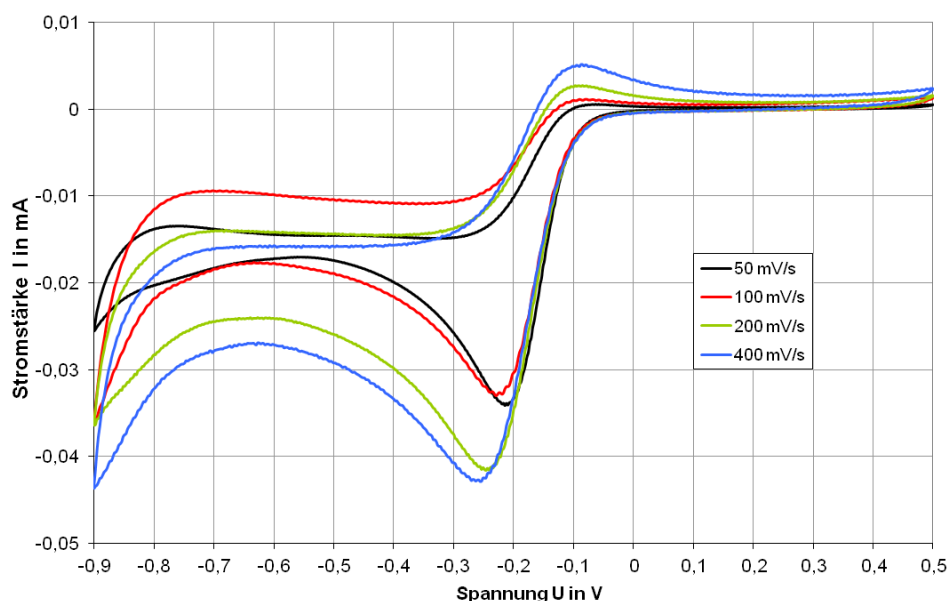


Abb. C-46: Cyclovoltammogramm von Tetracyanopyrazin (TCNP) in  $\text{MeCN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  an Luft

Die Reaktion zwischen  $\text{TA}(\text{OMe})_4$  und TCNP führt zu einem Gemisch aus braunen Kristallblöcken und grünen Plättchen, wobei die genaue Zusammensetzung mit dem Stoffmengenverhältnis der eingesetzten Edukte variiert (Abb. C-47). Allerdings lassen sich die beiden Produkte nicht rein darstellen; es ergibt sich stets ein Gemenge der beiden Produkte.

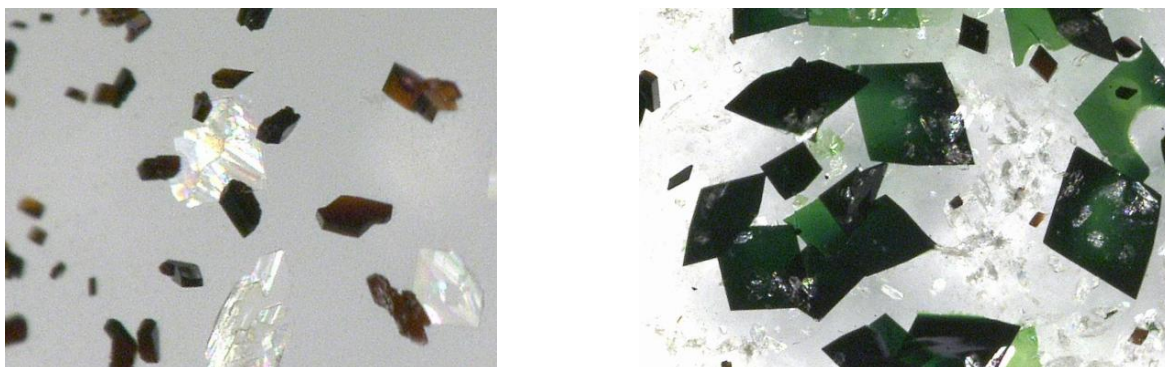


Abb. C-47: Braunes 1:1- und grünes 1:3-Charge-Transfer-Addukt von  $\text{TA}(\text{OMe})_4$  und TCNP. Der farblose Feststoff ist überschüssiges auskristallisiertes Edukt.

Bei Betrachtung der Kristallstrukturdaten der beiden Kristallsorten zeigt sich, dass sich analog zur Reaktion mit  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  ein braunes 1:1- und ein grünes 1:3-Charge-Transfer-Addukt bildet. Die jeweiligen Verbindungen sind isostrukturell zueinander.

Die 1:1-Verbindung enthält je zwei Thianthren- und TCNP-Moleküle pro Elementarzelle, was auch zwei asymmetrischen Einheiten entspricht. Das Thianthren ist stark gewinkelt; der Faltungswinkel entspricht mit  $133^\circ$  etwa dem im reinen Molekülkristall. Das Tetracyanopyrazin ist mit einem Winkel von  $171^\circ$  etwa parallel zu einem der Benzolringe des Thianthrens angeordnet (Abb. C-48).

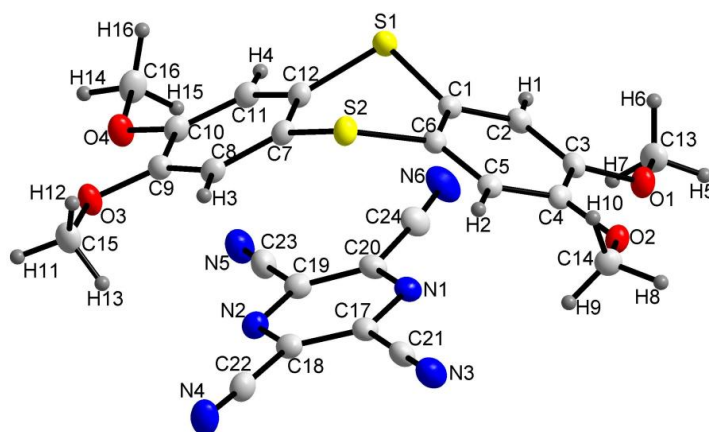


Abb. C-48: Die Moleküle im 1:1-Charge-Transfer-Addukt von Tetramethoxythianthren und Tetracyanopyrazin

Der Blick auf die gesamte Elementarzelle zeigt, dass die äußeren Seiten der Thianthrenmoleküle jeweils parallel zueinander im Abstand von  $3,54 \text{ \AA}$  liegen (Abb. C-49). Es sind also Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Thianthren-Molekülen sowie zwischen Thianthren- und TCNP-Molekül möglich. Allerdings ergeben sich keine durchgehenden Stapel. Die braune Farbe sowie die

Transparenz der Kristalle lässt ebenfalls keine hohe elektrische Leitfähigkeit vermuten.

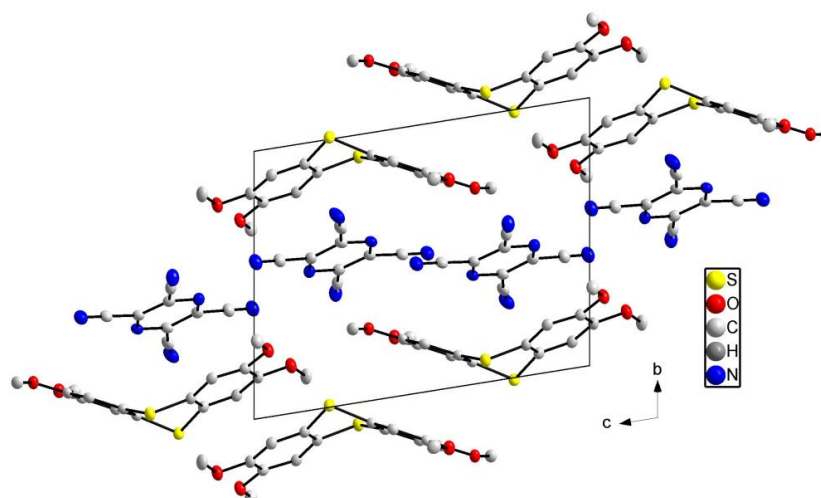


Abb. C-49: Blick entlang der *a*-Achse auf die erweiterte Elementarzelle von  $\text{TA}(\text{OMe})_4 \cdot \text{TCNP}$

In der 1:3-Verbindung aus Tetramethoxythianthren und Tetracyanopyrazin liegt je ein TCNP-Molekül nahezu parallel oberhalb bzw. unterhalb des Thianthrenmoleküls, das dritte Tetracyanopyrazin liegt deutlich verkippt zwischen den anderen Molekülen (Abb. C-50). Die Elementarzelle enthält zwei 1:3-Einheiten; die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben  $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Molekül und anderthalb TCNP-Molekülen.

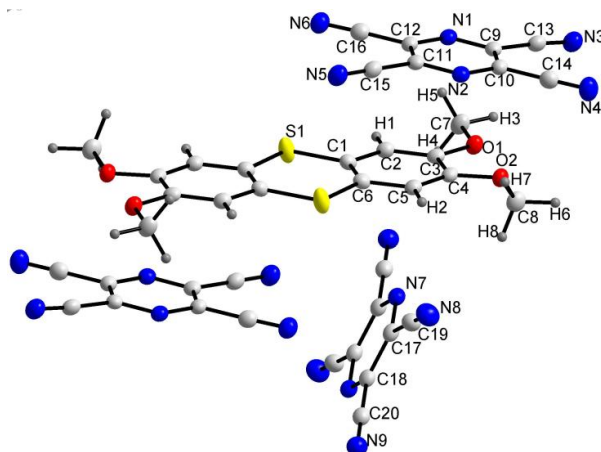


Abb. C-50: Moleküle im Addukt  $\text{TA}(\text{OMe})_4 \cdot 3 \text{TCNP}$ . Der dargestellte Bereich entspricht zwei asymmetrischen Einheiten der Kristallstruktur.

Die beiden annähernd parallel angeordneten Tetracyanopyrazin-Moleküle liegen jeweils in einem Abstand von ca.  $3,2 - 3,3 \text{ \AA}$  zum Thianthren-Molekül. In diesem Abstand ist eine Wechselwirkung zwischen den delokalisierten  $\pi$ -Systemen möglich, wodurch es zu Charge-Transfer-Übergängen kommt (Abb. C-51). Hieraus resultiert auch die intensiv grüne Färbung der Kristalle.

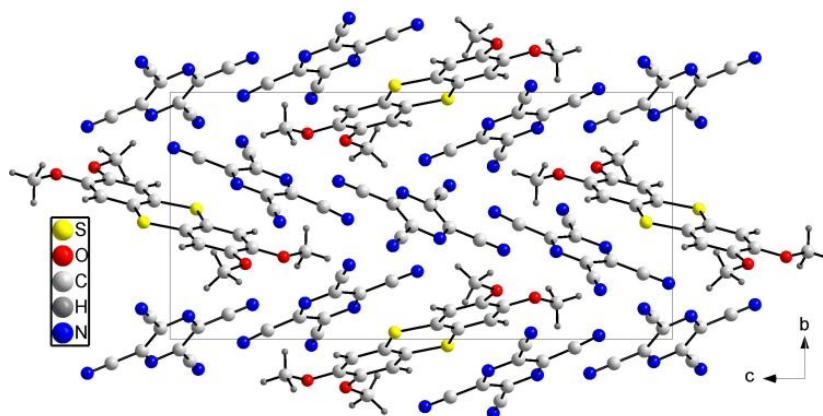
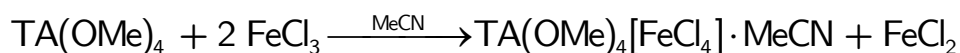


Abb. C-51: Erweiterte Elementarzelle der 1:3-Charge-Transfer-Verbindung von TA(OMe)<sub>4</sub> und TCNP; Blick entlang der *a*-Achse. Das verkippte TCNP-Molekül befindet sich auf der *a*-Achse sowie auf den Flächenmitten der *bc*-Ebene.

### 3.2. TA(OMe)<sub>4</sub>[FeCl<sub>4</sub>]·MeCN

Tetramethoxythianthren reagiert mit Eisen(III)-chlorid zu einem 1:1-Radikalkationensalz:



Bei der Reaktion entstehen aus einer blaugrünen Lösung dunkelblaue, intransparente Kristallstäbchen, welche das Licht rotviolett reflektieren (Abb. C-52).

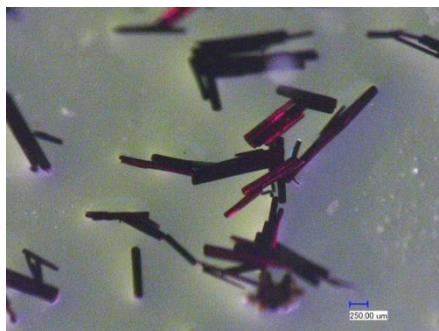


Abb. C-52: Kristalle von TA(OMe)<sub>4</sub>[FeCl<sub>4</sub>]·MeCN. Die dunkelblauen Nadeln reflektieren das Licht rötlich.

Die Kristalle verlieren bei erhöhter Temperatur ihren Glanz. Die Untersuchung durch Röntgeneinkristalldiffraktometrie zeigt, dass der Kristall Lösungsmittelmoleküle enthält. Vermutlich werden bei erhöhten Temperaturen diese Moleküle ausgetrieben und der Kristall dadurch zerstört. Dies erschwert unter anderem auch Messungen, die eine Temperaturerhöhung bedingen, z.B. die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

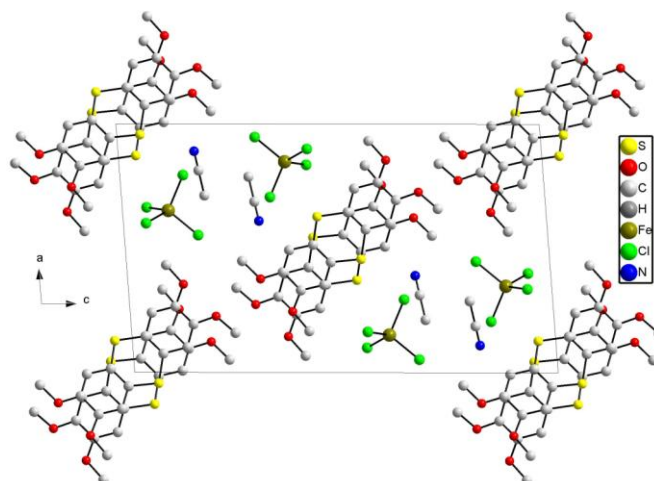


Abb. C-53: Blick auf die erweiterte Elementarzelle des Tetramethoxythianthren-Tetrachloridoferrats entlang der *b*-Achse.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Elementarzelle enthält je vier Thianthren-, Tetrachloridoferrat- und Acetonitril-Moleküle (Abb. C-54).

Ein Blick auf die erweiterte Elementarzelle der Verbindung entlang der *b*-Achse zeigt, dass die Radikalkationen übereinanderliegen (Abb. C-53). Die Tetrachloridoferrat-Anionen und Acetonitril-Moleküle liegen zwischen diesen Stapeln und trennen diese somit voneinander.

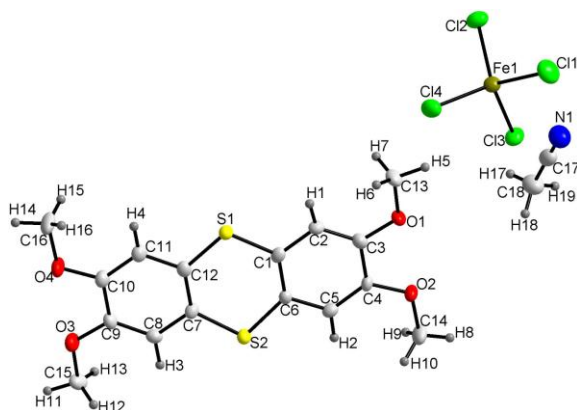


Abb. C-54: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{FeCl}_4] \cdot \text{MeCN}$

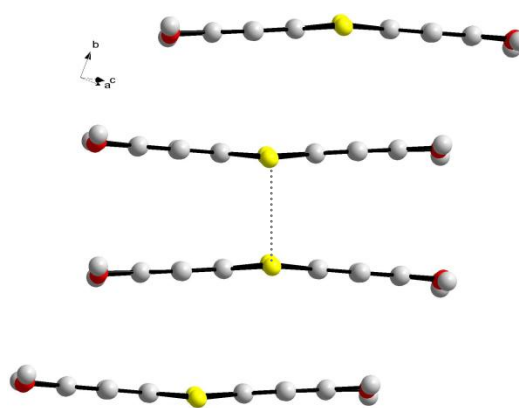


Abb. C-55: Stapelung der Thianthren-Dimere in der Struktur von  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{FeCl}_4] \cdot \text{MeCN}$

Auffällig ist, dass die Lösungsmittelmoleküle kaum an die anderen Ionen koordinieren, was den leichten Verlust dieser Moleküle aus dem Kristallverbund erklären kann. Den kürzesten Abstand zum Stickstoffatom des MeCN hat mit 2,6 Å das Wasserstoffatom am aromatischen Ring des Thianthrens, was nur knapp innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien und damit im Bereich möglicher Wechselwirkungen ist. Das Lösungsmittel ist also nicht stark im Kristallgitter gebunden, was die Empfindlichkeit der Verbindung erklärt.



Eine genauere Betrachtung der Tetramethoxythianthren-Stapel zeigt, dass sich innerhalb der Stapel Dimere bilden, wobei jeweils die Schwefelatome der Moleküle aufeinander zubewegt sind (Abb. C-55). Der S...S-Abstand ist mit 3,1 Å sehr kurz. Es resultiert ein Faltungswinkel von 172° am Gerüst des Thianthrenmoleküls, also eine deutliche Abweichung von der Planarität. Die Faltung und die parallele Anordnung der Moleküle weisen darauf hin, dass es sich hier um ein typisches  $\sigma$ -Dimer handelt, bei dem die Dimerisierung überwiegend über die Schwefelatome erfolgt.

Einige Struktur motive sind bereits aus dem Tetramethoxyselenanthren-Salz  $\text{SeA}(\text{OMe})_4[\text{FeCl}_4]$  bekannt [9]. Dieses enthält ebenfalls Stapel aus Radikalkationen-Dimeren, die durch Tetrachloridoferrat-Ionen voneinander getrennt sind. Jedoch war im Falle des Selenanthrens kein Acetonitril in der Zelle enthalten, weshalb weitere Untersuchungen einfacher durchgeführt werden konnten. Außerdem gab es zwei Arten Radikalkationen-Stapel: einen geraden und einen Zickzack-Stapel aus deutlich versetzten Dimeren. In der Thianthren-Verbindung gibt es nur eine Sorte Stapel, die im Aufbau etwa den geraden Stapeln entspricht. Die Molekülstapel sind hier allerdings in unterschiedliche Richtungen geneigt, während beim Selenanthren-Salz alle Kationen gleich ausgerichtet sind (Abb. C-56).

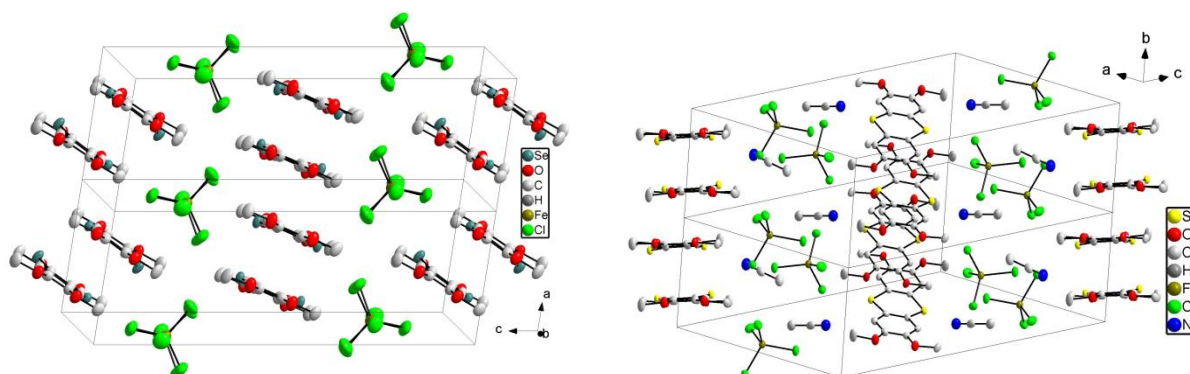


Abb. C-56: Vergleich der Stapelanordnung von  $\text{SeA}(\text{OMe})_4$  [9] (links) und  $\text{TA}(\text{OMe})_4$  (rechts) in den jeweiligen Tetrachloridoferrat-Salzen. Im Selenanthren-Salz gibt es zwei Arten Stapel, im Thianthren-Salz nur eine.

Der Zickzack-Stapel im Selenanthren-Salz ergab sich daraus, dass je eine Ecke der nebeneinander liegenden Tetrachloridoferrat-Tetraeder auf diesen Stapel gerichtet ist. Im Thianthren-Tetrachloridoferrat liegen zusätzlich die Acetonitril-Moleküle zwischen den Stapeln, und die nebeneinander liegenden Tetrachloridoferrat-Ionen haben nicht die gleiche Ausrichtung. Daher begünstigt die Anionenteilstruktur in dieser Struktur nicht die Bildung eines Zickzack-Stapels. Allein die Anwesenheit des Lösungsmittels im Kristall verändert hier also das Strukturmotiv.

### 3.3. $\{TA(OMe)_4\}_5[Cu_2Cl_6]_2 \cdot 2MeCN$

Tetramethoxyselenanthren und Kupfer(II)-chlorid reagieren in Acetonitril zur Verbindung  $\{SeA(OMe)_4\}_2[Cu_2Cl_6]$  (Kapitel 1.1.1). Die entsprechende Reaktion wurde unter gleichen Bedingungen auch mit Tetramethoxythianthren durchgeführt, jedoch ergab sich in diesem Fall ein etwas anderes Verhältnis zwischen Chalkogenanthren-Molekül und Chloridocuprat-Anion:



Abb. C-57: Die Kristalle der Verbindung  $\{TA(OMe)_4\}_5[Cu_2Cl_6]_2 \cdot 2 MeCN$  sind schwarz und stäbchenförmig. Die farblosen Flocken bestehen aus nicht umgesetztem  $TA(OMe)_4$ .

Die Verbindung kristallisiert in schwarzen Nadeln (Abb. C-57) in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und enthält zwei Formeleinheiten  $\{TA(OMe)_4\}_5[Cu_2Cl_6]_2 \cdot 2 MeCN$ .

In dieser Verbindung ist die Ladungsverteilung nicht mehr einfach zuzuordnen, da pro fünf Thianthren-Molekülen zwei Chloridocuprat-Einheiten vorhanden sind (Abb. C-58). Wenn man von einer Ladung von +II am Kupferatom ausgeht, ist das Anion ein  $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ -Ion, analog zum Tetramethoxyselenanthren-Salz (Kapitel C-1.1). In diesem Fall ergibt sich pro Thianthrenmolekül eine Ladung von +4/5. Es ist nicht ohne weiteres zu erkennen, ob die Ladungen gleichmäßig auf die Moleküle verteilt sind oder ob die Verbindung vier Radikalkationen und ein Neutramolekül enthält.

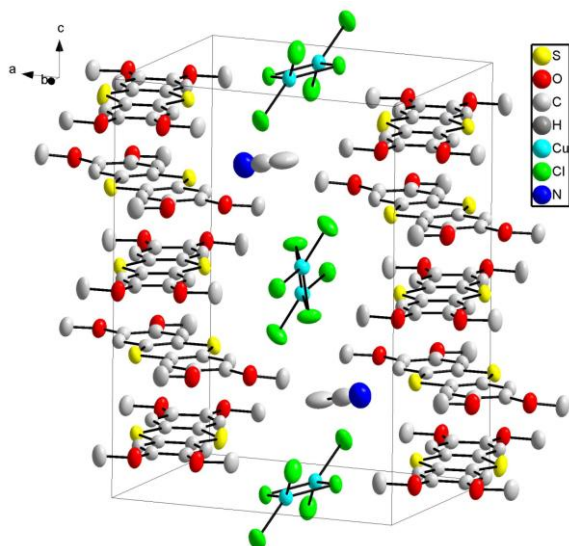


Abb. C-58: Erweiterte Elementarzelle von  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ .

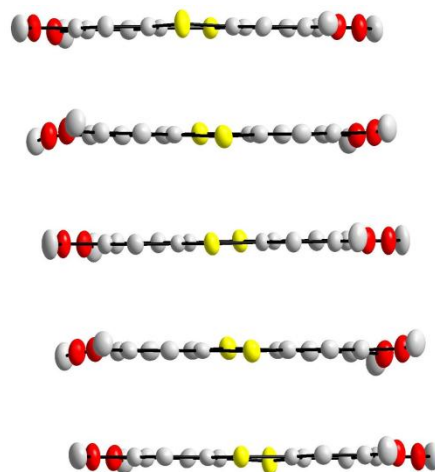


Abb. C-59: Die Thianthrenmoleküle in der Struktur von  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$  sind planar und annähernd äquidistant gestapelt.

Die Thianthrenmoleküle sind planar und bilden Stapel (Abb. C-59), wobei je fünf Moleküle gegeneinander verdreht sind (Abb. C-60). Die beiden äußeren Moleküle dieser Fünfergruppe liegen allerdings parallel zueinander im Stapel (erkennbar in Abb. C-58); parallel sind das oberste und unterste Molekül in der Zelle. Der Abstand zwischen den Molekülen beträgt einheitlich ca. 3,4 Å. Die Anionen und Lösungsmittelmoleküle liegen zwischen den Stapeln.

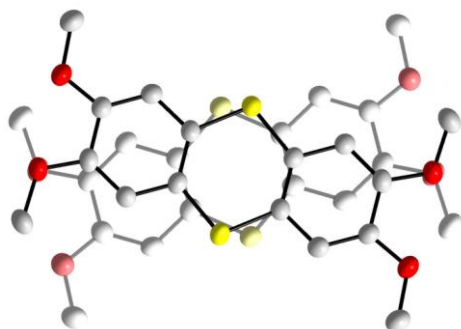


Abb. C-60: Aufsicht auf zwei verdreht liegende Thianthren-Radikalkationen im  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ .

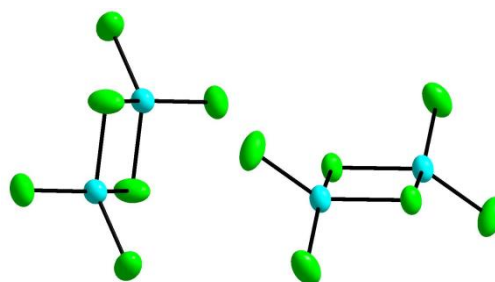


Abb. C-61: Die Struktur von  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$  enthält zweikernige  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Komplexe als Anionen.

Wie schon bei den Chloridocuprat-Anionen in der Tetramethoxyselenanthren-Verbindung handelt es sich um zweikernige Komplexe, in denen Kupfer von vier Chloratomen koordiniert ist (Abb. C-61). In diesem Fall sind die terminalen Chloratome auf beiden Seiten in die gleiche Richtung aus der Ebene des zentralen Vierecks ausgelenkt. Im Selenanthren-Salz waren sie jeweils entgegengesetzt geneigt. Der räumliche Aufbau des Anions ist in den beiden Fällen also nicht exakt identisch.

Die Struktur des Anions im Thianthren-Salz kann in vielen literaturbekannten Verbindungen gefunden werden, z.B. im Tetramethylthio-Tetrathiafulvalen-Radikalkationensalz mit Chloridocuprat von H. Endres [30].

Die Kristalle enthalten Lösungsmittelmoleküle, die kaum im Kristallgitter gebunden sind. Nur ein Wasserstoffatom am aromatischen Ring des Thianthrens hat einen Abstand zum Stickstoffatom des Acetonitrils, der noch knapp innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegt. Dies führt vermutlich dazu, dass schon bei geringer Temperaturerhöhung das Lösungsmittel aus der Verbindung ausdampft und somit die Kristalle zerstört werden. Erhärtet wird diese Vermutung dadurch, dass eine temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung im Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur nicht durchgeführt werden konnte; schon zu Beginn der Messung wurden offenbar die Kristalle zerstört.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen konnte dagegen durchgeführt werden. Es zeigt sich, dass die Substanz trotz der nicht ganzzahligen Oxidationsstufe am Radikalkation ein Halbleiter ist (Abb. C-62).

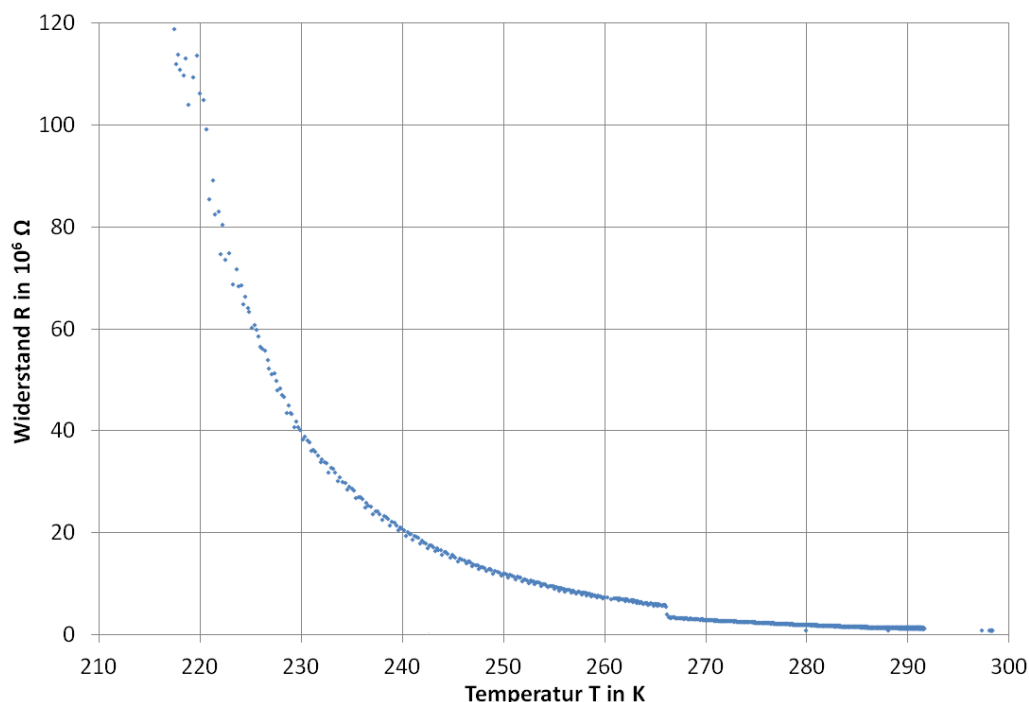


Abb. C-62: Messung der elektrischen Leitfähigkeit von  $\{TA(OMe)_4\}_5[Cu_2Cl_6]_2 \cdot 2 MeCN$ . Die Substanz ist ein Halbleiter. Der Sprung der Werte bei ca. 266 K ist vermutlich auf ein Artefakt und einen Fehler in der Messanordnung zurückzuführen.

Die Messkurve hat den für einen elektrischen Halbleiter üblichen Verlauf, allerdings ist bei ca. 266 K ein Sprung in den Messwerten erkennbar. Dieser ist allerdings vermutlich auf ein Artefakt aufgrund der Messanordnung zurückzuführen, nicht auf

eine Besonderheit der Probe. Da offenbar nur die absoluten Zahlenwerte verschoben sind und zur Abschätzung der Bandlücke lediglich die Steigung der Kurve relevant ist, konnte die Messreihe dennoch verwendet und ausgewertet werden. Vor und nach dem Sprung wurden hierbei getrennte Ausgleichsgeraden angelegt, deren Steigung sehr gut übereinstimmt (Abb. C-63).

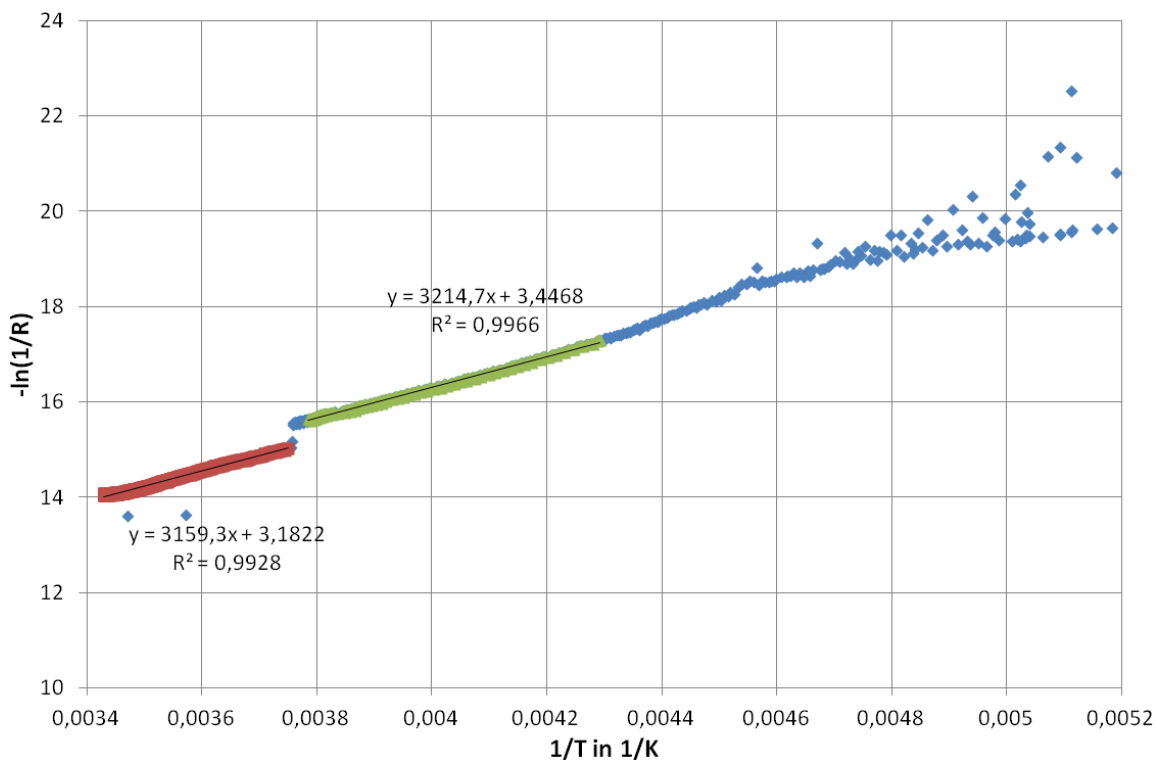


Abb. C-63: Arrhenius-Plot der elektrischen Leitfähigkeit von  $\{TA(OMe)_4\}_5[Cu_2Cl_6]_2 \cdot 2 MeCN$ . Da die Steigung der Geraden zur Abschätzung der Bandlücke genutzt wird, kann die Messung trotz Sprung der Werte ausgewertet werden.

Aus dem Arrhenius-Plot ergibt sich eine sehr kleine Bandlücke (bzw. Aktivierungsenergie des Elektronenübergangs ins Leitungsband) von lediglich 0,55 eV. Es ist allerdings zu beachten, dass zur Bestimmung der Bandlücke nur ein Teil der Werte verwendet werden konnte und somit der Wert einem erhöhten Fehler unterliegt.

Auch wenn beim Blick auf die Kristallstruktur eine noch höhere Leitfähigkeit erhofft werden konnte, liegt der ermittelte Wert für die Bandlücke zumindest deutlich unter dem für  $\{SeA(OMe)_4\}_2[Cu_2Br_4]$ , der mit 1,4 eV zweieinhalbmal so groß ist. Wie erwartet ist die Leitfähigkeit im Falle äquidistanter Molekülstapel also deutlich höher als bei vorliegender Dimerisierung im Stapel.

Die Messung der magnetischen Eigenschaften zeigt, dass die Substanz ein fast perfekter Paramagnet ist (Abb. C-64). Erschwert wird die Auswertung der Messreihe

dadurch, dass an der Probe anhaftende Reste von Acetonitril bei 228 K ausfrieren, was vermutlich das Schwingungsverhalten der Probe im Magnetfeld beeinflusste. Hieraus resultiert ein leichter Knick in der Auftragung  $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$  bei dieser Temperatur. Eine zuvor durchgeführte Messung mit getrockneter Probe lieferte keine auswertbaren Messwerte, vermutlich, weil das in der Probe enthaltene Acetonitril teilweise ausgedampft war und die Probe sich dadurch verändert hatte.

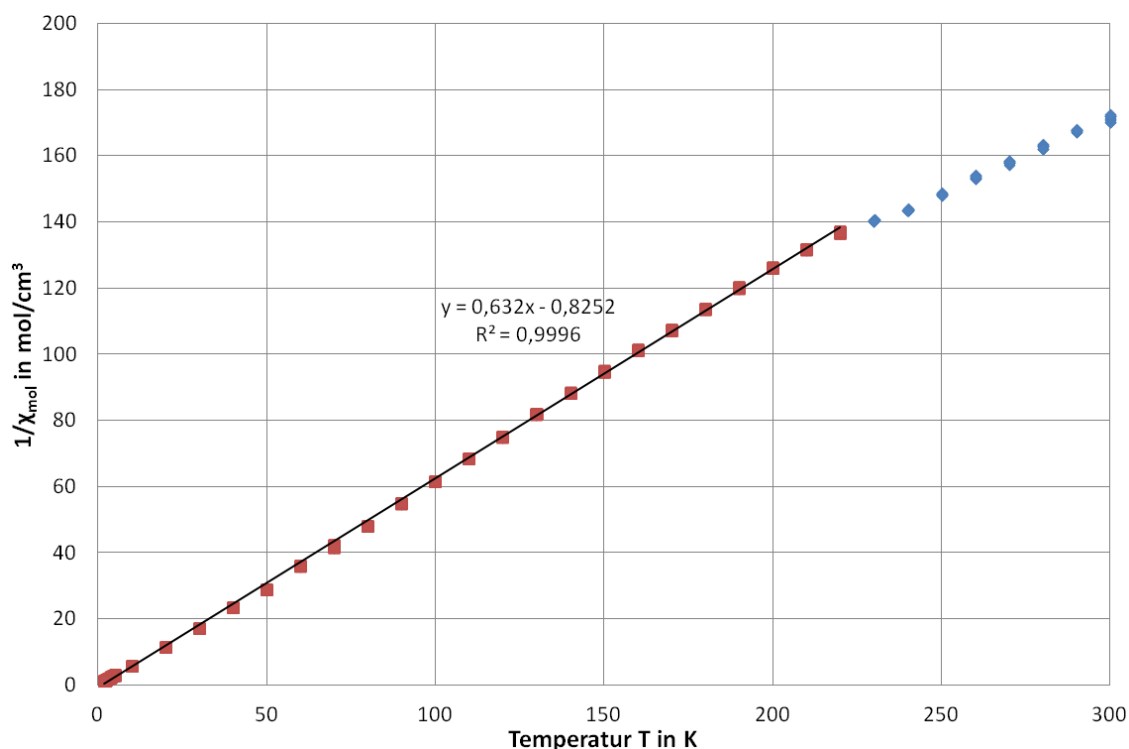
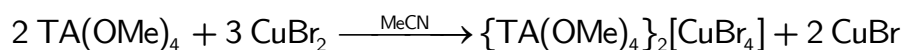


Abb. C-64: Messung der magnetischen Suszeptibilität von  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ . Die Substanz ist paramagnetisch. Der Knick in der Messreihe resultiert vermutlich aus dem Ausfrieren von überschüssigem Acetonitril bei 228 K.

Ignoriert man den Knick in der Messreihe, kann ein magnetisches Moment von  $3,66 \mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit bzw.  $1,83 \mu_{\text{B}}$  pro Kupferatom abgeschätzt werden. Dies entspricht dem erwarteten Wert für Kupfer(II)-Ionen ( $1,7\text{-}2,2 \mu_{\text{B}}$ ). Offenbar hat das ungepaarte Elektron des Thianthren-Radikalkations keinen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Auch findet keine magnetische Kopplung zwischen den Kupferatomen des zweikernigen Anions statt, die aufgrund des kurzen  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstands von  $3,42 \text{ \AA}$  durchaus denkbar sind.

### 3.4. $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$

Die Reaktion zwischen Tetramethoxythianthren und Kupfer(II)-bromid wurde analog zum Ansatz mit Tetramethoxyselenanthren durchgeführt. Wie schon im Falle der Reaktion mit Kupfer(II)-chlorid ergab sich jedoch keine isostrukturelle Verbindung. In diesem Fall bildete sich ein  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ -Anion, dem zwei Thianthren-Radikalkationen gegenüber stehen:



Die Verbindung kristallisiert in Form dunkler, fast würfelförmiger Kristallblöcke. Die Kristalle sind überraschend hochsymmetrisch; die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/nbc$  (Abb. C-66). Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten der Verbindung.

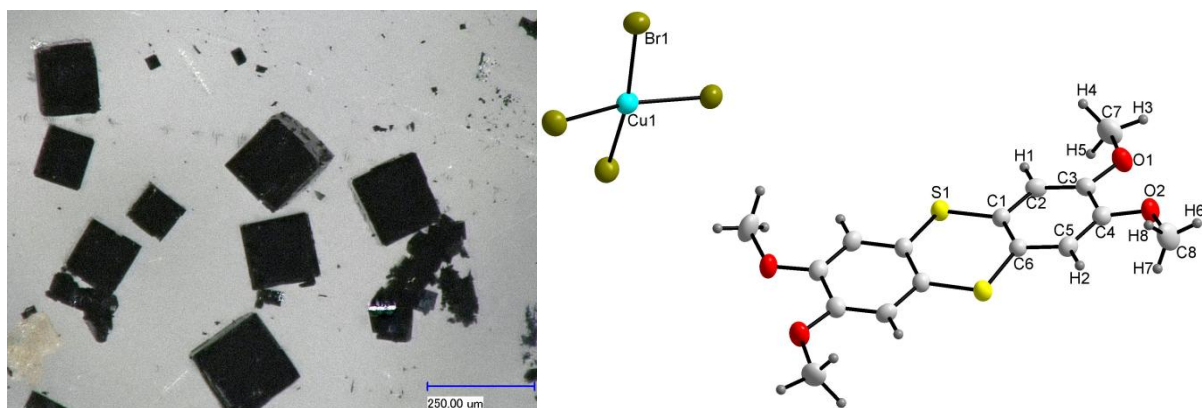


Abb. C-65: Links: Kristalle von  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Die Verbindung kristallisiert in schwarzen Blöcken. Rechts: Moleküle in der Kristallstruktur mit Beschriftung aller kristallographisch unabhängigen Atompositionen.

Die Tetramethoxythianthren-Radikalkationen bilden in dieser Verbindung isolierte Dimere, in denen die Moleküle leicht verdreht zueinander vorliegen (Abb. C-67). Dies spricht dafür, dass an der Dimerbindung auch  $\pi$ -Wechselwirkungen beteiligt sind. Im Fall isolierter Dimere wurden bisher eher  $\sigma$ -Dimere aus parallelen Molekülen mit deutlich aus der Ebene bewegten Schwefelatomen beobachtet; der hier gefundene Aufbau ist also eher ungewöhnlich.

Ein Faltungswinkel ist aufgrund einer leichten Verdrillung des Moleküls nur abschätzbar, ist aber mit ca.  $170^\circ$ - $172^\circ$  deutlich abweichend von der Planarität. Dies kann dadurch begründet werden, dass die Dimere in diesem Fall keine Stapel bilden.

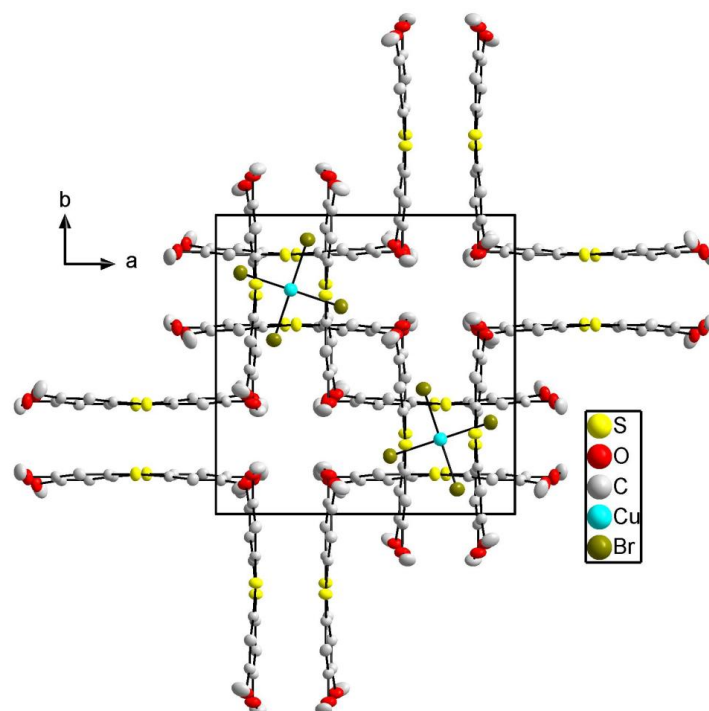


Abb. C-66: Blick auf die erweiterte Elementarzelle der Verbindung  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$  entlang der  $c$ -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in  $c$ -Richtung nur die Hälfte der Atome abgebildet.

Die  $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände im Dimer sind mit  $3,21 \text{ \AA}$  recht kurz. Auch hierfür ist wahrscheinlich der Grund, dass keine Stapelung der Moleküle vorliegt und somit die Wechselwirkungen zu anderen Dimeren eher schwach sind. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich allerdings, dass die Dimere nicht vollständig isoliert vorliegen, sondern zu einem backsteinmauerartigen Muster angeordnet sind (Abb. C-67). Die aromatischen Ringe überlappen dabei noch knapp; schwache Wechselwirkungen zwischen den Dimeren sind also möglich.

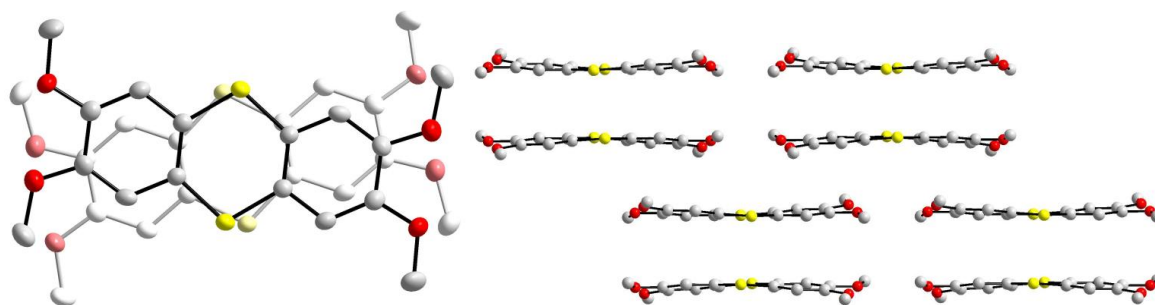


Abb. C-67: Links: Blick senkrecht zur Molekülebene eines Radikalkationendimers im  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Rechts: Die Thianthren-Radikalkationendimere sind zu backsteinartigen Schichten angeordnet.

Die Tetrabromidocuprat-Anionen sind verzerrt quadratisch planar aufgebaut. Der Winkel zwischen Kupfer und zwei gegenüber liegenden Bromatomen ist mit  $165^\circ$  deutlich abweichend von  $180^\circ$ , die Bromatome sind abwechselnd nach oben oder unten aus der Ebene ausgelenkt. Die freien Koordinationsstellen werden von den



Schwefelatomen der Thianthren-Dimere besetzt, wobei der Cu...S-Abstand mit 3,7 Å deutlich größer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien (3,2 Å). Die Wechselwirkung zwischen Kupfer- und Schwefelatomen ist also vermutlich sehr schwach (Abb. C-68).

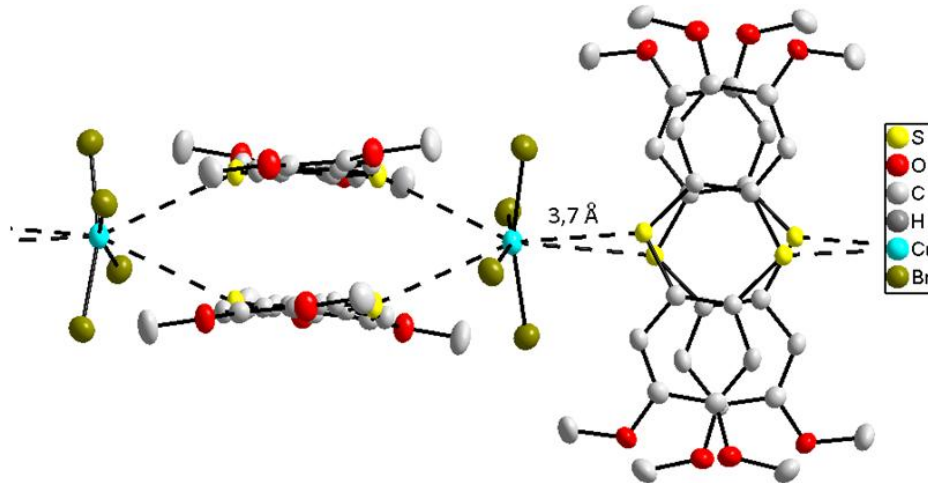


Abb. C-68: Der fast planare Aufbau der Bromidocuprat-Anionen im  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$  ist dadurch erklärbar, dass zwei Seiten des Kupfer-Atoms durch benachbarte Thianthren-Dimere abgeschirmt werden.

Die Cu...S-Abstände sind mit 3,7 Å jedoch größer als die Summe der van-der-Waals Radien.

Obwohl die dunkle Färbung der Verbindung auf eine gewisse elektrische Leitfähigkeit hindeutet, kann aufgrund des räumlichen Aufbaus der Struktur nur sehr schwache elektrische Leitung erwartet werden. Für hohe Leitfähigkeiten müsste die Struktur Motive enthalten, entlang denen die Elektronen wandern können, zum Beispiel Radikalkationenstapel.

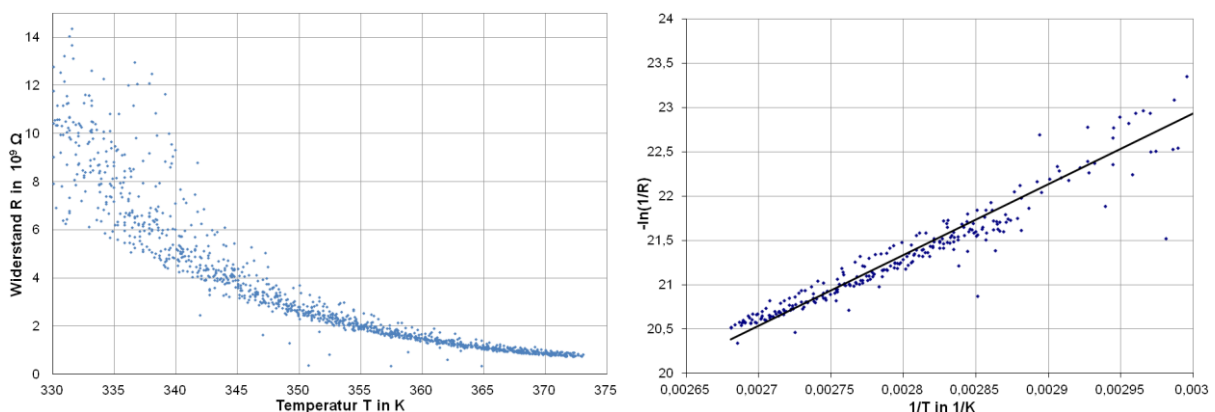


Abb. C-69: Widerstandsmessung und Arrhenius-Plot der Verbindung  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Die Substanz ist ein Halbleiter; bei Raumtemperatur liegt ein Isolator vor.

In der durchgeführten Messung zeigt die Substanz Halbleiterverhalten. Jedoch ist die absolute Leitfähigkeit bei Raumtemperatur kaum vorhanden; die Substanz verhält

sich bei diesen Temperaturen wie ein Isolator. Dies führt zu einer starken Streuung der Messwerte, da hier die Grenzen der Messbarkeit erreicht werden (Abb. C-69).

Aus dem Arrhenius-Plot konnte die Aktivierungsenergie für den Übergang der Elektronen ins Leitungsband ermittelt werden, was zur Abschätzung der Bandlücke genutzt werden kann. Der Wert liegt in diesem Fall bei 1,4 eV. Trotz des sehr hohen Widerstandswerts bei Raumtemperatur ist also die Bandlücke in ähnlicher Größenordnung wie bei Chalkogenanthren-Radikalkationensalzen, bei denen die Dimere zu Stapeln ausgeordnet sind, z.B.  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ . Deutlich geringer dagegen ist wie erwartet die Bandlücke im  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ , das Stapel aus äquidistanten Molekülen enthält.

Auch eine Messung der magnetischen Eigenschaften wurde durchgeführt (Abb. C-70) und der gemessene Wert für die magnetische Suszeptibilität einer diamagnetischen Korrektur unterworfen.

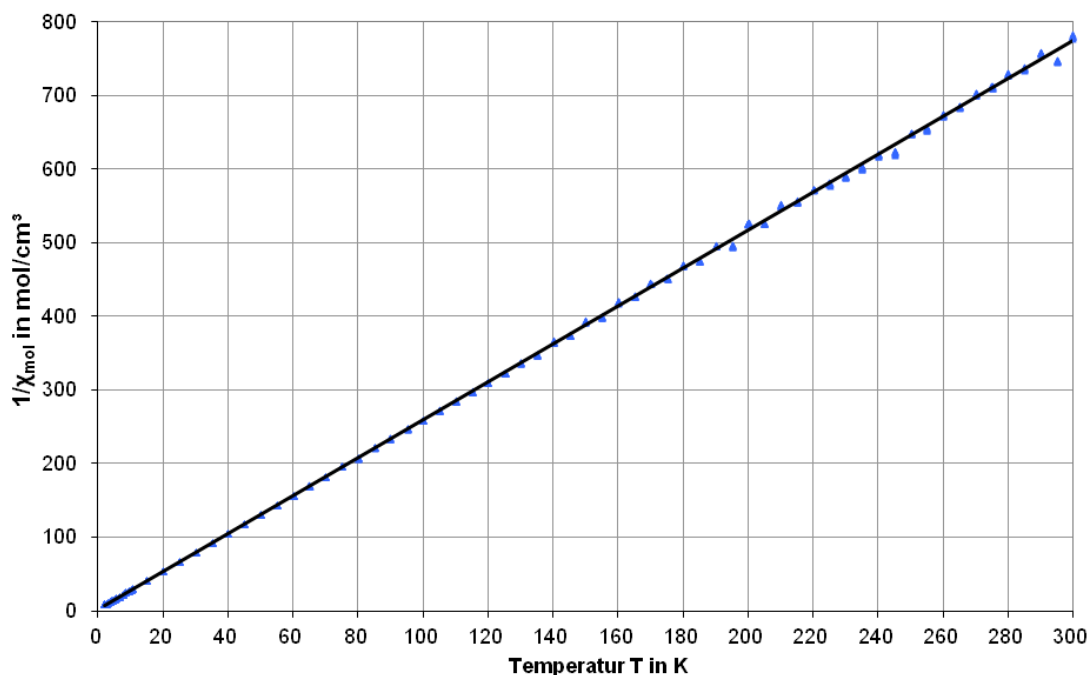


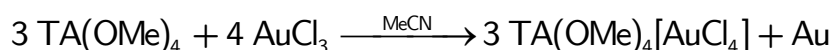
Abb. C-70: Magnetische Messung der Verbindung  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Der lineare Verlauf der Auftragung  $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$  zeigt, dass die Substanz paramagnetisch ist.

Die Werte der Suszeptibilität sind im ganzen Temperaturbereich  $>0$ ; somit ist die Substanz paramagnetisch. Die Verbindung hat ein magnetisches Moment von  $1,76 \mu_B$ ; dies entspricht dem für Kupfer(II)-Ionen erwarteten Wert von  $1,7\text{-}2,2 \mu_B$ . Ein Einfluss der Radikalkationen auf den Magnetismus ist, wie auch im Fall der Tetramethoxyselenanthren-Kupferhalogenide, nicht erkennbar. Das Radikal-Elektron

ist also vermutlich im Dimer gebunden und magnetische Wechselwirkungen mit anderen Elektronen finden nicht statt.

### 3.5. TA(OMe)<sub>4</sub>[AuCl<sub>4</sub>]

Bei der Umsetzung von Tetramethoxythianthren mit Gold(III)-chlorid in Acetonitril entsteht ein grün-blauer, pulverförmiger Feststoff sowie elementares Gold. Nach leichtem Erwärmen ergaben sich außerdem violett schimmernde, dunkle Kristalle.



Obwohl nach der Reaktionsgleichung zu erwarten ist, dass das Radikalkationensalz in deutlich größeren Mengen entsteht als elementares Gold, ergaben sich nur wenige Produktkristalle. Dies kann daran liegen, dass nur ein Teil der Verbindung tatsächlich auskristallisiert oder weiteres Gold aus anderen Nebenreaktionen entsteht.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und enthält je vier Radikalkationen und Tetrachloridoaurat-Anionen in der Elementarzelle (Abb. C-71).

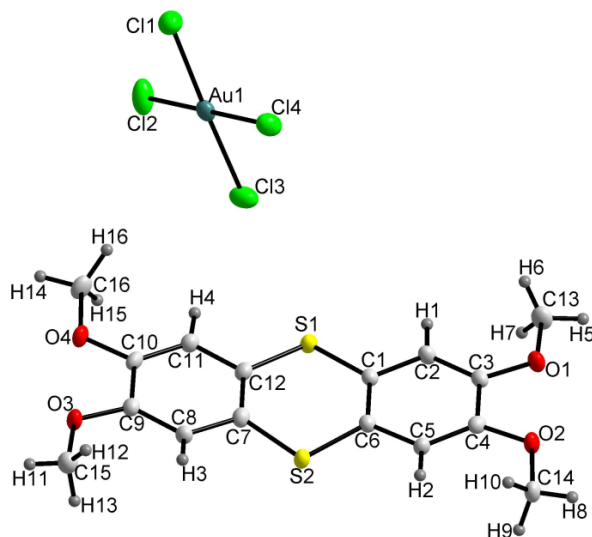


Abb. C-71: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von TA(OMe)<sub>4</sub>[AuCl<sub>4</sub>]

Die Tetramethoxythianthren-Moleküle sind in der Zelle in  $a$ -Richtung gestapelt, wobei diese Stapel auf den Ecken und in der Mitte der Elementarzelle liegen (Abb. C-72). Die Tetrachloridoaurat-Anionen, in denen das Goldatom wie zu erwarten quadratisch planar umgeben ist, liegen zwischen den Stapeln. Die Anionen bilden im Gegensatz zu den Kationen keine Stapel. Die Abstände zwischen den Chloratomen des Anions und den Wasserstoffatomen am aromatischen Ring des Kations sind mit

2,7-2,8 Å noch gerade im Bereich möglicher Wechselwirkungen, auch wenn hier keine starke Wasserstoffbrückenbindung erwartet werden kann.

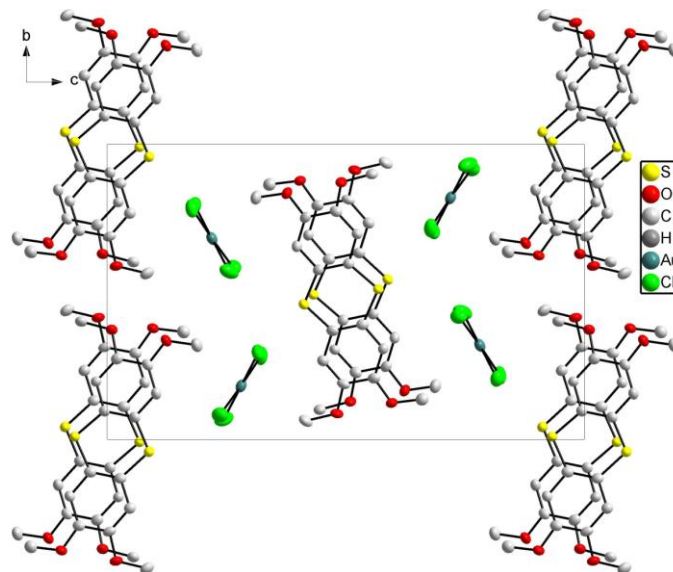


Abb. C-72: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{AuCl}_4]$ , Blick entlang der  $a$ -Achse

Die Tetramethoxythianthren-Radikalkationen sind zwar zu Stapeln angeordnet, bilden jedoch auch in dieser Verbindung Dimere innerhalb dieser Stapel. Hier sind die Moleküle leicht gewinkelt; der Faltungswinkel weicht mit  $172^\circ$  deutlich von der Planarität ab (Abb. C-73).

Die gebildeten Dimere haben folglich einen merklichen  $\sigma$ -Bindungsanteil, wobei die Bindung vor allem über die Schwefelatome erfolgt. Dies ist auch an den  $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abständen innerhalb des Stapels erkennbar. Während im Dimer der Abstand mit  $3,16 \text{ \AA}$  im Bereich der van-der-Waals-Wechselwirkungen liegt, ist der Abstand der Schwefelatome benachbarter Dimere mit  $4,33 \text{ \AA}$  deutlich außerhalb dieses Bereichs. Eine Wechselwirkung zwischen den Dimeren ist also nur über die delokalisierten  $\pi$ -Systeme der Moleküle möglich, nicht aber direkt über die Schwefelatome.

Ein Blick entlang der Molekülebene des Thianthrens auf Stapel und Anionen zeigt, dass je zwei  $[\text{AuCl}_4]$ -Einheiten neben einem Radikalkationen-Dimer liegen (Abb. C-73). Die Planarität (und passende Größe) der Anionen führt dazu, dass die Dimere sehr gleichmäßig und gerade übereinander liegen, im Gegensatz zu Verbindungen wie  $\text{SeA}(\text{OMe})_4[\text{FeCl}_4]$ , wo sich aufgrund des Aufbaus der Anionen teilweise Zickzack-Stapel bilden.

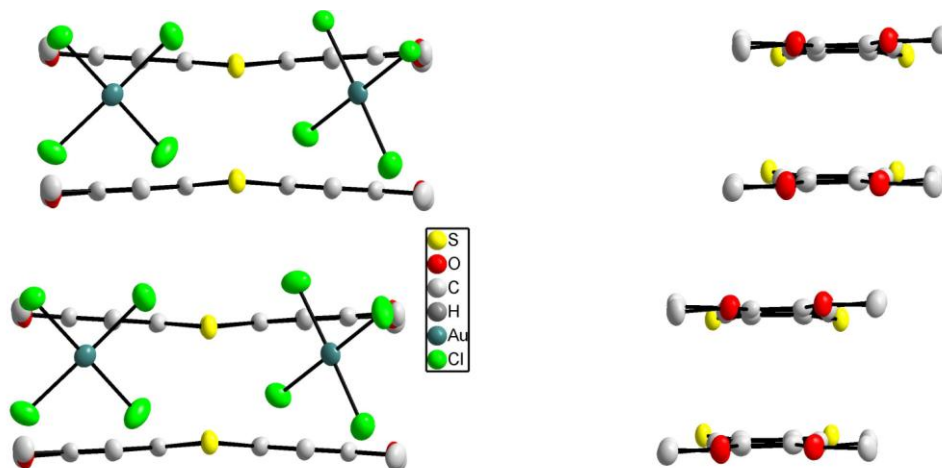
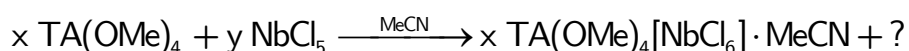


Abb. C-73: Stapel von  $\text{TA}(\text{OMe})_4$  im  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{AuCl}_4]$  aus zwei Blickrichtungen. Die Schwefelatome sind deutlich aus der Ebene aufeinander zubewegt. Ellipsoide mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die geringe Ausbeute bei der Reaktion und die schlechte Abtrennbarkeit vom Nebenprodukt elementares Gold machten weitere Messungen, wie zum Beispiel die der elektrischen Leitfähigkeit, unmöglich.

### 3.6. $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$

Tetramethoxythianthren reagiert mit Niobpentachlorid in Acetonitril zum Radikalkationensalz  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$  und unbekanntem Nebenprodukten. Die erhaltene Verbindung ist isostrukturell zum literaturbekanntem Tetramethoxythianthren-Hexachloridoantimonat [19].



Das Salz enthält nur sehr schwach im Gitter gebundene Lösungsmittelmoleküle, die bei leichtem Erwärmen der Substanz entweichen und dabei den Kristall zerstören. Daher waren Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften, wie z.B. eine temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung unmöglich.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnmm$ . Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei halben Thianthren-Molekülen, einem Hexachloridoniobat-Anion und einem Acetonitril-Molekül. Es befinden sich acht dieser Einheiten in einer Elementarzelle (Abb. C-74).

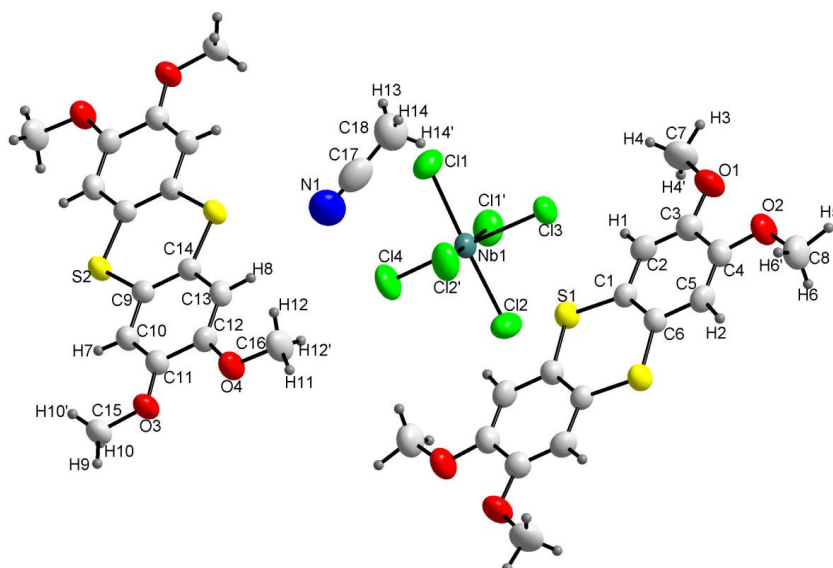


Abb. C-74: Moleküle in der Kristallstruktur von  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$ . Die beiden unabhängigen Thianthren-Moleküle liegen je halb in der asymmetrischen Einheit.

Die Tetramethoxythianthren-Radikalkationen sind in dieser Verbindung vollkommen planar. Sie sind im Kristall zu Stapeln aus äquidistanten Molekülen angeordnet. Der Abstand zwischen den Molekülebenen der Thianthren-Radikalkationen beträgt dabei 3,51 Å; er ist damit relativ groß im Vergleich mit Abständen in anderen entsprechenden Radikalkationensalzen. Wie schon im Fall des  $\text{SeA}(\text{OMe})_4(\text{NTf}_2)$  (Kapitel C-1.3) ist dies vermutlich dadurch begründet, dass hier keine Dimerisierung vorliegt, die zu stärkerer Wechselwirkung zwischen bestimmten Molekülen führen würde. Die Moleküle liegen nicht parallel zueinander, sondern sind im Stapel um  $33^\circ$  gegeneinander verdreht (Abb. C-75, Abb. C-76).

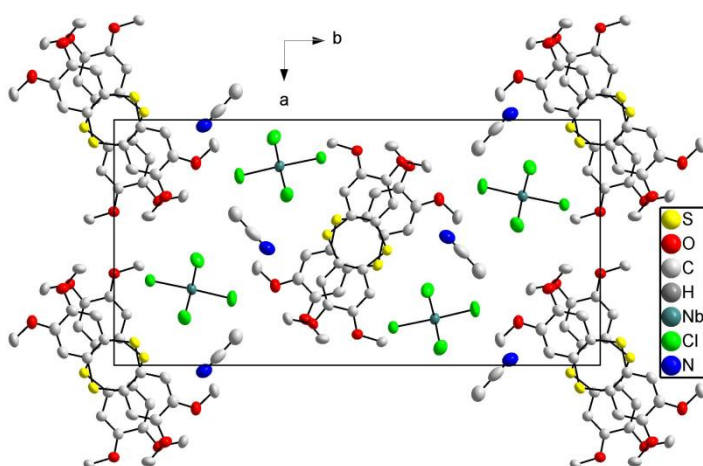


Abb. C-75: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$ , Blick entlang der  $c$ -Achse.

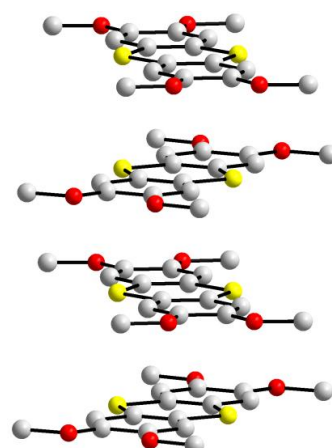


Abb. C-76:  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$  enthält Stapel aus äquidistanten, gegeneinander verdrehten Thianthren-Molekülen.

Das Acetonitril-Molekül ist nicht besonders fest in der Struktur gebunden. Das Stickstoffatom befindet sich mit einem Abstand von 2,7 Å zwar in der Nähe eines der Wasserstoffatome des aromatischen Rings des Thianthrens, jedoch ist hier keine starke Wasserstoffbrückenbindung zu erwarten. Dementsprechend sind die Kristalle nicht langfristig stabil; die Struktur wird nach und nach durch Austreten des Acetonitrils zerstört.

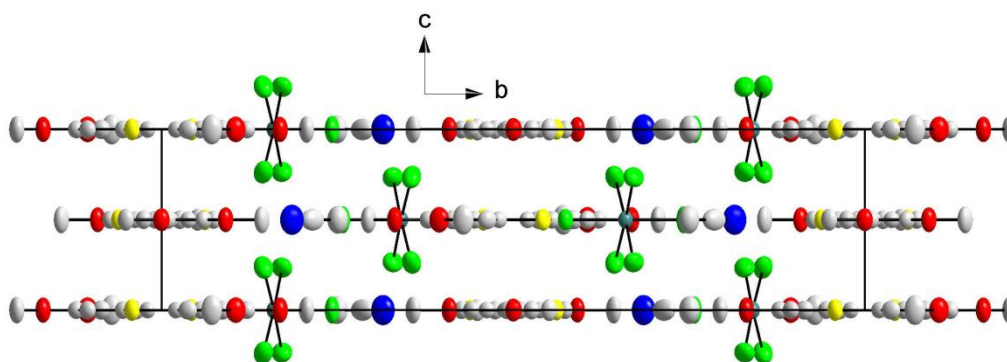


Abb. C-77: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$  entlang der  $a$ -Achse.

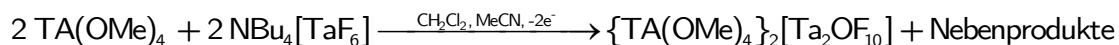
Interessant an der Struktur ist auch, dass bedingt durch die vergleichsweise hohe Symmetrie fast alle Atome auf Lagen  $c = 0$  oder  $c = 1/2$  liegen; Ausnahmen sind einige Chlor- und Wasserstoff-Atome. Dies fällt vor allem beim Blick auf die Zelle entlang der  $a$ - oder  $b$ -Achse auf (Abb. C-77).

### 3.7. $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$

Die elektrochemische Oxidation von Tetramethoxythianthren in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhexafluoridotantalat sollte zu  $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{TaF}_6]$  analog zum entsprechenden Hexachloridoniobat führen. Die elektrochemische Reaktion wurde in einer Zelle mit zwei durch eine Glasfilterplatte getrennten Räumen an Platinelektroden durchgeführt.  $(\text{NBu}_4)[\text{TaF}_6]$ , hergestellt aus  $\text{TaF}_5$  und  $(\text{NBu}_4)\text{F}$ , wurde in Dichlormethan gelöst und beide Halbzellen mit dieser Lösung gefüllt. Tetramethoxythianthren, ebenfalls gelöst in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wurde in den Anodenraum gegeben. Anschließend wurde mit einer konstanten Spannung von 2,5 V elektrolysiert. Im Verlauf von 5 Tagen schieden sich an der Anode schwarze Kristalle ab.

Die Strukturanalyse zeigte allerdings, dass diese Kristalle nicht das  $[\text{TaF}_6]^-$ -Anion, sondern das zweikernige  $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$ -Anion enthielten. Offenbar kam es durch Spuren von Wasser im verwendeten Lösungsmittel oder durch Eindiffundieren von feuchter

Luft während der langen Reaktionszeit zur partiellen Hydrolyse des Hexafluoridotantalat-Anions.



Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und enthält in der asymmetrischen Einheit ein vollständiges Thianthren-Radikalkation und ein halbes Anion (Abb. C-78). Das zentrale Sauerstoffatom O5 besetzt dabei das Inversionszentrum.

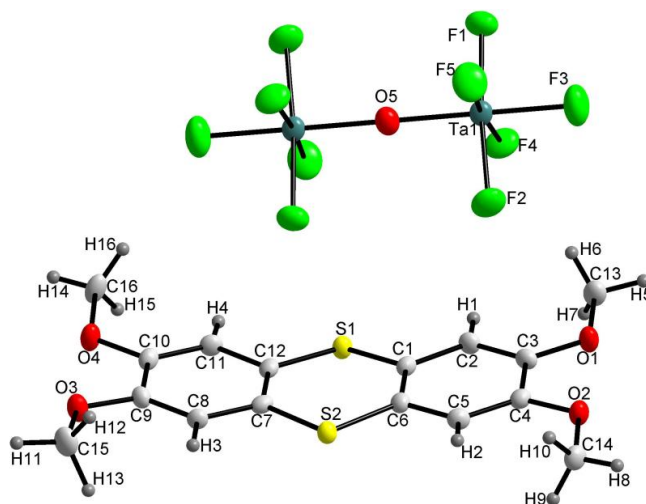


Abb. C-78: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von  $\{\text{TA(OMe)}_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$

Das  $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$ -Anion besteht aus zwei eckenverknüpften Oktaedern, wobei die verknüpfende Ecke vom einem Sauerstoff-, die endständigen Ecken von Fluoratomen besetzt sind. Da von einer Oxidationsstufe von +5 an den Tantal-Atomen ausgegangen werden kann, ergibt sich für das Anion eine Gesamtladung von -2. Das Anion ist mit seiner Längsachse parallel zu den Radikalkationen orientiert.

Der Aufbau der Thianthren-Teilstruktur erinnert an die Struktur des Tetrachloridoferrat-Salzes (Kap. 3.2.). Die Radikalkationen sind zu Dimeren mit einem S...S-Abstand von 3,11 Å angeordnet, wobei jeweils ein Schwefelatom deutlich aus der Ebene des Moleküls ausgelenkt ist (Abb. C-79). Die Dimere bilden Zickzack-Stapel, die durch die Anionen voneinander abgegrenzt werden. Der kürzeste S...S-Abstand zwischen benachbarten Dimeren ist mit 3,92 Å außerhalb des Bereichs des van-der-Waals-Abstandes. Eine Wechselwirkung zwischen den Dimeren kann also nur über die delokalisierten  $\pi$ -Systeme erfolgen.



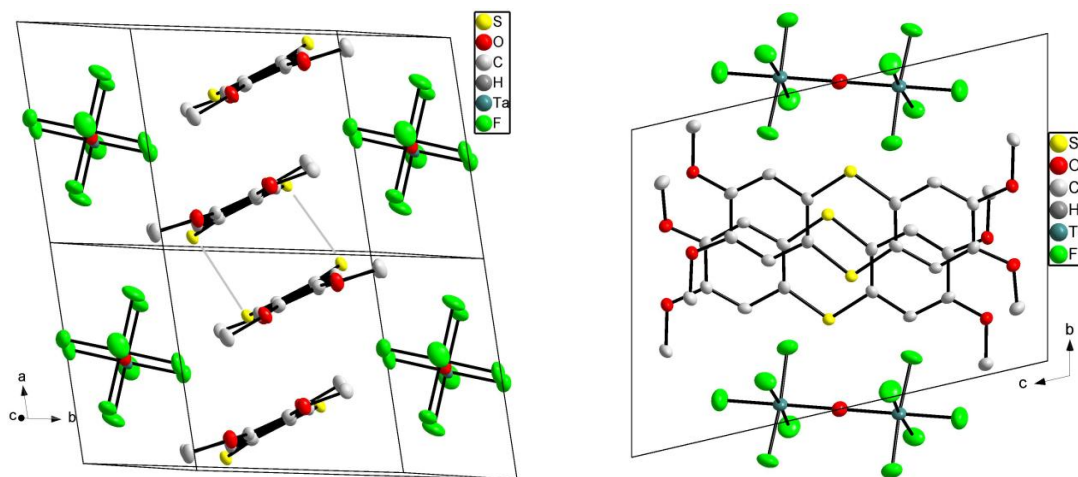


Abb. C-79: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$  aus verschiedenen Blickrichtungen.

Aus den Kristallstrukturdaten allein lässt sich nicht feststellen, ob das Anion ein  $[\text{Ta}_2\text{F}_{11}]^-$ - oder ein  $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$ -Anion ist. Jedoch führt nur die Ladung  $-2$  am Anion zu einer Ladung von  $+1$  am Thianthren, was eher den bisherigen Beobachtungen entspricht als die Ladung  $+1/2$ , die sich für ein einfach geladenes Anion ergeben würde. Der Aufbau der Verbindung ähnelt deutlich den anderen typischen Thianthren-Radikalkationensalzen. Das  $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$ -Anion ist bereits bekannt, zum Beispiel mit einem Tetraethylammonium-Kation [36]. Allerdings existiert auch  $[\text{Ta}_2\text{F}_{11}]^-$  mit linearer Ta-F-Ta-Verknüpfung [37]; ohne weitere Messungen kann also nicht eindeutig bewiesen werden, welches Ion hier vorliegt.

Da schon während der Elektrokristallisation auffiel, dass die Stromstärke abnahm, sobald die Kristalle die Oberfläche der Elektrode bedeckten, konnte keine hohe elektrische Leitfähigkeit der Verbindung erwartet werden. Die entsprechende Messung zeigt einen Verlauf, der auf den ersten Blick auf einen Halbleiter schließen lässt. Jedoch ergibt sich im Arrhenius-Plot kein linearer Verlauf (Abb. C-80).

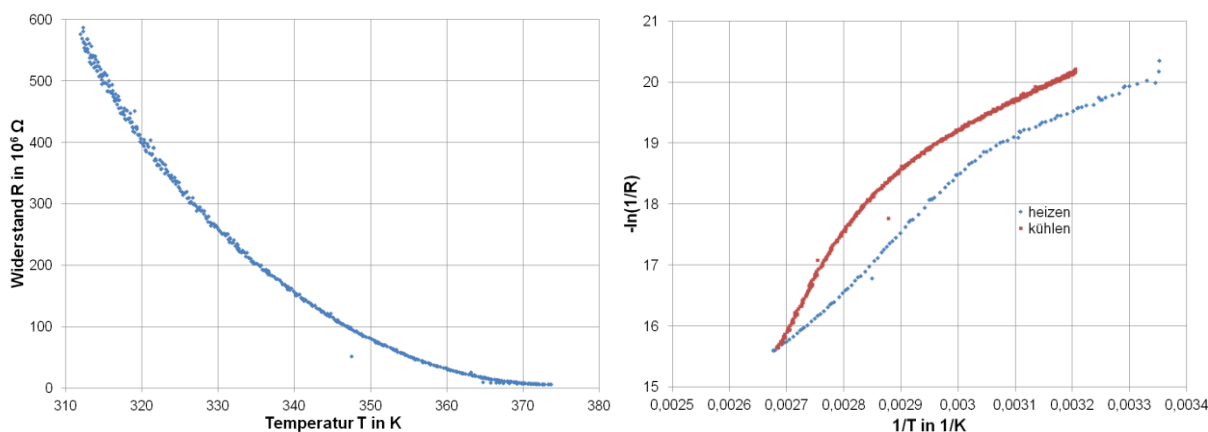


Abb. C-80: Leitfähigkeitsmessung und Arrhenius-Plot der Substanz  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$ .

Versucht man, eine mittlere Bandlücke bzw. Aktivierungsenergie für den Elektronenübergang abzuschätzen, erhält man einen Wert von ca. 1,2 eV. Dieser Wert liegt in gleicher Größenordnung wie die bisher für Tetramethoxychalkogenanthren-Radikalkationensalze ermittelten Aktivierungsenergien (siehe z.B. Kap. 3.4.). Betrachtet man allerdings nur den Verlauf bei Temperaturen unter 60 °C (höhere Werte im 1/T-Plot), erhält man eine deutlich flachere Ausgleichsgerade, aus der sich eine geschätzte Bandlücke von lediglich 0,69 eV ergibt. Bei höheren Temperaturen knickt die Kurve stark ab. In diesem Bereich gibt es also Effekte, die zur Abweichung vom klassischen Halbleiterverhalten führen. Eine DSC-Messung im relevanten Temperaturbereich zeigte jedoch keinen Hinweis auf eine Phasenumwandlung oder andere thermische Auffälligkeiten (s. Anhang). Allerdings war der verwendete Tiegel nach der Messung leicht aufgebläht und Teile der Kristalle wurden trüb. Möglicherweise findet bei erhöhten Temperaturen eine Reaktion zwischen Anion und Kation, z.B. unter Freisetzung von Fluorwasserstoff, statt. Die Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit oberhalb von ca. 60 °C ist also vermutlich auf eine teilweise Zersetzung der Substanz zurückzuführen.

Auch die magnetische Messung zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf (Abb. C-81). Die Auftragung der Suszeptibilität gegen die Temperatur wirkt wie der typische Graph einer paramagnetischen Substanz. Die Auftragung  $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$  führt jedoch nur bei Temperaturen unter 80 K zu einem linearen Verlauf. Bei höheren Temperaturen knickt die Kurve ab; oberhalb von 150 K liegt eine temperaturunabhängige Suszeptibilität vor. Dieser Sprung in den Messwerten liegt in einem anderen Temperaturbereich als der Sprung im Leitfähigkeitsverhalten, ist also vermutlich nicht auf den gleichen Effekt zurückzuführen.

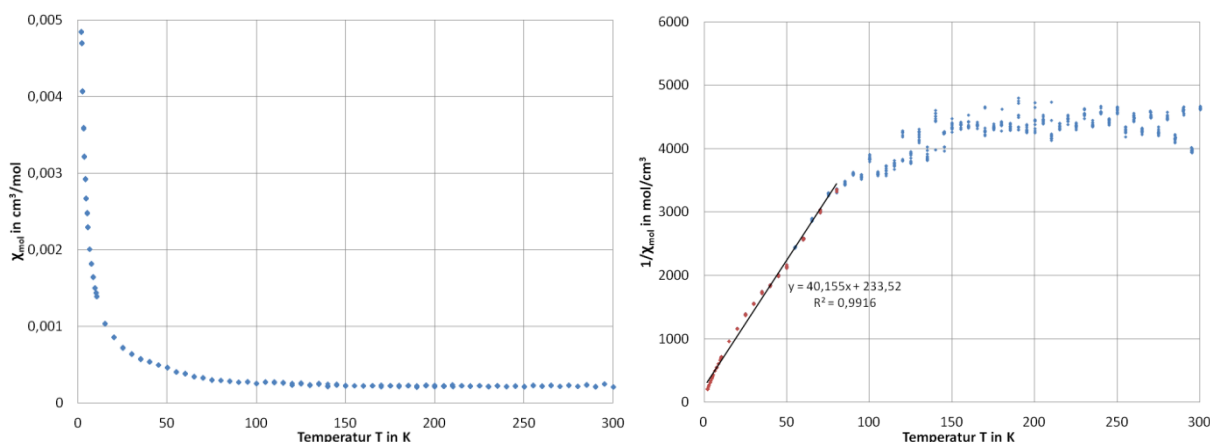


Abb. C-81: Messung der magnetischen Suszeptibilität und Auftragung  $1/\chi_{\text{mol}}$  von  $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$

Berücksichtigt man nur den linearen Bereich bei tiefen Temperaturen, kann aus dem Plot ein magnetisches Moment von  $0,45 \mu_B$  ermittelt werden. Da im Anion  $Ta^{5+}$  vorliegt, welches diamagnetisch ist, ist hier wohl ein geringfügiger magnetischer Effekt durch die Thianthren-Kationen erkennbar. Dies ist ungewöhnlich, da auch hier Dimere von Radikalkationen vorliegen; warum der Effekt in dieser Verbindung erkennbar ist und in anderen nicht, kann bisher nicht erklärt werden.

## 4. Verbindungen mit Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalen TM-DBTTF

### 4.1. Aufbau und Eigenschaften

Der Aufbau des Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalens (TM-DBTTF, s. Abb. C-82) ähnelt dem des Tetramethoxythianthren-Moleküls. Es ist ein Derivat des Tetrathiafulvalens, bei dem das TTF-Grundgerüst durch zwei Benzolringe und vier Methoxygruppen an diesen Ringen erweitert ist. Durch die zusätzlichen aromatischen Ringe ergibt sich ein größeres System delokaliserter  $\pi$ -Elektronen und somit eine gute Möglichkeit, ein ungepaartes Elektron zu stabilisieren; durch die Methoxygruppen wird die Elektronendichte im System erhöht und damit die Oxidation des Moleküls erleichtert. Daher kann für die Verbindung eine gute Eignung zur Bildung von Radikalkationen erwartet werden.

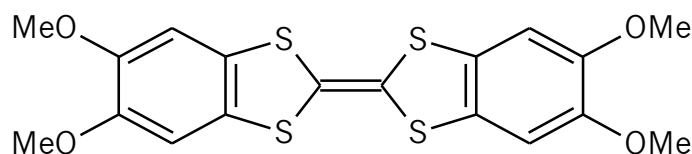


Abb. C-82: Strukturformel von Tetramethoxydibenzotetrathiafulvalen TM-DBTTF

Die Substanz hat eine intensiv orange Farbe (Abb. C-83). Sie ist in den gängigen Lösungsmitteln Acetonitril und Dichlormethan nur schlecht löslich, weshalb Reaktionen in Mischungen dieser Lösungsmittel mit Chlorbenzen durchgeführt werden mussten. In reinem Chlorbenzen wurde nicht gearbeitet, da in diesem Lösungsmittel andere Reaktanden wie z.B. die Kupfer(II)halogenide unlöslich sind.



Abb. C-83: TM-DBTTF hat eine intensiv orange Farbe.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Chalkogenanthren-Molekülen ist TM-DBTTF auch im neutralen Zustand planar, wie in der Kristallstruktur erkennbar ist (Abb. C-84) [38]. Auch die Methoxygruppen liegen in der Ebene. Dies ist vermutlich, wie schon bei den Tetramethoxychalkogenanthren-Molekülen, sterisch bedingt. In

diesem Fall kann also nicht über Betrachtung von Faltungswinkeln auf den Oxidationszustand und Wechselwirkungen mit anderen Molekülen geschlossen werden.

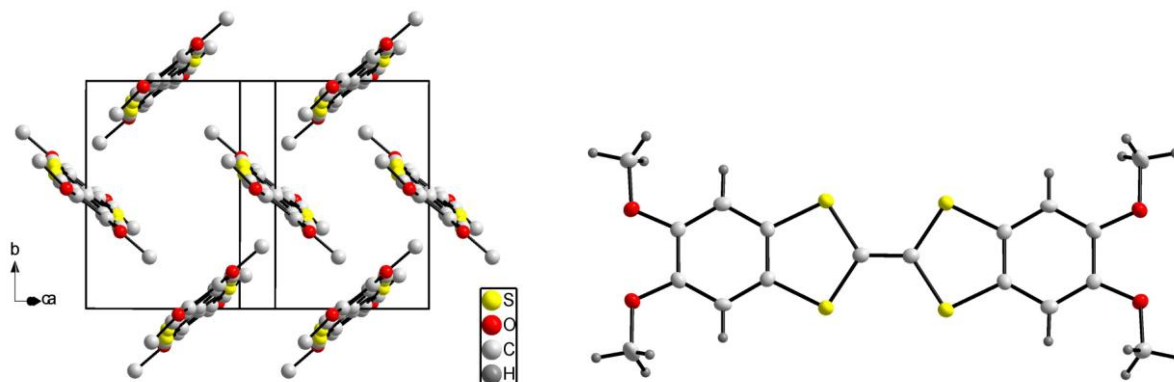


Abb. C-84: Kristallstruktur von TM-DBTTF: Erweiterte Elementarzelle und einzelnes Molekül.

Obwohl aufgrund des Molekülaufbaus eine leichte Oxidierbarkeit angenommen werden kann, läuft die Reaktion zum Radikalkation irreversibel ab; das Radikalkation reagiert auf elektrochemischem Wege nicht zurück zum Neutalmolekül (Abb. C-85).

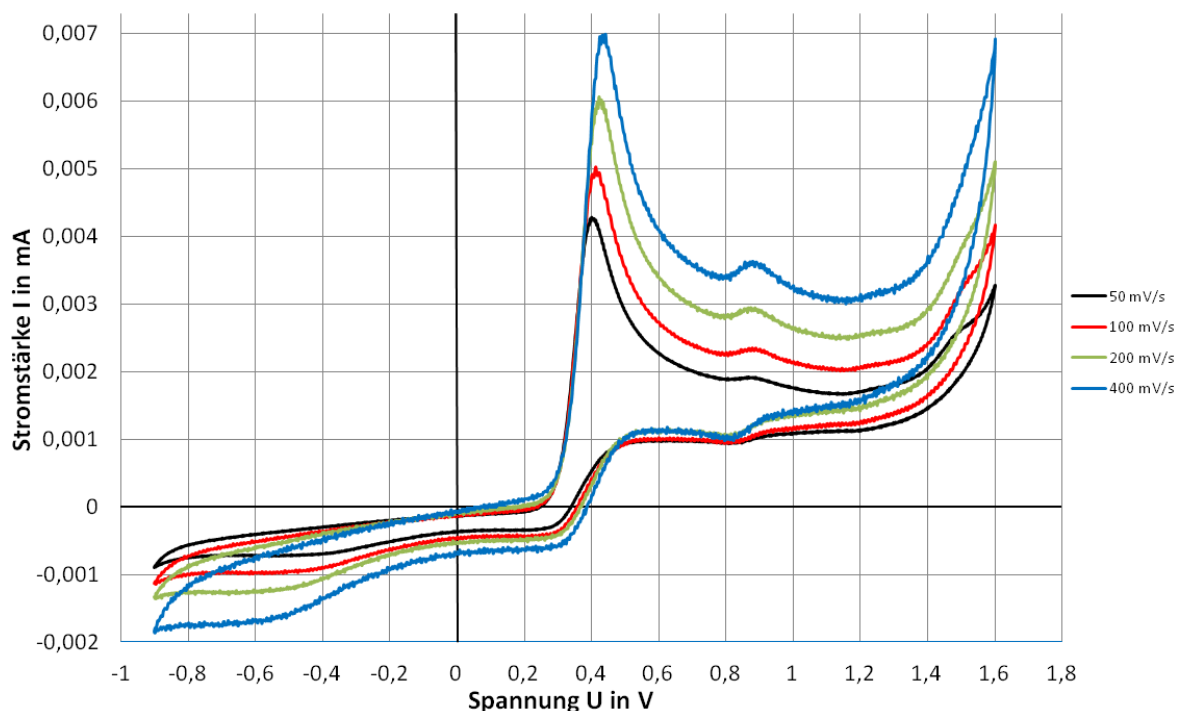


Abb. C-85: Cyclovoltammogramm von TM-DBTTF in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$  vs. Ag/AgCl unter Argon

Das benötigte Potential zur Bildung eines Radikalkations ist mit etwa 0,4 V vs. Ag/AgCl recht gering, es liegt etwa im Bereich der Oxidation des reinen TTF-Moleküls und deutlich unter dem Wert für die Oxidation des TM-DBTTF (0,77 V

vs. Ag/AgCl) [39]. Der zusätzliche +M-Effekt der Methoxygruppen führt dazu, dass die Oxidation schon bei geringeren Potentialen stattfinden kann.

Das Redoxpotential dieser Reaktion ist auch deutlich geringer als das für die Tetramethoxychalkogenanthren-Moleküle (0,9 V). Reaktionen, die mit diesen Molekülen durchgeführt wurden, sollten aus rein elektrochemischen Gesichtspunkten auch mit TM-DBTTF ablaufen. Die schlechte Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln stellt jedoch ein Problem dar.

Auffällig am Cyclovoltammogramm ist, dass kein deutliches Signal für eine zweite Oxidation sichtbar ist. Möglicherweise findet diese erst bei sehr hohen Spannungen und somit außerhalb des messbaren Bereiches statt. Bei 0,8 V ist zwar ein schwaches Signal erkennbar, dass der Reaktion zum Dikation zuzuordnen sein könnte. Die geringe Intensität legt jedoch eher nahe, dass es sich dabei um eine Verunreinigung der Probe handelt.

#### 4.2. Charge-Transfer-Addukt mit TCNP

Analog zu den Chalkogenanthren-Molekülen kann auch TM-DBTTF mit Elektronenakzeptor-Molekülen zu Charge-Transfer-Addukten umgesetzt werden. Mit TCNP (Tetracyanopyrazin) ergeben sich hierbei dünne, verzerrt sechseckförmige Plättchen, die teils grün, teils braun erscheinen (Abb. C-86).

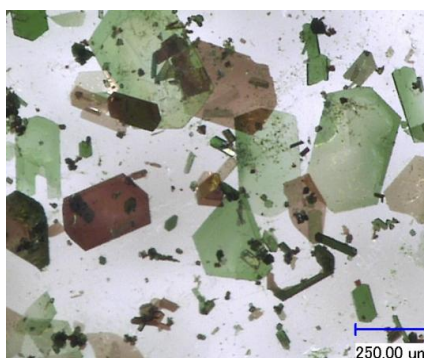


Abb. C-86: Dichroitische Kristalle des Charge-Transfer-Adduktes TM-DBTTF-TCNP

Im Fall der Chalkogenanthren-Verbindungen wurden ebenfalls grüne und braune Kristalle erhalten, was zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen der Komponenten im Kristall entsprach. In diesem Fall ist die Zweifarbigkeit durch Dichroismus gegeben: Je nach Lichteinfall wirken die Kristallplättchen grün oder braun.

Eine Kristallstrukturbestimmung durch Röntgenbeugung wurde zunächst bei tiefer Temperatur (123 K) durchgeführt. Die erhaltenen Daten erwiesen sich jedoch als schwer interpretierbar, weshalb die Messung zunächst abgebrochen wurde. Eine weitere Messung erfolgte bei Raumtemperatur und führte zu einem Datensatz, aus welchem ein verfeinerbares Strukturmodell abgeleitet werden konnte.

Es liegt eine 2:1-Verbindung aus Donor- und Akzeptor-Molekülen vor, die in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisiert. Hierbei bilden je zwei TM-DBTTF-Moleküle Taschen, die ein TCNP-Molekül einschließen (Abb. C-87). Im Gegensatz zur Kristallstruktur des reinen TM-DBTTF ist das Molekül im Charge-Transfer-Addukt nicht planar; das Molekül ist um das Akzeptormolekül „gebogen“ bzw. weist zwei Faltungswinkel von jeweils  $168^\circ$ - $170^\circ$  an den Schwefelatomen auf. Diese Verbiegung ist vermutlich weniger auf elektrochemische Effekte zurückzuführen als auf sterische – die deutlich unterschiedliche Größe von Donor- und Akzeptormolekül führt dazu, dass das größere Molekül das kleinere umschließt.

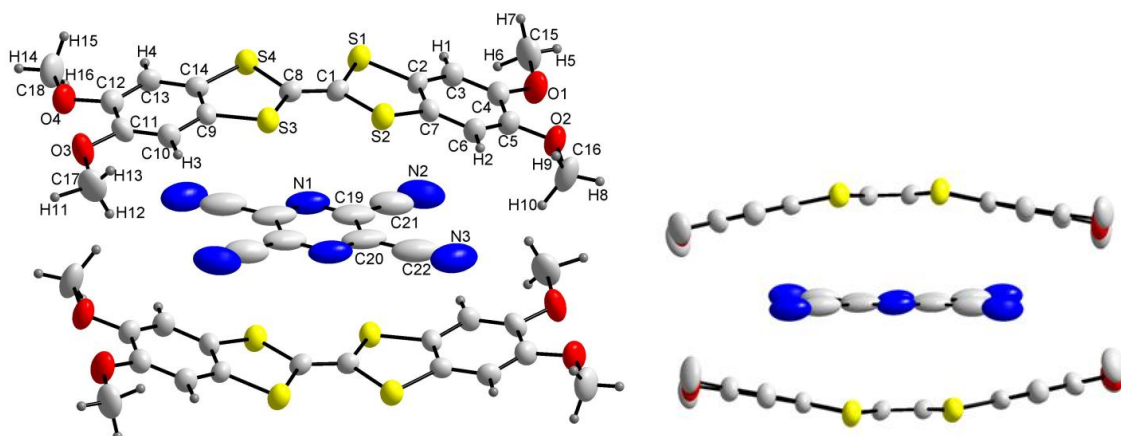


Abb. C-87: TM-DBTTF und TCNP bilden ein 2:1-Charge-Transfer-Addukt. TCNP liegt dabei in einer Tasche zwischen den TM-DBTTF-Molekülen.

Die Auslenkungsellipsoide der Atome des TM-DBTTF-Moleküls liegen in normaler Größenordnung; diese Moleküle bilden das stabile Gerüst der Struktur. Dagegen sind die entsprechenden Ellipsoide der Atome des TCNP-Moleküls deutlich vergrößert. Offensichtlich hat das TCNP-Molekül in seiner Kavität eine hohe Beweglichkeit und führt eine Librationsschwingung aus.

Ein Blick auf die Elementarzelle zeigt, dass die einzelnen Taschen sich nicht zu Stapeln anordnen oder anderweitig stärker miteinander wechselwirken; jede Dreiergruppe von Molekülen bildet ein abgeschlossenes System (Abb. C-88).

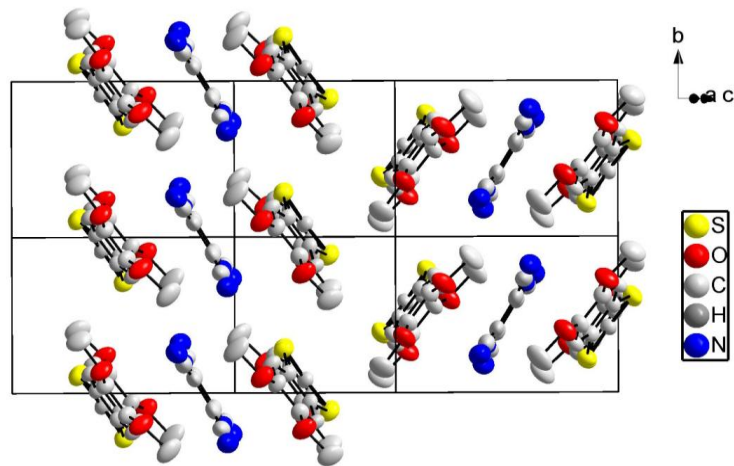


Abb. C-88: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 2 TM-DBTTF · TCNP. Es sind keine charge-transfer-Wechselwirkungen zwischen den TM-DBTTF-Molekülen erkennbar.

Die Beweglichkeit der Moleküle in den Taschen im Zusammenhang mit den komplizierten Daten der abgebrochenen Tieftemperaturmessung legte den Verdacht nahe, dass bei tiefen Temperaturen eine Phasenumwandlung unter Ausordnung der TCNP-Moleküle stattfindet. Um dies zu untersuchen, wurde eine DSC-Messung zwischen Raumtemperatur und  $-160\text{ °C}$  durchgeführt. In der Tat konnte ein reversibler Effekt bei ca.  $-133\text{ °C}$  festgestellt werden (Abb. C-89).

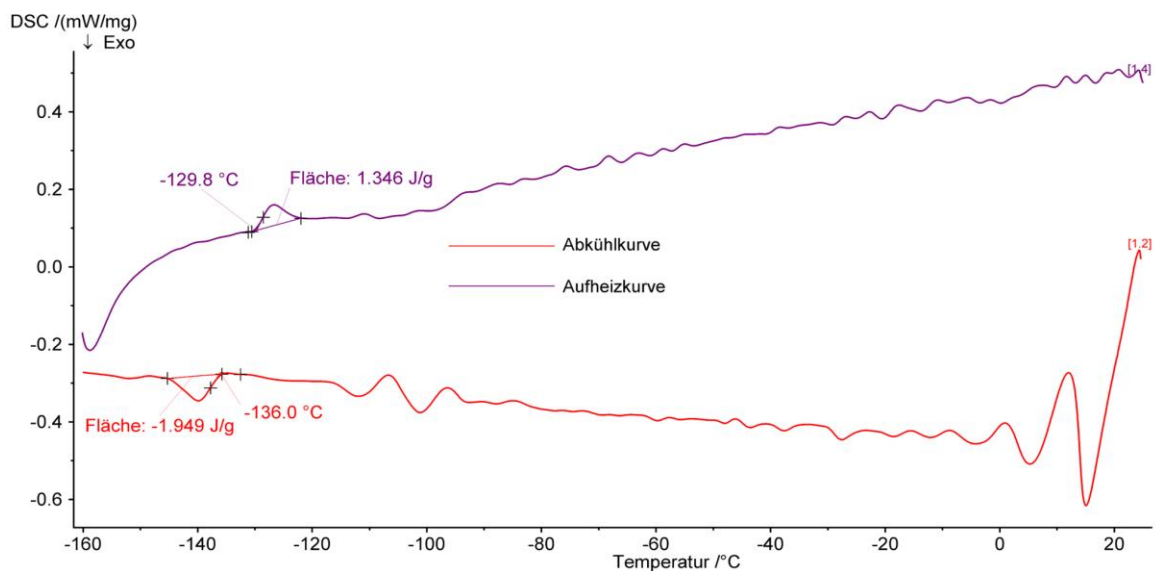


Abb. C-89: DSC-Messung der Verbindung 2 TM-DBTTF · TCNP. Bei ca.  $-133\text{ °C}$  ist ein thermischer Effekt erkennbar. Er kann einem Phasenübergang erster Ordnung zugeordnet werden.

Bei  $-136\text{ °C}$  in der Abkühl- und  $-130\text{ °C}$  in der Aufheizkurve gibt es jeweils einen Energieumsatz von  $1,95\text{ J/g}$  ( $\approx 2,01\text{ kJ/mol}$ ) bzw.  $1,35\text{ J/g}$  ( $\approx 1,39\text{ kJ/mol}$ ). Die Hysterese von  $6,2\text{ K}$  spricht für einen Phasenübergang 1. Ordnung.



Bei ca.  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind in der Abkühlkurve weitere Signale erkennbar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Messungen bei sehr tiefen Temperaturen im gekühlten Argonstrom durchgeführt werden müssen, was zu Artefakten in der Messkurve führen kann.

Da der Verdacht auf eine Phasenumwandlung durch die DSC-Messung erhärtet wurde, fand eine erneute Messung der Einkristallstrukturdaten bei  $123\text{ K}$  statt. Die Phasenumwandlung der Substanz konnte bestätigt werden; es zeigte sich, dass ein Symmetrieabstieg auf  $P\bar{1}$  unter Verdreifachung des Zellvolumens stattfindet (Abb. C-90).

Die neue Elementarzelle enthält sechs symmetrieunabhängige TM-DBTTF-Moleküle und drei TCNP-Moleküle. Wie erwartet sind die Tetracyanopyrazin-Moleküle in dieser Zelle ausgeordnet, aber auch bei den DBTTF-Molekülen gibt es leichte Unterschiede, z.B. in der Ausprägung des Faltungswinkels. Aufgrund der Größe der asymmetrischen Einheit und der Vielzahl an Parametern ist die freie Verfeinerung der Orts- und Temperaturparameter der Tieftemperaturform der Kristallstruktur jedoch problematisch; eindeutige Aussagen über Veränderungen der Auslenkungsparameter der Atome oder der Winkel am TM-DBTTF-Molekül können mit den gegebenen Daten nicht getroffen werden.

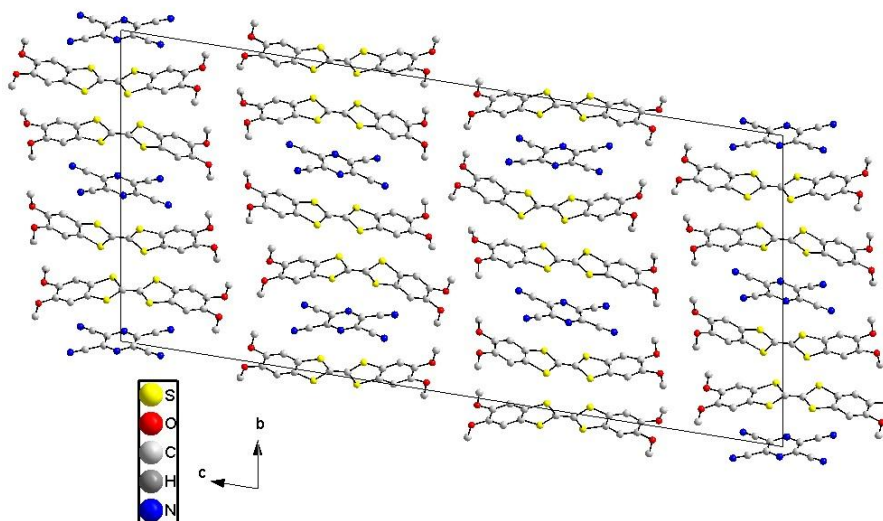
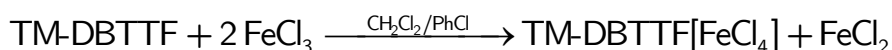


Abb. C-90: Die erweiterte Elementarzelle von  $2\text{ TM-DBTTF} \cdot \text{TCNP}$  ist bei  $123\text{ K}$  dreimal so groß wie bei Raumtemperatur. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewähltem Radius dargestellt.

### 4.3. TM-DBTTF[FeCl<sub>4</sub>]

Analog zu den entsprechenden Reaktionen der Chalkogenanthrene kann auch TM-DBTTF mit Eisen(III)-chlorid umgesetzt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von DBTTF konnte die Reaktion in diesem Fall nicht in Acetonitril durchgeführt werden; es wurde in einer Mischung aus Dichlormethan und Chlorbenzen gearbeitet.



Es entstanden sehr kleine, grün-blau schimmernde Kristalle, deren Größe aber dennoch die Untersuchung am Röntgendiffraktometer erlaubte. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten des Radikalkationensalzes pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus jeweils einem halben Kation bzw. Anion (Abb. C-91). Die andere Hälfte des TM-DBTTF-Moleküls wird durch ein Inversionszentrum erzeugt, die symmetrieabhängigen Chloratome am Eisen durch eine  $C_2$ -Achse.

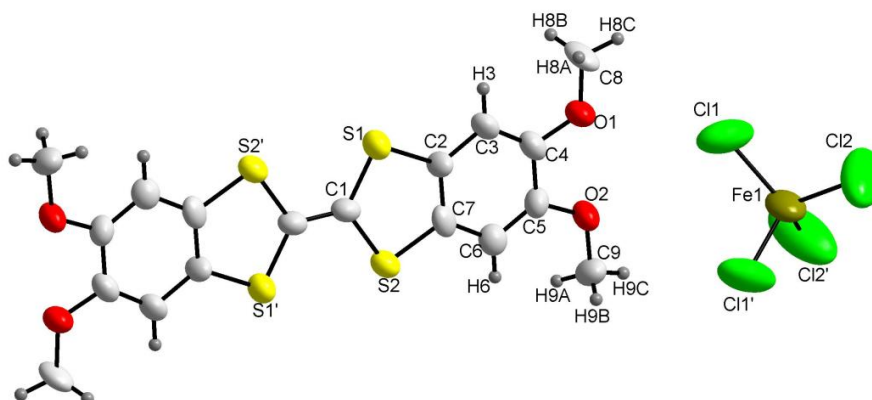


Abb. C-91: Moleküle in der Kristallstruktur von TM-DBTTF[FeCl<sub>4</sub>]. Die Ellipsoide der Chloratome (auch hier dargestellt für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) sind auffällig groß.

Die Verbindung enthält planare TM-DBTTF-Radikalkationen sowie [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Tetraeder. Die Auslenkungsparameter sind sehr groß, besonders im Fall der Anionen. Dies spricht für eine gewisse Beweglichkeit der Teilchen im Kristall.

Die TM-DBTTF-Moleküle sind gestapelt, und analog zum Thianthren- oder Selenanthren-Radikalkationensalz liegen zwei Tetrachloridoferrat-Anionen nebeneinander zwischen den Kationenstapeln. TM-DBTTF ist aufgrund der vier zusätzlichen Atome im Molekülgerüst etwas größer als die Chalkogenanthren-Moleküle, was die Beweglichkeit der Anionen auf ihren Plätzen im Kristallgitter erklären könnte (Abb. C-92).

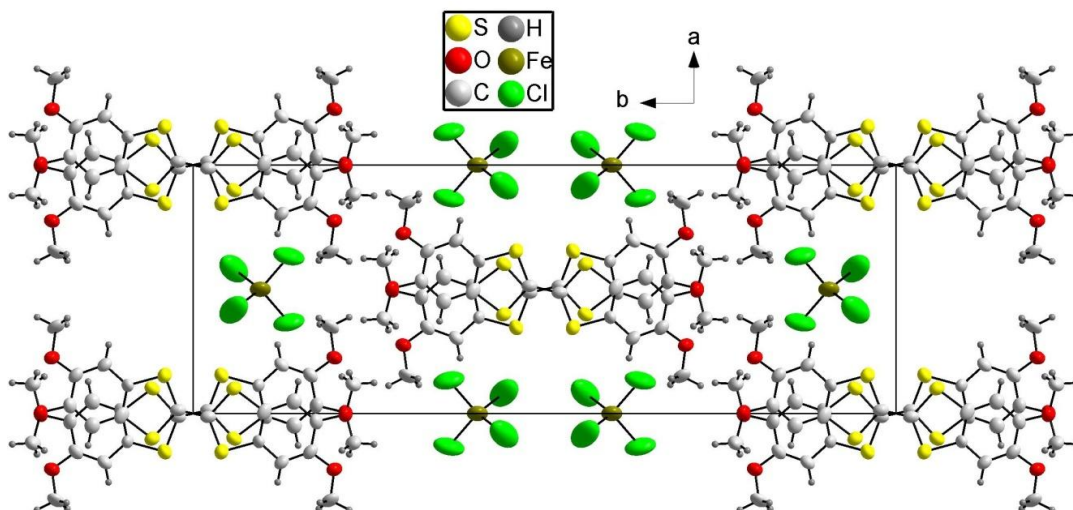


Abb. C-92: Blick auf die erweiterte Elementarzelle der Verbindung TM-DBTTF[FeCl<sub>4</sub>] entlang der *c*-Achse.

Im Gegensatz zu den Chalkogenanthren-Molekülen in den entsprechenden Tetrachloridoferrat-Salzen liegt TM-DBTTF vollkommen planar vor. Auch bilden sich hier keine Dimere innerhalb des Stapels; die Moleküle liegen äquidistant 3,46 Å auseinander (Abb. C-93). Da sie um ca. 20° gegeneinander verdreht vorliegen, entspricht dies nicht genau dem S⋯S-Abstand – dieser ist mit 3,59 Å etwas größer. Dass die Moleküle nicht gerade übereinander liegen, bedeutet, dass zwischen den einzelnen Teilchen vor allem  $\pi$ -Wechselwirkungen vorhanden sind.

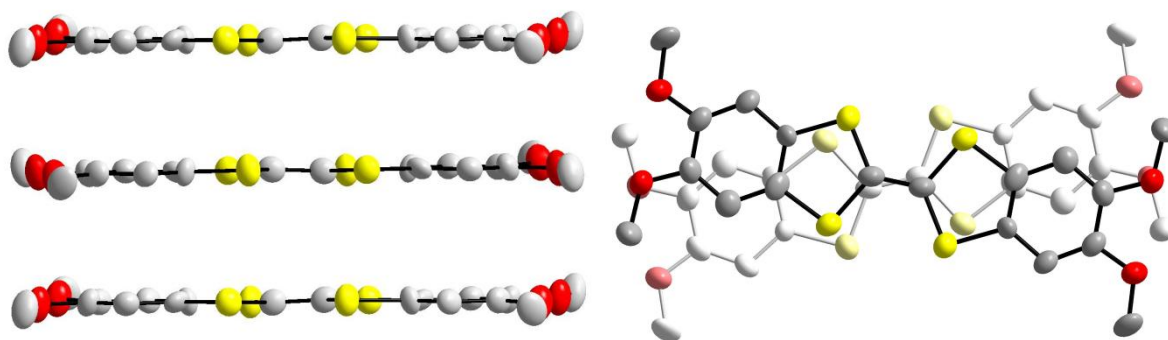
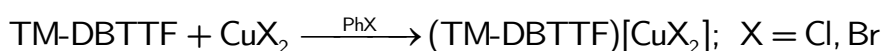


Abb. C-93: Die planaren Radikalkationen im TM-DBTTF[FeCl<sub>4</sub>] sind äquidistant und leicht verdreht gestapelt.

#### 4.4. TM-DBTTF[CuX<sub>2</sub>], X = Cl, Br

TM-DBTTF reagiert mit Kupfer(II)-chlorid und -bromid zu Radikalkationensalzen. Anders als bei den bisher betrachteten Reaktionen bilden beide Produkte hier isotype Kristallstrukturen.



Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle, bestehend aus je einem Radikalkation und Anion. Die Zelle des Bromidocuprat-Salzes ist, wie zu erwarten, geringfügig größer als die der Chloridocuprat-Verbindung.

Die Radikalkationen liegen im Kristall planar vor; als Anionen fungieren isolierte  $[\text{Cu}(\text{I})\text{X}_2]^-$ -Einheiten (Abb. C-94). Die Kupferhalogenid-Anionen sind linear aufgebaut; im Gegensatz zu vielen Kupferhalogeniden der Chalkogenanthrene liegen hier keine zweikernigen Anionen oder Ketten vor. Dass Cu(I) als Reduktionsprodukt der Bildungsreaktion in den Kristall eingebaut wird, wurde allerdings schon im Falle des  $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  beobachtet (s. Kapitel C-1.2). In jener Verbindung war Kupfer verzerrt trigonal-planar von drei Chloratomen umgeben, von denen zwei zu einem weiteren Kupferatom verbrücken.

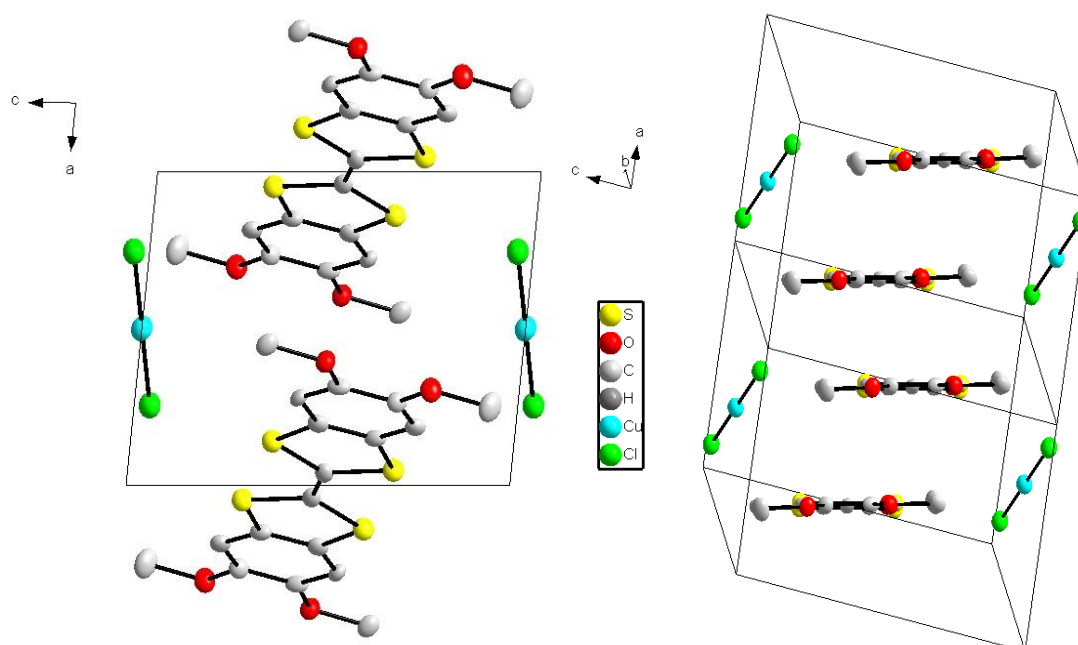


Abb. C-94: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung TM-DBTTF[CuCl<sub>2</sub>]. Blick entlang der *b*-Achse bzw. seitlich auf die Radikalkationen.

Trotz der vollständigen Planarität der Kationen bilden diese keine Stapel, sondern sind backsteinartig in äquidistanten Ebenen angeordnet (Abb. C-95). Der Abstand zwischen diesen Ebenen liegt bei 3,48 Å. Er entspricht damit dem Molekülabstand, der auch in den Radikalkationenstapeln im Tetrachloridoferrat-Salz gefunden wurde. Bei diesen Abständen sind noch schwache Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Systemen der Radikalkationen möglich.

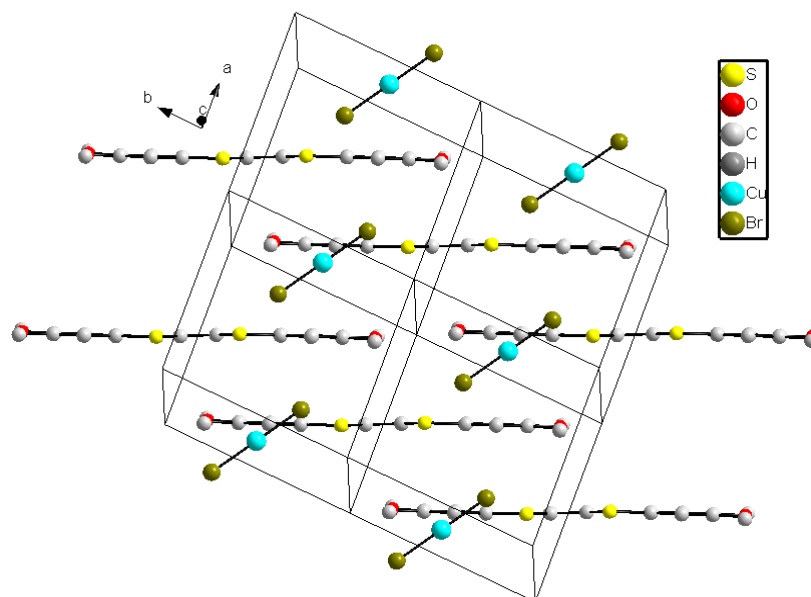


Abb. C-95: Blick entlang der Molekülebene auf die Radikalkationen im TM-DBTTF[CuBr<sub>2</sub>]. Sie bilden keine Stapel, sondern liegen versetzt, aber äquidistant, übereinander.

Die Überlappung der delokalisierten  $\pi$ -Elektronensysteme der Moleküle lässt hoffen, dass die Substanzen trotz des Fehlens von Stapeln über eine gewisse elektrische Leitfähigkeit verfügen. Die Messung am TM-DBTTF[CuCl<sub>2</sub>] zeigt, dass es sich bei der Substanz um einen Halbleiter handelt.

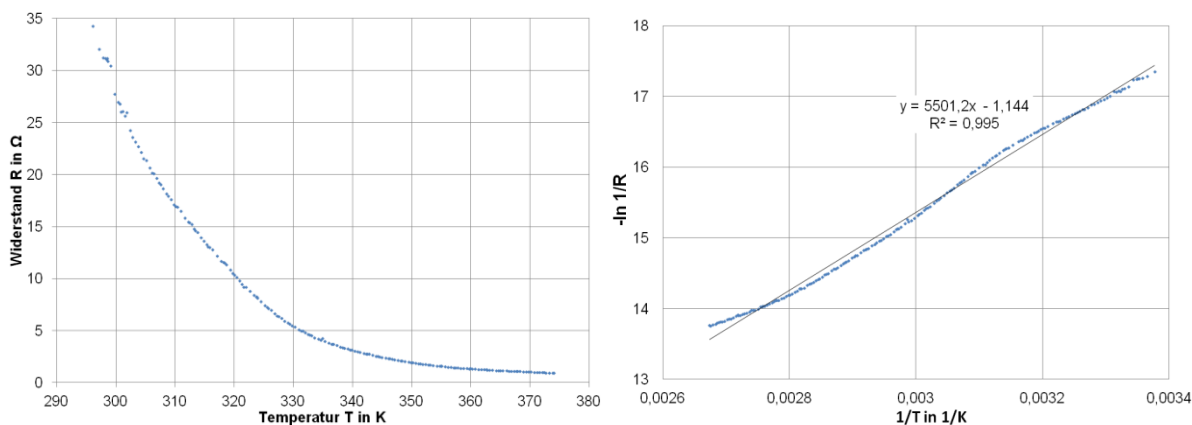


Abb. C-96: Leitfähigkeitsmessung an der Verbindung TM-DBTTF[CuCl<sub>2</sub>] und Arrhenius-Plot. Die Substanz ist ein Halbleiter.

Der Arrhenius-Plot zeigte keinen vollkommen linearen Verlauf (Abb. C-96), doch konnte die Bandlücke bzw. die Aktivierungsenergie für den Übergang von Elektronen ins Leitungsband abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein Wert von 0,9 eV, der somit im Bereich der für die Chalkogenanthren-Radikalkationensalze bestimmten Bandlücken liegt. Da hier im Gegensatz zu diesen Verbindungen keine Stapelung der Dimere erfolgt, ist der Wert überraschend gering.

## D. Experimenteller Teil

### 1. Reaktionen mit Tetramethoxyselenanthren $\text{SeA(OMe)}_4$

#### 1.1. $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$

In einem Reagenzglas wurden 21 mg (0,05 mmol) Tetramethoxyselenanthren und in einem weiteren 17 mg (0,1 mmol)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  vorgelegt. Beide Substanzen wurden unter leichtem Erwärmen in je 3 mL Acetonitril gelöst, wobei sich die Kupferchlorid-Lösung intensiv gelb färbte. Auf einem Uhrglas wurden beide Lösungen langsam zusammengegeben und die Mischung mit einem weiteren Uhrglas abgedeckt. Es entstanden sofort feine, blau schimmernde Nadeln und ein farbloser Feststoff. Nach ca. 24 Stunden hatten sich zusätzlich etwas größere Stäbchen gebildet, an denen eine Röntgen-Einkristallstrukturbestimmung durchgeführt werden konnte.

#### 1.2. $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{CuBr}_4]$

In Reagenzgläsern wurden 43 mg (0,1 mmol) Tetramethoxyselenanthren bzw. 23 mg (0,1 mmol) Kupfer(II)-bromid unter leichtem Erhitzen in jeweils 3 mL Acetonitril gelöst. Die  $\text{CuBr}_2$ -Lösung wies eine dunkelgrüne Farbe auf. Anschließend wurde die Selenanthren-Lösung auf einem Uhrglas vorgelegt und die  $\text{CuBr}_2$ -Lösung langsam hinzugegeben. Die grüne Färbung der Kupferbromidlösung blieb erhalten; am Rand der Lösung bildete sich sofort ein dunkelblauer Feststoff. Das Uhrglas wurde mit einem zweiten Uhrglas abgedeckt. Schon nach 30 Minuten bildeten sich in der Lösung dunkelblaue, teils rötlich schimmernde Nadeln.

#### 1.3. $\text{SeA(OMe)}_4\text{NTf}_2$

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [9] wurde die elektrolytische Reaktion von  $\text{SeA(OMe)}_4$  mit  $\text{NBu}_4\text{NTf}_2$  bereits durchgeführt und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Allerdings konnte aufgrund schlechter Kristallqualität keine Einkristallstrukturbestimmung durchgeführt werden. Interessant war jedoch ein Knick in der Kurve der Leitfähigkeitsmessung, der auf eine eventuelle Phasenumwandlung hindeutete. Die Reaktion wurde wiederholt, um weitere Erkenntnisse zu gewinnen.

## 2. Reaktionen mit Bismethylenedioxy-selenanthren $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$

### 2.1. $[\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2][\text{FeCl}_4]$

In einem Schlenkrohr wurden unter Argon 20 mg (0,05 mmol) Bismethylenedioxy-selenanthren  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$  in 3 mL einer 1:1-Mischung aus jeweils frisch destilliertem Dichlormethan und Acetonitril gelöst. In einem weiteren Schlenkrohr wurden 16 mg (0,01 mmol)  $\text{FeCl}_3$  in 3 mL reinem Acetonitril vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde die Eisenchlorid-Lösung langsam zur Selenanthren-Lösung getropft, wobei die Mischung eine grünblaue Färbung annahm. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch 10 min gerührt, leicht eingengt und für drei Tage bei ca. 4 °C kaltgestellt. Es bildeten sich dunkelblaue, nadelförmige Kristalle sowie ein farbloser Feststoff.

Während die gebildeten Kristalle luftstabil sind, ist die Lösung des Radikalkationensalzes sehr empfindlich, weshalb sie stets unter Argon und gekühlt gehandhabt wurde.

### 2.2. $[\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2][\text{FeBr}_4]$

In unterschiedlichen Schlenk-Rohren wurden 15 mg (0,037 mmol) Bismethylenedioxy-selenanthren und 22 mg (0,074 mmol) Eisen(III)-Bromid vorgelegt und jeweils in 4 mL Dichlormethan gelöst. Die  $\text{FeBr}_3$ -Lösung wurde unter Rühren langsam zur Selenanthren-Lösung gegeben; es bildete sich eine rotviolette Lösung. Diese wurde nach Entfernen des Magnetrührstäbchens für 3,5 h auf ca. 40 °C erhitzt und dann langsam abgekühlt. Es ergaben sich schwarze Nadeln sowie ein beigefarbenes Pulver.

### 2.3. $[\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2]_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$

Im Gegensatz zu den Reaktionen von Tetramethoxy-selenanthren und -thianthren scheint die Reaktion von Kupfer(II)-chlorid mit Bismethylenedioxy-selenanthren nicht an Luft stattzufinden. Daher wurde hier eine Reaktion unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

In unterschiedlichen Schlenk-Rohren wurden 14 mg (0,035 mmol) Bismethylenedioxy-selenanthren bzw. 12 mg (0,09 mmol)  $\text{CuCl}_2$  in je 2 mL Acetonitril gelöst. Die Kupferchlorid-Lösung wurde langsam zur Selenanthren-Lösung getropft. Es ergab sich eine gelbe Lösung mit wenig dunkelblauem Niederschlag. Zur Verringerung der

Polarität des Lösungsmittels und somit leichter Fällbarkeit des Radikalkationensalzes wurde die Lösung auf ca. 2 mL eingengt und mit 1 mL Dichlormethan versetzt. Anschließend wurde die Mischung für 2 h auf ca. 40 °C erwärmt, wobei ein Teil des Niederschlags zu dunklen, rötlich schimmernden Plättchen umkristallisiert wurde.

#### 2.4. $[\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2]_2[\text{CuBr}_4]$

20 mg (0,05 mmol) Bismethyldioxselenanthren wurde in einem Reagenzglas in 2 mL MeCN und 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. In einem weiteren Reagenzglas wurden 12 mg (0,05 mmol) Kupfer(II)-bromid in 2 mL Acetonitril vorgelegt und unter leichtem Erwärmen gelöst, wobei sich eine dunkelgrüne Lösung ergab. Die beiden Lösungen wurden auf einem Uhrglas zusammengegeben und mit einem weiteren Uhrglas abgedeckt. Nach ca. 30 min bildete sich ein dunkler Niederschlag. Einige Stunden später ergaben sich dunkelblaue, rötlich schimmernden Nadelchen.

#### 2.5. $[\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2]_2\text{I}_8$

40 mg (0,1 mmol)  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$  wurden mit einem Überschuss Iod (ca. 40 mg, 0,3 mmol) in einem Schlenkrohr unter Argon vorgelegt und mit 5 ml Dichlormethan versetzt. Die Mischung wurde im Wasserbad auf 40 °C erhitzt. Es ergab sich grün glänzendes Pulver, nach wenigen Stunden auch grün glänzende Kristalle. Diese wurden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Sie sind für längere Zeit luftstabil, werden jedoch nach einigen Wochen trüb und amorph, was vermutlich auf eine partielle Verflüchtigung des Iods zurückzuführen ist.

Ansätze ohne Iod-Überschuss führten zu deutlich verringerter Ausbeute bzw. keinerlei Bildung von Kristallen. Triiodid-Salze wie bei den Tetramethoxy-Chalkogenanthrenen wurden nicht beobachtet.



### 3. Reaktionen mit Tetramethoxythianthren TA(OMe)<sub>4</sub>

#### 3.1. Charge-Transfer-Addukte mit Tetracyanopyrazin

Analog zu der in meiner Diplomarbeit [9] beschriebenen Reaktion von Tetracyanopyrazin (TCNP) mit elektronenreichen Selenanthren-Derivaten ergaben sich auch mit Tetramethoxythianthren zwei Charge-Transfer-Verbindungen mit TA(OMe)<sub>4</sub> und TCNP in den Zusammensetzungen 1:1 und 1:3.

Die Moleküle wurden hierzu im entsprechenden Massenverhältnis eingewogen und in Toluol gelöst. Für die 1:1-Verbindung wurden 17 mg (0,05 mmol) Tetramethoxythianthren und 9 mg (0,05 mmol) Tetracyanopyrazin verwendet. Das Thianthren bildete eine farblose, das TCNP eine gelbe Lösung. Die Lösungen wurden auf einem Uhrglas zusammengegeben, wobei zunächst die gelbe Färbung, die sich vermutlich aus einem Charge-Transfer von Toluol und TCNP ergibt, erhalten blieb. Nach einiger Zeit und Einengen der Lösung ergab sich eine braungrüne Färbung.

Die 1:1-Verbindung bestand aus braunen Kristallblöcken, die 1:3-Verbindung aus grünen Plättchen. Es entstand bei beiden Ansätzen in geringen Mengen auch die jeweils nicht gewünschte Zusammensetzung; eine Reindarstellung einer der Verbindungen ist also problematisch.

#### 3.2. TA(OMe)<sub>4</sub>[FeCl<sub>4</sub>]·MeCN

In einem Schlenk-Rohr wurden 20 mg (0,06 mmol) Tetramethoxyselenanthren in 3 mL Dichlormethan gelöst. In einem weiteren Schlenk-Gefäß wurden 20 mg (0,12 mmol) Eisen(III)-chlorid vorgelegt und aufgrund besserer Löslichkeit in einer Mischung aus je 1,5 mL Dichlormethan und Acetonitril gelöst. Die FeCl<sub>3</sub>-Lösung wurde langsam zur Thianthren-Lösung getropft, wobei die Mischung eine blaugrüne Farbe annahm. Die Lösung wurde auf ungefähr die Hälfte an Volumen eingeeengt und für 24 h kaltgestellt. Anschließend hatte die Lösung eine grüngelbe Farbe angenommen und es bildeten sich dunkelblaue, rötlich glänzende Kristalle in Stäbchenform.

#### 3.3. [TA(OMe)<sub>4</sub>]<sub>2,5</sub>[Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]·MeCN

In Reagenzgläsern wurden 34 mg (0,1 mmol) Tetramethoxythianthren bzw. 17 mg (0,1 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in je 2 mL Acetonitril gelöst.

Die Kupferchlorid-Lösung hatte eine intensiv gelbe Farbe, was darauf hindeutet, dass sich die Wassermoleküle vom Kupferatom lösten und aus dem blauen Hydrat gelbes, „wasserfreies“ Kupferchlorid entstand. Die Thianthren-Lösung wurde auf ein Uhrglas gegeben und die Kupferchlorid-Lösung langsam hinzu getropft. Schon mit den ersten Tropfen bildete sich ein blaugrüner Niederschlag in der gelben Lösung, der sich zu einer feinen, watteartigen Struktur verdichtete. Die Mischung wurde mit einem zweiten Uhrglas abgedeckt und 2-3 Tage stehen gelassen. Es bildeten sich dunkle blaugüne Nadeln, die bis zu 1 mm lang waren.

### 3.4. $[\text{TA}(\text{OMe})_4]_2[\text{CuBr}_4]$

Die Reaktion mit Kupferbromid wurde analog zu der mit Kupferchlorid durchgeführt. 34 mg (0,1 mmol) Tetramethoxythianthren und 22 mg (0,5 mmol) Kupfer(II)-bromid wurden in unterschiedlichen Reagenzgläsern in je 2 mL Acetonitril gelöst. Die Kupferbromid-Lösung bildete sich erst nach leichter Erwärmung und wies eine dunkelgrüne Färbung auf. Auf einem Uhrglas wurden die Lösungen langsam zusammengegeben; nach wenigen Sekunden begannen dunkle Nadeln zu entstehen. Die Mischung wurde mit einem weiteren Uhrglas abgedeckt und stehen gelassen. Nach 2 h ergaben sich zusätzlich zu den rötlich schimmernden Nadelchen größere Kristallblöcke; nach 24 h waren fast ausschließlich Blöcke erkennbar. Offenbar hatten sich die feinen Nadeln zugunsten der anderen Kristalle aufgelöst. Die tetragonal aussehenden Blöcke konnten nach völligem Eindampfen der Lösung für Messungen gewonnen werden; die gezielte Synthese oder Separierung der Nadelchen (auch aus der Lösung) gelang jedoch nicht.

### 3.5. $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{AuCl}_4]$

In unterschiedlichen Schlenk-Rohren wurden 17 mg (0,05 mmol) Tetramethoxythianthren und 15 mg (0,05 mmol) Gold(III)-chlorid vorgelegt und in jeweils 2 mL Acetonitril gelöst. Die  $\text{AuCl}_3$ -Lösung war intensiv gelb gefärbt. Die Thianthren-Lösung wurde langsam zur Goldchlorid-Lösung getropft. Sofort entstand eine tiefgrüne Lösung, die mit jedem weiteren Tropfen dunkler wurde, und ein goldener Niederschlag. Zusätzlich fiel nach kurzer Zeit ein grünblau gefärbtes Pulver aus. Erwärmen auf 50-60 °C für einige Stunden führte teilweise zur Umkristallisation, bei der im Niederschlag violett reflektierende Kristalle entstanden.

### 3.6. $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6]\cdot\text{MeCN}$

In unterschiedlichen Schlenk-Rohren wurden 11 mg (0,03 mmol) Tetramethoxythianthren bzw. 9 mg (0,03 mmol) Niob(V)-chlorid vorgelegt. Das Thianthren wurde in 2,5 mL Acetonitril gelöst,  $\text{NbCl}_5$  in der gleichen Menge suspendiert. Nun wurde die Thianthren-Lösung langsam in das Schlenk-Rohr mit dem Niobchlorid getropft. Sofort färbte sich die Lösung über dem Niobchlorid-Bodenkörper blau. Nach 20 bis 30 Sekunden bildete sich außerdem ein dunkelblauer Feststoff in Form von feinen Nadeln. Die Mischung musste sofort kaltgestellt werden, da es ansonsten schnell zur Entfärbung unter Auflösung des Produktes kam.

### 3.7. $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$

In einer Elektrolyseapparatur wurden auf beiden Seiten je 80 mg (0,149 mmol) Tetrabutylammoniumhexafluoridotantalat  $\text{NBu}_4\text{TaF}_6$  und auf der Anodenseite zusätzlich 73 mg (0,217 mmol) Tetramethoxythianthren vorgelegt und in Dichlormethan gelöst. Zunächst wurde eine Spannung von 2,5 V angelegt. Nach fünf Tagen war die Elektrode mit grün-schwarzen, feinen Kristallen bedeckt und der Stromfluss kam fast vollständig zum Erliegen. Die Elektrode wurde freigekratzt. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Produkts wurde Acetonitril zugegeben, sodass sich ein Verhältnis von Acetonitril zu Dichlormethan von ca. 1:5 ergab, und die Spannung auf 1,75 V erniedrigt. Nach etwa 3 Wochen wurde die Reaktion abgebrochen; es ergaben sich kleine Kristalle an der Elektrode sowie viel blaues Pulver am Boden der Apparatur.

## 4. Reaktionen mit Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalen TM-DBTTF

### 4.1. Charge-Transfer-Addukt mit Tetracyanopyrazin

21 mg (0,05 mmol) Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalen (TM-DBTTF) und 9 mg (0,05 mmol) Tetracyanopyrazin (TCNP) wurden in unterschiedlichen Reagenzgläsern in je 3 mL Toluol gelöst, wobei DBTTF eine leicht orangefarbene, TCNP eine leuchtend gelbe Lösung bildete. Auf einem Uhrglas wurden die beiden Lösungen zusammengegeben und mit einem weiteren Uhrglas abgedeckt. Die Mischung wurde schnell braun, und nach einigen Stunden bildeten sich Plättchen in Form von verzerrten Sechsecken. Die Kristalle waren dichroitisch: Je nach Lichteinfall wirkten sie braun oder grün.

Trotz 1:1-Einwaage der Substanzen ergab sich ein 2:1-Addukt aus DBTTF und TCNP. Das überschüssige Tetracyanopyrazin fiel bei völliger Entfernung des Lösungsmittels als farbloser Feststoff aus.

### 4.2. TM-DBTTF[FeCl<sub>4</sub>]

25 mg (0,06 mmol) Tetramethoxy-Dibenzotetrathiafulvalen (TM-DBTTF) wurden in einem Schlenk-Rohr in 4 mL Chlorbenzol gelöst; in einem weiteren Schlenk-Rohr wurden 20 mg (0,12 mmol) Eisen(III)-chlorid mit ca. 3 mL Dichlormethan überschichtet und so gut wie möglich gelöst. Die beiden Lösungen wurden langsam zusammengegeben. Sofort fiel ein grün-blauer Niederschlag aus und die Lösung wurde klar. Das Lösungsmittel wurde daraufhin weitestgehend mit einer Spritze entfernt. Anschließend wurden ca. 3 mL frisch destilliertes Acetonitril zugegeben und der Niederschlag für 2 Tage bei 60-70 °C umkristallisiert. Es ergaben sich feine, grün-blau schimmernde Nadeln.

### 4.3. TM-DBTTF[CuCl<sub>2</sub>]

20 mg (0,04 mmol) TM-DBTTF und 8 mg (0,06 mmol) Kupfer(II)-chlorid wurden in unterschiedlichen Reagenzgläsern in je 3 mL einer 1:1-Chlorbenzol/Acetonitril-Mischung gelöst. Die Lösungsmittelmischung musste gewählt werden, da TM-DBTTF in fast allen für diese Reaktionen gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Die Mischung wurde erhitzt, um ein vollständiges Auflösen der Edukte zu erreichen. Die DBTTF-Lösung wies eine hellgelbe Farbe auf; die CuCl<sub>2</sub>-Lösung war leuchtend gelb.

Beim Zusammengeben ergab sich ein dunkles, mit Edukten verunreinigtes Pulver, welches durch Umkristallisieren in reinem Chlorbenzen zu grün-blauen Kristallen umgewandelt werden konnte.

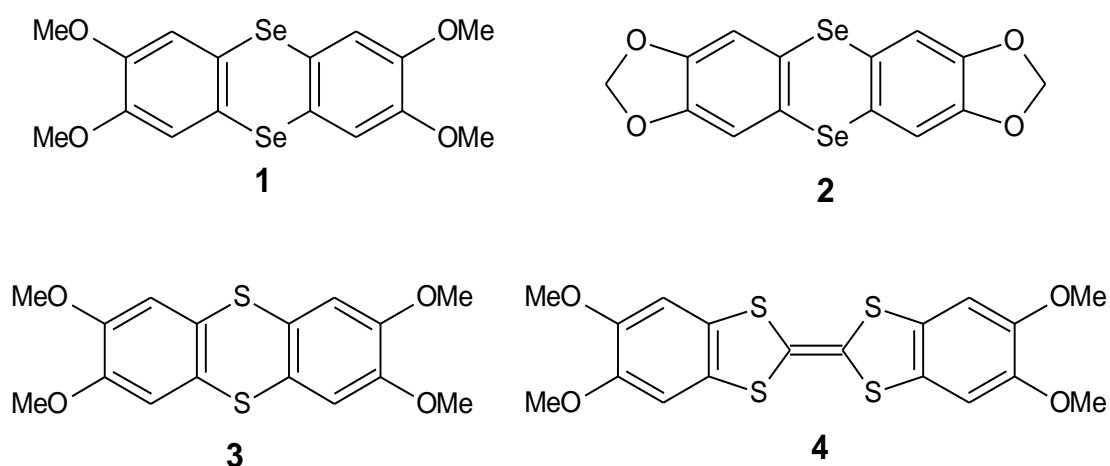
#### **4.4. TM-DBTTF[CuBr<sub>2</sub>]**

10 mg (0,02 mmol) TM-DBTTF und 10 mg (0,04 mmol) Kupfer(II)-bromid wurden in unterschiedlichen Reagenzgläsern in je 3 mL einer 1:1-Chlorbenzen/Acetonitril-Mischung gelöst. Beide Lösungen wurden erhitzt, um ein vollständiges Auflösen der Edukte zu erreichen. Die DBTTF-Lösung wies eine hellgelbe Farbe auf; die CuBr<sub>2</sub>-Lösung war grün.

Beim Zusammengeben der noch warmen Lösungen entstanden sofort dunkle Schlieren. Die Mischung wurde unter langsamer Verflüchtigung des Lösungsmittels stehen gelassen. Es ergaben sich dunkle, grün-blaue Kristalle.

## E. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, zahlreiche neue Radikalkationensalze und Charge-Transfer-Addukte mit unterschiedlichen Strukturmotiven zu erhalten und zu charakterisieren. Es zeigte sich, dass es zahlreiche geeignete Moleküle und Gegenionen gibt, aus denen diese Produkte entstehen können. Als Donoren und Radikalkationenbildner wurden hierbei die elektronenreichen und leicht oxidierbaren Chalkogenanthrene Tetramethoxyselenanthren 1, Bismethylenedioxyseleanthren 2 und Tetramethoxythianthren 3 sowie das TTF-Derivat Tetramethoxydibenzotetrathiafulvalen 4 verwendet:



Als Akzeptor für die Charge-Transfer-Addukte wurde Tetracyanopyrazin (TCNP) verwendet; die Darstellung erfolgte über Eindampfen einer Lösung der Edukte in verschiedenen Lösungsmitteln.

Radikalkationensalze wurden größtenteils über Redoxreaktionen mit geeigneten Metallhalogeniden in Acetonitril oder Dichlormethan erhalten. Verwendet wurden  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$  sowie das Halogen Iod. Außerdem wurden  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$  und  $\text{TaF}_6^-$  in elektrochemischen Reaktionen als Gegenionen eingesetzt.

In den Strukturen der Radikalkationensalze bilden die verschiedenen Radikalkationen oft Dimere, die in den meisten Fällen zu Stapeln angeordnet sind, wie z.B. im  $(3)[\text{AuCl}_4]$ . Manchmal, z.B. im Fall der Tetrachloridoferrat-Salze der Selenanthren-derivate 1 und 2, gibt es sogar mehrere Arten der Stapelung in einer Verbindung. In

anderen Verbindungen wie dem  $(2)_2\text{I}_8$  liegen die Dimere isoliert vor, im  $(3)_2[\text{CuBr}_4]$  sind sie zu einer Art Ziegelsteinmuster angeordnet.

Seltener wurden Verbindungen ohne Dimerisierung der Radikale erhalten. So bilden sich in den  $(4)[\text{CuX}_2]$ -Salzen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) Ziegelsteinmuster aus einzelnen Ionen. Auch finden sich in mehreren Verbindungen Molekülstapel ohne Dimerisierung der Radikale:  $(1)\text{NTf}_2$ ,  $(3)_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2\text{MeCN}$ ,  $(3)[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$  und  $(4)[\text{FeCl}_4]$  enthalten äquidistante, planare Radikalkationen. In diesen Stapeln liegen die Ionen meist leicht gegeneinander verdreht vor.

Die genaue Anordnung der Radikalkationen scheint in allen Verbindungen von der räumlichen Struktur des Anions abzuhängen. So sind zum Beispiel die unterschiedlichen Stapelungen im  $(2)[\text{FeCl}_4]$  durch die tetraedrische Form des Kations bedingt. Auch eventuell enthaltenes Lösungsmittel beeinflusst den Aufbau;  $(3)[\text{FeCl}_4] \cdot \text{MeCN}$  enthält nur eine Sorte Stapel.

Radikalkationensalze basierend auf Thianthren enthalten häufiger Lösungsmittel als die entsprechenden Selenanthren-Verbindungen. Auch sind in den Thianthrenyl-Salzen häufiger gegeneinander verdrehte Moleküle zu finden, während Selenanthrenyl-Moleküle in der Regel parallel übereinander liegen. Dies kann auf die Größe der Atome zurückgeführt werden: Selen ragt weiter aus der Ebene des Moleküls heraus und kann somit stärker mit Selen-Atomen benachbarter Moleküle wechselwirken als es beim vergleichsweise kleinen Schwefel-Atom der Fall ist. Zwischen den Thianthrenyl-Radikalkationen spielen also  $\pi$ -Wechselwirkungen eine etwas größere Rolle, während Selenanthrenyl-Ionen stärkere  $\sigma$ -Wechselwirkungen eingehen.

Auch 4 ist ein guter Radikalkationenbildner, obwohl die Reaktion zum Radikalkation im Cyclovoltammogramm irreversibel verläuft. Hier ist bemerkenswert, dass in keinem der drei untersuchten Salze mit  $4^{\bullet+}$ -Radikalkationen eine Dimerisierung der Ionen erfolgt.

Eine andere Auffälligkeit ist, dass sich bei Verwendung von Kupferhalogeniden als Oxidationsmittel mit ähnlichen Donormolekülen zahlreiche unterschiedliche Anionen ergeben. Teils ist das Kupferhalogenid gleichzeitig Oxidationsmittel und Teil des Gegenions und liegt somit als einwertiges Kupfer im Produkt vor. Die entsprechenden Anionen sind  $[\text{CuX}_2]^-$  bzw.  $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^-$ . In anderen Fällen wird Kupfer(II) eingebaut. Dies führt zu den Ionen  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]^{2-}$  und  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ . Die Zusammensetzung ist in allen Fällen reproduzierbar und nicht abhängig von der genauen Einwaage. In

diesen Verbindungen ist das organische Radikalkation offenbar verantwortlich für den Einbau eines spezifischen Halogenidocuprat-Ions in das jeweilige Salz.

In einem Fall wurde ein Radikalkationensalz gefunden, in dem das Kation:Anion-Verhältnis nicht 1:1 beträgt: die 5:4-Verbindung  $(3)_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2\text{MeCN}$ . Hier ergibt sich eine mittlere Oxidationsstufe von  $<1$  an den Thianthren-Molekülen.

Die magnetischen Messungen spiegeln in der Regel das Verhalten des Anions wieder: diamagnetische Anionen führen zu Diamagnetismus, paramagnetische Effekte liegen in der Größenordnung, die für das jeweilige paramagnetische Anion erwartet wird. Die Radikalkationen haben keinen Einfluss auf das magnetische Verhalten, vermutlich, weil das Radikal-Elektron jeweils zu fest im Dimer oder Stapel gepaart ist. Ausnahme ist die Verbindung  $(3)_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$ . Hier ist ein schwacher Paramagnetismus von  $0,45 \mu_B$  pro Formeleinheit vorhanden, obwohl kein paramagnetisches Anion vorliegt.

Alle untersuchten Radikalkationensalze sind elektrische Halbleiter mit kleinen bis mittelgroßen Bandlücken (0,6-2,1 eV). Vermutlich verhindert in vielen Fällen die Dimerisierung der Radikale höhere Leitfähigkeit. Auffällig sind die bei kleinen Temperaturen sehr niedrigen Bandlücken im  $(3)_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2\text{MeCN}$  und  $(3)_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$  (0,6 eV bzw. 0,7 eV). Jedoch wurde auch in diesen Verbindungen keine metallische Leitfähigkeit beobachtet, die man zumindest im 5:4-Salz  $(3)_5[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]_2 \cdot 2\text{MeCN}$  hätte erwarten können, da von den in dieser Arbeit dargestellten Substanzen diese Verbindung aus struktureller Sicht am geeignetsten für metallische Leitung ist. Dennoch stellt diese Substanz mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  bei Raumtemperatur den besten im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Leiter dar. Dies bestätigt den engen Zusammenhang zwischen Struktur, Ladungsverteilung und Leitfähigkeit in organischen Leitern.



## F. Literaturverzeichnis

- [1] H. Akamatu, H. Inukuchi und Y. Matsunaga, *Nature*, 173, pp. 168-169, 1954.
- [2] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. W. Jr. und J. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 95(3), p. 948-949, 1973.
- [3] S. Khanna, J. Pouget, R. Comes, A. Garito und A. Heeger, *Phys. Rev. B*, 16, pp. 1468-1479, 1977.
- [4] E. A. C. Lucke, *J. Chem. Soc.*, 0, pp. 4963-4965, 1962.
- [5] Y. Murata und H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, 34(11), pp. 3368-3372, 1969.
- [6] M. G. Miles und J. D. Wilson, *Inorganic Chemistry*, 14(10), pp. 2357-2360, 1975.
- [7] B. K. Bandlish und H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, 42(3), pp. 561-563, 1977.
- [8] R. T. Tjahjanto, Dissertation: Thianthrene and related heterocycles: Metal complexes, radical cation salts and semiconductors, Bonn, 2009.
- [9] K.-C. Schipmann, *Diplomarbeit: Neue Radikalkationensalze und Charge-Transfer-Komplexe elektronenreicher Selenanthrenderivate*, 2012.
- [10] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine und Z. Havlas, *Chem. Ber.* 127, pp. 2043-2049, 1994.
- [11] R. T. Tjahjanto, M. Peintinger, T. Bredow und J. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3625-3635, p. 3625-3635, 2012.
- [12] O. A. D'yachenko, L. O. Atovmyan, A. S. Kovalev und S. V. Soboleva, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 18(5), pp. 898-907, 1977.
- [13] W. Hinrichs und G. Klar, *J. Chem. Res.(S)*, 12, pp. 336-337, 1982.
- [14] W. Hinrichs, P. Berges und G. Klar, *Synthetic Metals*, 20(3), pp. 357-364, 1987.
- [15] W. Hinrichs, P. Berges und G. Klar, *Z. Naturforsch.* 41b, p. 1133-1141, 1986.
- [16] P. Berges, J. Kudnik und G. Klar, *Z. Naturforsch.* 44b, p. 211-219, 1989.
- [17] S. Friederichs, J. Kudnik und G. Klar, *Z. Naturforsch.* 51b, p. 1295-1300, 1996.
- [18] U. Behrens, R. D. Calleja, M. Dötze, U. Franke, W. Gunßer, G. Klar, J. Kudnik, F. Olbrich, E. S. Martínez, M. J. Sanchis und B. Zimmer, *J. Mater. Chem.*, 6(4), p. 547-553, 1996.
- [19] W. Hinrichs, P. Berges und G. Klar, *Z. Naturforsch.* 42b, p. 169-176, 1987.

- [20] S. Soederholm, J. Noreland, G. Olovsson, I. Olovsson, J. Hellberg und L. Engman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 167, p. 259–268, 1989.
- [21] L. Engman, J. Hellberg, C. Ishag und S. Söderholm, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, p. 2095–2101, 1988.
- [22] A. W. Addison, T. H. Li und L. Weiler, *Can. J. Chem.*, 55, p. 766–770, 1977.
- [23] K. Stender und G. Klar, *Z. Naturforsch.*, 40b, p. 774–781, 1985.
- [24] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Nather, M. Kleine und J. W. Bats, *Phosphorus, Sulfur*, 115, p. 51–83, 1996.
- [25] T. Inayoshi, K. Sato, I. Miyazaki, S. Yokoyamai und I. Ono, „Molecular Crystals and Liquid Crystals, 309,“ pp. 251-272, 1998.
- [26] T. Senga, K. Kamoshida, L. Kushch, G. Saito, T. Inayoshi und I. Ono, „Mol. Cryst. Liq. Cryst., 296,“ pp. 97-143, 1997.
- [27] T. Inayoshi, H. Komatsu, I. Ono und S. Matsumoto, *Synthetic. Metals*, 128, pp. 333-342, 2002.
- [28] T. Inayoshi, M. Sanada und S. Matsumoto, *Synthetic Metals*, 220, pp. 174-186, 2016.
- [29] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley VCH, 2005, pp. 286-287.
- [30] H. Endres, *Z. Naturforsch.* 42b , pp. 5-11, 1987.
- [31] R. P. Shibaeva und V. F. Kaminskii, *Kristallografiya (russ.)* 26, p. 332, 1981.
- [32] U. Behrens, P. Berges, R. Bieganski, W. Hinrichs, C. Schiffing und G. Klar, *J. Chem. Res. (M)* , pp. 2801-2827, 1986.
- [33] M. M. E. Assawi, *Transition Met. Chem.* 82, p. 117, 1997.
- [34] H. Sun, K. Harms und J. Sundermeyer, *Z. Kristallogr.* 220, p. 42, 2005.
- [35] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Auflage, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2008, pp. 123-124.
- [36] J.C.Dewan, A.J.Edwards, J.Y.Calves und J.E.Guerchais, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* , p. 978, 1977.
- [37] C. Pinzino, G. Pampaloni, F. Marchetti und S.Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.* 33, pp. 5755-5761, 2013.

- [38] Y. Geng, R. Pfattner, A. Campos, W. Wang, O. Jeannin, J. Hauser, J. Puigdollers, S. Bromley, S. Decurtins, J. Veciana, C. Rovira, M. Mas-Torrent und S.-X. Liu, *Chem.-Eur.J.* *20*, p. 16672, 2014.
- [39] L. Boudiba, L. Kaboub, A. Gouasmia und J. M. Fabre, *Synthesis* *8*, pp. 1291-1296, 2005.

## G. Abbildungsverzeichnis

Abb. A-1: In der Struktur von TTF-TCNQ liegen die Moleküle in getrennten Stapeln vor. Die Abbildung wurde leicht variiert [3] entnommen.....	1
Abb. A-2: Paarbildung innerhalb eines Molekülstapels (Peierls-Verzerrung) bedeutet eine Energieerniedrigung für das System. Verbunden damit ist die Verzerrung mit einem Übergang vom metallischen in den halbleitenden Zustand. ....	4
Abb. A-3: Allgemeine Formel der Chalkogenanthrene; X,Y = O, S, Se, Te.....	5
Abb. A-4: Strukturformeln der Moleküle Tetramethoxythianthren TA(OMe) <sub>4</sub> (links) und Tetramethoxyselenanthren SeA(OMe) (rechts) .....	6
Abb. A-5: Bei der Bildung des Radikalkations werden die im Neutralzustand gefalteten Chalkogenanthren-Moleküle planar.....	6
Abb. A-6: Cyclovoltammogramme von Selenanthren (links) und Tetramethoxyselenanthren (rechts), jeweils gemessen in Acetonitril vs. Ag/AgCl an Luft .....	7
Abb. A-7: Die Lösung eines Tetramethoxyselenanthren-Radikalkationensalzes ist intensiv blau gefärbt .....	8
Abb. A-8: Links: Strukturformel eines Thianthren-Moleküls. Rechts: Theoretische Berechnung der Kontur des HOMO des Thianthrenium-Radikalkationen-Dimers (PBE0/def2-TZVPP). Abbildung entnommen aus [11]. ....	9
Abb. A-9: Verschiedene Akzeptormoleküle, mit denen Charge-Transfer-Addukte mit ChA(OMe) <sub>4</sub> dargestellt wurden. Angegeben ist das Verhältnis ChA(OMe) <sub>4</sub> : Akzeptor in der jeweiligen Verbindung.....	10
Abb. A-10: Im Charge-Transfer-Addukt TA(OMe) <sub>4</sub> -TCNQF <sub>4</sub> sind planare Donor- und Akzeptormoleküle alternierend gestapelt. [17].....	10
Abb. A-11: Aufbau des Kristalls von TA(OMe) <sub>4</sub> -DDQ. Die Struktur enthält planare Thianthrenmoleküle und getrennte Donor- und Akzeptorstapel. [18].....	11
Abb. A-12: Erweiterte Elementarzelle von TA(OMe) <sub>4</sub> [SbCl <sub>6</sub> ]:MeCN (Tetramethoxythianthren-hexachloridoantimonat), Blick entlang der a-Achse (links). Die Radikalkationen sind planar und äquidistant gestapelt (rechts). [19] .....	12
Abb. A-13: Erweiterte Elementarzelle von SeA(OMe) <sub>4</sub> I <sub>3</sub> (links). Im Kristall bilden sich Stapel von leicht gegeneinander versetzten Dimeren (rechts). [24] .....	13
Abb. A-14: Strukturformel von Tetramethoxy-dibenzotetrathiafulvalen (TM-DBTTF).....	14
Abb. A-15: Das Addukt aus Bisethyldioxy-DBTTF und Me <sub>2</sub> TCNQ enthält Stapel alternierend angeordneter Moleküle [26].....	14
Abb. A-16: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung {TM- DBTTF} <sub>3</sub> [Cu(NCS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·Dichlorethan. Die Kationen bilden Stapel. [27] .....	15

Abb. B-1: Aufbau der Schutzgas- und Vakuumapparatur mit Gasreinigung, Pumpe und Kühlfalle .....	16
Abb. B-2: Aufbau einer cyclovoltammetrischen Messapparatur .....	18
Abb. B-3: CV-Zelle mit Abgriff für Schutzgas und Kühlmantel.....	18
Abb. C-1: Cyclovoltammogramm von $\text{SeA(OMe)}_4$ in $\text{MeCN/NBu}_4\text{PF}_6$ vs. $\text{Ag/AgCl}$ an Luft	24
Abb. C-2: Bei der Reaktion von $\text{SeA(OMe)}_4$ und $\text{CuCl}_2$ entstehen schnell nach dem Zusammengeben der Eduktlösungen feine Kristallnadeln (links). Nach einiger Zeit bilden sich größere nadelförmige Kristalle sowie Kupfer(I)-chlorid (rechts). .....	25
Abb. C-3: Links: Moleküle in der Kristallstruktur von $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ . Rechts: Die Radikalkationen bilden Stapel, die Anionen trennen diese voneinander. Die Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. ....	26
Abb. C-4: Stapel von Radikalkationen in der Struktur von $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ . Die Kationen im Stapel sind gegeneinander verdreht.....	27
Abb. C-5: Ansicht des $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions in der Struktur von $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ aus unterschiedlichen Perspektiven. Rechts gezeigt ist der Blick entlang der $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Achse. ....	27
Abb. C-6: Erweiterte Elementarzelle von $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ , Blick entlang der $a$ -Achse. ....	28
Abb. C-7: Rechts: Magnetische Suszeptibilität der Verbindung $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ in Abhängigkeit der Temperatur. Links: Der lineare Verlauf in der Auftragung $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$ zeigt, dass eine paramagnetische Substanz vorliegt. Die Curie-Weiss-Temperatur beträgt -1 K. ....	29
Abb. C-8: $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ bildet dunkelblaue, nadelförmige Kristalle. ....	30
Abb. C-9: Erweiterte asymmetrische Einheit der Elementarzelle von $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ . ....	30
Abb. C-10: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ entlang der Richtung $[-101]$ . Innerhalb der Radikalkationenstapel bilden sich Dimere. Die kürzesten intermolekularen $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstände sind durch gestrichelte Linien angedeutet. ....	31
Abb. C-11: Moleküle in der Kristallstruktur von $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ . Gestrichelt eingezeichnet sind $\text{Br}\cdots\text{H}$ -Abstände von unter 3 Å. Die Auslenkungsellipsoide sind gemäß einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70% dargestellt. ....	31
Abb. C-12: Stapel von Radikalkationen-Dimeren in der Struktur von $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. ....	32
Abb. C-13: Das $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Anion in der Struktur von $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ aus zwei verschiedenen Ansichten. Die Kupferatome sind verzerrt trigonal-planar umgeben. ....	32
Abb. C-14: Leitfähigkeitsmessung der Verbindung $\{\text{SeA(OMe)}_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ in Abhängigkeit der Temperatur.....	33

Abb. C-15: Auftragung $-\ln(1/R) = f(1/T)$ (Arrhenius-Plot) der Leitfähigkeitsmessung von $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ . Die Substanz ist ein Halbleiter. ....	33
Abb. C-16: Die magnetische Suszeptibilität von $\{\text{SeA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ in Abhängigkeit der Temperatur.....	34
Abb. C-17: Strukturformel des Triflimid-Anions $\text{NTf}_2^-$ bzw. $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ .....	35
Abb. C-18: Die Elementarzelle von $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{NTf}_2$ im Blick entlang der $a$ -Achse.....	35
Abb. C-19: Blick auf die Elementarzelle von $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{NTf}_2$ entlang der $c$ -Achse.....	36
Abb. C-20: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $\text{SeA}(\text{OMe})_4\text{NTf}_2$ .....	37
Abb. C-21: Strukturformel von Bismethyldioxyseleanthren $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$ .....	38
Abb. C-22: Cyclovoltammogramm von $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$ in $\text{MeCN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ unter Argon.....	38
Abb. C-23: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}[\text{FeCl}_4]$ .....	39
Abb. C-24: Erweiterte Elementarzelle der Struktur von $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeCl}_4]$ ; links im Blick entlang der $a$ -Achse, rechts entlang der Molekülebenen der Kationen. ....	40
Abb. C-25: Gerade Stapel von Radikalkationen in der Struktur von $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeCl}_4]$ aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Die Moleküle sind beinahe äquidistant. ....	40
Abb. C-26: Zickzack-Stapel von Radikalkationen in der Struktur von $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeCl}_4]$ aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Die Dimere sind stark versetzt, jedoch ist auch ein kurzer $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand zwischen den Dimeren vorhanden.....	41
Abb. C-27: Die Struktur von $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeBr}_4]$ . Gezeigt sind zwei erweiterte Elementarzellen in einem Blick parallel zu den Ebenen der gestapelten Selenanthrenylium-Ionen. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt. Ein Selenatom ist als Splitlage dargestellt. ....	42
Abb. C-28: Struktur von $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeBr}_4]$ im Blick entlang der $a$ -Achse.....	43
Abb. C-29: Der „Zickzack“-Stapel im $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2[\text{FeBr}_4]$ besteht aus stark gegeneinander versetzten Dimeren. Ein kurzer $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand zwischen den Dimeren ist jedoch vorhanden.....	44
Abb. C-30: Die Kristalle von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ sind schwarz und reflektieren das Licht rötlich. ....	44
Abb. C-31: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ . Ellipsoide mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. ....	45
Abb. C-32: Im Selenanthren-Dimer der Struktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ sind die Moleküle nahezu planar und parallel zueinander angeordnet.....	46
Abb. C-33: Aufbau des kettenförmigen Chloridocuprat-Anions in der Struktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ . Die Kupferatome sind quadratisch-planar und quadratisch-pyramidal umgeben.....	46
Abb. C-34: Am quadratisch-planar von Chloratomen umgebenen Kupferatom in der Struktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ kann eine 4+2-Koordination angenommen werden. Die	

beiden trans-ständigen Cu-O-Abstände liegt nur knapp außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (2,9 Å). .....	47
Abb. C-35: Ausschnitt aus der erweiterten Elementarzelle von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_8]$ . Die Radikalkationen-Dimere liegen neben den Anionen-Strängen. ....	47
Abb. C-36: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Die Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewähltem Radius dargestellt. ....	48
Abb. C-37: Die drei Stapelfolgen der Radikalkationen-Dimere in der Kristallstruktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Alle Stapel enthalten deutlich gegeneinander versetzte Selenanthren-Dimere. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewähltem Radius dargestellt. ....	49
Abb. C-38: Kristalle des $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$ . Die Kristalle schimmern in verschiedenen Farben und werden nach längerer Lagerung matt. ....	50
Abb. C-39: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$ . Um den Aufbau zu verdeutlichen, ist Atom I4 zweimal dargestellt; nur eines ist in der asymmetrischen Einheit enthalten. ....	51
Abb. C-40: Das Selenanthren-Dimer in der Struktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$ ist ein typisches $\sigma$ -Dimer mit einem kurzen Se...Se-Abstand von 3,2 Å. ....	51
Abb. C-41: Histogramm der I-I-Abstände in der Struktur von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$ . Einige Abstände liegen innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Abstände (rot eingezeichnet, 3,96 Å). In grau ist die Verteilung bekannter I-I-Abstände eingezeichnet. ....	51
Abb. C-42: Aufbau der Anionenteilstruktur im $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$ . a) Isolierte $\text{I}_3^-$ -Ionen und $\text{I}_2$ -Moleküle. b) Die Berücksichtigung des nächstlängeren I-I-Abstands führt zu $\text{I}_8^{2-}$ -Einheiten. c) Alle I-I-Abstände unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien wurden eingezeichnet. Es ergibt sich ein gewelltes Gitter. d) In den Zwischenräumen des Anionen-Netzes liegen die Selenanthren-Dimere. ....	52
Abb. C-43: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von $\{\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\}_2\text{I}_8$ entlang des 201-Vektors. Es ist deutlich erkennbar, dass die Iodatome zu Zickzack-Schichten angeordnet sind. ....	52
Abb. C-44: Cyclovoltammogramm von Tetramethoxythianthren ( $\text{TA}(\text{OMe})_4$ ) in $\text{MeCN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ an Luft. ....	54
Abb. C-45: Strukturformel von Tetracyanopyrazin (TCNP). ....	55
Abb. C-46: Cyclovoltammogramm von Tetracyanopyrazin (TCNP) in $\text{MeCN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}$ an Luft. ....	55
Abb. C-47: Braunes 1:1- und grünes 1:3-Charge-Transfer-Addukt von $\text{TA}(\text{OMe})_4$ und TCNP. Der farblose Feststoff ist überschüssiges auskristallisiertes Edukt. ....	56
Abb. C-48: Die Moleküle im 1:1-Charge-Transfer-Addukt von Tetramethoxythianthren und Tetracyanopyrazin. ....	56

Abb. C-49: Blick entlang der $a$ -Achse auf die erweiterte Elementarzelle von TA(OMe) <sub>4</sub> ·TCNP .....	57
Abb. C-50: Moleküle im Addukt TA(OMe) <sub>4</sub> · 3 TCNP. Der dargestellte Bereich entspricht zwei asymmetrischen Einheiten der Kristallstruktur. ....	57
Abb. C-51: Erweiterte Elementarzelle der 1:3-Charge-Transfer-Verbindung von TA(OMe) <sub>4</sub> und TCNP; Blick entlang der $a$ -Achse. Das verkippte TCNP-Molekül befindet sich auf der $a$ -Achse sowie auf den Flächenmitten der bc-Ebene. ....	58
Abb. C-52: Kristalle von TA(OMe) <sub>4</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]·MeCN. Die dunkelblauen Nadeln reflektieren das Licht rötlich. ....	58
Abb. C-53: Blick auf die erweiterte Elementarzelle des Tetramethoxythianthren- Tetrachloridoferrats entlang der $b$ -Achse. ....	59
Abb. C-54: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von TA(OMe) <sub>4</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]·MeCN .....	59
Abb. C-55: Stapelung der Thianthren-Dimere in der Struktur von TA(OMe) <sub>4</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]·MeCN	59
Abb. C-56: Vergleich der Stapelanordnung von SeA(OMe) <sub>4</sub> [9] (links) und TA(OMe) <sub>4</sub> (rechts) in den jeweiligen Tetrachloridoferrat-Salzen. Im Selenanthren-Salz gibt es zwei Arten Stapel, im Thianthren-Salz nur eine. ....	60
Abb. C-57: Die Kristalle der Verbindung {TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeCN sind schwarz und stäbchenförmig. Die farblosen Flocken bestehen aus nicht umgesetztem TA(OMe) <sub>4</sub> . ....	61
Abb. C-58: Erweiterte Elementarzelle von {TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeCN. ....	62
Abb. C-59: Die Thianthrenmoleküle in der Struktur von {TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeCN sind planar und annähernd äquidistant gestapelt. ....	62
Abb. C-60: Aufsicht auf zwei verdreht liegende Thianthren-Radikalkationen im {TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeCN. ....	62
Abb. C-61: Die Struktur von {TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeCN enthält zweikernige [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> - Komplexe als Anionen. ....	62
Abb. C-62: Messung der elektrischen Leitfähigkeit von {TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeCN. Die Substanz ist ein Halbleiter. Der Sprung der Werte bei ca. 266 K ist vermutlich auf ein Artefakt und einen Fehler in der Messanordnung zurückzuführen. ....	63
Abb. C-63: Arrhenius-Plot der elektrischen Leitfähigkeit von von {TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeCN. Da die Steigung der Geraden zur Abschätzung der Bandlücke genutzt wird, kann die Messung trotz Sprung der Werte ausgewertet werden. ....	64
Abb. C-64: Messung der magnetischen Suszeptibilität von {TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>5</sub> [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeCN. Die Substanz ist paramagnetisch. Der Knick in der Messreihe resultiert vermutlich aus dem Ausfrieren von überschüssigem Acetonitril bei 228 K. ....	65
Abb. C-65: Links: Kristalle von {TA(OMe) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ]. Die Verbindung kristallisiert in schwarzen Blöcken. Rechts: Moleküle in der Kristallstruktur mit Beschriftung aller kristallographisch unabhängigen Atompositionen. ....	66



Abb. C-66: Blick auf die erweiterte Elementarzelle der Verbindung $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$ entlang der $c$ -Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in $c$ -Richtung nur die Hälfte der Atome abgebildet. ....	67
Abb. C-67: Links: Blick senkrecht zur Molekülebene eines Radikalkationendimers im $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Rechts: Die Thianthren-Radikalkationendimere sind zu backsteinartigen Schichten angeordnet.....	67
Abb. C-68: Der fast planare Aufbau der Bromidocuprat-Anionen im $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$ ist dadurch erklärbar, dass zwei Seiten des Kupfer-Atoms durch benachbarte Thianthren-Dimere abgeschirmt werden. Die $\text{Cu}\cdots\text{S}$ -Abstände sind mit 3,7 Å jedoch größer als die Summe der van-der-Waals Radien. ....	68
Abb. C-69: Widerstandsmessung und Arrhenius-Plot der Verbindung $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Die Substanz ist ein Halbleiter; bei Raumtemperatur liegt ein Isolator vor. ....	68
Abb. C-70: Magnetische Messung der Verbindung $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{CuBr}_4]$ . Der lineare Verlauf der Auftragung $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$ zeigt, dass die Substanz paramagnetisch ist. ....	69
Abb. C-71: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{AuCl}_4]$ .....	70
Abb. C-72: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{AuCl}_4]$ , Blick entlang der $a$ -Achse .....	71
Abb. C-73: Stapel von $\text{TA}(\text{OMe})_4$ im $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{AuCl}_4]$ aus zwei Blickrichtungen. Die Schwefelatome sind deutlich aus der Ebene aufeinander zubewegt. Ellipsoide mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dergestellt.....	72
Abb. C-74: Moleküle in der Kristallstruktur von $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$ . Die beiden unabhängigen Thianthren-Moleküle liegen je halb in der asymmetrischen Einheit. ....	73
Abb. C-75: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$ , Blick entlang der $c$ -Achse.....	73
Abb. C-76: $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$ enthält Stapel aus äquidistanten, gegeneinander verdrehten Thianthren-Molekülen. ....	73
Abb. C-77: Blick auf die erweiterte Elementarzelle von $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{NbCl}_6] \cdot \text{MeCN}$ entlang der $a$ -Achse.....	74
Abb. C-78: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$ .....	75
Abb. C-79: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$ aus verschiedenen Blickrichtungen. ....	76
Abb. C-80: Leitfähigkeitsmessung und Arrhenius-Plot der Substanz $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$ . ....	76
Abb. C-81: Messung der magnetischen Suszeptibilität und Auftragung $1/\chi_{\text{mol}}$ von $\{\text{TA}(\text{OMe})_4\}_2[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]$ .....	77
Abb. C-82: Strukturformel von Tetramethoxydibenzotetrathiafulvalen TM-DBTTF.....	79
Abb. C-83: TM-DBTTF hat eine intensiv orange Farbe.....	79

Abb. C-84: Kristallstruktur von TM-DBTTF: Erweiterte Elementarzelle und einzelnes Molekül.....	80
Abb. C-85: Cyclovoltammogramm von TM-DBTTF in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> vs. Ag/AgCl unter Argon.....	80
Abb. C-86: Dichroitische Kristalle des Charge-Transfer-Adduktes TM-DBTTF-TCNP.....	81
Abb. C-87: TM-DBTTF und TCNP bilden ein 2:1-Charge-Transfer-Addukt. TCNP liegt dabei in einer Tasche zwischen den TM-DBTTF-Molekülen. ....	82
Abb. C-88: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung 2 TM-DBTTF · TCNP. Es sind keine charge-transfer-Wechselwirkungen zwischen den TM-DBTTF-Molekülen erkennbar.....	83
Abb. C-89: DSC-Messung der Verbindung 2 TM-DBTTF · TCNP. Bei ca. -133 °C ist ein thermischer Effekt erkennbar. Er kann einem Phasenübergang erster Ordnung zugeordnet werden. ....	83
Abb. C-90: Die erweiterte Elementarzelle von 2 TM-DBTTF · TCNP ist bei 123 K dreimal so groß wie bei Raumtemperatur. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewähltem Radius dargestellt. ....	84
Abb. C-91: Moleküle in der Kristallstruktur von TM-DBTTF[FeCl <sub>4</sub> ]. Die Ellipsoide der Chloratome (auch hier dargestellt für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) sind auffällig groß. ....	85
Abb. C-92: Blick auf die erweiterte Elementarzelle der Verbindung TM-DBTTF[FeCl <sub>4</sub> ] entlang der <i>c</i> -Achse.....	86
Abb. C-93: Die planaren Radikalkationen im TM-DBTTF[FeCl <sub>4</sub> ] sind äquidistant und leicht verdreht gestapelt. ....	86
Abb. C-94: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung TM-DBTTF[CuCl <sub>2</sub> ]. Blick entlang der <i>b</i> -Achse bzw. seitlich auf die Radikalkationen. ....	87
Abb. C-95: Blick entlang der Molekülebene auf die Radikalkationen im TM-DBTTF[CuBr <sub>2</sub> ]. Sie bilden keine Stapel, sondern liegen versetzt, aber äquidistant, übereinander. ....	88
Abb. C-96: Leitfähigkeitsmessung an der Verbindung TM-DBTTF[CuCl <sub>2</sub> ] und Arrhenius-Plot. Die Substanz ist ein Halbleiter.....	88

## H. Kristallografische Daten

### {SeA(OMe)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> Cu O <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, Fdd2
Zellabmessungen	a = 6.99110(10) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 49.4321(13) Å $\beta = 90^\circ$ c = 22.0121(6) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	7607.0(3) Å <sup>3</sup>
Z	16
Absorptionskoeffizient	5.418 mm <sup>-1</sup>
Reflexe / davon unabhängig	28945 / 4327 [Rint = 0.0680]
Parameter	240
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0532
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0560
Goodness-of-fit	1.070
Parameter für absolute Struktur	0.182(11)
Restelektronendichte	0.541 / -0.514

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Se(1)	9821(1)	2541(1)	2246(1)	16(1)	C(16)	10146(9)	1571(1)	1315(3)	23(1)
Se(2)	9660(1)	2378(1)	3868(1)	15(1)	Cu(1)	3432(1)	2190(1)	575(1)	19(1)
O(1)	11043(7)	3514(1)	3029(2)	20(1)	Cl(1)	2815(2)	1858(1)	-61(1)	24(1)
O(2)	11548(6)	3381(1)	4141(2)	20(1)	Cl(2)	5595(2)	1982(1)	1136(1)	26(1)
O(3)	8988(6)	1393(1)	3058(2)	19(1)	Cl(3)	392(2)	2374(1)	602(1)	24(1)
O(4)	9659(6)	1513(1)	1942(2)	19(1)	H(2)	10312	3098	2316	19
C(1)	10175(8)	2779(1)	2901(3)	16(1)	H(5)	10897	2864	4355	20
C(2)	10419(8)	3051(1)	2724(3)	16(1)	H(8)	9142	1815	3790	19
C(3)	10814(9)	3248(1)	3149(3)	15(1)	H(11)	10018	2036	1753	19
C(4)	11063(8)	3175(1)	3770(3)	16(1)	H(13A)	10719	3799	2411	35
C(5)	10776(8)	2911(1)	3948(3)	17(1)	H(13B)	9361	3550	2315	35
C(6)	10299(8)	2712(1)	3516(3)	15(1)	H(13C)	11535	3527	2148	35
C(7)	9571(8)	2133(1)	3210(3)	14(1)	H(14A)	12445	3478	4971	33
C(8)	9304(8)	1860(1)	3383(3)	16(1)	H(14B)	13160	3193	4755	33
C(9)	9282(8)	1660(1)	2949(3)	14(1)	H(14C)	11034	3232	4964	33
C(10)	9619(8)	1725(1)	2329(3)	16(1)	H(15A)	8261	1126	3676	34
C(11)	9842(9)	1992(1)	2160(3)	16(1)	H(15B)	7350	1412	3782	34
C(12)	9804(8)	2197(1)	2607(3)	16(1)	H(15C)	9514	1363	3932	34
C(13)	10631(10)	3605(1)	2426(3)	23(2)	H(16A)	10258	1404	1094	35
C(14)	12093(9)	3316(1)	4760(3)	22(1)	H(16B)	11342	1666	1301	35
C(15)	8488(10)	1317(1)	3661(3)	23(2)	H(16C)	9162	1680	1137	35

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å).

Se(1)-C(1)	1.876(6)	Cu(1)-Cl(1)	2.1998(17)
Se(1)-C(12)	1.877(6)	Cu(1)-Cl(2)	2.2053(18)
Se(2)-C(6)	1.879(6)	Cu(1)-Cl(3)	2.3060(18)
Se(2)-C(7)	1.890(6)	Cu(1)-Cl(3)#2	2.3128(17)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se(1)	21(1)	11(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	1(1)	C(8)	15(3)	15(3)	17(3)	1(2)	0(3)	1(2)
Se(2)	18(1)	12(1)	15(1)	0(1)	0(1)	-1(1)	C(9)	14(3)	11(3)	18(4)	2(2)	-1(2)	2(2)
O(1)	35(3)	8(2)	17(2)	3(2)	-3(2)	-2(2)	C(10)	14(3)	17(3)	17(4)	-7(3)	1(3)	1(2)
O(2)	29(2)	12(2)	18(2)	-3(2)	-3(2)	-2(2)	C(11)	17(3)	14(3)	16(3)	1(3)	2(2)	1(2)
O(3)	28(2)	9(2)	21(2)	1(2)	1(2)	-1(2)	C(12)	13(3)	16(3)	17(4)	-4(2)	0(2)	3(2)
O(4)	29(3)	15(2)	14(2)	-4(2)	4(2)	-2(2)	C(13)	32(4)	16(3)	22(4)	3(3)	-2(3)	0(3)
C(1)	12(3)	14(3)	23(4)	-4(3)	2(2)	0(2)	C(14)	30(4)	21(3)	16(3)	-4(3)	-7(3)	-6(3)
C(2)	14(3)	19(3)	15(3)	5(3)	2(2)	2(2)	C(15)	34(4)	16(3)	18(4)	8(3)	4(3)	0(3)
C(3)	18(3)	11(3)	17(4)	1(2)	0(2)	-1(2)	C(16)	32(4)	17(3)	20(4)	-3(3)	-2(3)	1(3)
C(4)	14(3)	13(3)	21(4)	-4(3)	-2(2)	0(2)	Cu(1)	23(1)	14(1)	20(1)	0(1)	0(1)	2(1)
C(5)	19(3)	15(3)	16(3)	-1(3)	1(3)	0(2)	Cl(1)	26(1)	22(1)	25(1)	-7(1)	-1(1)	-1(1)
C(6)	9(3)	17(3)	19(3)	-4(3)	-4(2)	1(2)	Cl(2)	34(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	-6(1)	9(1)
C(7)	10(3)	15(3)	18(4)	-3(3)	-1(2)	2(2)	Cl(3)	22(1)	18(1)	32(1)	-1(1)	3(1)	0(1)

**{SeA(OMe)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]**

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer	
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> Cu O <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Zellabmessungen	$a = 7.33960(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 72.9750(10)^\circ$ .
	$b = 10.07840(10) \text{ \AA}$	$\beta = 77.3500(10)^\circ$ .
	$c = 13.3904(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 82.6080(10)^\circ$ .
Volumen	921.90(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Absorptionskoeffizient	9.486 mm <sup>-1</sup>	
Reflexe, davon unabhängig	31726, 4253 [R(int) = 0.0512]	
Parameter	290	
R-Indices [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0498	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0519	
Goodness-of-fit	1.068	
Restelektronendichte	0.439, -0.841	

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Se(1)	2327(1)	8653(1)	514(1)	13(1)	C(16)	6227(4)	8982(3)	-3344(2)	22(1)
Se(2)	8990(1)	7642(1)	-230(1)	15(1)	Cu(1)	6695(1)	5091(1)	-803(1)	25(1)
O(1)	-1202(2)	8099(2)	4393(1)	20(1)	Br(1)	3539(1)	5999(1)	-1071(1)	20(1)
O(2)	11909(2)	9299(2)	-4224(1)	19(1)	Br(2)	9155(1)	5053(1)	-2211(1)	23(1)
O(3)	4711(2)	6947(2)	3463(1)	20(1)	H(1)	680(40)	7550(30)	2620(20)	20(7)
O(4)	5947(2)	10426(2)	-3348(1)	21(1)	H(2)	10630(40)	7730(30)	-2280(20)	23(7)
C(1)	985(3)	9477(2)	1575(2)	14(1)	H(3)	6850(40)	6550(30)	1690(20)	17(7)
C(2)	401(3)	8502(2)	2556(2)	14(1)	H(4)	4540(30)	8800(30)	-1463(18)	7(6)
C(3)	-579(3)	8942(2)	3416(2)	15(1)	H(5)	-1220(40)	6230(30)	5280(20)	19(7)
C(4)	10982(3)	9610(2)	-3328(2)	15(1)	H(6)	570(40)	6460(30)	4360(20)	17(6)
C(5)	10405(3)	8657(2)	-2366(2)	15(1)	H(7)	-1330(40)	6300(30)	4090(20)	18(7)
C(6)	9437(3)	9103(2)	-1480(2)	14(1)	H(8)	12890(40)	7810(30)	-4840(20)	26(7)
C(7)	7323(3)	8427(2)	750(2)	15(1)	H(9)	13030(40)	7350(30)	-3620(20)	22(7)
C(8)	6577(3)	7430(2)	1688(2)	15(1)	H(10)	11040(40)	7390(30)	-4000(20)	29(8)
C(9)	5484(3)	7833(2)	2533(2)	16(1)	H(11)	4410(40)	5000(30)	4220(20)	18(6)
C(10)	4902(3)	10719(2)	-2468(2)	16(1)	H(12)	4400(40)	5280(30)	2990(20)	25(7)
C(11)	4218(3)	9743(2)	-1536(2)	16(1)	H(13)	6320(40)	5180(30)	3450(20)	23(7)
C(12)	3098(3)	10154(2)	-672(2)	14(1)	H(14)	6910(40)	8990(30)	-4000(20)	21(7)
C(13)	-763(4)	6639(2)	4536(2)	21(1)	H(15)	5000(40)	8580(30)	-3190(20)	27(8)
C(14)	12244(4)	7848(2)	-4184(2)	22(1)	H(16)	7000(40)	8450(30)	-2780(20)	30(8)
C(15)	4996(4)	5492(2)	3516(2)	21(1)					

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände

Se(1)-C(1)	1.882(2)	Cu(1)-Br(2)	2.3131(4)
Se(1)-C(12)	1.884(2)	Cu(1)-Br(1)	2.4405(4)
Se(2)-C(7)	1.871(2)	Cu(1)-Br(1)#2	2.4036(4)
Se(2)-C(6)	1.875(2)		

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Se(1)	15(1)	11(1)	12(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)	C(8)	17(1)	12(1)	17(1)	-3(1)	-4(1)	1(1)
Se(2)	19(1)	11(1)	13(1)	-2(1)	1(1)	1(1)	C(9)	16(1)	16(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
O(1)	30(1)	13(1)	13(1)	-2(1)	1(1)	0(1)	C(10)	15(1)	18(1)	16(1)	-7(1)	-2(1)	-2(1)
O(2)	29(1)	13(1)	12(1)	-4(1)	2(1)	1(1)	C(11)	18(1)	14(1)	16(1)	-5(1)	-3(1)	-1(1)
O(3)	26(1)	15(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)	C(12)	13(1)	14(1)	14(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
O(4)	27(1)	16(1)	15(1)	-6(1)	5(1)	-4(1)	C(13)	34(1)	12(1)	15(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(1)	15(1)	15(1)	14(1)	-6(1)	-2(1)	1(1)	C(14)	32(1)	15(1)	16(1)	-7(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	18(1)	11(1)	14(1)	-3(1)	-3(1)	-1(1)	C(15)	28(1)	15(1)	17(1)	-2(1)	0(1)	-5(1)
C(3)	18(1)	14(1)	12(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)	C(16)	25(1)	20(1)	19(1)	-9(1)	3(1)	-1(1)
C(4)	18(1)	14(1)	15(1)	-5(1)	-3(1)	1(1)	Cu(1)	28(1)	23(1)	23(1)	-6(1)	-1(1)	1(1)
C(5)	16(1)	12(1)	16(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)	Br(1)	23(1)	18(1)	19(1)	-5(1)	-5(1)	3(1)
C(6)	15(1)	14(1)	13(1)	-3(1)	-3(1)	0(1)	Br(2)	24(1)	19(1)	24(1)	-8(1)	1(1)	-3(1)
C(7)	14(1)	17(1)	13(1)	-5(1)	-1(1)	0(1)							

## SeA(OMe)<sub>4</sub>NTf<sub>2</sub>

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> F <sub>6</sub> N O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, C222 <sub>1</sub>
Zellabmessungen	$a = 13.9304(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 24.6405(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ . $c = 13.8501(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen, Z	4754.07(12) Å <sup>3</sup> , 8
Absorptionskoeffizient	3.381 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	41684, 5451 [R(int) = 0.0642]
Parameter	334
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0733, wR2 = 0.1816
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0857, wR2 = 0.1897
Goodness-of-fit	1.053
Parameter für absolute Struktur	0.498(5) (Struktur als Inversionszwilling verfeinert)
Restelektronendichte	2.495, -1.000

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Se(1)	-45(1)	4307(1)	3714(1)	39(1)	O(7)	2161(10)	6671(5)	3868(14)	96(5)
Se(2)	467(1)	5761(1)	3790(1)	32(1)	O(8)	2020(20)	7442(9)	4950(18)	175(12)
O(1)	-3600(8)	4936(4)	3747(8)	47(2)	C(17)	4510(30)	7680(13)	3980(30)	144(13)
O(2)	-3225(6)	5951(3)	3676(7)	41(2)	C(18)	1260(40)	7310(40)	3430(30)	310(50)
O(3)	4000(6)	5111(4)	3755(8)	42(2)	F(1)	5200(15)	8057(10)	4280(20)	222(15)
O(4)	3614(6)	4092(4)	3729(8)	46(2)	F(2)	4890(20)	7336(10)	3380(30)	290(20)
C(1)	-937(8)	4866(5)	3744(10)	34(2)	F(3)	4250(20)	7398(15)	4780(30)	350(30)
C(2)	-1913(8)	4686(5)	3749(10)	33(2)	F(4)	304(12)	7137(8)	3820(20)	190(10)
C(3)	-2674(10)	5057(5)	3725(10)	37(3)	F(5)	1017(10)	7271(10)	2480(30)	211(13)
C(4)	-2446(8)	5625(5)	3701(9)	33(2)	F(6)	803(16)	7912(7)	3390(30)	280(20)
C(5)	-1523(8)	5804(5)	3728(9)	34(2)	H(2)	-2034	4315	3705	40
C(6)	-733(7)	5426(4)	3745(8)	26(2)	H(5)	-1395	6174	3748	40
C(7)	1351(8)	5191(4)	3755(10)	31(2)	H(8)	2491	5732	3784	37
C(8)	2349(8)	5364(4)	3762(9)	30(2)	H(11)	1745	3888	3726	44
C(9)	3065(11)	4995(5)	3747(11)	39(3)	H(13A)	-4550	4350	3817	74
C(10)	2836(9)	4417(5)	3726(10)	36(2)	H(13B)	-3596	4222	4372	74
C(11)	1897(9)	4255(5)	3742(9)	37(2)	H(13C)	-3623	4193	3241	74
C(12)	1167(8)	4640(4)	3737(9)	32(2)	H(14A)	-3696	6715	3582	93
C(13)	-3863(9)	4380(6)	3798(12)	49(3)	H(14B)	-2741	6616	3009	93
C(14)	-3083(12)	6537(6)	3594(15)	62(5)	H(14C)	-2720	6664	4138	93
C(15)	4279(9)	5671(6)	3731(11)	46(3)	H(15A)	4966	5696	3740	69
C(16)	3443(13)	3521(7)	3752(18)	69(5)	H(15B)	4020	5855	4284	69
N(1)	2818(14)	7528(7)	3249(15)	92(6)	H(15C)	4037	5837	3153	69
S(1)	3482(4)	8009(2)	3520(4)	73(2)	H(16A)	4045	3332	3752	103
S(2)	2088(5)	7232(2)	3924(5)	91(2)	H(16B)	3077	3417	3194	103
O(5)	3842(10)	8275(5)	2636(11)	84(4)	H(16C)	3091	3431	4326	103
O(6)	3135(16)	8364(6)	4265(14)	127(8)					

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel

Se(1)-C(1)	1.856(12)	N(1)-S(1)	1.549(18)
Se(1)-C(12)	1.878(11)	N(1)-S(2)	1.561(18)
Se(2)-C(6)	1.865(9)	S(1)-N(1)-S(2)	126.9(14)
Se(2)-C(7)	1.871(11)		

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Se(1)	35(1)	30(1)	50(1)	-10(1)	7(1)	-1(1)
Se(2)	32(1)	30(1)	35(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)
O(1)	45(5)	51(5)	45(5)	0(6)	0(6)	0(4)
O(2)	35(4)	47(5)	42(5)	2(4)	5(4)	5(4)
O(3)	31(4)	57(5)	38(4)	0(5)	-3(5)	-1(4)
O(4)	44(5)	46(5)	47(5)	6(5)	3(5)	13(4)
C(1)	27(5)	45(6)	30(5)	-5(6)	1(5)	-1(4)
C(2)	35(6)	43(6)	21(5)	5(6)	4(5)	-10(5)
C(3)	44(7)	44(6)	23(5)	-5(6)	-5(6)	-8(5)
C(4)	34(5)	41(6)	24(5)	1(5)	2(5)	2(5)
C(5)	35(5)	38(6)	28(5)	-4(6)	-4(5)	-7(5)
C(6)	20(4)	39(5)	20(4)	1(5)	-5(4)	-6(4)
C(7)	33(5)	36(5)	23(5)	-4(5)	0(5)	-1(4)
C(8)	33(5)	34(5)	25(5)	-3(5)	8(5)	-2(4)
C(9)	46(8)	45(7)	25(5)	3(6)	3(6)	1(5)
C(10)	41(6)	41(6)	26(5)	6(6)	11(5)	-5(5)
C(11)	53(7)	35(5)	23(5)	-1(7)	-3(5)	9(5)
C(12)	36(5)	34(5)	26(5)	-7(6)	-6(5)	4(4)
C(13)	43(7)	55(8)	50(7)	-6(8)	13(7)	-23(6)
C(14)	55(9)	41(7)	90(14)	4(9)	-18(9)	9(6)
C(15)	37(6)	55(7)	46(6)	0(8)	5(6)	-2(6)
C(16)	62(10)	49(8)	95(13)	15(11)	-19(12)	15(7)
N(1)	96(14)	64(10)	118(15)	4(9)	26(12)	-21(10)
S(1)	68(3)	54(2)	97(4)	3(2)	-2(3)	-1(2)
S(2)	104(4)	51(2)	119(5)	-8(3)	19(4)	-17(3)
O(5)	73(8)	70(8)	109(11)	20(8)	5(8)	-12(7)
O(6)	160(18)	71(9)	151(16)	-32(10)	92(14)	-34(11)
O(7)	74(8)	48(6)	165(15)	-7(9)	-45(11)	-2(6)
O(8)	260(30)	114(15)	149(17)	-53(13)	80(20)	-88(18)
C(17)	160(30)	100(19)	170(30)	80(20)	0(30)	40(20)
C(18)	210(50)	620(140)	100(30)	40(50)	-50(30)	-260(70)
F(1)	114(14)	180(20)	370(40)	160(20)	-71(18)	-52(14)
F(2)	220(30)	142(18)	510(60)	130(30)	170(30)	126(19)
F(3)	260(30)	360(40)	410(40)	340(40)	-180(30)	-200(30)
F(4)	97(12)	147(16)	330(30)	60(20)	35(18)	8(11)
F(5)	49(8)	200(20)	380(40)	90(30)	-39(15)	-24(11)
F(6)	158(17)	91(11)	590(60)	110(20)	200(30)	70(12)

## **{SeA(OCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}[FeCl<sub>4</sub>]**

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K <sub>α</sub> (0,71073 Å), 293 K, κ-CCD-Diffraktometer		
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> Fe O <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>		
Kristallsystem/Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$		
Zellabmessungen	$a = 7.3473(2)$ Å	$\alpha = 108.253(2)^\circ$ .	
	$b = 12.7852(4)$ Å	$\beta = 93.965(2)^\circ$ .	
	$c = 20.4219(7)$ Å	$\gamma = 94.046(2)^\circ$ .	
Volumen	1808.85(10) Å <sup>3</sup>		
Z	4		
Absorptionskoeffizient	5.466 mm <sup>-1</sup>		
Reflexe, davon unabhängig	60582, 8355 [R(int) = 0.1318]		
Parameter	451		
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.0879		
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1088, wR2 = 0.1020		
Goodness-of-fit	1.067		
Restelektronendichte	0.860 / -0.786		

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Se(1)-C(12)	1.876(6)	Fe(1)-Cl(4)	2.1782(19)
Se(1)-C(1)	1.880(6)	Fe(1)-Cl(3)	2.186(2)
Se(2)-C(6)	1.875(6)	Fe(1)-Cl(2)	2.1946(17)
Se(2)-C(7)	1.884(6)	Fe(1)-Cl(1)	2.205(2)
Se(3)-C(15)	1.867(6)	Fe(2)-Cl(7)	2.1797(19)
Se(3)-C(26)	1.870(6)	Fe(2)-Cl(8)	2.1801(18)
Se(4)-C(21)	1.874(6)	Fe(2)-Cl(6)	2.1992(18)
Se(4)-C(20)	1.875(6)	Fe(2)-Cl(5)	2.2127(18)



Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{\AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Se(1)	8249(1)	5803(1)	5752(1)	21(1)	C(22)	1944(9)	1461(6)	-438(3)	27(2)
Se(2)	6119(1)	3967(1)	4081(1)	19(1)	C(23)	2263(9)	2545(5)	-368(3)	26(2)
O(1)	8187(6)	2138(4)	6346(2)	29(1)	C(24)	3361(9)	3288(5)	187(3)	24(1)
O(2)	6473(6)	1025(4)	5342(2)	33(1)	C(25)	4213(9)	2984(5)	689(3)	26(2)
O(3)	6507(6)	7613(4)	3462(2)	30(1)	C(26)	3923(8)	1843(5)	635(3)	22(1)
O(4)	8265(6)	8716(3)	4461(2)	26(1)	C(27)	4409(11)	-2879(6)	2067(3)	38(2)
C(1)	7739(8)	4258(5)	5497(3)	20(1)	C(28)	2376(11)	4207(6)	-513(4)	44(2)
C(2)	8302(8)	3837(5)	6029(3)	22(1)	Fe(1)	10036(1)	4334(1)	2016(1)	26(1)
C(3)	7820(8)	2741(5)	5916(3)	20(1)	Cl(1)	12951(3)	4310(2)	2345(1)	51(1)
C(4)	6824(8)	2078(5)	5306(3)	20(1)	Cl(2)	9288(2)	3373(1)	922(1)	29(1)
C(5)	6309(8)	2437(5)	4777(3)	22(1)	Cl(3)	9396(3)	6039(2)	2194(1)	44(1)
C(6)	6784(8)	3579(5)	4871(3)	21(1)	Cl(4)	8370(3)	3690(2)	2672(1)	37(1)
C(7)	6844(8)	5493(5)	4317(3)	19(1)	Fe(2)	10658(1)	699(1)	2656(1)	22(1)
C(8)	6394(8)	5911(5)	3773(3)	21(1)	Cl(5)	8560(2)	1282(1)	3379(1)	29(1)
C(9)	6906(8)	7007(5)	3893(3)	22(1)	Cl(6)	13328(2)	1433(2)	3230(1)	35(1)
C(10)	7889(8)	7689(5)	4502(3)	20(1)	Cl(7)	10489(2)	-1099(1)	2377(1)	33(1)
C(11)	8333(8)	7300(5)	5034(3)	22(1)	Cl(8)	10242(2)	1148(1)	1715(1)	28(1)
C(12)	7788(8)	6175(5)	4942(3)	18(1)	H(2)	8968	4283	6436	26
C(13)	7429(10)	1023(6)	5980(3)	32(2)	H(5)	5675	1966	4370	27
C(14)	7531(9)	8672(6)	3780(3)	31(2)	H(8)	5781	5465	3354	26
Se(3)	5387(1)	1490(1)	1307(1)	25(1)	H(11)	8972	7758	5445	26
Se(4)	2205(1)	-416(1)	-48(1)	19(1)	H(13A)	6591	765	6256	39
O(5)	5328(6)	-1770(4)	2303(2)	34(1)	H(13B)	8399	535	5885	39
O(6)	3529(7)	-3062(4)	1376(2)	35(1)	H(14A)	6740	9258	3812	38
O(7)	1548(7)	3094(4)	-790(2)	37(1)	H(14B)	8518	8766	3505	38
O(8)	3363(7)	4327(4)	138(2)	34(1)	H(16)	6036	249	2181	27
C(15)	4547(8)	51(5)	1256(3)	20(1)	H(19)	2227	-2303	362	24
C(16)	5281(8)	-253(5)	1817(3)	23(1)	H(22)	1201	977	-813	32
C(17)	4844(9)	-1302(6)	1807(3)	26(2)	H(25)	4956	3490	1054	32
C(18)	3726(9)	-2071(5)	1263(3)	26(2)	H(27A)	3503	-2956	2377	46
C(19)	2986(8)	-1790(5)	718(3)	20(1)	H(27B)	5288	-3415	2056	46
C(20)	3402(8)	-700(5)	710(3)	21(1)	H(28A)	3203	4364	-828	52
C(21)	2789(8)	1092(5)	85(3)	22(1)	H(28B)	1442	4720	-450	52

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Se(1)	24(1)	21(1)	15(1)	4(1)	-2(1)	0(1)	O(8)	48(3)	22(3)	33(3)	11(2)	-3(2)	-5(2)
Se(2)	22(1)	21(1)	14(1)	4(1)	1(1)	0(1)	C(15)	16(3)	21(3)	22(3)	6(3)	3(2)	0(3)
O(1)	36(3)	22(2)	30(2)	14(2)	-6(2)	0(2)	C(16)	22(3)	28(4)	17(3)	6(3)	-4(3)	1(3)
O(2)	38(3)	24(3)	34(3)	10(2)	-8(2)	-2(2)	C(17)	23(3)	33(4)	25(3)	13(3)	-1(3)	3(3)
O(3)	38(3)	28(3)	25(2)	14(2)	-6(2)	-3(2)	C(18)	28(4)	27(4)	20(3)	6(3)	2(3)	2(3)
O(4)	33(3)	24(2)	24(2)	13(2)	1(2)	0(2)	C(19)	22(3)	23(3)	16(3)	7(3)	2(2)	2(3)
C(1)	19(3)	22(3)	20(3)	7(3)	3(2)	2(3)	C(20)	17(3)	32(4)	15(3)	7(3)	5(2)	5(3)
C(2)	20(3)	23(4)	20(3)	6(3)	0(3)	-1(3)	C(21)	17(3)	24(4)	24(3)	7(3)	3(3)	3(3)
C(3)	18(3)	25(4)	17(3)	5(3)	1(2)	4(3)	C(22)	26(4)	32(4)	20(3)	7(3)	-1(3)	2(3)
C(4)	19(3)	17(3)	26(3)	7(3)	2(3)	5(3)	C(23)	29(4)	26(4)	25(3)	11(3)	2(3)	3(3)
C(5)	17(3)	21(3)	26(3)	4(3)	5(3)	3(3)	C(24)	29(4)	17(3)	24(3)	6(3)	9(3)	1(3)
C(6)	17(3)	31(4)	12(3)	4(3)	3(2)	2(3)	C(25)	27(4)	23(4)	26(4)	3(3)	5(3)	-1(3)
C(7)	20(3)	22(3)	14(3)	5(3)	4(2)	-1(3)	C(26)	21(3)	25(4)	21(3)	9(3)	1(3)	-1(3)
C(8)	17(3)	27(4)	16(3)	3(3)	0(2)	1(3)	C(27)	51(5)	40(5)	25(4)	15(3)	-3(3)	-6(4)
C(9)	24(3)	28(4)	17(3)	10(3)	3(3)	5(3)	C(28)	60(5)	30(4)	41(4)	18(4)	-10(4)	-5(4)
C(10)	16(3)	19(3)	24(3)	7(3)	4(2)	-1(3)	Fe(1)	27(1)	29(1)	18(1)	4(1)	-1(1)	-2(1)
C(11)	22(3)	21(3)	18(3)	1(3)	3(3)	-4(3)	Cl(1)	29(1)	71(2)	32(1)	-11(1)	-6(1)	7(1)
C(12)	19(3)	16(3)	18(3)	3(3)	3(2)	5(3)	Cl(2)	33(1)	33(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(13)	31(4)	28(4)	36(4)	12(3)	-7(3)	-5(3)	Cl(3)	66(1)	29(1)	34(1)	7(1)	-3(1)	0(1)
C(14)	31(4)	33(4)	34(4)	18(3)	0(3)	-2(3)	Cl(4)	51(1)	33(1)	27(1)	7(1)	15(1)	2(1)
Se(3)	24(1)	25(1)	22(1)	6(1)	-5(1)	-3(1)	Fe(2)	21(1)	25(1)	16(1)	5(1)	-1(1)	1(1)
Se(4)	18(1)	22(1)	17(1)	5(1)	-1(1)	1(1)	Cl(5)	26(1)	36(1)	22(1)	3(1)	3(1)	1(1)
O(5)	41(3)	36(3)	26(3)	17(2)	-10(2)	-5(2)	Cl(6)	25(1)	43(1)	28(1)	1(1)	-5(1)	-2(1)
O(6)	51(3)	31(3)	26(3)	16(2)	-7(2)	-1(2)	Cl(7)	44(1)	25(1)	30(1)	7(1)	9(1)	2(1)
O(7)	46(3)	31(3)	35(3)	19(2)	-10(2)	-2(2)	Cl(8)	33(1)	31(1)	20(1)	9(1)	1(1)	4(1)

**{SeA(OCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}[FeBr<sub>4</sub>]**

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> Fe O <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	$a = 7.3379(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 74.576(2)^\circ$ $b = 13.2278(9) \text{ \AA}$ $\beta = 82.922(4)^\circ$ $c = 20.9572(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 82.715(4)^\circ$
Volumen	1936.6(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Absorptionskoeffizient	16.009 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	28616, 8659 [R(int) = 0.1391]
Parameter	460
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0658, wR2 = 0.1018
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1793, wR2 = 0.1316
Goodness-of-fit	1.015
Restelektronendichte	1.872 / -1.621

Abbildung: Asymmetrische Einheit der Verbindung  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2\text{[FeBr}_4\text{]}$  in anisotroper Darstellung

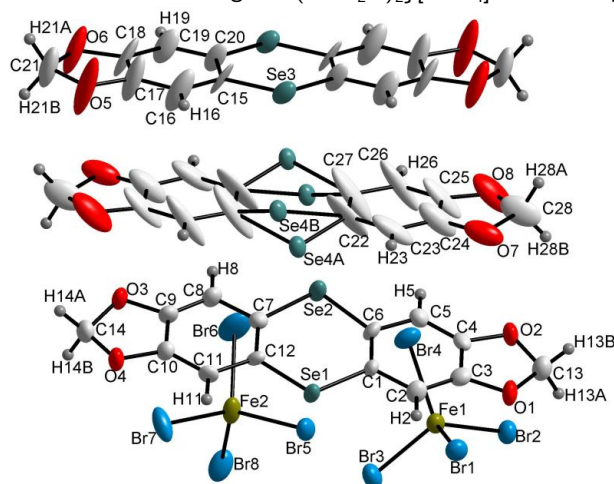


Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{\AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)	O(8)	14681(16)	3557(9)	729(5)	90(4)
Se(1)	7811(2)	4584(1)	5020(1)	34(1)	C(22)	4890(20)	9542(13)	-647(7)	97(7)
Se(2)	5164(2)	6335(1)	3740(1)	41(1)	C(23)	4730(20)	9243(15)	-1248(7)	82(6)
O(1)	7818(11)	8065(6)	5752(4)	40(2)	C(24)	4920(20)	8193(14)	-1192(8)	76(5)
O(2)	6422(10)	9182(6)	4858(4)	38(2)	C(25)	4790(20)	12580(14)	612(7)	85(6)
O(3)	5558(11)	2999(6)	2856(4)	44(2)	C(26)	4660(30)	12292(13)	50(7)	111(8)
O(4)	7043(11)	1852(6)	3716(4)	41(2)	C(27)	4820(30)	11225(14)	65(8)	124(9)
C(1)	7180(14)	6050(9)	4904(6)	32(3)	C(28)	4830(20)	3375(13)	1421(7)	73(5)
C(2)	7756(15)	6430(9)	5407(5)	33(3)	Fe(1)	10982(2)	9311(1)	3006(1)	32(1)
C(3)	7416(14)	7489(9)	5339(6)	33(3)	Br(1)	11078(2)	8488(1)	4138(1)	38(1)
C(4)	6575(14)	8172(9)	4813(6)	31(3)	Br(2)	11691(2)	11038(1)	2812(1)	38(1)
C(5)	5986(14)	7828(9)	4323(6)	33(3)	Br(3)	13230(2)	8476(1)	2381(1)	43(1)
C(6)	6267(15)	6720(9)	4377(6)	34(3)	Br(4)	8070(2)	9291(1)	2665(1)	45(1)
C(7)	6011(14)	4926(9)	3795(6)	35(3)	Fe(2)	10409(3)	5649(1)	2356(1)	40(1)
C(8)	5453(15)	4554(10)	3264(6)	39(3)	Br(5)	10517(2)	6155(1)	3333(1)	43(1)
C(9)	5920(16)	3535(10)	3298(6)	41(3)	Br(6)	7797(2)	6485(1)	1837(1)	75(1)
C(10)	6812(15)	2839(9)	3808(6)	32(3)	Br(7)	10475(2)	3831(1)	2630(1)	55(1)
C(11)	7382(14)	3172(9)	4306(5)	32(3)	Br(8)	13015(2)	6080(1)	1598(1)	53(1)
C(12)	6967(14)	4242(8)	4296(6)	30(3)	H(2)	8333	5985	5763	39
C(13)	7265(18)	9139(10)	5456(6)	45(3)	H(5)	5426	8293	3969	40
C(14)	6464(16)	1951(9)	3069(6)	42(3)	H(8)	4812	4996	2922	47
Se(3)	241(2)	9206(1)	850(1)	41(1)	H(11)	8022	2709	4639	38
O(5)	10270(20)	6099(8)	-218(6)	133(6)	H(13A)	8326	9543	5347	55
O(6)	10188(19)	2908(8)	1291(5)	100(4)	H(13B)	6388	9432	5761	55
C(15)	160(20)	8713(10)	88(6)	57(4)	H(14A)	5621	1430	3092	50
C(16)	320(30)	7606(12)	249(8)	88(6)	H(14B)	7522	1844	2759	50
C(17)	150(30)	7167(12)	-249(8)	93(7)	H(16)	527	7201	675	106
C(18)	100(20)	12248(11)	892(7)	78(6)	H(19)	386	10787	1504	70
C(19)	220(20)	11173(10)	1070(7)	59(4)	H(21A)	11090	4306	864	88
C(20)	86(18)	10678(9)	562(6)	44(3)	H(21B)	8942	4363	1050	88
C(21)	9990(20)	3960(11)	876(7)	73(5)	H(23)	4519	9736	-1646	98
Se(4A)	4054(3)	10859(2)	-804(1)	28(1)	H(26)	4461	12800	-344	133
Se(4B)	5386(3)	11135(2)	-757(1)	28(1)	H(28A)	3669	3598	1643	88
O(7)	5304(12)	2250(8)	1680(5)	65(3)	H(28B)	5780	3768	1494	88

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Se(1)-C(12)	1.886(10)	Se(4B)-C(22)	2.13(2)
Se(1)-C(1)	1.893(11)	Fe(1)-Br(2)	2.326(2)
Se(2)-C(6)	1.852(10)	Fe(1)-Br(3)	2.3303(19)
Se(2)-C(7)	1.867(11)	Fe(1)-Br(1)	2.3388(19)
Se(3)-C(20)	1.873(11)	Fe(1)-Br(4)	2.3409(19)
Se(3)-C(15)	1.888(12)	Fe(2)-Br(7)	2.315(2)
Se(4A)-Se(4B)	1.111(3)	Fe(2)-Br(6)	2.327(2)
Se(4A)-C(22)	1.730(14)	Fe(2)-Br(5)	2.3296(19)
Se(4A)-C(27)	2.16(2)	Fe(2)-Br(8)	2.355(2)
Se(4B)-C(27)	1.753(15)		

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Se(1)	37(1)	22(1)	50(1)	-16(1)	-25(1)	6(1)
Se(2)	48(1)	27(1)	57(1)	-19(1)	-34(1)	11(1)
O(1)	54(5)	30(5)	46(5)	-23(4)	-15(4)	0(4)
O(2)	47(5)	23(5)	51(5)	-20(4)	-14(4)	5(4)
O(3)	49(5)	37(5)	60(6)	-30(5)	-30(4)	9(4)
O(4)	50(5)	27(5)	54(5)	-23(4)	-22(4)	7(4)
C(1)	26(6)	26(7)	51(8)	-22(6)	-15(5)	1(5)
C(2)	41(7)	28(7)	29(6)	-4(5)	-10(5)	-3(5)
C(3)	26(6)	32(7)	41(7)	-9(6)	-5(5)	-7(5)
C(4)	21(6)	27(7)	48(8)	-18(6)	4(5)	-1(5)
C(5)	29(7)	32(7)	42(7)	-15(6)	-5(5)	2(5)
C(6)	31(7)	33(7)	50(8)	-20(6)	-18(5)	-4(5)
C(7)	25(6)	35(8)	49(8)	-20(6)	-9(5)	2(5)
C(8)	39(7)	35(8)	50(8)	-17(6)	-23(6)	3(6)
C(9)	35(7)	40(8)	59(8)	-25(7)	-26(6)	9(6)
C(10)	32(7)	24(7)	44(7)	-12(6)	-13(5)	-1(5)
C(11)	31(6)	27(7)	38(7)	-8(6)	-18(5)	9(5)
C(12)	22(6)	22(7)	50(7)	-10(6)	-18(5)	0(5)
C(13)	53(8)	38(8)	52(8)	-19(7)	-19(7)	-1(6)
C(14)	43(8)	29(8)	60(9)	-22(7)	-14(6)	3(6)
Se(3)	48(1)	28(1)	47(1)	1(1)	-24(1)	-8(1)
O(5)	302(19)	24(6)	95(9)	5(6)	-129(11)	-36(9)
O(6)	202(13)	40(7)	79(8)	-8(6)	-81(8)	-38(7)
C(15)	96(11)	26(8)	61(9)	3(7)	-68(8)	-21(7)
C(16)	160(17)	45(11)	72(11)	7(9)	-75(11)	-38(11)
C(17)	190(20)	28(9)	77(12)	-3(8)	-84(13)	-25(10)
C(18)	143(15)	36(9)	71(11)	0(8)	-79(10)	-35(9)
C(19)	98(12)	29(8)	50(9)	9(7)	-36(8)	-28(8)
C(20)	75(9)	18(7)	40(7)	8(6)	-39(7)	-9(6)
C(21)	142(15)	30(9)	60(10)	-10(8)	-52(10)	-18(9)
Se(4A)	37(1)	25(1)	24(1)	-9(1)	-4(1)	1(1)
Se(4B)	37(1)	27(1)	21(1)	-9(1)	-5(1)	1(1)
O(7)	46(6)	61(7)	58(7)	22(6)	8(5)	11(5)
O(8)	111(9)	81(9)	43(7)	5(6)	28(6)	44(7)
C(22)	138(15)	65(12)	35(9)	22(8)	23(9)	81(11)

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(23)	71(11)	100(15)	43(9)	-1(9)	15(8)	55(10)
C(24)	86(12)	74(13)	40(9)	3(9)	15(8)	43(10)
C(25)	118(14)	71(12)	26(8)	7(8)	31(8)	64(10)
C(26)	190(20)	57(12)	32(9)	13(8)	36(10)	83(12)
C(27)	210(20)	73(13)	37(9)	4(9)	46(11)	83(14)
C(28)	71(11)	71(12)	46(10)	23(8)	11(8)	15(9)
Fe(1)	36(1)	29(1)	33(1)	-12(1)	-13(1)	4(1)
Br(1)	40(1)	39(1)	35(1)	-10(1)	-13(1)	2(1)
Br(2)	45(1)	30(1)	42(1)	-14(1)	-9(1)	-2(1)
Br(3)	51(1)	39(1)	44(1)	-21(1)	-9(1)	9(1)
Br(4)	43(1)	46(1)	48(1)	-5(1)	-24(1)	-6(1)
Fe(2)	63(1)	28(1)	34(1)	-11(1)	-23(1)	4(1)
Br(5)	47(1)	46(1)	44(1)	-27(1)	-19(1)	9(1)
Br(6)	88(1)	62(1)	78(1)	-2(1)	-60(1)	0(1)
Br(7)	80(1)	29(1)	52(1)	-18(1)	20(1)	-3(1)
Br(8)	84(1)	43(1)	34(1)	-3(1)	-18(1)	-17(1)

### {SeA(OCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>[Cu<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>]

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K <sub>α</sub> (0,71073 Å), 293 K, κ-CCD-Diffraktometer	
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>1.50</sub> O <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>	
Kristallsystem/Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Zellabmessungen	$a = 9.2943(2)$ Å	$\alpha = 83.954(2)^\circ$
	$b = 9.9899(3)$ Å	$\beta = 65.900(2)^\circ$
	$c = 10.1002(3)$ Å $\gamma = 80.287(2)^\circ$	
Volumen	843.09(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Absorptionskoeffizient	6.878 mm <sup>-1</sup>	
Reflexe, davon unabhängig	27812, 3861 [R(int) = 0.0567]	
Parameter	264	
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0583	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0630	
Goodness-of-fit	1.051	
Restelektronendichte	0.578 / -0.733	

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Se(1)-C(12)	1.872(3)
Se(1)-C(1)	1.872(3)
Se(2)-C(6)	1.868(3)
Se(2)-C(7)	1.873(3)

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Se(1)	8286(1)	9367(1)	2437(1)	16(1)	C(12)	8591(4)	8130(3)	1045(3)	15(1)
Se(2)	12067(1)	7999(1)	-364(1)	16(1)	C(13)	13694(4)	11406(4)	3581(4)	21(1)
O(1)	11994(3)	11559(2)	4020(3)	26(1)	C(14)	6744(4)	5522(4)	-1173(4)	24(1)
O(2)	14392(2)	10630(2)	2276(2)	20(1)	Cu(1)	6772(1)	4016(1)	4831(1)	14(1)
O(3)	8407(3)	5637(3)	-1834(3)	31(1)	Cu(2)	10000	5000	5000	16(1)
O(4)	6005(3)	6521(2)	-73(3)	23(1)	Cl(1)	8448(1)	3344(1)	6047(1)	19(1)
C(1)	10319(4)	9631(3)	2219(3)	14(1)	Cl(2)	8167(1)	5883(1)	4097(1)	19(1)
C(2)	10292(4)	10494(3)	3259(4)	18(1)	Cl(3)	5702(1)	4663(1)	3140(1)	17(1)
C(3)	11725(4)	10742(3)	3171(3)	18(1)	Cl(4)	6159(1)	1898(1)	5130(1)	21(1)
C(4)	13169(4)	10178(3)	2129(3)	15(1)	H(1)	9300(50)	10860(40)	4040(40)	33(11)
C(5)	13232(4)	9326(3)	1133(3)	16(1)	H(2)	14160(40)	8940(30)	470(30)	8(8)
C(6)	11776(3)	9063(3)	1163(3)	15(1)	H(3)	11120(50)	6310(50)	-1790(50)	49(13)
C(7)	10045(4)	7595(3)	-19(3)	16(1)	H(4)	6230(40)	8050(30)	1880(40)	13(8)
C(8)	10100(4)	6684(3)	-1039(4)	22(1)	H(5)	13990(40)	10870(30)	4360(40)	18(9)
C(9)	8679(4)	6408(3)	-945(4)	20(1)	H(6)	14000(40)	12330(30)	3340(30)	9(8)
C(10)	7230(4)	6946(3)	124(3)	18(1)	H(7)	6610(50)	4620(40)	-770(40)	35(11)
C(11)	7138(4)	7769(3)	1144(4)	18(1)	H(8)	6300(50)	5700(40)	-1960(50)	50(13)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se(1)	13(1)	20(1)	15(1)	-5(1)	-5(1)	-3(1)
Se(2)	13(1)	20(1)	16(1)	-6(1)	-5(1)	-3(1)
O(1)	17(1)	35(1)	30(1)	-16(1)	-10(1)	-3(1)
O(2)	16(1)	27(1)	19(1)	-5(1)	-7(1)	-8(1)
O(3)	20(1)	44(2)	34(1)	-22(1)	-7(1)	-11(1)
O(4)	18(1)	27(1)	28(1)	-10(1)	-11(1)	-6(1)
C(1)	16(2)	14(2)	16(2)	-1(1)	-9(1)	-3(1)
C(2)	16(2)	21(2)	17(2)	-6(1)	-5(1)	0(1)
C(3)	23(2)	19(2)	17(2)	-3(1)	-12(1)	-2(1)
C(4)	15(2)	17(2)	15(2)	0(1)	-7(1)	-5(1)
C(5)	12(2)	20(2)	16(2)	-3(1)	-5(1)	-3(1)
C(6)	16(2)	15(2)	14(2)	-2(1)	-7(1)	-3(1)
C(7)	17(2)	14(2)	18(2)	-2(1)	-8(1)	-3(1)
C(8)	19(2)	24(2)	21(2)	-9(1)	-5(1)	-5(1)
C(9)	20(2)	21(2)	20(2)	-10(1)	-7(1)	-4(1)
C(10)	16(2)	18(2)	22(2)	0(1)	-10(1)	-5(1)
C(11)	14(2)	21(2)	18(2)	-4(1)	-4(1)	-1(1)
C(12)	18(2)	15(2)	13(2)	1(1)	-5(1)	-4(1)
C(13)	19(2)	25(2)	21(2)	-4(1)	-8(1)	-7(1)
C(14)	20(2)	23(2)	33(2)	-12(2)	-11(2)	-4(1)
Cu(1)	13(1)	15(1)	18(1)	-3(1)	-8(1)	-3(1)
Cu(2)	14(1)	15(1)	22(1)	-2(1)	-10(1)	-4(1)
Cl(1)	18(1)	18(1)	25(1)	2(1)	-13(1)	-7(1)
Cl(2)	18(1)	17(1)	28(1)	1(1)	-14(1)	-5(1)
Cl(3)	15(1)	21(1)	19(1)	-4(1)	-9(1)	-2(1)
Cl(4)	20(1)	16(1)	30(1)	-3(1)	-14(1)	-5(1)

## {SeA(OCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>]

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>4</sub> Cu O <sub>8</sub> Se <sub>4</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin, <i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
Zellabmessungen	$a = 48.7318(18)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 23.8301(9)$ Å $\beta = 90^\circ$ . $c = 8.0521(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	9350.8(6) Å <sup>3</sup>
Z	12
Absorptionskoeffizient	10.549 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	33397, 15970 [R(int) = 0.2244]
Parameter	1212
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1285, wR2 = 0.2795
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.2479, wR2 = 0.3791
Goodness-of-fit	1.700
Parameter für absolute Struktur	0.93(5)
Restelektronendichte	2.260 / -2.600

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Se(1)	-3566(1)	-2233(2)	-591(6)	29(1)	C(17)	-3780(40)	-260(40)	-2290(80)	240(100)
Se(2)	-2882(1)	-1685(2)	-1488(6)	29(1)	C(18)	-3640(100)	-320(140)	-2800(120)	900(500)
O(1)	-3684(9)	-254(16)	2120(50)	41(11)	C(19)	-3433(12)	-330(30)	-3200(50)	30(15)
O(2)	-3213(11)	67(16)	1610(40)	59(16)	C(20)	-3466(10)	-846(19)	-3760(60)	18(11)
O(3)	-2742(8)	-3702(14)	-3930(40)	33(10)	C(21)	-3210(17)	-1810(30)	-5670(60)	60(20)
O(4)	-3163(7)	-4029(12)	-3280(30)	16(7)	C(22)	-2997(13)	-2020(20)	-6500(60)	38(18)
C(1)	-3448(11)	-1590(20)	-40(70)	33(14)	C(23)	-2993(12)	-2520(30)	-7030(90)	51(19)
C(2)	-3616(11)	-1190(20)	830(50)	29(13)	C(24)	-3211(14)	-2900(30)	-6750(100)	70(20)
C(3)	-3538(11)	-700(20)	1270(50)	23(12)	C(25)	-3461(10)	-2720(20)	-5860(50)	18(11)
C(4)	-3261(13)	-450(20)	1130(60)	31(14)	C(26)	-3434(11)	-2177(19)	-5330(50)	25(12)
C(5)	-3085(12)	-770(20)	300(60)	34(16)	C(27)	-3992(14)	470(30)	-1040(70)	49(18)
C(6)	-3191(13)	-1322(18)	-250(50)	28(14)	C(28)	-2922(12)	-3430(20)	-8130(60)	27(13)
C(7)	-3026(12)	-2420(20)	-1830(60)	32(13)	Se(5)	-5024(1)	-2292(2)	-3971(6)	26(1)
C(8)	-2804(14)	-2770(20)	-2680(60)	42(17)	Se(6)	-4546(1)	-2912(2)	-6939(6)	28(1)
C(9)	-2894(14)	-3300(30)	-3160(50)	50(20)	O(9)	-5187(10)	-4398(13)	-2500(40)	48(13)
C(10)	-3115(11)	-3495(18)	-2810(70)	24(12)	O(10)	-4813(9)	-4727(15)	-4280(40)	51(12)
C(11)	-3363(12)	-3205(18)	-1950(60)	25(13)	O(11)	-4183(10)	-881(16)	-7440(40)	52(13)
C(12)	-3274(12)	-2670(20)	-1550(60)	32(15)	O(12)	-4503(9)	-484(14)	-5620(50)	42(11)
C(13)	-3510(14)	160(30)	2370(100)	50(20)	C(29)	-4978(16)	-3030(30)	-4500(80)	60(20)
C(14)	-2932(13)	-4190(20)	-4050(70)	50(20)	C(30)	-5075(17)	-3380(20)	-3310(60)	50(20)
Se(3)	-3765(1)	-1925(2)	-4253(6)	30(1)	C(31)	-5054(10)	-3986(17)	-3360(60)	18(12)
Se(4)	-3143(1)	-1092(2)	-4802(6)	27(1)	C(32)	-4865(10)	-4200(20)	-4540(50)	20(11)
O(5)	-4114(11)	-109(15)	-1470(40)	59(15)	C(33)	-4728(11)	-3887(19)	-5470(50)	20(12)
O(6)	-3719(8)	371(13)	-1580(40)	29(9)	C(34)	-4766(11)	-3320(20)	-5430(60)	29(13)
O(7)	-2806(8)	-2900(18)	-7880(50)	47(11)	C(35)	-4577(11)	-2230(20)	-6310(60)	30(14)
O(8)	-3162(10)	-3414(19)	-7350(50)	52(12)	C(36)	-4328(14)	-1830(30)	-7090(90)	60(20)
C(15)	-3710(11)	-1160(20)	-3660(50)	29(14)	C(37)	-4360(9)	-1226(19)	-6740(50)	15(10)
C(16)	-3928(15)	-1000(30)	-3070(90)	60(20)	C(38)	-4547(11)	-1010(20)	-5640(60)	30(13)

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(39)	-4728(11)	-1320(20)	-4800(50)	21(11)	C(67)	-989(13)	-1430(30)	-9520(60)	50(20)
C(40)	-4720(12)	-1950(20)	-5150(70)	37(15)	C(68)	-1210(20)	-1720(40)	-8680(60)	90(30)
C(41)	-5017(13)	-4930(20)	-2910(60)	36(16)	C(69)	-2102(13)	-4110(30)	-5950(60)	43(17)
C(42)	-4258(13)	-330(20)	-6760(80)	44(18)	C(70)	-825(17)	40(20)	-9650(70)	70(20)
Se(7)	-4471(1)	2031(2)	-1537(6)	33(1)	Se(11)	-1546(1)	-2144(2)	-2441(6)	29(1)
Se(8)	-4944(1)	2793(2)	-4206(6)	29(1)	Se(12)	-2111(1)	-1600(2)	40(6)	25(1)
O(13)	-4949(8)	310(13)	-4100(40)	28(9)	O(21)	-1296(8)	-43(16)	-2850(50)	43(11)
O(14)	-5240(10)	792(18)	-5780(50)	66(17)	O(22)	-1659(9)	322(14)	-1330(40)	44(12)
O(15)	-4438(7)	4512(14)	-1460(50)	30(9)	O(23)	-2391(9)	-3729(15)	110(40)	40(11)
O(16)	-4133(8)	4025(15)	80(50)	35(9)	O(24)	-2028(8)	-4019(14)	-1420(50)	35(9)
C(43)	-4729(10)	1740(20)	-3070(50)	25(13)	C(71)	-1660(20)	-1350(30)	-1860(90)	90(40)
C(44)	-4707(18)	1130(30)	-2970(60)	60(20)	C(72)	-1400(15)	-1040(30)	-2680(130)	90(30)
C(45)	-4913(16)	810(30)	-3870(50)	70(30)	C(73)	-1430(14)	-520(30)	-2310(70)	60(20)
C(46)	-5090(30)	1140(30)	-4940(100)	110(50)	C(74)	-1686(15)	-240(20)	-1370(80)	60(20)
C(47)	-5116(13)	1680(30)	-4890(60)	44(17)	C(75)	-1875(12)	-560(20)	-730(60)	27(13)
C(48)	-4862(15)	2080(30)	-3960(60)	70(30)	C(76)	-1830(16)	-1110(40)	-1040(70)	70(30)
C(49)	-4664(15)	3090(30)	-2800(60)	48(19)	C(77)	-2064(15)	-2350(40)	-490(60)	80(30)
C(50)	-4693(12)	3700(30)	-2860(70)	44(17)	C(78)	-2257(14)	-2730(50)	110(60)	90(40)
C(51)	-4503(13)	3960(30)	-1830(90)	60(20)	C(79)	-2216(14)	-3270(30)	-390(60)	38(16)
C(52)	-4312(12)	3670(20)	-760(50)	29(15)	C(80)	-2015(15)	-3460(20)	-1290(50)	40(20)
C(53)	-4310(12)	3057(19)	-840(50)	23(13)	C(81)	-1831(13)	-3123(19)	-1990(50)	30(14)
C(54)	-4446(15)	2810(20)	-1920(60)	46(18)	C(82)	-1876(13)	-2500(20)	-1390(60)	36(16)
C(55)	-5173(15)	240(30)	-5490(50)	50(20)	C(83)	-1389(12)	500(20)	-2210(80)	45(18)
C(56)	-4233(17)	4600(30)	-180(70)	70(30)	C(84)	-2288(12)	-4200(20)	-730(80)	44(18)
Se(9)	-1224(1)	-2457(2)	-9007(6)	32(1)	Br(1)	-4354(1)	2445(2)	-6853(6)	26(1)
Se(10)	-1715(1)	-1598(2)	-6708(6)	29(1)	Br(2)	-3977(1)	943(2)	-5280(6)	36(1)
O(17)	-1881(9)	-4080(13)	-7070(40)	35(10)	Br(3)	-3822(1)	1718(2)	-9207(6)	36(1)
O(18)	-2144(8)	-3514(13)	-5420(50)	33(10)	Br(4)	-4581(1)	991(2)	-8129(6)	30(1)
O(19)	-1109(7)	27(18)	-8770(40)	39(10)	Cu(1)	-4181(1)	1516(3)	-7299(7)	25(2)
O(20)	-778(8)	-540(13)	-10220(40)	32(9)	Br(5)	-2363(1)	-1581(2)	-4424(7)	37(2)
C(57)	-1524(10)	-2749(17)	-7800(50)	11(10)	Br(6)	-2543(1)	-280(2)	-2386(6)	38(2)
C(58)	-1554(14)	-3310(30)	-7980(60)	42(18)	Br(7)	-1970(2)	78(3)	-5120(7)	47(2)
C(59)	-1800(30)	-3560(20)	-7180(70)	100(50)	Br(8)	-2478(1)	-559(3)	-7660(6)	37(2)
C(60)	-1967(12)	-3220(20)	-6180(70)	31(14)	Cu(2)	-2323(2)	-588(3)	-4879(7)	31(2)
C(61)	-1908(12)	-2600(30)	-6080(70)	41(16)	Br(9)	-3920(1)	-3343(3)	1238(6)	34(1)
C(62)	-1718(15)	-2360(30)	-6970(80)	53(18)	Br(10)	-4052(1)	-3523(2)	-3921(6)	35(1)
C(63)	-1430(19)	-1350(30)	-7880(50)	80(30)	Br(11)	-4541(1)	-4027(2)	-377(6)	39(2)
C(64)	-1351(17)	-760(30)	-7720(60)	60(20)	Br(12)	-4289(1)	-2346(2)	-1439(6)	35(1)
C(65)	-1158(12)	-510(20)	-8540(60)	28(14)	Cu(3)	-4204(1)	-3340(3)	-1170(7)	25(2)
C(66)	-950(30)	-860(30)	-9480(120)	120(50)					



## {SeA(OCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>I<sub>8</sub>

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> I <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellabmessungen	$a = 10.19050(10)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 14.4727(2)$ Å $\beta = 118.1890(10)^\circ$ . $c = 15.3958(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	2001.32(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Absorptionskoeffizient	9.881 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	70527, 5851 [R(int) = 0.1166]
Parameter	217
R-Indices [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1017
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1077
Goodness-of-fit	1.100
Restelektronendichte	1.911 / -1.968

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Se(1)	-178(1)	-1675(1)	4834(1)	33(1)	C(11)	-2848(5)	-1356(4)	3193(3)	37(1)
Se(2)	947(1)	272(1)	3844(1)	34(1)	C(12)	-1376(5)	-1015(3)	3678(3)	30(1)
O(1)	5458(4)	-1728(3)	7358(3)	55(1)	C(13)	6685(6)	-1175(5)	7487(4)	54(1)
O(2)	6139(4)	-451(3)	6766(3)	54(1)	C(14)	-5719(6)	-533(4)	893(4)	53(1)
O(3)	-4522(4)	81(3)	1070(3)	56(1)	I(1)	3584(1)	-2389(1)	3845(1)	38(1)
O(4)	-5266(4)	-1123(3)	1733(3)	56(1)	I(2)	318(1)	-2289(1)	2335(1)	43(1)
C(1)	1764(4)	-1214(3)	5304(3)	30(1)	I(3)	6600(1)	-2612(1)	5306(1)	46(1)
C(2)	2831(5)	-1710(3)	6135(3)	37(1)	I(4)	113(1)	-642(1)	707(1)	65(1)
C(3)	4252(5)	-1392(4)	6559(3)	38(1)	H(1)	2568	-2228	6376	44
C(4)	4656(5)	-621(3)	6191(4)	38(1)	H(2)	3943	381	5178	45
C(5)	3659(5)	-138(3)	5404(4)	38(1)	H(3)	-1667	635	2120	45
C(6)	2176(5)	-452(3)	4938(3)	30(1)	H(4)	-3154	-1841	3450	44
C(7)	-937(5)	-279(3)	3283(3)	30(1)	H(5)	7408	-1547	7402	65
C(8)	-1948(5)	144(3)	2387(3)	37(1)	H(6)	7166	-914	8145	65
C(9)	-3358(5)	-207(3)	1934(3)	39(1)	H(7)	-5964	-900	309	63
C(10)	-3802(5)	-935(4)	2323(3)	36(1)	H(8)	-6595	-183	786	63

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel

Se(1)-C(12)	1.876(4)	I(1)-I(2)	3.0319(4)
Se(1)-C(1)	1.879(4)	I(4)-I(4)	2.7892(10)
Se(2)-C(7)	1.871(4)		
Se(2)-C(6)	1.873(4)	I(3)-I(1)-I(2)	175.711(16)
I(1)-I(3)	2.8425(4)		

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Se(1)	29(1)	37(1)	30(1)	5(1)	10(1)	-3(1)
Se(2)	28(1)	36(1)	33(1)	7(1)	11(1)	-1(1)
O(1)	34(2)	73(3)	44(2)	17(2)	8(2)	9(2)
O(2)	26(2)	55(2)	61(2)	2(2)	5(2)	-4(2)
O(3)	46(2)	54(2)	36(2)	6(2)	-6(2)	-3(2)
O(4)	28(2)	85(3)	37(2)	-1(2)	1(1)	-10(2)
C(1)	25(2)	35(2)	26(2)	0(2)	9(2)	2(1)
C(2)	33(2)	44(2)	31(2)	11(2)	13(2)	5(2)
C(3)	31(2)	49(3)	29(2)	2(2)	12(2)	6(2)
C(4)	24(2)	44(2)	39(2)	-4(2)	9(2)	2(2)
C(5)	29(2)	38(2)	44(2)	2(2)	15(2)	2(2)
C(6)	28(2)	30(2)	30(2)	-1(2)	13(2)	4(1)
C(7)	28(2)	31(2)	28(2)	-3(2)	10(2)	-1(1)
C(8)	40(2)	30(2)	32(2)	2(2)	9(2)	0(2)
C(9)	38(2)	40(2)	29(2)	-2(2)	6(2)	4(2)
C(10)	28(2)	48(3)	28(2)	-4(2)	9(2)	-3(2)
C(11)	29(2)	49(3)	27(2)	-2(2)	10(2)	-8(2)
C(12)	29(2)	35(2)	23(2)	-2(2)	11(2)	-1(2)
C(13)	34(2)	69(4)	43(3)	-2(3)	5(2)	5(2)
C(14)	35(2)	65(3)	38(2)	-1(2)	2(2)	2(2)
I(1)	37(1)	41(1)	33(1)	-3(1)	13(1)	2(1)
I(2)	32(1)	51(1)	36(1)	-7(1)	7(1)	6(1)
I(3)	30(1)	57(1)	43(1)	8(1)	9(1)	-2(1)
I(4)	47(1)	59(1)	84(1)	-6(1)	26(1)	-11(1)

**TA(OMe)<sub>4</sub> · TCNP**

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	$a = 8.6631(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 97.1090(10)^\circ$ $b = 10.6510(3) \text{ \AA}$ $\beta = 95.560(2)^\circ$ $c = 13.0202(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 106.307(2)^\circ$
Volumen	1133.21(6) Å <sup>3</sup>
Z	2
Absorptionskoeffizient	0.280 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	29243, 9811 [R(int) = 0.0899]
Parameter	389
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0947
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1280, wR2 = 0.1158
Goodness-of-fit	0.907
Restelektronendichte	0.460 / -0.473

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{\AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	7109(1)	-76(1)	2245(1)	22(1)	N(5)	7156(2)	4144(2)	48(1)	33(1)
S(2)	940(1)	821(1)	3104(1)	22(1)	N(6)	5480(2)	2895(2)	2471(1)	36(1)
O(1)	3626(1)	7770(1)	4186(1)	24(1)	C(17)	1145(2)	4570(1)	3446(1)	21(1)
O(2)	593(1)	7312(1)	3419(1)	22(1)	C(18)	1744(2)	4922(1)	2532(1)	22(1)
O(3)	8205(1)	7504(1)	416(1)	25(1)	C(19)	9186(2)	4326(2)	1692(1)	22(1)
O(4)	1232(1)	8217(1)	1098(1)	26(1)	C(20)	8586(2)	3932(1)	2595(1)	22(1)
C(1)	7879(2)	839(1)	3505(1)	19(1)	C(21)	2220(2)	4727(2)	4406(1)	23(1)
C(2)	6804(2)	1203(1)	4135(1)	19(1)	C(22)	3465(2)	5413(2)	2482(1)	25(1)
C(3)	2667(2)	8174(1)	4850(1)	19(1)	C(23)	8082(2)	4225(2)	759(1)	26(1)
C(4)	1015(2)	7907(1)	4437(1)	19(1)	C(24)	6855(2)	3361(2)	2574(1)	26(1)
C(5)	57(2)	1787(1)	4925(1)	18(1)	H(1)	5712(18)	1022(16)	3818(13)	27(4)
C(6)	9509(2)	1164(1)	3895(1)	18(1)	H(2)	1212(17)	1996(14)	5192(12)	21(4)
C(7)	205(2)	1157(1)	1883(1)	20(1)	H(3)	2442(18)	2030(15)	1544(12)	21(4)
C(8)	1336(2)	1778(1)	1261(1)	19(1)	H(4)	6950(20)	761(17)	308(13)	38(5)
C(9)	814(2)	1948(1)	264(1)	21(1)	H(5)	5765(19)	7544(17)	4081(14)	35(5)
C(10)	862(2)	8450(2)	117(1)	21(1)	H(6)	5892(17)	8849(16)	4872(13)	25(4)
C(11)	8032(2)	997(2)	518(1)	21(1)	H(7)	5204(18)	7380(17)	5249(14)	31(5)
C(12)	8562(2)	768(1)	1509(1)	20(1)	H(8)	8986(17)	6934(15)	2157(14)	24(4)
C(13)	5254(2)	7898(2)	4638(2)	26(1)	H(9)	8150(19)	6540(17)	3222(13)	31(5)
C(14)	8984(2)	7216(2)	2942(1)	23(1)	H(10)	8789(18)	8082(17)	3092(13)	30(5)
C(15)	6492(2)	7113(2)	93(1)	26(1)	H(11)	6030(20)	6741(18)	683(15)	41(5)
C(16)	2906(2)	8711(2)	1552(1)	27(1)	H(12)	6114(18)	7874(17)	-116(13)	29(5)
N(1)	9559(1)	4068(1)	3488(1)	22(1)	H(13)	6197(19)	6368(18)	-518(14)	36(5)
N(2)	765(1)	4812(1)	1648(1)	23(1)	H(14)	2840(20)	8483(18)	2263(15)	41(5)
N(3)	6939(2)	5165(1)	4838(1)	31(1)	H(15)	3580(20)	8228(18)	1159(14)	42(5)
N(4)	4825(2)	5776(2)	2428(1)	33(1)	H(16)	3369(19)	9711(18)	1582(14)	35(5)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände ( $\text{\AA}$ )

S(1)-C(1)	1.7655(15)
S(1)-C(12)	1.7665(15)
S(2)-C(7)	1.7702(15)
S(2)-C(6)	1.7720(14)
N(1)-C(20)	1.3352(19)
N(1)-C(17)	1.3363(18)
N(2)-C(19)	1.3289(18)
N(2)-C(18)	1.3335(19)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
S(1)	18(1)	24(1)	20(1)	2(1)	1(1)	2(1)
S(2)	20(1)	29(1)	19(1)	5(1)	2(1)	11(1)
O(1)	18(1)	33(1)	22(1)	4(1)	4(1)	11(1)
O(2)	21(1)	27(1)	18(1)	3(1)	2(1)	10(1)
O(3)	18(1)	36(1)	21(1)	8(1)	3(1)	5(1)
O(4)	20(1)	38(1)	20(1)	8(1)	-1(1)	7(1)
C(1)	19(1)	19(1)	17(1)	4(1)	2(1)	4(1)
C(2)	16(1)	22(1)	20(1)	7(1)	1(1)	5(1)
C(3)	19(1)	21(1)	20(1)	7(1)	6(1)	7(1)
C(4)	21(1)	20(1)	17(1)	6(1)	1(1)	7(1)
C(5)	17(1)	18(1)	20(1)	6(1)	1(1)	7(1)
C(6)	19(1)	18(1)	20(1)	6(1)	4(1)	8(1)
C(7)	20(1)	22(1)	17(1)	1(1)	2(1)	8(1)
C(8)	16(1)	22(1)	20(1)	1(1)	0(1)	7(1)
C(9)	19(1)	21(1)	21(1)	2(1)	3(1)	6(1)
C(10)	20(1)	25(1)	18(1)	2(1)	-1(1)	8(1)
C(11)	19(1)	24(1)	20(1)	1(1)	0(1)	7(1)
C(12)	19(1)	22(1)	19(1)	2(1)	3(1)	7(1)
C(13)	17(1)	31(1)	30(1)	3(1)	4(1)	7(1)
C(14)	20(1)	26(1)	22(1)	4(1)	-1(1)	7(1)
C(15)	19(1)	34(1)	25(1)	7(1)	4(1)	5(1)
C(16)	21(1)	40(1)	20(1)	3(1)	-3(1)	11(1)
N(1)	22(1)	20(1)	24(1)	6(1)	1(1)	6(1)
N(2)	22(1)	26(1)	21(1)	3(1)	0(1)	8(1)
N(3)	27(1)	34(1)	30(1)	9(1)	1(1)	4(1)
N(4)	23(1)	47(1)	27(1)	5(1)	3(1)	9(1)
N(5)	28(1)	42(1)	28(1)	10(1)	3(1)	7(1)
N(6)	26(1)	45(1)	39(1)	21(1)	0(1)	7(1)
C(17)	22(1)	18(1)	23(1)	5(1)	2(1)	7(1)
C(18)	20(1)	21(1)	24(1)	2(1)	2(1)	7(1)
C(19)	22(1)	22(1)	22(1)	4(1)	0(1)	7(1)
C(20)	20(1)	19(1)	26(1)	6(1)	1(1)	5(1)
C(21)	20(1)	23(1)	25(1)	7(1)	4(1)	3(1)
C(22)	26(1)	30(1)	19(1)	2(1)	1(1)	9(1)
C(23)	25(1)	30(1)	23(1)	7(1)	4(1)	7(1)
C(24)	26(1)	29(1)	24(1)	10(1)	-1(1)	8(1)

## TA(OMe)<sub>4</sub> · 3 TCNP

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>16</sub> N <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Zellabmessungen	$a = 9.3214(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 10.1356(5)$ Å $\beta = 102.293(3)^\circ$ . $c = 21.0425(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	1942.47(16) Å <sup>3</sup>
Z	2
Absorptionskoeffizient	0.208 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	21983, 4442 [R(int) = 0.0779]
Parameter	321
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0941
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0826, wR2 = 0.1099
Goodness-of-fit	1.061
Restelektronendichte	0.227 / -0.319

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	6706(1)	4731(1)	525(1)	34(1)	C(12)	3659(2)	3084(2)	1713(1)	23(1)
O(1)	4287(2)	6675(1)	2264(1)	25(1)	C(13)	2520(2)	4647(2)	3055(1)	26(1)
O(2)	8276(2)	3042(1)	-1503(1)	24(1)	C(14)	-94(3)	4772(2)	2067(1)	28(1)
C(1)	5123(2)	5414(2)	728(1)	23(1)	C(15)	2346(2)	2653(2)	581(1)	27(1)
C(2)	5320(2)	5777(2)	1385(1)	23(1)	C(16)	4970(3)	2483(2)	1576(1)	26(1)
C(3)	4188(2)	6310(2)	1631(1)	21(1)	N(7)	5603(2)	921(2)	-371(1)	26(1)
C(4)	7201(2)	3521(2)	-1213(1)	22(1)	N(8)	9068(2)	1225(2)	565(1)	39(1)
C(5)	7394(2)	3861(2)	-567(1)	22(1)	N(9)	2695(2)	1390(2)	-1643(1)	34(1)
C(6)	6234(2)	4393(2)	-316(1)	22(1)	C(17)	6369(2)	434(2)	188(1)	24(1)
C(7)	5698(3)	6462(2)	2698(1)	29(1)	C(18)	4234(2)	480(2)	-559(1)	24(1)
C(8)	9661(3)	2722(2)	-1080(1)	29(1)	C(19)	7873(3)	885(2)	398(1)	30(1)
N(1)	3732(2)	3548(2)	2313(1)	24(1)	C(20)	3380(2)	990(2)	-1164(1)	27(1)
N(2)	1143(2)	3713(2)	1332(1)	24(1)	H(1)	6260(30)	5650(20)	1676(10)	23(6)
N(3)	2457(2)	5142(2)	3537(1)	34(1)	H(2)	8390(30)	3720(20)	-244(11)	30(6)
N(4)	-1121(2)	5247(2)	2185(1)	37(1)	H(3)	5530(30)	6730(20)	3142(11)	33(6)
N(5)	2375(2)	2258(2)	77(1)	33(1)	H(4)	6490(30)	7020(20)	2538(10)	28(6)
N(6)	5965(2)	1998(2)	1435(1)	33(1)	H(5)	5940(20)	5520(20)	2723(10)	25(6)
C(9)	2503(2)	4094(2)	2419(1)	23(1)	H(6)	10340(30)	2320(20)	-1365(11)	34(6)
C(10)	1221(2)	4175(2)	1934(1)	24(1)	H(7)	10110(30)	3510(30)	-871(11)	36(7)
C(11)	2372(2)	3162(2)	1225(1)	23(1)	H(8)	9530(20)	2070(20)	-738(11)	27(6)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
S(1)	24(1)	58(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	10(1)	N(6)	32(1)	31(1)	35(1)	-3(1)	8(1)	4(1)
O(1)	25(1)	27(1)	22(1)	-3(1)	2(1)	4(1)	C(9)	29(1)	17(1)	24(1)	2(1)	9(1)	0(1)
O(2)	23(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	6(1)	4(1)	C(10)	28(1)	18(1)	28(1)	1(1)	10(1)	0(1)
C(1)	25(1)	22(1)	23(1)	3(1)	8(1)	0(1)	C(11)	30(1)	16(1)	26(1)	0(1)	9(1)	-2(1)
C(2)	24(1)	20(1)	24(1)	1(1)	4(1)	0(1)	C(12)	28(1)	17(1)	25(1)	0(1)	9(1)	0(1)
C(3)	26(1)	16(1)	22(1)	0(1)	4(1)	-2(1)	C(13)	28(1)	21(1)	28(1)	3(1)	6(1)	3(1)
C(4)	25(1)	15(1)	27(1)	0(1)	8(1)	0(1)	C(14)	31(1)	28(1)	24(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(5)	25(1)	17(1)	25(1)	1(1)	6(1)	0(1)	C(15)	28(1)	22(1)	30(1)	0(1)	7(1)	3(1)
C(6)	24(1)	21(1)	23(1)	2(1)	7(1)	-2(1)	C(16)	28(1)	23(1)	25(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(7)	30(1)	31(1)	23(1)	-3(1)	0(1)	6(1)	N(7)	30(1)	21(1)	27(1)	-3(1)	9(1)	-1(1)
C(8)	23(1)	32(1)	30(1)	0(1)	2(1)	5(1)	N(8)	33(1)	43(1)	39(1)	1(1)	6(1)	-8(1)
N(1)	29(1)	19(1)	25(1)	1(1)	8(1)	1(1)	N(9)	36(1)	32(1)	34(1)	2(1)	8(1)	1(1)
N(2)	28(1)	20(1)	26(1)	1(1)	8(1)	-1(1)	C(17)	25(1)	21(1)	28(1)	-3(1)	7(1)	1(1)
N(3)	42(1)	30(1)	31(1)	-2(1)	9(1)	6(1)	C(18)	27(1)	20(1)	26(1)	-5(1)	7(1)	0(1)
N(4)	32(1)	46(1)	34(1)	-1(1)	8(1)	7(1)	C(19)	35(2)	27(1)	28(1)	2(1)	10(1)	-1(1)
N(5)	37(1)	32(1)	29(1)	-4(1)	5(1)	5(1)	C(20)	29(1)	22(1)	31(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)

**TA(OMe)<sub>4</sub>[FeCl<sub>4</sub>]·MeCN**

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>4</sub> Fe N O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zellabmessungen	<i>a</i> = 13.9050(5) Å $\alpha$ = 90° <i>b</i> = 7.2637(2) Å $\beta$ = 94.453(2)° <i>c</i> = 23.6489(9) Å $\gamma$ = 90°
Volumen	2381.37(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Absorptionskoeffizient	1.603 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	37381, 5399 [R(int) = 0.1011]
Parameter	347
R-Indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0770
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1032, wR2 = 0.0913
Goodness-of-fit	1.033
Restelektronendichte	0.453 / -0.382

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

S(1)-C(1)	1.732(3)	Fe(1)-Cl(1)	2.1863(11)
S(1)-C(12)	1.733(3)	Fe(1)-Cl(3)	2.1876(10)
S(2)-C(6)	1.715(3)	Fe(1)-Cl(4)	2.1926(11)
S(2)-C(7)	1.724(3)	Fe(1)-Cl(2)	2.2008(11)

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{\AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	433(1)	12671(1)	-548(1)	21(1)	Cl(3)	5527(1)	9025(1)	1744(1)	35(1)
S(2)	-1275(1)	13367(1)	413(1)	23(1)	Cl(4)	6002(1)	11767(1)	534(1)	38(1)
O(1)	2545(2)	10499(3)	1162(1)	26(1)	N(1)	8904(3)	15344(6)	1797(2)	50(1)
O(2)	1233(2)	10849(3)	1862(1)	27(1)	C(17)	8127(3)	15017(6)	1869(2)	36(1)
O(3)	-3550(2)	14670(4)	-1307(1)	30(1)	C(18)	7121(4)	14606(9)	1963(3)	46(1)
O(4)	-2265(2)	14329(4)	-2021(1)	33(1)	H(1)	1870(20)	11470(40)	117(14)	10(9)
C(1)	558(2)	12194(4)	172(1)	20(1)	H(2)	-400(20)	12150(40)	1379(14)	20(9)
C(2)	1470(3)	11503(5)	371(2)	21(1)	H(3)	-2890(20)	14130(40)	-235(14)	14(9)
C(3)	1689(2)	11116(5)	928(2)	23(1)	H(4)	-560(20)	13410(50)	-1545(15)	22(10)
C(4)	958(2)	11322(5)	1322(1)	20(1)	H(5)	3910(30)	10120(50)	1042(17)	41(11)
C(5)	73(3)	11989(5)	1134(2)	23(1)	H(6)	3410(20)	11650(50)	611(16)	30(10)
C(6)	-146(2)	12455(4)	560(1)	18(1)	H(7)	3140(30)	9520(50)	513(16)	31(11)
C(7)	-1456(2)	13544(5)	-315(1)	20(1)	H(8)	800(30)	10700(50)	2604(18)	35(11)
C(8)	-2405(3)	14015(5)	-510(2)	22(1)	H(9)	0(30)	10150(60)	2161(18)	50(14)
C(9)	-2654(2)	14251(5)	-1079(2)	22(1)	H(10)	210(30)	12240(50)	2252(16)	30(11)
C(10)	-1945(2)	14042(5)	-1476(2)	24(1)	H(11)	-4890(30)	14940(50)	-1179(16)	33(11)
C(11)	-1014(3)	13554(5)	-1288(2)	24(1)	H(12)	-4180(20)	15620(50)	-660(15)	17(9)
C(12)	-759(2)	13302(5)	-709(2)	21(1)	H(13)	-4380(30)	13400(60)	-777(16)	36(11)
C(13)	3333(3)	10460(6)	802(2)	28(1)	H(14)	-1940(30)	14340(60)	-2795(19)	47(12)
C(14)	514(3)	10995(8)	2264(2)	39(1)	H(15)	-1410(30)	12700(60)	-2431(18)	52(14)
C(15)	-4324(3)	14663(7)	-934(2)	30(1)	H(16)	-1020(30)	14980(50)	-2360(17)	44(12)
C(16)	-1592(3)	14017(9)	-2448(2)	44(1)	H(17)	6830(50)	14200(90)	1680(30)	120(30)
Fe(1)	6516(1)	9476(1)	1081(1)	26(1)	H(18)	6830(40)	15730(80)	2050(20)	74(17)
Cl(1)	7941(1)	10102(2)	1492(1)	44(1)	H(19)	7050(40)	13720(80)	2240(20)	90(20)
Cl(2)	6640(1)	6952(1)	577(1)	36(1)					

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{\AA}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
S(1)	19(1)	27(1)	18(1)	0(1)	2(1)	1(1)	C(10)	21(2)	30(2)	21(2)	-1(2)	-2(2)	-3(2)
S(2)	19(1)	31(1)	19(1)	1(1)	2(1)	2(1)	C(11)	22(2)	26(2)	23(2)	-1(2)	-1(2)	-4(2)
O(1)	18(1)	38(2)	23(1)	3(1)	2(1)	7(1)	C(12)	21(2)	18(2)	22(2)	1(2)	-1(2)	-3(2)
O(2)	22(1)	44(2)	16(1)	4(1)	1(1)	5(1)	C(13)	17(2)	36(3)	32(2)	6(2)	4(2)	4(2)
O(3)	20(1)	47(2)	23(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)	C(14)	33(3)	65(4)	20(2)	9(2)	3(2)	10(3)
O(4)	22(1)	56(2)	19(1)	3(1)	-3(1)	2(1)	C(15)	17(2)	40(3)	33(2)	-8(2)	1(2)	1(2)
C(1)	25(2)	18(2)	18(2)	1(2)	2(2)	-3(2)	C(16)	29(3)	84(4)	18(2)	7(2)	1(2)	5(3)
C(2)	17(2)	26(2)	21(2)	-2(2)	5(2)	0(2)	Fe(1)	23(1)	29(1)	25(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(3)	20(2)	22(2)	26(2)	1(2)	1(2)	2(2)	Cl(1)	26(1)	47(1)	58(1)	3(1)	-1(1)	-7(1)
C(4)	20(2)	24(2)	14(2)	1(2)	-3(2)	-1(2)	Cl(2)	45(1)	33(1)	32(1)	-3(1)	14(1)	0(1)
C(5)	23(2)	26(2)	19(2)	-2(2)	5(2)	-1(2)	Cl(3)	30(1)	50(1)	26(1)	1(1)	10(1)	0(1)
C(6)	19(2)	18(2)	17(2)	-1(1)	-1(2)	0(1)	Cl(4)	46(1)	36(1)	34(1)	7(1)	10(1)	10(1)
C(7)	18(2)	25(2)	17(2)	-1(2)	0(2)	-4(2)	N(1)	43(2)	62(3)	46(2)	8(2)	8(2)	7(2)
C(8)	19(2)	22(2)	26(2)	-2(2)	4(2)	0(2)	C(17)	46(3)	37(3)	26(2)	4(2)	6(2)	12(2)
C(9)	16(2)	26(2)	23(2)	0(2)	-3(2)	-1(2)	C(18)	40(3)	55(4)	44(3)	7(3)	12(3)	11(3)

## {TA(OMe)<sub>4</sub>}<sub>2.5</sub>[Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]·MeCN

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>43</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> N O <sub>10</sub> S <sub>5</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	$a = 11.6084(2)$ Å $\alpha = 90.1380(10)^\circ$ $b = 13.5543(3)$ Å $\beta = 83.8150(10)^\circ$ $c = 17.2191(4)$ Å $\gamma = 65.3770(10)^\circ$
Volumen	2445.27(9) Å <sup>3</sup>
Z	6
Absorptionskoeffizient	1.468 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	31822, 11162 [R(int) = 0.0631]
Parameter	596
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.1189
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1060, wR2 = 0.1341
Goodness-of-fit	1.108
Restelektronendichte	0.723 / -0.574

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

S(1)-C(1)	1.725(3)
S(1)-C(12)	1.730(3)
S(2)-C(6)	1.730(3)
S(2)-C(7)	1.732(3)

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	7643(1)	5646(1)	1109(1)	51(1)	S(4)	10775(1)	5473(1)	2886(1)	42(1)
S(2)	10874(1)	4987(1)	945(1)	38(1)	O(5)	5516(2)	8817(2)	3088(2)	54(1)
O(1)	7145(2)	9529(2)	996(2)	50(1)	O(6)	7390(2)	9351(2)	2987(2)	53(1)
O(2)	9531(2)	9039(2)	884(2)	50(1)	O(7)	13458(2)	1443(2)	2927(2)	48(1)
O(3)	11347(2)	1111(2)	1137(2)	51(1)	O(8)	11578(2)	924(2)	3072(2)	52(1)
O(4)	8952(2)	1619(2)	1298(2)	48(1)	C(17)	8151(3)	6087(3)	3093(2)	37(1)
C(1)	8344(3)	6546(3)	1046(2)	36(1)	C(18)	6891(3)	6910(3)	3137(2)	39(1)
C(2)	7464(3)	7655(3)	1055(2)	39(1)	C(19)	6678(3)	7975(3)	3077(2)	42(1)
C(3)	7897(3)	8453(3)	999(2)	38(1)	C(20)	7727(3)	8267(3)	3005(2)	41(1)
C(4)	9224(3)	8185(3)	929(2)	36(1)	C(21)	8956(3)	7483(3)	2955(2)	38(1)
C(5)	10080(3)	7118(3)	920(2)	36(1)	C(22)	9170(3)	6373(3)	2996(2)	38(1)
C(6)	9653(3)	6279(3)	972(2)	33(1)	C(23)	10835(3)	4181(3)	2971(2)	35(1)
C(7)	10162(3)	4090(3)	1052(2)	33(1)	C(24)	12097(3)	3357(3)	2909(2)	38(1)
C(8)	11043(3)	2983(2)	1057(2)	34(1)	C(25)	12300(3)	2292(3)	2960(2)	38(1)
C(9)	10605(3)	2194(3)	1132(2)	38(1)	C(26)	11253(3)	2003(3)	3051(2)	39(1)
C(10)	9271(3)	2467(3)	1222(2)	36(1)	C(27)	10022(3)	2796(3)	3118(2)	39(1)
C(11)	8418(3)	3538(3)	1222(2)	37(1)	C(28)	9801(3)	3909(3)	3077(2)	38(1)
C(12)	8862(3)	4362(3)	1131(2)	35(1)	C(29)	4431(3)	8569(3)	3056(3)	59(1)
C(13)	5791(3)	9857(3)	1100(3)	56(1)	C(30)	8373(4)	9721(3)	2983(3)	57(1)
C(14)	10860(3)	8824(3)	825(3)	59(1)	C(31)	14557(3)	1686(3)	2917(2)	52(1)
C(15)	12694(3)	763(3)	1060(3)	55(1)	C(32)	10579(4)	563(3)	3102(3)	60(1)
C(16)	7623(3)	1835(3)	1339(2)	51(1)	S(5)	1625(1)	4666(1)	4852(1)	39(1)
S(3)	8199(1)	4805(1)	3205(1)	43(1)	O(9)	2114(2)	792(2)	5041(2)	51(1)



	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
O(10)	284(2)	8714(2)	4780(2)	48(1)	H(15C)	12968	984	571	83
C(33)	902(3)	3772(2)	4974(2)	33(1)	H(16A)	7532	1165	1382	76
C(34)	1783(3)	2667(2)	4951(2)	37(1)	H(16B)	7290	2176	875	76
C(35)	1352(3)	1875(3)	5043(2)	37(1)	H(16C)	7160	2309	1789	76
C(36)	-21(3)	7861(3)	4848(2)	37(1)	H(18)	7713	6379	3155	47
C(37)	827(3)	6792(2)	4824(2)	36(1)	H(21)	9115	6752	2964	46
C(38)	396(3)	5959(2)	4912(2)	33(1)	H(24)	11279	3890	2878	46
C(39)	3466(3)	476(3)	4929(3)	58(1)	H(27)	9869	3527	3135	47
C(40)	1613(3)	8495(3)	4739(3)	56(1)	H(29A)	3670	9233	3078	88
Cu(1)	4901(1)	3779(1)	65(1)	41(1)	H(29B)	4362	8149	3492	88
Cl(1)	3536(1)	5607(1)	289(1)	44(1)	H(29C)	4537	8160	2577	88
Cl(2)	4111(1)	3146(1)	1056(1)	70(1)	H(30A)	8008	10499	2971	86
Cl(3)	5643(1)	2358(1)	-757(1)	68(1)	H(30B)	8985	9409	2529	86
Cu(2)	5411(1)	3794(1)	4529(1)	42(1)	H(30C)	8789	9503	3446	86
Cl(4)	4536(1)	5588(1)	4229(1)	64(1)	H(31A)	15315	1021	2895	78
Cl(5)	4996(1)	2434(1)	4923(1)	57(1)	H(31B)	14477	2113	3382	78
Cl(6)	6556(1)	3085(1)	3403(1)	72(1)	H(31C)	14609	2087	2466	78
N(1)	12050(5)	7453(4)	2699(3)	104(2)	H(32A)	10938	-215	3112	90
C(41)	2936(6)	6690(5)	2518(3)	80(2)	H(32B)	10138	787	2648	90
C(42)	4072(6)	5708(5)	2276(3)	105(2)	H(32C)	9991	876	3565	90
H(2)	8039	6928	1029	47	H(34)	1207	3393	4955	44
H(5)	9797	6569	944	44	H(37)	538	6250	4893	43
H(8)	10487	3694	977	41	H(39A)	3905	-300	4943	86
H(11)	8706	4082	1168	44	H(39B)	3700	815	5337	86
H(13A)	5362	10633	1091	83	H(39C)	3699	701	4431	86
H(13B)	5548	9626	1593	83	H(40A)	1707	9164	4691	83
H(13C)	5557	9529	685	83	H(40B)	2077	8014	4293	83
H(14A)	10948	9497	789	88	H(40C)	1942	8162	5207	83
H(14B)	11306	8365	366	88	H(42A)	3859	5245	1953	157
H(14C)	11214	8468	1279	88	H(42B)	4409	5335	2730	157
H(15A)	13104	-14	1072	83	H(42C)	4701	5894	1985	157
H(15B)	12917	1085	1483	83					

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	35(1)	29(1)	91(1)	4(1)	-19(1)	-13(1)	C(22)	37(2)	38(2)	39(2)	2(2)	-3(2)	-17(2)
S(2)	32(1)	29(1)	52(1)	4(1)	-4(1)	-12(1)	C(23)	37(2)	35(2)	33(2)	-2(2)	-2(2)	-16(2)
O(1)	37(1)	25(1)	85(2)	1(1)	-12(1)	-9(1)	C(24)	34(2)	36(2)	42(2)	1(2)	-7(2)	-12(2)
O(2)	39(1)	32(1)	82(2)	4(1)	-7(1)	-18(1)	C(25)	35(2)	38(2)	37(2)	-1(2)	-6(2)	-12(2)
O(3)	35(1)	28(1)	88(2)	4(1)	-14(1)	-9(1)	C(26)	43(2)	34(2)	43(2)	6(2)	-8(2)	-19(2)
O(4)	41(1)	33(1)	77(2)	10(1)	-16(1)	-19(1)	C(27)	39(2)	39(2)	43(2)	3(2)	-3(2)	-21(2)
C(1)	37(2)	29(2)	45(2)	3(2)	-10(2)	-14(2)	C(28)	37(2)	37(2)	41(2)	1(2)	-4(2)	-16(2)
C(2)	34(2)	28(2)	54(2)	2(2)	-12(2)	-10(1)	C(29)	36(2)	49(2)	89(3)	8(2)	-13(2)	-14(2)
C(3)	40(2)	26(2)	45(2)	2(2)	-10(2)	-10(2)	C(30)	55(2)	43(2)	84(3)	9(2)	-11(2)	-31(2)
C(4)	36(2)	30(2)	41(2)	2(2)	-5(2)	-14(2)	C(31)	37(2)	46(2)	74(3)	5(2)	-13(2)	-16(2)
C(5)	35(2)	33(2)	43(2)	2(2)	-4(2)	-17(2)	C(32)	59(2)	41(2)	90(3)	8(2)	-11(2)	-30(2)
C(6)	35(2)	28(2)	36(2)	3(2)	-5(2)	-12(1)	S(5)	31(1)	27(1)	58(1)	-1(1)	-1(1)	-12(1)
C(7)	35(2)	29(2)	35(2)	-1(2)	-4(2)	-13(1)	O(9)	36(1)	27(1)	89(2)	8(1)	-11(1)	-12(1)
C(8)	36(2)	29(2)	38(2)	0(1)	-6(2)	-13(1)	O(10)	39(1)	29(1)	81(2)	7(1)	-10(1)	-17(1)
C(9)	40(2)	29(2)	42(2)	2(2)	-10(2)	-11(2)	C(33)	37(2)	24(2)	38(2)	2(1)	-5(2)	-13(1)
C(10)	35(2)	33(2)	42(2)	5(2)	-9(2)	-17(2)	C(34)	30(2)	30(2)	47(2)	1(2)	-4(2)	-10(1)
C(11)	37(2)	33(2)	44(2)	9(2)	-11(2)	-17(2)	C(35)	38(2)	26(2)	46(2)	4(2)	-6(2)	-11(2)
C(12)	36(2)	30(2)	39(2)	0(2)	-5(2)	-14(2)	C(36)	36(2)	28(2)	50(2)	5(2)	-7(2)	-16(2)
C(13)	35(2)	34(2)	86(3)	2(2)	-7(2)	-4(2)	C(37)	31(2)	29(2)	49(2)	4(2)	-6(2)	-14(1)
C(14)	43(2)	44(2)	95(3)	1(2)	-3(2)	-24(2)	C(38)	35(2)	24(2)	39(2)	2(1)	-5(2)	-12(1)
C(15)	37(2)	38(2)	79(3)	1(2)	-10(2)	-5(2)	C(39)	33(2)	31(2)	99(3)	4(2)	-2(2)	-6(2)
C(16)	43(2)	48(2)	69(3)	3(2)	-6(2)	-25(2)	C(40)	38(2)	41(2)	96(3)	9(2)	-10(2)	-25(2)
S(3)	35(1)	35(1)	58(1)	0(1)	2(1)	-16(1)	Cu(1)	38(1)	35(1)	53(1)	6(1)	-6(1)	-17(1)
S(4)	35(1)	35(1)	56(1)	1(1)	-1(1)	-16(1)	Cl(1)	33(1)	37(1)	62(1)	0(1)	-1(1)	-16(1)
O(5)	37(1)	39(1)	84(2)	10(1)	-12(1)	-14(1)	Cl(2)	54(1)	65(1)	90(1)	37(1)	-2(1)	-25(1)
O(6)	45(1)	32(1)	84(2)	8(1)	-11(1)	-17(1)	Cl(3)	54(1)	43(1)	103(1)	-19(1)	-7(1)	-18(1)
O(7)	37(1)	36(1)	69(2)	3(1)	-12(1)	-13(1)	Cu(2)	46(1)	34(1)	46(1)	0(1)	-3(1)	-19(1)
O(8)	47(1)	35(1)	79(2)	8(1)	-12(1)	-22(1)	Cl(4)	101(1)	41(1)	45(1)	6(1)	-20(1)	-24(1)
C(17)	39(2)	36(2)	37(2)	1(2)	-2(2)	-15(2)	Cl(5)	58(1)	43(1)	78(1)	12(1)	-12(1)	-28(1)
C(18)	32(2)	38(2)	48(2)	1(2)	-5(2)	-16(2)	Cl(6)	88(1)	68(1)	65(1)	-21(1)	24(1)	-46(1)
C(19)	36(2)	37(2)	47(2)	2(2)	-5(2)	-11(2)	N(1)	101(4)	97(4)	124(5)	17(3)	-13(3)	-51(3)
C(20)	45(2)	36(2)	45(2)	4(2)	-7(2)	-19(2)	C(41)	102(4)	94(4)	71(4)	18(3)	-25(3)	-65(4)
C(21)	44(2)	33(2)	41(2)	1(2)	-2(2)	-19(2)	C(42)	148(5)	99(5)	59(4)	5(3)	-28(4)	-42(4)

## {TA(OMe)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>]

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>4</sub> Cu O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Tetragonal, <i>P4<sub>2</sub>/nbc</i>
Zellabmessungen	$a = 13.5850(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 13.5850(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ . $c = 20.1947(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	3727.0(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Absorptionskoeffizient	11.245 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	24078, 2138 [R(int) = 0.1029]
Parameter	143
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.1056
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0727, wR2 = 0.1192
Goodness-of-fit	1.068
Restelektronendichte	1.041 / -0.753

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)
S(1)	12686(1)	-1334(1)	4153(1)	31(1)
O(1)	16300(2)	-1232(2)	4762(2)	42(1)
O(2)	9007(2)	-998(2)	4001(2)	38(1)
C(1)	13585(3)	-1317(3)	4757(2)	27(1)
C(2)	14558(3)	-1328(3)	4512(2)	30(1)
C(3)	15345(3)	-1238(3)	4938(2)	30(1)
C(4)	9819(3)	-1129(3)	4369(2)	31(1)
C(5)	10770(3)	-1148(3)	4123(2)	31(1)
C(6)	11565(3)	-1252(3)	4559(2)	27(1)
C(7)	16540(4)	-1396(4)	4073(3)	48(1)
C(8)	9125(4)	-833(5)	3305(3)	51(1)
Cu(1)	7500	2500	2500	37(1)
Br(1)	9178(1)	1937(1)	2656(1)	47(1)
H(1)	14640(30)	-1340(30)	4070(20)	33(12)
H(2)	10850(30)	-1110(30)	3680(20)	26(11)
H(3)	17260(40)	-1440(30)	4100(30)	56(15)
H(4)	16240(40)	-800(40)	3800(30)	55(15)
H(5)	16200(40)	-2080(40)	3840(30)	75(19)
H(6)	8550(50)	-660(50)	3190(40)	90(20)
H(7)	9560(50)	-1260(50)	3130(40)	90(20)
H(8)	9550(40)	-180(50)	3210(30)	80(20)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel

S(1)-C(1)	1.727(4)	Br(1)-Cu(1)-Br(1)	165.05(2)
S(1)-C(6)	1.733(4)	Br(1)-Cu(1)-Br(1)	90.970(3)
Cu(1)-Br(1)	2.4255(5)		

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
S(1)	28(1)	45(1)	21(1)	1(1)	1(1)	1(1)
O(1)	28(2)	60(2)	38(2)	-2(2)	2(1)	-4(1)
O(2)	29(1)	57(2)	29(2)	2(1)	-5(1)	3(1)
C(1)	27(2)	30(2)	24(2)	2(2)	-2(2)	0(2)
C(2)	36(2)	33(2)	22(2)	-2(2)	4(2)	-4(2)
C(3)	29(2)	31(2)	32(2)	3(2)	2(2)	-2(2)
C(4)	32(2)	30(2)	29(2)	-1(2)	-2(2)	2(2)
C(5)	34(2)	35(2)	24(2)	1(2)	-3(2)	1(2)
C(6)	27(2)	29(2)	25(2)	-2(2)	-1(2)	1(2)
C(7)	37(3)	62(3)	43(3)	-7(3)	12(2)	-2(2)
C(8)	47(3)	77(4)	29(3)	8(3)	-6(2)	13(3)
Cu(1)	42(1)	42(1)	27(1)	0	0	0
Br(1)	45(1)	53(1)	44(1)	6(1)	-4(1)	1(1)

## TA(OMe)<sub>4</sub>[AuCl<sub>4</sub>]

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer	
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Au Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	
Kristallsystem / Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$	
Zellabmessungen	$a = 7.39700(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 13.0416(2) \text{ \AA}$	$\beta = 93.4930(10)^\circ$ .
	$c = 21.1616(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	2037.64(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Absorptionskoeffizient	15.282 mm <sup>-1</sup>	
Reflexe, davon unabhängig	39808, 5946 [R(int) = 0.0677]	
Parameter	308	
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0626	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0681	
Goodness-of-fit	0.984	
Restelektronendichte	1.480 / -1.813	

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

S(1)-C(1)	1.726(3)	Au(1)-Cl(2)	2.2805(10)
S(1)-C(12)	1.735(3)	Au(1)-Cl(4)	2.2807(9)
S(2)-C(7)	1.730(3)	Au(1)-Cl(3)	2.2860(10)
S(2)-C(6)	1.734(3)	Cl(1)-Au(1)	2.2802(10)
Au(1)-Cl(1)	2.2801(10)	Cl(2)-Au(1)	2.2805(10)

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	1711(1)	9578(1)	878(1)	19(1)	Au(1)	6936(1)	6811(1)	2194(1)	22(1)
S(2)	7470(1)	9908(1)	680(1)	19(1)	Cl(1)	5769(1)	831(1)	2364(1)	38(1)
O(1)	2951(3)	3347(2)	1235(1)	22(1)	Cl(2)	133(2)	690(1)	2446(1)	42(1)
O(2)	3716(3)	3717(2)	95(1)	22(1)	Cl(3)	4654(1)	7831(1)	1774(1)	33(1)
O(3)	7859(3)	3767(2)	960(1)	23(1)	Cl(4)	8991(1)	7940(1)	1834(1)	30(1)
O(4)	1469(3)	5876(2)	189(1)	24(1)	H(1)	2160(40)	1380(30)	1445(17)	15(9)
C(1)	2318(4)	749(2)	575(2)	17(1)	H(2)	6510(50)	7910(30)	644(18)	12(8)
C(2)	2421(5)	1550(3)	1026(2)	19(1)	H(3)	7310(60)	1820(30)	1160(20)	28(11)
C(3)	2849(4)	2527(2)	845(2)	17(1)	H(4)	1380(50)	7580(30)	896(18)	17(9)
C(4)	3261(4)	2733(3)	208(2)	19(1)	H(5)	2380(50)	3860(30)	2027(18)	28(10)
C(5)	6823(5)	8040(2)	234(2)	17(1)	H(6)	3270(60)	2750(30)	2080(20)	35(12)
C(6)	7313(4)	9041(2)	58(2)	17(1)	H(7)	1270(50)	2930(30)	1870(18)	20(10)
C(7)	7758(4)	1107(2)	351(2)	19(1)	H(8)	5690(50)	5340(30)	523(18)	23(10)
C(8)	7657(5)	1927(2)	784(2)	18(1)	H(9)	7060(60)	6050(30)	820(20)	32(11)
C(9)	7930(5)	2926(3)	591(2)	19(1)	H(10)	5040(50)	6430(30)	713(17)	15(9)
C(10)	8313(5)	3124(2)	-48(2)	18(1)	H(11)	7480(60)	4240(40)	1730(20)	41(13)
C(11)	1604(5)	7667(3)	476(2)	19(1)	H(12)	6260(60)	3400(30)	1610(20)	30(12)
C(12)	1875(4)	8683(2)	278(2)	19(1)	H(13)	8340(60)	3350(30)	1820(20)	40(13)
C(13)	2447(6)	3196(3)	1876(2)	26(1)	H(14)	910(60)	4910(30)	868(19)	34(11)
C(14)	5963(5)	6008(3)	545(2)	22(1)	H(15)	80(60)	5930(30)	960(20)	39(12)
C(15)	7358(6)	3642(3)	1598(2)	26(1)	H(16)	2230(50)	5860(30)	1151(18)	27(10)
C(16)	1160(6)	5626(3)	838(2)	26(1)					

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
S(1)	28(1)	15(1)	15(1)	1(1)	3(1)	-1(1)	C(9)	21(2)	16(2)	21(2)	-1(1)	-2(1)	1(1)
S(2)	29(1)	13(1)	15(1)	0(1)	4(1)	-1(1)	C(10)	19(2)	13(2)	23(2)	4(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	33(1)	19(1)	16(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)	C(11)	22(2)	17(2)	19(2)	1(1)	1(1)	0(1)
O(2)	33(1)	14(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	-6(1)	C(12)	20(2)	15(2)	21(2)	1(1)	0(1)	2(1)
O(3)	37(1)	13(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	0(1)	C(13)	36(2)	26(2)	18(2)	-3(2)	6(2)	-2(2)
O(4)	35(1)	12(1)	24(1)	2(1)	3(1)	-3(1)	C(14)	32(2)	15(2)	21(2)	-1(1)	2(2)	-4(2)
C(1)	19(2)	16(2)	17(2)	-2(1)	-1(1)	-1(1)	C(15)	32(2)	22(2)	22(2)	-1(2)	1(2)	-1(2)
C(2)	23(2)	19(2)	14(2)	-1(1)	2(1)	-3(1)	C(16)	34(2)	19(2)	26(2)	7(2)	8(2)	-1(2)
C(3)	18(2)	17(2)	17(2)	-4(1)	-1(1)	1(1)	Au(1)	28(1)	23(1)	17(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
C(4)	17(2)	17(2)	20(2)	2(1)	-1(1)	-2(1)	Cl(1)	44(1)	30(1)	38(1)	0(1)	-6(1)	-5(1)
C(5)	23(2)	14(2)	15(2)	1(1)	0(1)	-1(1)	Cl(2)	48(1)	29(1)	50(1)	10(1)	22(1)	11(1)
C(6)	18(2)	16(2)	17(2)	-1(1)	0(1)	-1(1)	Cl(3)	30(1)	46(1)	23(1)	-3(1)	1(1)	8(1)
C(7)	19(2)	16(2)	22(2)	0(1)	2(1)	-1(1)	Cl(4)	31(1)	36(1)	24(1)	3(1)	3(1)	-6(1)
C(8)	23(2)	16(2)	15(2)	-1(1)	1(1)	0(1)							

## TA(OMe)<sub>4</sub>[NbCl<sub>6</sub>]·MeCN

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>6</sub> N Nb O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Kristallsystem / Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pnmm</i>
Zellabmessungen	$a = 13.8043(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 27.3334(13)$ Å $\beta = 90^\circ$ . $c = 7.0198(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	2648.70(19) Å <sup>3</sup>
Z	4
Absorptionskoeffizient	1.242 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	12809, 2901 [R(int) = 0.0797]
Parameter	187
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1082
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0767, wR2 = 0.1208
Goodness-of-fit	1.029
Restelektronendichte	0.402 / -0.721

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	-314(1)	615(1)	5000	47(1)	Nb(1)	1894(1)	3403(1)	5000	43(1)
O(1)	3743(3)	-4(2)	5000	55(1)	Cl(1)	720(1)	3288(1)	2648(2)	72(1)
O(2)	3304(3)	910(2)	5000	60(1)	Cl(2)	1546(1)	4259(1)	5000	55(1)
C(1)	2796(4)	88(2)	5000	45(1)	Cl(3)	2287(2)	2576(1)	5000	82(1)
C(2)	2540(4)	599(2)	5000	47(1)	Cl(4)	3055(1)	3553(1)	2638(2)	74(1)
C(3)	1580(4)	738(2)	5000	46(1)	N(1)	5231(5)	3148(3)	0	101(2)
C(4)	850(4)	378(2)	5000	40(1)	C(17)	4643(6)	2856(4)	0	78(2)
C(5)	-1099(4)	119(2)	5000	40(1)	C(18)	3846(6)	2494(3)	0	95(3)
C(6)	-2075(4)	258(2)	5000	45(1)	H(3)	1416	1068	5000	55
C(7)	4051(4)	-511(2)	5000	52(2)	H(6)	-2236	588	5000	54
C(8)	3109(5)	1426(2)	5000	70(2)	H(7A)	4746	-523	5000	63
S(2)	-924(1)	424(1)	0	52(1)	H(7B)	3815	-672	6117	63
O(3)	3128(3)	1054(2)	0	70(1)	H(8A)	3713	1600	5000	84
O(4)	1758(3)	1685(2)	0	70(1)	H(8B)	2745	1511	3883	84
C(9)	2226(4)	859(2)	0	53(2)	H(11)	19	1282	0	60
C(10)	1473(4)	1213(2)	0	52(2)	H(14)	-2520	-145	0	61
C(11)	519(4)	1054(2)	0	50(1)	H(15A)	4525	892	0	98
C(12)	298(4)	552(2)	0	45(1)	H(15B)	3898	509	-1117	98
C(13)	-1046(4)	-202(2)	0	42(1)	H(16A)	1346	2375	0	90
C(14)	-2017(4)	-371(2)	0	51(2)	H(16B)	637	2030	1117	90
C(15)	3929(5)	711(3)	0	82(2)	H(18A)	4152	2179	576	114
C(16)	1034(5)	2061(3)	0	75(2)	H(18B)	3485	2562	1130	114

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

S(1)-C(1)	1.723(5)	Nb(1)-Cl(1)	2.3351(10)
S(1)-C(6)	1.724(5)	Nb(1)-Cl(2)	2.3426(11)
S(2)-C(14)	1.732(5)	Nb(1)-Cl(3)	2.3881(14)
S(2)-C(9)	1.737(5)	Nb(1)-Cl(4)	2.3246(16)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
S(1)	38(1)	35(1)	67(1)	0	0	2(1)
O(1)	38(2)	45(3)	82(3)	0	0	1(2)
O(2)	42(2)	39(3)	99(3)	0	0	-8(2)
C(1)	44(3)	39(3)	53(3)	0	0	0(3)
C(2)	47(4)	42(4)	51(3)	0	0	-10(3)
C(3)	50(4)	36(3)	53(3)	0	0	-1(3)
C(4)	35(3)	42(3)	44(3)	0	0	-1(3)
C(5)	38(3)	41(3)	40(3)	0	0	2(2)
C(6)	39(3)	40(3)	56(3)	0	0	0(3)
C(7)	37(3)	42(4)	78(4)	0	0	7(3)
C(8)	58(4)	37(4)	116(6)	0	0	-12(3)
S(2)	43(1)	39(1)	75(1)	0	0	9(1)
O(3)	44(3)	62(3)	104(4)	0	0	-10(2)
O(4)	67(3)	38(3)	103(4)	0	0	-2(2)
C(9)	48(4)	52(4)	59(4)	0	0	6(3)
C(10)	59(4)	45(4)	51(3)	0	0	1(3)
C(11)	51(4)	43(4)	55(3)	0	0	12(3)
C(12)	44(3)	40(4)	50(3)	0	0	2(3)
C(13)	42(3)	40(3)	44(3)	0	0	7(3)
C(14)	40(4)	55(4)	58(3)	0	0	11(3)
C(15)	35(4)	68(6)	143(7)	0	0	0(3)
C(16)	75(5)	37(4)	114(6)	0	0	8(4)
Nb(1)	46(1)	34(1)	50(1)	0	0	-3(1)
Cl(1)	83(1)	68(1)	65(1)	-4(1)	-21(1)	-14(1)
Cl(2)	55(1)	37(1)	73(1)	0	0	0(1)
Cl(3)	91(1)	35(1)	119(1)	0	0	6(1)
Cl(4)	78(1)	60(1)	82(1)	-7(1)	33(1)	-6(1)
N(1)	68(5)	89(7)	147(6)	0	0	15(4)
C(17)	75(6)	85(7)	75(5)	0	0	40(5)
C(18)	92(7)	69(6)	124(7)	0	0	7(5)

## {TA(OMe)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>[Ta<sub>2</sub>OF<sub>10</sub>]

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> F <sub>10</sub> O <sub>9</sub> S <sub>4</sub> Ta <sub>2</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	$a = 7.26510(10)$ Å $\alpha = 102.0080(10)^\circ$ . $b = 10.3417(2)$ Å $\beta = 94.2910(10)^\circ$ . $c = 13.2605(3)$ Å $\gamma = 100.6540(10)^\circ$ .
Volumen	951.03(3) Å <sup>3</sup>
Z	1
Absorptionskoeffizient	6.069 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	17204, 4333 [R(int) = 0.0481]
Parameter	323
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0523
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0549
Goodness-of-fit	1.012
Restelektronendichte	0.872 / -1.569

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	9491(1)	7179(1)	4740(1)	19(1)	O(5)	5000	0	5000	30(1)
S(2)	6999(1)	3978(1)	4716(1)	18(1)	F(1)	5740(3)	7751(2)	3746(2)	37(1)
O(1)	1433(3)	1726(2)	1470(2)	25(1)	F(2)	4770(3)	1066(2)	3269(2)	43(1)
O(2)	3026(3)	4187(2)	1448(2)	24(1)	F(3)	5546(4)	8872(3)	2116(2)	53(1)
O(3)	7133(3)	3167(2)	821(2)	24(1)	F(4)	2661(3)	8629(2)	3216(2)	39(1)
O(4)	8757(3)	5595(2)	850(2)	25(1)	F(5)	7888(3)	182(3)	3782(2)	47(1)
C(1)	1466(4)	3355(3)	4223(3)	18(1)	H(1)	550(50)	1470(40)	3300(30)	26(10)
C(2)	1139(5)	2333(4)	3303(3)	20(1)	H(2)	3520(50)	5720(40)	3260(30)	21(10)
C(3)	1689(5)	2637(3)	2389(3)	20(1)	H(3)	6570(50)	2720(40)	2680(30)	31(11)
C(4)	2574(4)	3980(3)	2385(3)	19(1)	H(4)	9600(50)	7090(40)	2780(30)	15(9)
C(5)	2945(5)	4958(4)	3291(3)	20(1)	H(5)	850(60)	-140(40)	760(40)	41(12)
C(6)	2392(4)	4654(3)	4230(3)	18(1)	H(6)	1520(60)	0(40)	1920(30)	34(11)
C(7)	7704(4)	4578(3)	3646(3)	18(1)	H(7)	-540(60)	180(40)	1620(30)	34(11)
C(8)	7172(5)	3626(3)	2690(3)	18(1)	H(8)	3870(50)	5540(40)	740(30)	33(11)
C(9)	7584(4)	3986(3)	1774(3)	19(1)	H(9)	2910(60)	6130(40)	1660(30)	36(11)
C(10)	8520(4)	5332(3)	1795(3)	19(1)	H(10)	5090(50)	5950(30)	1830(30)	14(8)
C(11)	9042(5)	6254(4)	2722(3)	19(1)	H(11)	5840(50)	1400(40)	-30(30)	33(11)
C(12)	8658(4)	5888(3)	3665(3)	17(1)	H(12)	4890(60)	1880(40)	1050(30)	37(11)
C(13)	723(6)	335(4)	1484(3)	29(1)	H(13)	6910(50)	1340(40)	1160(30)	33(11)
C(14)	3776(5)	5559(4)	1403(3)	24(1)	H(14)	9320(60)	6970(40)	150(40)	35(12)
C(15)	6064(6)	1824(4)	729(3)	30(1)	H(15)	10640(50)	7320(40)	1190(30)	25(10)
C(16)	9381(6)	6996(4)	822(3)	27(1)	H(16)	8530(60)	7560(40)	1160(30)	38(12)
Ta(1)	5272(1)	9439(1)	3570(1)	22(1)					



Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel

S(1)-C(12)	1.721(3)	F(1)-Ta(1)-F(2)	175.09(10)
S(1)-C(1)	1.731(3)	F(1)-Ta(1)-F(3)	88.20(11)
S(2)-C(6)	1.734(3)	F(1)-Ta(1)-F(4)	88.98(10)
S(2)-C(7)	1.738(3)	F(2)-Ta(1)-O(5)	92.81(8)
Ta(1)-O(5)	1.90064(15)	F(2)-Ta(1)-F(3)	87.05(12)
Ta(1)-F(1)	1.896(2)	F(2)-Ta(1)-F(4)	89.56(10)
Ta(1)-F(2)	1.900(2)	F(5)-Ta(1)-O(5)	92.80(8)
Ta(1)-F(3)	1.932(2)	O(5)-Ta(1)-F(3)	179.86(9)
Ta(1)-F(4)	1.907(2)	F(4)-Ta(1)-F(3)	87.13(11)
Ta(1)-F(5)	1.889(2)	O(5)-Ta(1)-F(4)	92.83(8)
Ta(1)-O(5)-Ta(1)	180.0	F(5)-Ta(1)-F(3)	87.24(11)
F(1)-Ta(1)-O(5)	91.94(7)	F(5)-Ta(1)-F(4)	174.37(10)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
S(1)	22(1)	16(1)	17(1)	4(1)	1(1)	-1(1)
S(2)	20(1)	16(1)	17(1)	3(1)	2(1)	0(1)
O(1)	37(1)	17(1)	17(1)	2(1)	3(1)	2(1)
O(2)	33(1)	20(1)	17(1)	5(1)	3(1)	2(1)
O(3)	31(1)	19(1)	20(1)	2(1)	4(1)	-3(1)
O(4)	35(1)	20(1)	17(1)	5(1)	3(1)	-2(1)
C(1)	19(2)	19(2)	17(2)	6(1)	2(1)	5(1)
C(2)	22(2)	13(2)	21(2)	2(1)	1(1)	1(1)
C(3)	22(2)	15(2)	21(2)	1(1)	0(1)	3(1)
C(4)	19(2)	20(2)	19(2)	6(1)	1(1)	5(1)
C(5)	21(2)	17(2)	23(2)	6(2)	4(1)	2(2)
C(6)	18(2)	20(2)	16(2)	2(1)	-1(1)	4(1)
C(7)	15(2)	19(2)	20(2)	8(1)	2(1)	4(1)
C(8)	20(2)	13(2)	20(2)	4(1)	1(1)	1(1)
C(9)	20(2)	18(2)	17(2)	0(1)	1(1)	3(1)
C(10)	18(2)	22(2)	17(2)	7(1)	3(1)	3(1)
C(11)	20(2)	15(2)	23(2)	6(2)	2(1)	0(1)
C(12)	15(2)	21(2)	16(2)	5(1)	0(1)	5(1)
C(13)	43(2)	18(2)	24(2)	3(2)	0(2)	4(2)
C(14)	28(2)	24(2)	21(2)	9(2)	6(2)	3(2)
C(15)	38(2)	20(2)	26(2)	0(2)	4(2)	-2(2)
C(16)	37(2)	22(2)	19(2)	9(2)	-1(2)	-5(2)
Ta(1)	23(1)	17(1)	23(1)	4(1)	2(1)	-3(1)
O(5)	37(2)	24(2)	27(2)	4(2)	5(2)	2(2)
F(1)	38(1)	24(1)	47(2)	6(1)	-1(1)	7(1)
F(2)	55(2)	26(1)	49(2)	20(1)	2(1)	2(1)
F(3)	72(2)	51(2)	30(2)	4(1)	13(1)	2(1)
F(4)	24(1)	38(1)	51(2)	15(1)	-6(1)	-4(1)
F(5)	27(1)	51(2)	53(2)	8(1)	9(1)	-11(1)

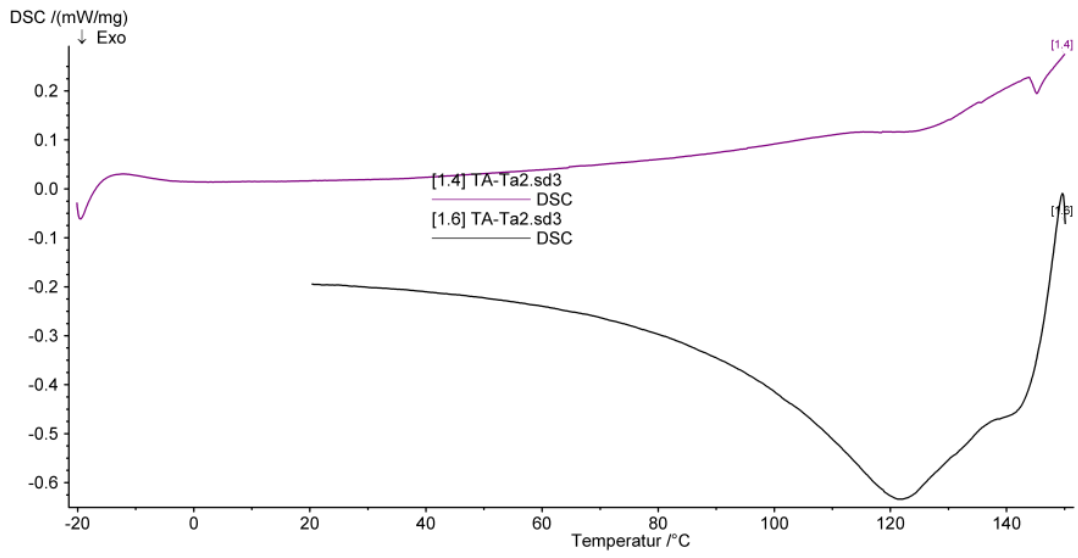


Abb: DSC-Messung an der Substanz  $\{TA(OMe)_4\}_2[Ta_2F_{11}]$

## TM-DBTTF · TCNP – 293 K

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>8</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Zellabmessungen	$a = 19.6998(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 6.0590(4)$ Å $\beta = 110.846(3)^\circ$ . $c = 20.3187(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	2266.5(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Absorptionskoeffizient	0.455 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	13230, 4129 [R(int) = 0.1135]
Parameter	362
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.0770
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1623, wR2 = 0.1027
Goodness-of-fit	0.876
Restelektronendichte	0.215 / -0.311

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	8747(1)	1227(2)	2450(1)	53(1)	C(18)	9435(4)	8376(11)	683(4)	75(2)
S(2)	5552(1)	2228(2)	1763(1)	50(1)	N(1)	5296(3)	6997(8)	335(3)	83(2)
S(3)	6791(1)	2050(2)	1044(1)	47(1)	N(2)	4083(4)	8202(9)	1147(3)	109(2)
S(4)	7465(1)	6066(2)	1840(1)	50(1)	N(3)	3298(4)	2425(10)	277(3)	112(2)
O(1)	1044(2)	2313(5)	1783(2)	66(1)	C(19)	4704(4)	6113(11)	407(3)	84(2)
O(2)	3327(2)	3970(5)	2492(2)	65(1)	C(20)	4419(4)	4089(10)	70(3)	83(2)
O(3)	1502(2)	7015(5)	388(2)	67(1)	C(21)	4353(4)	7295(10)	823(3)	86(2)
O(4)	9087(2)	6454(5)	304(2)	64(1)	C(22)	3775(5)	3153(12)	178(3)	93(3)
C(1)	6241(2)	4196(7)	1921(2)	41(1)	H(1)	-254(18)	3160(60)	1871(16)	32(11)
C(2)	9621(2)	612(7)	2464(2)	39(1)	H(2)	4168(19)	1830(60)	1889(17)	38(11)
C(3)	-26(3)	1874(8)	2110(2)	43(1)	H(3)	7467(19)	1260(60)	33(16)	36(11)
C(4)	652(2)	1239(8)	2122(2)	48(1)	H(4)	8520(20)	7600(60)	1294(18)	47(12)
C(5)	4004(2)	4391(8)	2481(2)	48(1)	H(5)	960(20)	4350(70)	1070(20)	67(17)
C(6)	4356(3)	3138(8)	2138(2)	46(1)	H(6)	530(30)	5370(90)	1610(30)	130(20)
C(7)	5042(2)	3753(7)	2166(2)	41(1)	H(7)	210(30)	3380(80)	910(30)	110(20)
C(8)	6755(2)	4137(6)	1631(2)	39(1)	H(8)	2490(30)	2070(70)	2140(20)	82(17)
C(9)	7481(2)	3316(7)	813(2)	39(1)	H(9)	3300(30)	600(90)	2180(30)	130(20)
C(10)	7705(3)	2519(8)	279(2)	46(1)	H(10)	2860(30)	2620(80)	1500(30)	97(18)
C(11)	8236(3)	3604(7)	128(2)	48(1)	H(11)	1610(30)	8850(90)	1250(30)	160(20)
C(12)	8563(2)	5505(7)	509(2)	49(1)	H(12)	2420(30)	8030(90)	1130(30)	120(30)
C(13)	8344(2)	6287(8)	1041(2)	45(1)	H(13)	1900(30)	9990(90)	620(30)	120(30)
C(14)	7792(2)	5175(7)	1187(2)	40(1)	H(14)	9810(20)	8630(70)	528(19)	49(13)
C(15)	689(4)	4018(11)	1311(3)	73(2)	H(15)	9670(30)	8000(70)	1200(30)	93(19)
C(16)	2924(4)	2206(12)	2050(4)	84(2)	H(16)	9100(30)	9700(90)	620(30)	130(30)
C(17)	1907(4)	8680(14)	874(4)	84(2)					

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
S(1)	44(1)	59(1)	59(1)	18(1)	23(1)	10(1)
S(2)	48(1)	47(1)	59(1)	-12(1)	25(1)	-4(1)
S(3)	47(1)	47(1)	52(1)	-6(1)	24(1)	-5(1)
S(4)	50(1)	53(1)	51(1)	-12(1)	22(1)	-7(1)
O(1)	59(2)	71(2)	82(2)	30(2)	42(2)	7(2)
O(2)	48(2)	78(3)	78(2)	-24(2)	35(2)	-17(2)
O(3)	84(3)	70(2)	66(2)	-21(2)	50(2)	-30(2)
O(4)	65(2)	66(2)	69(2)	-13(2)	34(2)	-28(2)
C(1)	33(3)	43(3)	45(2)	-4(2)	11(2)	0(2)
C(2)	32(3)	45(3)	40(2)	2(2)	13(2)	2(2)
C(3)	48(3)	39(3)	45(3)	10(2)	19(2)	8(3)
C(4)	46(3)	54(3)	47(3)	2(2)	22(2)	-4(3)
C(5)	41(3)	56(3)	47(3)	-10(2)	17(2)	-11(2)
C(6)	46(3)	48(3)	46(3)	-14(2)	20(2)	-10(3)
C(7)	42(3)	46(3)	39(2)	-3(2)	20(2)	1(2)
C(8)	38(3)	38(3)	39(2)	-6(2)	12(2)	-1(2)
C(9)	40(3)	41(3)	37(2)	3(2)	17(2)	0(2)
C(10)	52(3)	45(3)	43(3)	-9(2)	20(2)	-11(3)
C(11)	60(3)	52(3)	38(3)	-4(2)	24(2)	-6(3)
C(12)	52(3)	50(3)	48(3)	-1(2)	20(2)	-12(3)
C(13)	48(3)	43(3)	41(3)	-10(2)	12(2)	-10(3)
C(14)	42(3)	41(3)	35(2)	-3(2)	11(2)	-2(2)
C(15)	86(5)	74(5)	79(4)	26(4)	55(4)	9(4)
C(16)	56(4)	106(6)	101(5)	-44(4)	42(4)	-38(4)
C(17)	101(6)	97(6)	66(4)	-39(4)	45(4)	-31(5)
C(18)	74(5)	71(5)	93(5)	-9(4)	45(4)	-31(4)
N(1)	99(5)	44(3)	67(3)	-2(3)	-20(3)	7(3)
N(2)	148(6)	67(4)	76(4)	-6(3)	-3(4)	4(4)
N(3)	121(6)	70(5)	102(4)	14(3)	-13(4)	-6(4)
C(19)	98(5)	54(4)	57(4)	12(3)	-23(4)	3(4)
C(20)	94(5)	44(4)	63(4)	6(3)	-32(4)	4(4)
C(21)	114(6)	45(4)	63(5)	3(3)	-15(4)	-1(4)
C(22)	114(7)	53(5)	67(4)	-2(3)	-24(5)	10(5)

## TM-DBTTF · TCNP – 123 K

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 123 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>8</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	$a = 5.9211(2)$ Å $\alpha = 80.9310(10)^\circ$ $b = 22.8837(6)$ Å $\beta = 88.0200(10)^\circ$ $c = 49.4284(13)$ Å $\gamma = 89.4020(10)^\circ$
Volumen	6609.6(3) Å <sup>3</sup>
Z	6
Absorptionskoeffizient	0.305 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	30435, 17262 [R(int) = 0.0779]
Parameter	1806
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1170
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1325, wR2 = 0.1369
Goodness-of-fit	1.025
Restelektronendichte	0.542 / -0.463

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	8265(2)	2014(1)	110(1)	22(1)	S(8)	1816(2)	6308(1)	290(1)	21(1)
S(2)	2346(2)	1250(1)	211(1)	21(1)	O(5)	4007(6)	3874(2)	1330(1)	28(1)
S(3)	6645(2)	8628(1)	439(1)	21(1)	O(6)	629(7)	3206(2)	1300(1)	28(1)
S(4)	652(2)	7845(1)	540(1)	23(1)	O(7)	4354(6)	6514(2)	1414(1)	26(1)
O(1)	6250(7)	1491(2)	1156(1)	24(1)	O(8)	877(6)	5904(2)	1352(1)	26(1)
O(2)	9655(6)	792(2)	1236(1)	25(1)	C(19)	5211(9)	3320(2)	129(2)	17(2)
O(3)	6246(6)	8722(2)	1485(1)	28(1)	C(20)	5045(9)	3556(2)	626(1)	18(2)
O(4)	9699(6)	8043(2)	1572(1)	31(1)	C(21)	5388(10)	3787(2)	869(2)	19(2)
C(1)	592(9)	1660(2)	-31(2)	20(2)	C(22)	3845(11)	3677(3)	1084(2)	23(2)
C(2)	8641(9)	1665(2)	448(2)	14(2)	C(23)	1936(10)	3310(2)	1069(2)	18(2)
C(3)	7158(10)	1737(2)	664(2)	20(2)	C(24)	1582(10)	3100(2)	827(2)	14(2)
C(4)	7532(10)	1449(3)	925(2)	20(2)	C(25)	3116(10)	3218(2)	606(2)	16(2)
C(5)	9447(11)	1062(3)	974(2)	23(2)	C(26)	4268(9)	6648(2)	138(2)	18(2)
C(6)	908(10)	995(2)	756(2)	19(2)	C(27)	4432(9)	6693(2)	658(2)	16(2)
C(7)	531(9)	1293(2)	495(1)	16(2)	C(28)	5071(10)	6764(3)	918(2)	18(2)
C(8)	8992(9)	8294(2)	299(2)	17(2)	C(29)	3870(10)	6500(3)	1145(2)	23(2)
C(9)	7483(9)	8456(2)	779(1)	13(2)	C(30)	1919(9)	6152(3)	1115(2)	14(2)
C(10)	6390(9)	8678(2)	996(2)	20(2)	C(31)	1258(9)	6100(2)	857(2)	16(2)
C(11)	7187(9)	8537(3)	1256(2)	19(2)	C(32)	2498(9)	6361(2)	632(2)	17(2)
C(12)	9127(10)	8161(3)	1302(2)	21(2)	C(33)	5832(9)	4263(3)	1356(2)	36(2)
C(13)	184(9)	7948(2)	1089(2)	16(2)	C(34)	8892(9)	2763(2)	1311(2)	29(2)
C(14)	9406(9)	8092(2)	825(2)	20(2)	C(35)	6270(9)	6861(3)	1459(1)	34(2)
C(15)	4501(9)	1936(2)	1125(1)	25(2)	C(36)	9155(9)	5475(3)	1330(2)	35(2)
C(16)	1423(9)	358(2)	1286(1)	30(2)	S(9)	5969(2)	183(1)	3564(1)	24(1)
C(17)	4445(9)	9153(3)	1439(2)	35(2)	S(10)	1841(2)	9442(1)	3671(1)	22(1)
C(18)	1575(9)	7647(3)	1636(2)	37(2)	S(11)	1159(2)	9544(1)	3022(1)	21(1)
S(5)	6983(2)	3638(1)	349(1)	22(1)	S(12)	5291(2)	283(1)	2913(1)	22(1)
S(6)	2859(2)	2941(1)	296(1)	23(1)	O(9)	7222(6)	9766(2)	4617(1)	31(1)
S(7)	5916(2)	6998(1)	356(1)	23(1)	O(10)	3751(6)	9098(2)	4703(1)	29(1)

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
O(11)	886(6)	9543(2)	1972(1)	24(1)	S(19)	959(2)	4543(1)	2923(1)	21(1)
O(12)	4374(6)	196(2)	1876(1)	22(1)	S(20)	6754(2)	5250(1)	2967(1)	22(1)
C(37)	3709(9)	9837(2)	3427(1)	14(2)	O(17)	9345(6)	5067(2)	4653(1)	22(1)
C(38)	5308(9)	9880(2)	3906(1)	15(2)	O(18)	2870(6)	4418(2)	4603(1)	22(1)
C(39)	6650(9)	-21(3)	4123(2)	21(2)	O(19)	8759(6)	4355(2)	1929(1)	27(1)
C(40)	6076(9)	9714(3)	4384(2)	18(2)	O(20)	5304(6)	5025(2)	1955(1)	28(1)
C(41)	4148(10)	9342(3)	4436(2)	21(2)	C(73)	9430(9)	4869(2)	3402(1)	17(2)
C(42)	2842(9)	9259(3)	4220(2)	23(2)	C(74)	9183(9)	5006(2)	3911(1)	14(2)
C(43)	3419(9)	9533(3)	3956(2)	17(2)	C(75)	8531(9)	5146(2)	4167(2)	20(2)
C(44)	3433(9)	9880(2)	3157(2)	19(2)	C(76)	9815(9)	4953(2)	4394(2)	15(2)
C(45)	1987(9)	9760(2)	2678(2)	19(2)	C(77)	1774(9)	4605(3)	4363(2)	17(2)
C(46)	910(9)	9572(2)	2461(2)	16(2)	C(78)	2409(9)	4471(2)	4116(2)	16(2)
C(47)	1748(9)	9717(2)	2202(2)	16(2)	C(79)	1116(9)	4669(2)	3884(1)	17(2)
C(48)	3719(10)	78(2)	2142(2)	17(2)	C(80)	9069(9)	4874(2)	3137(1)	16(2)
C(49)	4755(9)	269(3)	2364(2)	23(2)	C(81)	9203(9)	4637(2)	2639(1)	16(2)
C(50)	3929(10)	109(3)	2627(2)	19(2)	C(82)	9764(9)	4414(2)	2398(1)	20(2)
C(51)	9029(9)	181(3)	4584(2)	37(2)	C(83)	8389(9)	4540(2)	2177(2)	18(2)
C(52)	1947(10)	8679(3)	4763(2)	36(2)	C(84)	6454(9)	4907(3)	2193(2)	19(2)
C(53)	9165(9)	9094(3)	2024(1)	31(2)	C(85)	5874(9)	5111(2)	2435(1)	18(2)
C(54)	6311(9)	559(2)	1808(1)	29(2)	C(86)	7286(9)	4975(2)	2659(1)	19(2)
S(13)	7261(2)	6842(1)	3849(1)	23(1)	C(87)	7238(8)	5364(2)	4702(1)	25(2)
S(14)	3224(2)	6081(1)	3951(1)	20(1)	C(88)	4494(9)	3950(2)	4592(1)	30(2)
S(15)	2597(2)	6168(1)	3299(1)	23(1)	C(89)	639(9)	3955(3)	1908(2)	36(2)
S(16)	6716(2)	6905(1)	3195(1)	21(1)	C(90)	3566(9)	5463(2)	1944(1)	28(2)
O(13)	5921(6)	7367(2)	4832(1)	22(1)	S(21)	6747(2)	1857(1)	3604(1)	22(1)
O(14)	2399(6)	6727(2)	4913(1)	22(1)	S(22)	960(2)	1148(1)	3572(1)	23(1)
O(15)	1157(6)	6667(2)	2251(1)	25(1)	S(23)	187(2)	1205(1)	2911(1)	22(1)
O(16)	4660(6)	7326(2)	2172(1)	26(1)	S(24)	5972(2)	1892(1)	2975(1)	21(1)
C(55)	4997(9)	6499(2)	3709(2)	15(2)	O(21)	8776(6)	2126(2)	4588(1)	24(1)
C(56)	5903(9)	6799(2)	4175(1)	17(2)	O(22)	2276(6)	1451(2)	4584(1)	29(1)
C(57)	6630(10)	7110(2)	4379(2)	19(2)	O(23)	9272(6)	1725(2)	1855(1)	24(1)
C(58)	5413(10)	7076(3)	4617(2)	18(2)	O(24)	5705(6)	2332(2)	1911(1)	23(1)
C(59)	3498(10)	6712(3)	4667(2)	17(2)	C(91)	8694(9)	1527(2)	3396(2)	18(2)
C(60)	2807(10)	6399(2)	4469(2)	18(2)	C(92)	8446(9)	1776(2)	3891(1)	16(2)
C(61)	3990(9)	6444(2)	4223(2)	14(2)	C(93)	7844(9)	2018(2)	4124(1)	15(2)
C(62)	4767(9)	6538(2)	3435(2)	16(2)	C(94)	9202(9)	1916(2)	4349(2)	22(2)
C(63)	3111(9)	6506(2)	2960(1)	14(2)	C(95)	1172(9)	1550(2)	4342(2)	22(2)
C(64)	1768(9)	6428(3)	2745(2)	21(2)	C(96)	1840(9)	1307(3)	4112(2)	22(2)
C(65)	2319(9)	6704(3)	2485(2)	19(2)	C(97)	398(9)	1440(2)	3888(1)	18(2)
C(66)	4255(9)	7071(2)	2437(2)	17(2)	C(98)	8377(9)	1540(2)	3130(2)	19(2)
C(67)	5579(9)	7150(2)	2652(2)	21(2)	C(99)	8811(9)	1501(2)	2609(2)	16(2)
C(68)	5027(9)	6864(2)	2913(2)	14(2)	C(100)	9676(9)	1449(2)	2347(2)	17(2)
C(69)	7731(9)	7788(3)	4782(2)	31(2)	C(101)	8607(10)	1731(3)	2119(2)	21(2)
C(70)	535(9)	6332(2)	4993(1)	28(2)	C(102)	6572(10)	2068(3)	2153(2)	24(2)
C(71)	9347(9)	6242(2)	2283(1)	31(2)	C(103)	5729(10)	2104(3)	2413(2)	21(2)
C(72)	6412(9)	7766(3)	2118(1)	29(2)	C(104)	6852(9)	1823(2)	2640(1)	17(2)
S(17)	7639(2)	5224(1)	3617(1)	22(1)	C(105)	6863(9)	2513(2)	4594(1)	29(2)
S(18)	1814(2)	4515(1)	3558(1)	20(1)	C(106)	4115(9)	1021(3)	4606(1)	27(2)

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(107)	1210(9)	1360(3)	1810(1)	28(2)	H(15A)	5093	2295	1022	38
C(108)	3937(9)	2758(3)	1936(1)	31(2)	H(15B)	3974	2007	1303	38
N(1)	6861(8)	3519(2)	3316(1)	23(2)	H(15C)	3269	1801	1030	38
N(2)	952(8)	2894(2)	3237(1)	22(2)	H(16A)	2863	548	1250	45
N(3)	7356(9)	3657(2)	3993(1)	31(2)	H(16B)	1269	68	1167	45
N(4)	3104(8)	2810(2)	3874(1)	31(2)	H(16C)	1318	168	1473	45
N(5)	549(8)	2814(2)	2553(1)	30(2)	H(17A)	4982	9495	1317	53
N(6)	4737(8)	3612(2)	2675(1)	34(2)	H(17B)	3952	9266	1610	53
C(109)	8335(9)	3371(2)	3517(2)	22(2)	H(17C)	3202	8983	1359	53
C(110)	374(9)	3065(2)	3476(2)	18(2)	H(18A)	2931	7822	1548	56
C(111)	9488(10)	3049(2)	3037(2)	22(2)	H(18B)	1299	7280	1573	56
C(112)	7438(9)	3347(3)	3076(2)	25(2)	H(18C)	1747	7575	1831	56
C(113)	7776(10)	3541(3)	3779(2)	23(2)	H(21)	6659	4014	884	22
C(114)	1910(10)	2914(2)	3699(2)	25(2)	H(24)	301	2878	811	17
C(115)	102(10)	2903(3)	2771(2)	20(2)	H(28)	6324	6993	938	22
C(116)	5901(10)	3499(3)	2853(2)	27(2)	H(31)	-33	5886	835	19
N(7)	6034(8)	8520(2)	3324(2)	27(2)	H(33A)	7240	4056	1343	54
N(8)	1934(8)	7867(2)	3439(2)	31(2)	H(33B)	5695	4398	1530	54
N(9)	7642(8)	8558(2)	3980(1)	33(2)	H(33C)	5787	4597	1212	54
N(10)	1782(11)	7748(3)	4140(2)	38(3)	H(34A)	7798	2893	1176	43
N(11)	267(8)	7899(2)	2777(1)	37(2)	H(34B)	8163	2704	1490	43
N(12)	5919(10)	8782(2)	2622(2)	32(2)	H(34C)	9562	2397	1276	43
C(117)	5277(10)	8320(3)	3579(2)	28(2)	H(35A)	7629	6677	1402	50
C(118)	3221(11)	8002(3)	3640(2)	29(2)	H(35B)	6327	6889	1651	50
C(119)	2686(10)	8070(3)	3187(2)	28(2)	H(35C)	6133	7251	1355	50
C(120)	4708(10)	8396(3)	3124(2)	25(2)	H(36A)	7908	5667	1233	53
C(121)	6619(10)	8445(3)	3804(2)	28(2)	H(36B)	8642	5296	1510	53
C(122)	2401(13)	7843(3)	3919(2)	33(4)	H(36C)	9769	5175	1232	53
C(123)	1300(10)	7966(3)	2959(2)	30(2)	H(39)	7913	221	4090	26
C(124)	5414(12)	8611(3)	2847(2)	23(3)	H(42)	1569	9020	4252	27
N(13)	7002(8)	5305(2)	41(1)	19(2)	H(46)	-393	9345	2495	19
N(14)	6220(8)	5381(2)	724(1)	30(2)	H(49)	6027	508	2332	28
N(15)	503(10)	4583(3)	598(2)	39(2)	H(51A)	9568	225	4760	56
C(125)	5458(11)	5143(2)	245(2)	22(2)	H(51B)	8497	557	4493	56
C(126)	3446(10)	4845(3)	204(2)	24(2)	H(51C)	10236	42	4476	56
C(127)	5883(9)	5289(3)	511(2)	23(2)	H(52A)	546	8867	4706	54
C(128)	1780(12)	4700(3)	421(2)	29(3)	H(52B)	1856	8537	4956	54
N(16)	2004(8)	9662(2)	54(1)	20(2)	H(52C)	2231	8353	4665	54
N(17)	5854(9)	260(3)	605(2)	35(2)	H(53A)	8667	9002	1853	47
N(18)	1522(9)	9374(2)	757(2)	33(2)	H(53B)	7909	9237	2123	47
C(129)	8539(10)	99(3)	199(2)	21(2)	H(53C)	9775	8744	2130	47
C(130)	578(11)	9771(2)	251(2)	21(2)	H(54A)	6068	931	1871	43
C(131)	7034(12)	199(3)	420(2)	26(2)	H(54B)	6565	625	1612	43
C(132)	1123(10)	9544(3)	531(2)	23(2)	H(54C)	7606	365	1894	43
H(3)	5901	1982	633	23	H(57)	7935	7337	4350	23
H(6)	2159	746	785	23	H(60)	1541	6158	4501	21
H(10)	5126	8920	964	24	H(64)	498	6188	2776	25
H(13)	1442	7703	1120	20	H(67)	6837	7394	2621	25

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(69A)	9103	7590	4739	47	H(88C)	5773	4099	4479	44
H(69B)	7925	7968	4942	47	H(89A)	2021	4149	1936	54
H(69C)	7374	8088	4630	47	H(89B)	693	3841	1729	54
H(70A)	-679	6435	4870	42	H(89C)	451	3610	2044	54
H(70B)	25	6364	5176	42	H(90A)	2368	5325	2074	43
H(70C)	1013	5933	4985	42	H(90B)	2985	5537	1763	43
H(71A)	8762	6214	2107	47	H(90C)	4173	5822	1989	43
H(71B)	8165	6367	2399	47	H(93)	6540	2247	4129	18
H(71C)	9910	5862	2365	47	H(97)	789	1290	3728	21
H(72A)	6109	8072	2227	44	H(100)	10970	1224	2327	20
H(72B)	6447	7933	1928	44	H(103)	4407	2316	2436	25
H(72C)	7845	7585	2165	44	H(10A)	7037	2845	4450	44
H(75)	7229	5369	4185	24	H(10B)	6758	2651	4768	44
H(78)	3707	4246	4098	19	H(10C)	5511	2303	4568	44
H(82)	11055	4183	2387	24	H(10D)	1409	1344	1618	42
H(85)	4569	5335	2449	21	H(10E)	977	968	1908	42
H(87A)	7194	5740	4585	38	H(10F)	2533	1527	1875	42
H(87B)	7125	5423	4890	38	H(10G)	2648	2563	2032	47
H(87C)	5998	5126	4664	38	H(10H)	3514	2943	1757	47
H(88A)	3816	3634	4517	44	H(10I)	4468	3054	2036	47
H(88B)	4979	3805	4774	44					

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	24(1)	22(1)	19(2)	1(1)	-2(1)	5(1)	S(5)	18(1)	25(1)	21(2)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
S(2)	21(1)	22(1)	20(2)	-3(1)	-2(1)	3(1)	S(6)	24(1)	23(1)	21(2)	-3(1)	1(1)	-5(1)
S(3)	21(1)	24(1)	18(2)	-3(1)	-2(1)	4(1)	S(7)	24(1)	22(1)	24(2)	-5(1)	-2(1)	-4(1)
S(4)	24(1)	24(1)	19(2)	-2(1)	-2(1)	7(1)	S(8)	20(1)	26(1)	16(2)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
O(1)	31(3)	26(3)	10(4)	3(3)	12(3)	7(2)	O(5)	33(3)	31(3)	21(4)	-7(3)	-1(2)	-8(2)
O(2)	31(3)	29(3)	13(4)	4(3)	0(3)	10(2)	O(6)	23(3)	37(3)	23(5)	-6(3)	3(3)	-6(2)
O(3)	24(2)	37(3)	22(4)	-7(3)	0(2)	9(2)	O(7)	27(2)	30(3)	21(4)	-4(3)	-1(2)	-8(2)
O(4)	28(3)	38(3)	24(4)	2(3)	-6(3)	13(2)	O(8)	25(3)	36(3)	16(4)	-1(3)	0(3)	-11(2)
C(1)	19(4)	13(3)	29(7)	-6(4)	0(4)	0(3)	C(19)	12(3)	15(3)	23(6)	-1(4)	3(4)	-1(3)
C(2)	16(3)	13(3)	10(6)	5(4)	7(4)	1(3)	C(20)	21(4)	16(3)	17(6)	0(4)	-2(4)	8(3)
C(3)	15(4)	21(4)	22(7)	-1(4)	0(4)	0(3)	C(21)	22(4)	17(3)	15(6)	4(4)	-6(4)	1(3)
C(4)	19(4)	23(4)	18(7)	-4(4)	2(4)	-3(3)	C(22)	30(4)	18(4)	23(7)	-8(4)	-15(4)	5(3)
C(5)	31(4)	17(4)	20(7)	-2(4)	0(5)	-4(3)	C(23)	20(4)	14(3)	21(7)	0(4)	-3(4)	4(3)
C(6)	23(4)	20(4)	14(6)	0(4)	-2(4)	6(3)	C(24)	15(3)	13(3)	13(6)	4(4)	3(4)	-2(3)
C(7)	24(4)	16(3)	7(6)	3(4)	2(4)	-10(3)	C(25)	23(4)	16(3)	8(6)	2(4)	-3(4)	2(3)
C(8)	29(4)	13(3)	9(6)	2(4)	-6(4)	-1(3)	C(26)	17(4)	16(3)	19(6)	0(4)	6(4)	1(3)
C(9)	18(3)	14(3)	4(5)	6(3)	-3(3)	-2(3)	C(27)	17(3)	11(3)	17(6)	2(4)	11(4)	1(3)
C(10)	20(4)	21(4)	21(6)	-6(4)	-4(4)	1(3)	C(28)	12(4)	20(4)	22(7)	-4(4)	1(4)	-3(3)
C(11)	18(4)	22(4)	19(6)	-6(4)	2(4)	7(3)	C(29)	19(4)	25(4)	25(7)	-8(4)	-1(4)	3(3)
C(12)	20(4)	25(4)	16(6)	5(4)	-2(4)	-4(3)	C(30)	16(4)	17(3)	5(6)	6(4)	8(4)	-3(3)
C(13)	11(3)	18(3)	20(6)	-2(4)	1(4)	6(3)	C(31)	14(3)	16(3)	19(6)	-2(4)	1(4)	-5(3)
C(14)	19(3)	20(3)	23(6)	-8(4)	-2(4)	-2(3)	C(32)	16(4)	12(3)	23(6)	-7(4)	-1(4)	4(3)
C(15)	29(4)	25(4)	20(6)	-1(4)	3(4)	7(3)	C(33)	38(4)	35(4)	37(7)	-9(4)	-9(4)	-15(3)
C(16)	38(4)	30(4)	20(6)	4(4)	-7(4)	15(3)	C(34)	21(4)	36(4)	27(6)	3(4)	4(4)	-10(3)
C(17)	32(4)	41(4)	33(7)	-9(4)	0(4)	25(3)	C(35)	31(4)	40(4)	32(7)	-8(4)	-8(4)	-10(3)
C(18)	29(4)	51(5)	29(7)	5(4)	-14(4)	10(3)	C(36)	31(4)	40(4)	33(7)	-1(4)	-2(4)	-18(3)



	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(9)	23(1)	24(1)	24(2)	0(1)	-4(1)	-6(1)	C(72)	33(4)	41(4)	11(6)	6(4)	4(4)	-19(3)
S(10)	23(1)	22(1)	19(2)	0(1)	-2(1)	-3(1)	S(17)	23(1)	23(1)	21(2)	-6(1)	-7(1)	7(1)
S(11)	20(1)	21(1)	20(2)	-2(1)	-4(1)	-2(1)	S(18)	20(1)	21(1)	19(2)	-4(1)	-4(1)	4(1)
S(12)	22(1)	23(1)	19(2)	-1(1)	-2(1)	-5(1)	S(19)	21(1)	24(1)	18(2)	-4(1)	-4(1)	4(1)
O(9)	30(2)	40(3)	24(4)	-7(3)	-6(3)	-12(2)	S(20)	23(1)	25(1)	17(2)	-5(1)	-5(1)	7(1)
O(10)	29(3)	31(3)	25(5)	4(3)	-3(3)	-15(2)	O(17)	22(2)	25(2)	20(4)	-4(3)	1(2)	7(2)
O(11)	25(2)	35(3)	15(4)	-8(3)	-3(2)	-6(2)	O(18)	18(2)	25(2)	23(4)	-4(2)	-7(2)	5(2)
O(12)	24(3)	25(3)	14(4)	4(3)	6(3)	-8(2)	O(19)	30(2)	34(3)	19(4)	-13(3)	-7(2)	16(2)
C(37)	22(4)	14(3)	6(6)	3(4)	3(4)	5(3)	O(20)	25(2)	38(3)	22(4)	-10(3)	-8(2)	11(2)
C(38)	22(4)	17(3)	2(6)	6(4)	6(3)	0(3)	C(73)	18(3)	11(3)	21(6)	0(4)	-2(4)	-2(2)
C(39)	16(4)	24(4)	23(7)	0(4)	1(4)	0(3)	C(74)	21(4)	14(3)	4(5)	3(3)	-3(3)	-2(3)
C(40)	22(4)	19(4)	13(6)	1(4)	-4(4)	-7(3)	C(75)	18(3)	11(3)	31(6)	0(4)	-6(4)	3(3)
C(41)	21(4)	24(4)	12(6)	13(4)	10(4)	-4(3)	C(76)	17(3)	18(3)	9(6)	3(4)	9(4)	-4(3)
C(42)	16(4)	21(4)	32(7)	-6(4)	-6(4)	-2(3)	C(77)	14(3)	22(4)	16(6)	-5(4)	-4(4)	-3(3)
C(43)	15(4)	16(3)	21(6)	-2(4)	2(4)	1(3)	C(78)	12(3)	17(3)	18(6)	-1(4)	1(4)	-1(3)
C(44)	19(3)	17(3)	19(6)	-1(4)	-2(4)	3(3)	C(79)	19(3)	15(3)	19(6)	-7(4)	1(3)	-1(3)
C(45)	20(3)	17(3)	19(6)	-2(4)	-1(4)	5(3)	C(80)	17(3)	14(3)	17(6)	-1(4)	0(4)	2(3)
C(46)	12(3)	15(3)	19(6)	0(4)	5(4)	-2(3)	C(81)	21(4)	14(3)	13(6)	3(3)	-3(3)	-3(3)
C(47)	15(4)	16(3)	15(6)	2(4)	3(4)	2(3)	C(82)	20(3)	14(3)	27(6)	-5(4)	-3(4)	5(3)
C(48)	23(4)	17(4)	8(6)	6(4)	2(4)	4(3)	C(83)	22(4)	22(4)	7(6)	4(4)	3(4)	-2(3)
C(49)	13(3)	24(4)	36(7)	-13(4)	-3(4)	-2(3)	C(84)	16(3)	25(4)	18(6)	-3(4)	-6(4)	1(3)
C(50)	20(4)	23(4)	16(6)	-7(4)	-4(4)	7(3)	C(85)	14(3)	15(3)	23(6)	0(4)	0(4)	2(3)
C(51)	27(4)	41(4)	44(7)	-5(4)	-15(4)	-9(3)	C(86)	14(3)	18(3)	24(6)	-5(4)	-2(3)	2(3)
C(52)	40(4)	38(4)	25(7)	13(4)	1(4)	-17(3)	C(87)	18(3)	28(4)	30(6)	-8(4)	3(3)	2(3)
C(53)	35(4)	35(4)	24(6)	-5(4)	0(4)	-17(3)	C(88)	24(4)	32(4)	33(6)	-7(4)	-13(4)	10(3)
C(54)	28(4)	33(4)	21(6)	5(4)	2(4)	-7(3)	C(89)	43(4)	44(4)	23(6)	-12(4)	4(4)	13(4)
S(13)	20(1)	26(1)	22(2)	-2(1)	-2(1)	-2(1)	C(90)	23(4)	37(4)	26(6)	-4(4)	-7(4)	4(3)
S(14)	22(1)	20(1)	19(2)	-2(1)	-1(1)	-5(1)	S(21)	21(1)	25(1)	20(2)	-5(1)	-5(1)	2(1)
S(15)	24(1)	23(1)	19(2)	1(1)	-4(1)	-4(1)	S(22)	26(1)	24(1)	22(2)	-7(1)	-5(1)	7(1)
S(16)	21(1)	22(1)	18(2)	1(1)	-5(1)	-3(1)	S(23)	21(1)	22(1)	24(2)	-5(1)	-3(1)	4(1)
O(13)	20(2)	30(2)	16(4)	-8(3)	3(2)	-7(2)	S(24)	19(1)	24(1)	20(2)	-5(1)	-3(1)	4(1)
O(14)	19(2)	28(3)	20(4)	-5(3)	1(2)	-8(2)	O(21)	30(3)	28(3)	16(4)	-8(3)	-3(2)	6(2)
O(15)	30(2)	25(2)	18(4)	5(2)	-6(2)	-9(2)	O(22)	34(3)	30(3)	25(4)	-4(3)	-10(3)	5(2)
O(16)	26(3)	30(3)	17(4)	7(3)	-3(3)	-13(2)	O(23)	25(3)	28(3)	20(4)	-3(3)	1(3)	7(2)
C(55)	20(3)	16(3)	8(6)	2(4)	1(4)	3(3)	O(24)	29(2)	27(2)	13(4)	2(2)	-3(2)	13(2)
C(56)	16(3)	21(3)	11(6)	4(4)	7(3)	3(3)	C(91)	15(3)	16(3)	22(6)	-3(4)	-3(4)	1(2)
C(57)	13(3)	21(4)	19(6)	5(4)	-1(4)	-7(3)	C(92)	17(3)	12(3)	20(6)	-3(4)	1(3)	-3(3)
C(58)	17(4)	23(4)	15(6)	-4(4)	0(4)	-5(3)	C(93)	15(3)	19(3)	10(5)	-1(4)	0(3)	4(3)
C(59)	21(4)	21(4)	6(6)	5(4)	1(4)	1(3)	C(94)	24(4)	15(3)	26(6)	-3(4)	2(4)	-2(3)
C(60)	20(4)	18(4)	13(6)	4(4)	2(4)	-6(3)	C(95)	24(4)	19(4)	23(6)	-2(4)	-7(4)	-3(3)
C(61)	15(3)	16(3)	9(6)	3(4)	1(3)	1(3)	C(96)	29(4)	23(4)	12(6)	-1(4)	-3(4)	-12(3)
C(62)	16(3)	19(3)	11(6)	0(4)	6(4)	3(3)	C(97)	20(3)	20(3)	15(6)	-8(4)	8(3)	-1(3)
C(63)	16(3)	17(3)	7(5)	4(3)	3(3)	1(3)	C(98)	19(3)	15(3)	22(6)	-4(4)	3(4)	-4(3)
C(64)	18(4)	21(4)	22(6)	2(4)	-4(4)	-5(3)	C(99)	14(3)	19(3)	18(6)	-7(4)	-2(4)	3(3)
C(65)	20(4)	22(4)	15(6)	-1(4)	-6(4)	0(3)	C(100)	19(4)	16(3)	17(6)	-5(4)	-1(4)	2(3)
C(66)	21(4)	15(3)	13(6)	9(4)	1(4)	1(3)	C(101)	21(4)	16(3)	27(7)	-4(4)	-6(4)	0(3)
C(67)	19(4)	16(3)	23(7)	6(4)	0(4)	-5(3)	C(102)	23(4)	23(4)	28(7)	-5(4)	-10(4)	-1(3)
C(68)	19(4)	13(3)	8(6)	-1(4)	-1(4)	1(3)	C(103)	23(4)	22(4)	18(6)	-3(4)	-4(4)	4(3)
C(69)	26(4)	34(4)	35(7)	-8(4)	-1(4)	-14(3)	C(104)	17(3)	20(3)	16(6)	-5(4)	5(3)	-7(3)
C(70)	19(4)	38(4)	27(6)	-4(4)	3(4)	-10(3)	C(105)	30(4)	32(4)	25(6)	-8(4)	2(4)	9(3)
C(71)	29(4)	24(4)	41(7)	-5(4)	-6(4)	-10(3)	C(106)	17(3)	32(4)	31(6)	-4(4)	-4(4)	11(3)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12		U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(107)	26(4)	36(4)	24(6)	-8(4)	10(4)	-1(3)	C(117)	19(4)	20(4)	43(8)	0(5)	-9(5)	7(3)
C(108)	30(4)	37(4)	24(6)	-1(4)	-2(4)	20(3)	C(118)	22(4)	15(4)	47(8)	4(5)	2(5)	10(3)
N(1)	21(3)	12(3)	36(6)	-4(3)	-2(3)	-5(2)	C(119)	16(4)	17(4)	51(8)	-6(5)	-2(5)	9(3)
N(2)	22(3)	17(3)	30(5)	-8(3)	-1(3)	-1(2)	C(120)	14(4)	14(4)	44(8)	6(4)	3(5)	-2(3)
N(3)	30(3)	21(3)	39(6)	-2(4)	6(4)	-6(2)	C(121)	18(4)	17(4)	45(7)	3(4)	16(4)	1(3)
N(4)	32(3)	30(3)	28(6)	6(3)	3(3)	-4(3)	C(122)	16(5)	23(5)	56(10)	4(7)	-7(7)	1(4)
N(5)	24(3)	30(4)	37(6)	-7(4)	5(4)	-2(2)	C(123)	19(4)	25(4)	45(7)	-3(4)	0(4)	2(3)
N(6)	23(3)	28(3)	46(6)	2(3)	3(3)	-6(3)	C(124)	17(5)	16(4)	33(8)	7(6)	3(6)	-2(3)
C(109)	21(4)	12(3)	33(7)	-4(4)	4(4)	-5(3)	N(13)	23(3)	15(3)	16(5)	1(3)	0(3)	5(2)
C(110)	16(4)	9(3)	28(6)	2(4)	3(4)	-2(3)	N(14)	23(3)	30(3)	37(6)	-7(4)	-8(3)	4(2)
C(111)	24(4)	14(3)	28(7)	-2(4)	4(4)	-7(3)	N(15)	28(4)	28(4)	62(8)	-7(4)	-7(4)	2(3)
C(112)	14(4)	19(4)	43(7)	-8(4)	1(4)	-2(3)	C(125)	26(4)	13(3)	27(7)	-1(4)	-6(4)	6(3)
C(113)	16(4)	17(4)	35(8)	0(5)	1(5)	-1(3)	C(126)	20(4)	15(3)	38(7)	-10(4)	-6(4)	5(3)
C(114)	19(4)	17(4)	38(7)	-4(4)	1(4)	3(3)	C(127)	15(3)	15(4)	41(7)	-6(4)	-6(4)	1(3)
C(115)	24(4)	13(4)	24(7)	-2(4)	1(5)	2(3)	C(128)	15(5)	14(4)	59(11)	-9(5)	-11(5)	9(3)
C(116)	14(4)	20(4)	50(7)	-15(4)	-2(4)	3(3)	N(16)	19(3)	15(3)	26(6)	0(4)	3(4)	-2(2)
N(7)	19(3)	19(3)	41(6)	-3(4)	0(4)	1(2)	N(17)	35(4)	28(3)	42(7)	-4(4)	-7(4)	-1(3)
N(8)	19(3)	20(3)	55(7)	-5(4)	-3(4)	3(2)	N(18)	27(3)	21(3)	50(7)	2(4)	-3(4)	-5(2)
N(9)	29(3)	26(3)	43(6)	-3(3)	-1(3)	-3(3)	C(129)	17(4)	11(3)	34(7)	2(4)	9(4)	-9(3)
N(10)	21(4)	32(4)	55(8)	12(5)	0(5)	0(3)	C(130)	23(4)	10(3)	29(7)	5(4)	-1(4)	-6(3)
N(11)	26(3)	31(3)	55(6)	-6(4)	-10(4)	1(3)	C(131)	25(5)	14(4)	39(8)	-2(5)	-12(5)	0(4)
N(12)	29(4)	19(4)	45(7)	0(4)	6(5)	-4(3)	C(132)	10(4)	15(4)	43(8)	0(5)	6(5)	1(3)

## TM-DBTTF[FeCl<sub>4</sub>]

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 123 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer	
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> Fe O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	
Kristallsystem/Raumgruppe	monoklin, C2/c	
Zellabmessungen	a = 11.642(3) Å	$\alpha$ = 90°.
	b = 31.751(6) Å	$\beta$ = 105.285(7)°.
	c = 6.9428(15) Å	$\gamma$ = 90°.
Volumen	2475.6(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Absorptionskoeffizient	1.402 mm <sup>-1</sup>	
Reflexe, davon unabhängig	9200, 1949 [R(int) = 0.4215]	
Parameter	143	
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0761, wR2 = 0.1349	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.3159, wR2 = 0.2037	
Goodness-of-fit	0.854	
Restelektronendichte	0.446 / -0.492	

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

S(1)-C(1)	1.690(11)	S(2)-C(7)	1.736(12)
S(1)-C(2)	1.732(11)	Fe(1)-Cl(1)	2.158(5)
S(2)-C(1)	1.738(11)	Fe(1)-Cl(2)	2.136(6)

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	-3463(3)	-4595(1)	497(6)	59(1)	C(9)	-6183(11)	-2720(4)	-160(20)	73(5)
S(2)	-6011(3)	-4419(1)	-306(6)	52(1)	Fe(1)	-5000	-956(1)	2500	94(1)
O(1)	-2753(8)	-2991(2)	508(13)	65(3)	Cl(1)	-6331(4)	-1362(2)	656(8)	137(2)
O(2)	-4962(8)	-2830(2)	39(14)	62(3)	Cl(2)	-4173(6)	-578(2)	701(12)	218(4)
C(1)	-4863(10)	-4785(3)	85(19)	47(4)	H(3)	-2233	-3797	707	56
C(2)	-3870(11)	-4068(3)	329(19)	43(3)	H(6)	-6285	-3506	-294	62
C(3)	-3039(11)	-3741(4)	523(17)	47(4)	H(8A)	-1407	-3198	-457	97
C(4)	-3458(13)	-3332(4)	433(19)	49(4)	H(8B)	-1161	-3210	1874	97
C(5)	-4680(13)	-3249(4)	70(20)	51(4)	H(8C)	-1124	-2780	780	97
C(6)	-5481(11)	-3565(4)	-118(17)	52(4)	H(9A)	-6487	-2883	760	110
C(7)	-5078(12)	-3984(4)	-43(18)	49(4)	H(9B)	-6643	-2778	-1501	110
C(8)	-1509(11)	-3050(4)	690(20)	65(4)	H(9C)	-6237	-2426	117	110

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
S(1)	52(3)	45(2)	78(3)	1(2)	15(2)	-6(2)
S(2)	44(2)	53(2)	61(3)	-2(2)	15(2)	-7(2)
O(1)	40(6)	55(6)	98(8)	7(5)	14(5)	-5(5)
O(2)	49(7)	43(6)	99(8)	6(5)	26(6)	-5(5)
C(1)	33(8)	57(8)	52(9)	3(8)	12(6)	-1(8)
C(2)	38(9)	32(7)	61(10)	-7(7)	15(7)	3(7)
C(3)	43(9)	47(8)	49(10)	-6(7)	9(7)	-12(8)
C(4)	49(10)	47(9)	54(10)	-3(8)	18(8)	-14(8)
C(5)	55(11)	40(10)	60(11)	10(7)	21(8)	4(8)
C(6)	59(10)	52(10)	48(10)	1(8)	20(8)	-2(8)
C(7)	63(11)	49(9)	38(9)	8(7)	19(8)	-12(8)
C(8)	43(10)	69(9)	94(12)	-13(8)	38(8)	-18(7)
C(9)	48(11)	55(9)	107(14)	12(8)	4(9)	6(7)
Fe(1)	51(2)	98(3)	141(4)	0	41(2)	0
Cl(1)	73(4)	212(6)	115(4)	-18(4)	6(3)	-33(3)
Cl(2)	166(6)	180(5)	365(11)	131(6)	170(6)	48(4)

## TM-DBTTF[CuCl<sub>2</sub>]

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung.

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> Cu O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Kristallsystem/Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	$a = 7.3814(6)$ Å $\alpha = 77.322(5)^\circ$ $b = 7.9742(5)$ Å $\beta = 83.288(4)^\circ$ $c = 9.1777(7)$ Å $\gamma = 84.816(5)^\circ$
Volumen	522.26(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
Absorptionskoeffizient	1.723 mm <sup>-1</sup>
Reflexe, davon unabhängig	8246, 2056 [R(int) = 0.1207]
Parameter	165
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0724
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1388, wR2 = 0.0903
Goodness-of-fit	0.916
Restelektronendichte	0.477 / -0.518

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
S(1)	9524(2)	2063(2)	3070(1)	26(1)	C(9)	4492(8)	1911(7)	3313(6)	24(1)
S(2)	1403(2)	8217(2)	3696(1)	25(1)	Cu(1)	5000	5000	0	31(1)
O(1)	6962(4)	8439(4)	2304(4)	27(1)	Cl(1)	2545(2)	6463(2)	409(1)	35(1)
O(2)	3947(4)	1833(4)	4877(3)	25(1)	H(1)	8530(60)	5590(50)	1630(50)	14(13)
C(1)	9603(6)	827(5)	4867(5)	20(1)	H(2)	3190(50)	4910(50)	3280(40)	7(12)
C(2)	8504(6)	3916(6)	3632(5)	21(1)	H(3)	7280(50)	9840(50)	310(40)	12(12)
C(3)	8140(7)	5470(6)	2615(6)	22(1)	H(4)	6940(60)	7930(60)	230(50)	39(16)
C(4)	7347(6)	6854(5)	3161(5)	22(1)	H(5)	8920(70)	8470(50)	390(50)	31(14)
C(5)	6851(6)	6711(6)	4711(5)	22(1)	H(6)	5180(70)	810(70)	3270(50)	53(17)
C(6)	2794(6)	4826(6)	4270(6)	19(1)	H(7)	5260(50)	2810(50)	2970(40)	12(12)
C(7)	1962(6)	6228(5)	4841(5)	21(1)	H(8)	3240(60)	2190(50)	2690(50)	25(13)
C(8)	7501(10)	8686(7)	719(7)	36(2)					

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel

S(1)-C(1)	1.730(4)	S(2)-C(7)	1.744(4)
S(1)-C(2)	1.749(4)	Cu(1)-Cl(1)	2.1066(13)
S(2)-C(1)	1.727(5)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)	180.0

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>		U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
S(1)	31(1)	19(1)	26(1)	-7(1)	-3(1)	6(1)	C(5)	18(3)	17(3)	33(3)	-11(2)	-3(2)	3(2)
S(2)	30(1)	19(1)	26(1)	-5(1)	-3(1)	3(1)	C(6)	18(3)	23(3)	17(3)	-6(2)	3(2)	-1(2)
O(1)	36(2)	16(2)	27(2)	-5(2)	-4(2)	9(2)	C(7)	19(3)	19(3)	26(3)	-6(2)	-4(2)	-3(2)
O(2)	30(2)	20(2)	23(2)	-6(2)	0(2)	6(2)	C(8)	54(5)	19(3)	29(4)	3(3)	3(3)	2(3)
C(1)	22(3)	19(2)	20(3)	-5(2)	-3(2)	-5(2)	C(9)	30(4)	15(3)	28(3)	-5(2)	4(3)	-3(3)
C(2)	17(3)	20(3)	27(3)	-11(2)	-2(2)	2(2)	Cu(1)	37(1)	27(1)	27(1)	-6(1)	0(1)	0(1)
C(3)	18(3)	22(3)	26(3)	-3(3)	-2(3)	-4(2)	Cl(1)	40(1)	34(1)	28(1)	-7(1)	-3(1)	5(1)
C(4)	25(3)	14(3)	23(3)	-1(2)	-3(2)	1(2)							

## TM-DBTTF[CuBr<sub>2</sub>]

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung.

Messbedingungen	Mo-K $\alpha$ (0,71073 Å), 293 K, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer		
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> Cu O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>		
Kristallsystem/Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$		
Zellabmessungen	$a = 7.4500(4)$ Å	$\alpha = 77.429(3)^\circ$	
	$b = 7.9678(5)$ Å	$\beta = 83.712(4)^\circ$	
	$c = 9.4828(4)$ Å	$\gamma = 85.050(3)^\circ$	
Volumen	544.97(5) Å <sup>3</sup>		
Z	2		
Absorptionskoeffizient	4.878 mm <sup>-1</sup>		
Reflexe, davon unabhängig	8807, 2483 [R(int) = 0.0545]		
Parameter	165		
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0756		
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.0833		
Goodness-of-fit	1.037		
Restelektronendichte	0.503 / -0.853		

Tabelle: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{Å}^2$ )

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3635(1)	1779(1)	1273(1)	22(1)
S(2)	5505(1)	7938(1)	1859(1)	22(1)
O(1)	1037(3)	8140(3)	140(2)	24(1)
O(2)	8136(3)	1593(3)	2596(2)	26(1)
C(1)	5407(4)	9171(4)	127(3)	21(1)
C(2)	3048(4)	3758(4)	167(3)	19(1)
C(3)	2205(4)	5164(4)	710(4)	20(1)
C(4)	8174(4)	3314(4)	244(3)	20(1)
C(5)	7726(4)	3174(4)	1764(3)	22(1)
C(6)	6911(4)	4555(4)	2291(4)	21(1)
C(7)	6529(4)	6095(4)	1317(3)	20(1)
C(8)	513(4)	8051(5)	1662(3)	23(1)
C(9)	7648(6)	1370(5)	4128(4)	35(1)
Cu(1)	0	5000	5000	29(1)
Br(1)	2614(1)	3536(1)	4581(1)	33(1)
H(1)	1920(40)	5030(40)	1610(40)	17(9)
H(2)	6640(40)	4490(40)	3230(40)	24(9)
H(3)	10(50)	9210(50)	1640(40)	38(10)
H(4)	-340(40)	7080(40)	2040(30)	17(8)
H(5)	1570(50)	7810(50)	2260(40)	33(10)
H(6)	7970(50)	310(50)	4500(40)	31(10)
H(7)	6220(50)	1720(50)	4400(40)	41(11)
H(8)	8240(50)	2100(50)	4620(40)	39(11)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel

S(1)-C(1)	1.726(3)	S(2)-C(7)	1.747(3)
S(1)-C(2)	1.743(3)	Cu(1)-Br(1)	2.2252(3)
S(2)-C(1)	1.726(3)	Br(1)-Cu(1)-Br(1)	180.0

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter ( $10^3 \text{ \AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
S(1)	24(1)	18(1)	24(1)	-5(1)	-4(1)	4(1)
S(2)	23(1)	19(1)	24(1)	-6(1)	-4(1)	5(1)
O(1)	25(1)	18(1)	27(1)	-6(1)	-2(1)	7(1)
O(2)	32(1)	21(1)	24(1)	-2(1)	-3(1)	6(1)
C(1)	17(1)	20(2)	27(2)	-7(1)	-6(1)	1(1)
C(2)	14(1)	19(2)	25(2)	-5(1)	-6(1)	1(1)
C(3)	18(2)	23(2)	19(2)	-7(1)	-2(1)	1(1)
C(4)	15(1)	19(2)	27(2)	-8(1)	-3(1)	3(1)
C(5)	18(2)	19(2)	29(2)	-3(1)	-6(1)	2(1)
C(6)	20(2)	20(2)	21(2)	-3(1)	-2(1)	0(1)
C(7)	17(1)	18(2)	26(2)	-7(1)	-6(1)	2(1)
C(8)	21(2)	25(2)	23(2)	-6(1)	1(1)	4(2)
C(9)	47(2)	24(2)	28(2)	2(2)	-4(2)	5(2)
Cu(1)	29(1)	30(1)	26(1)	-7(1)	1(1)	2(1)
Br(1)	33(1)	36(1)	28(1)	-8(1)	-2(1)	5(1)

## I. Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuallererst geht mein Dank an Prof. Dr. Johannes Beck für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit, ein interessantes Thema mit vielen Freiheiten untersuchen zu dürfen, sowie die Unterstützung und Diskussionen bei vielen spannenden Fragestellungen.

Desweiteren danke ich Prof. Dr. Werner Mader für die Übernahme des Koreferats sowie der gesamten Prüfungskommission.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Jörg Daniels und Dr. Christian Landvogt für die Messungen am Einkristalldiffraktometer. Meine kleinen, schlecht streuenden Kristallnadelchen waren bestimmt nicht immer dankbare Proben!

Bei Norbert Wagner möchte ich mich für die zahlreichen Messungen zu Magnetismus und elektrischer Leitfähigkeit und für die Tipps zur Interpretation der erhaltenen Daten bedanken.

Gertrud Dittmann und Dr. Petra Krieger-Beck danke ich für die Darstellung der meisten verwendeten organischen Moleküle, die meist über aufwändige, mehrstufige Syntheserouten erfolgen musste.

Dr. Ralf Weisbarth danke ich für die DSC-Messungen und Volker Bendisch für die mikroskopischen Kristallfotos.

Auch sollen die Glasbläser, mechanische und elektronische Werkstätten und die zentrale Chemikalienversorgung nicht unerwähnt bleiben, ohne die die Arbeit hier am Institut nicht möglich wäre.

Ein ganz großer Dank geht an den gesamten Arbeitskreis für die tolle Atmosphäre und insbesondere an die Teerunde, die stets Diskussionen zu chemischen und weniger chemischen Themen ermöglichte und immer für gute Laune sorgte.

Zu guter letzt danke ich meinen Eltern, Maria und Gerd, und meinem Freund Sven für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft in allen Lebenslagen.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt,

- dass ich die Arbeit ohne fremde Hilfe angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die in der Dissertation angegebenen benutzt habe; insbesondere, dass wörtlich oder sinngemäß Veröffentlichungen entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht worden sind,
- dass ich mich bis zu diesem Tage noch keiner Doktorprüfung unterzogen habe. Ebenso hat die von mir vorgelegte Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder einem ihrer Mitglieder vorgelegen,
- dass ein Dienststraf- oder Ehrengerichtsverfahren gegen mich weder geschwebt hat noch gegenwärtig schwebt.

Grafschaft, den