

**Neue  
Oxochloromolybdate(V)  
und  
Dimercaptotrithion-Komplexe**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Ingo-Alexander Hentschel**

aus

Hannover

Bonn, im April 2012



---

**Neue  
Oxochloromolybdate(V)  
und  
Dimercaptotritrithion-Komplexe**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Ingo-Alexander Hentschel**

aus

Hannover

Bonn, im April 2012

---

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

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Beck

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Mader

Tag der Promotion: \_\_.\_\_.2012

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter [http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online/](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online/) elektronisch publiziert.

Erscheinungsjahr: 2012

Meinen Dank gilt meinem Lehrer Prof. Dr. J. Beck für die mir gewährten Freiheiten in der Bearbeitung verschiedenster wissenschaftlicher Fragestellungen, der Betreuung meiner Arbeit und die vertiefenden Gesprächen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben und Herrn Prof. Dr. W. Mader für die Übernahme des Korreferats.

Ferner danke ich folgenden Personen

- meinen Arbeitskollegen aus Labor 2.017 Marianne Stanko, Steffen Eck, Andreas Eich und Niklas Wienkenhöver für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre,
- insbesondere Marianne Stanko für die erfolgreiche, ertragreiche Zusammenarbeit und den speziellen Lösungsmittel,
- Volker Bendisch für die tollen Kristallaufnahmen und den Aufnahmen der IR-Spektren und Bärbel Knopp für die vielen kleinen Tipps und Tricks zur Optimierung der Arbeitsabläufe,
- Dr. Jörg Daniels für die Einführung in die Einkristalldiffraktometrie und Dr. Ralf Weisbart für die Einführung in die REM/EDX Problematik und beiden für den damit verbundenen wissenschaftlichen Diskurs,
- Norbert Wagner für die magnetischen Messungen und der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Dr. Gregor Schnakenburg für die zur Verfügung gestellte Rechenleistung und den anschließenden Diskurs über Molekülorbitale
- den Damen im Labor 2.049 Frau Gertrud Dittmann und Frau Dr. Petra Krieger-Beck für die Herstellung so mancher Edukte und Frau Monika Jacobi und Frau Katharina Schirop für die aufmunternden Gesprächsrunden,
- allen hier nicht namentlich erwähnten Kolleginnen und Kollegen aus dem Arbeitskreis für den offenen Dialog miteinander,

Besonderen Dank gilt meinen Eltern Hans und Helga Hentschel für die Ermöglichung der Studien der Chemie und besonders danke ich Helvi für das entgegengebrachte Vertrauen in meine Person!



*Man sieht nur mit dem Herzen gut.  
Das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar.*

- Antoine de Saint-Exupéry



# Abstract

The present work deals with the synthesis and characterization of oxochloromolybdates(V) and dimercaptotritrithione complexes.

Oxochloromolybdates(V) were synthesized via Lewis acid-base reactions in evacuated glass ampoules under solvothermal conditions, while dimercaptotritrithione complexes were formed by the method of diffusion-controlled interface reactions. All substances could be obtained in form of crystals and were characterised by single-crystal x-ray diffraction.

The reaction of molybdenum oxytrichloride  $\text{MoOCl}_3$  with alkali halides leads to compounds of the general formula  $\text{M}[\text{MoOCl}_4]$  ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ). The  $[\text{MoOCl}_4]^-$  anions connect in two different ways. Two new representatives of the alkali heptachlorodioxodimolybdates(V) of the composition  $\text{M}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  with  $\text{M} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$  were discovered. The difference in the structure of these compounds is the stereochemistry of the dinuclear  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$  anions.

The reaction of molybdenum oxytrichloride  $\text{MoOCl}_3$  with alkaline earth chlorides leads to compounds of the chemical composition  $\frac{1}{\infty}[\text{M}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ). In these  $\text{SOCl}_2$  solvates, chains of connected  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  ions are present with different alkaline earth ion coordination polyhedra. With  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MoOCl}_3$  reacts in  $\text{SOCl}_2$  to the solvate-free  $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ .

Black, needle-shaped crystals of tetrathiofulvanenyl-tetrachlorooxomolybdate(V)  $\text{TTF}[\text{MoOCl}_4]$  could be obtained from  $(\text{TTF})\text{Cl}_x$  and  $\text{MoOCl}_3$ . Besides the planar  $\text{TTF}^{\cdot+}$  radical ion polymeric strands  $\frac{1}{\infty}\{[\text{MoOCl}_4]^- \}$  are present, consisting of square-pyramidal  $[\text{MoOCl}_4]^-$  ions with alternating long and short Mo-O distances of 164 ppm and 240 pm. The Mo atoms are disordered within the stacks. The compound is paramagnetic above 25 K and shows two cooperative spin ordering states at 20 K and 10 K. The conductivity is of semiconducting characteristics with low intrinsic conductivity and a band gap of 1.13 - 1.23 eV.

Besides the well known dimercaptoisotrithione (dmit) complexes, the isomeric dimercaptotritrithione ligand (dmt) gained much less attention. Here, besides a mononuclear bis chelate complex a trinuclear complex salt  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$  could be isolated. The almost planar complexes are associated via  $\text{S} \cdots \text{S}$  interactions. The diamagnetism confirms the singlet ground state and shows the indistinguishability of the Cu ions according the chemical valence attribution  $[\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})(\beta\text{-C}_3\text{S}_5)_3]^-$ . DFT calculations confirmed the experimental results.



# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Oxochloromolybdaten(V) und Dimercaptotritrithion-Komplexen.

Die Oxochloromolybdate(V) wurden durch Lewis-Säure-Base-Reaktion in evakuierten Glasampullen unter solvothermalen Bedingungen und die Dimercaptotritrithion-Komplexe nach der Methode der diffusionsgesteuerten Grenzflächenreaktion synthetisiert.

Bei den Oxochloromolybdaten(V) konnten neben allen Vertretern der Substanzklasse der Alkalitetrachlorooxomolybdate(V) der allgemeinen Zusammensetzung  $M[\text{MoOCl}_4]$  ( $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{und Cs}^+$ ) auch zwei neue Vertreter der Alkaliheptachlorodioxodimolybdate(V) der Zusammensetzung  $M[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  ( $M = \text{Rb}^+ \text{ und } \text{Cs}^+$ ) synthetisiert werden. Die Verbindungen  $M[\text{MoOCl}_4]$  enthalten zwei verschiedene Koordinationsmuster der  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Anionen. Von den zweikernigen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen konnten zwei verschiedene Stereoisomere isoliert werden.

Aus  $\text{MoOCl}_3$  und  $(\text{TTF})\text{Cl}_{0.66}$  konnten schwarze, spröde, nadelförmige Kristalle von  $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$  erhalten und strukturell aufgeklärt werden. Hier liegen neben dem planaren Tetrathiofulvalenyl-Radikalkation polymere  $\frac{1}{\infty} \{[\text{MoOCl}_4]^- \}$ -Stränge vor. Magnetische Messungen zeigen Paramagnetismus und zwei magnetische Ordnungsphänomene bei tiefen Temperaturen (20 K und 10 K). Leitfähigkeitsmessungen zeigen die Eigenschaften eines Halbleiters mit geringer Eigenleitfähigkeit und einer Bandlücke von 1.13 bis 1.23 eV.

Werden die Erdalkalichloride mit  $\text{MoOCl}_3$  in Thionylchlorid umgesetzt erhält man smaragdgrüne Einkristalle der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+} \text{ und } \text{Sr}^{2+}$ ). In den Erdalkalioxochloromolybdat(V)- $\text{SOCl}_2$ -Solvaten führt die Koordination der Polyeder zu unterschiedlichen eindimensionalen Strängen in den Strukturen. In der Bariumverbindung liegen dagegen neben den  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen isolierte Oxopentachloromolybdat-Anionen  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$  vor.

Neben den bereits gut untersuchten Dimercaptoisotrithion-Komplexen fand der isomere Dimercaptotritrithion-Ligand (dmt) in der Dithiolen-Chemie bisher sehr wenig Beachtung. Hier konnte neben einem Kupfer-Bis-Chelat-Komplex ein dreikerniger Kupfer-Komplex der Zusammensetzung  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$  isoliert werden. In der Struktur sind die nahezu planaren, dreikernigen und einwertigen  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ -Anionen über gemeinsame S  $\cdots$  S-Wechselwirkungen assoziiert. Der Diamagnetismus zeigt den Singulett-Grundzustand. Eine Unterscheidbarkeit der Cu-Ionen trotz der abgeleiteten Valenzzuordnung  $[\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})(\beta\text{-C}_3\text{S}_5)_3]^-$  ist nicht gegeben. DFT Rechnungen bestätigten die experimentellen Ergebnisse.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Chlorooxomolybdate(V)</b>	<b>5</b>
2.1	Allgemeines zu Chlorooxomolybdaten(V)	5
2.1.1	Darstellung der Chlorooxomolybdate(V)	6
2.1.2	Einkernige Chlorooxomolybdate(V)	7
2.1.3	Mehrkernige Chlorooxomolybdate(V)	8
2.1.4	Mehrkernige, eindimensional assoziierte Chlorooxomolybdate(V)	11
2.2	Adduktverbindungen von MoOCl <sub>3</sub>	13
2.2.1	Synthese der Adduktverbindungen	13
2.2.2	Strukturanalyse der Adduktverbindungen	13
2.2.3	Diskussion der Strukturen von [MoOCl <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O] und [MoOCl <sub>3</sub> · SOCl <sub>2</sub> ]	18
2.3	Die Alkalioxochloromolybdate(V)	24
2.3.1	Synthese der Alkalioxochloromolybdate(V)	24
2.3.2	Chemische Analyse der Alkalioxochloromolybdate(V)	25
2.3.3	Die Verbindungen Rb[MoOCl <sub>4</sub> ] und Cs[MoOCl <sub>4</sub> ]	27
2.3.3.1	Strukturanalyse von Rb[MoOCl <sub>4</sub> ] und Cs[MoOCl <sub>4</sub> ]	27
2.3.3.2	Diskussion der Strukturen Rb[MoOCl <sub>4</sub> ] und Cs[MoOCl <sub>4</sub> ]	32
2.3.4	Die Verbindung Na[MoOCl <sub>4</sub> ]	35
2.3.4.1	Strukturanalyse von Na[MoOCl <sub>4</sub> ]	35
2.3.4.2	Diskussion der Struktur von Na[MoOCl <sub>4</sub> ]	39
2.3.5	Die Verbindung Li[MoOCl <sub>4</sub> ]	49
2.3.5.1	Strukturanalyse von LiMoOCl <sub>4</sub>	49
2.3.5.2	Diskussion der Struktur von Li[MoOCl <sub>4</sub> ]	52
2.4	Die Alkaliheptachlorodioxodimolybdate(V)	57
2.4.1	Darstellung von M[Mo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ] mit M <sup>+</sup> = Rb <sup>+</sup> und Cs <sup>+</sup>	57

2.4.2	Die Verbindungen $M[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ mit $M^+ = \text{Rb}^+$ und $\text{Cs}^+$ . . . . .	59
2.4.2.1	Strukturanalyse von $M[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	59
2.4.2.2	Diskussion der Strukturen $M[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	63
2.4.2.3	Kristallchemische Betrachtung von $M[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	72
2.5	Erdalkalioxochloromolybdat(V)- $\text{SOCl}_2$ -Solvate . . . . .	76
2.5.1	Allgemeine Synthese der Erdalkalioxochloromolybdate(V) . . . . .	76
2.5.2	Strukturanalyse von $[M(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ mit $M = \text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Sr}^{2+}$ . . . . .	77
2.5.3	Gemeinsame Strukturmerkmale der Erdalkalioxochloromolybdat(V)- $\text{SOCl}_2$ -Solvate . . . . .	86
2.5.3.1	Diskussion der Struktur von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	88
2.5.3.2	Diskussion der isotypen Strukturen $[M(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ mit $M = \text{Ca}^{2+}$ und $\text{Sr}^{2+}$ . . . . .	92
2.5.4	Die Verbindung $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	96
2.5.4.1	Chemische Analyse von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	96
2.5.4.2	Strukturanalyse von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	97
2.5.4.3	Diskussion der Struktur von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	101
2.6	Die Verbindung $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	107
2.6.1	Die Synthese und Isolierung von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	108
2.6.2	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	109
2.6.3	Diskussion der Einkristallstruktur von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	112
2.6.4	Magnetische Eigenschaften von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	121
2.6.4.1	Magnetische Messungen von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	121
2.6.4.2	ESR-Messungen von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	125
2.6.5	Leitfähigkeitsmessungen an $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	128

**3 Dithiolen-Komplexe elektronenreicher Übergangsmetalle 131**

3.1	Allgemeines zur Dithiolen-Chemie . . . . .	131
3.1.1	Dmit und Dmt - Ein Vergleich . . . . .	132
3.1.2	Strukturell charakterisierte Dimercaptotrithion-Komplexe . . . . .	135
3.2	Homoleptische Dimercaptotrithion-Komplexe . . . . .	138
3.2.1	Allgemeine Synthese der Dimercaptotrithion-Komplexe . . . . .	138
3.3	Kupfer-Dimercaptotrithion-Komplexe . . . . .	139
3.3.1	Die Verbindung $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$ . . . . .	139
3.3.1.1	Strukturanalyse von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$ . . . . .	139

3.3.1.2	Diskussion der Struktur von $(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$ . . . . .	145
3.3.2	Die Verbindung $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	150
3.3.2.1	Synthese und Isolierung von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	150
3.3.2.2	Chemische Analyse von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	151
3.3.2.3	Einkristallstrukturanalyse von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	153
3.3.2.4	Diskussion der Strukturen von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	161
3.3.2.5	Physikalischen Eigenschaften von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	173
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>181</b>
<b>A</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>197</b>
A.1	Arbeiten unter Inertgasatmosphäre . . . . .	197
A.1.1	Schutzgasanlage . . . . .	197
A.1.2	Handschuhkästen . . . . .	198
A.2	Synthese . . . . .	199
A.2.1	Solvothermalsynthese . . . . .	199
A.2.2	Methode der diffusionsgesteuerten Grenzflächenreaktion . . . . .	200
A.3	Röntgenbeugungsuntersuchungen . . . . .	202
A.3.1	Einkristallmethoden . . . . .	202
A.4	Elementanalytik . . . . .	203
A.4.1	Elektronenmikroskopische Untersuchungen . . . . .	203
A.4.2	Elementaranalyse CHNS . . . . .	204
A.5	Massenspektroskopische Untersuchungen . . . . .	205
A.6	Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie . . . . .	205
A.7	Messung der magnetischen Suszeptibilität . . . . .	205
A.8	Messung der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	206
A.9	Dichtefunktional-Methode . . . . .	206
A.10	Verwendete Chemikalien . . . . .	207
A.10.1	Synthese von $MoCl_5$ . . . . .	207
A.10.2	Synthese von $MoOCl_3$ . . . . .	208
A.10.3	Synthese der dmit- und dmt-Präkursoren . . . . .	208
A.10.3.1	Arbeitsvorschrift: 4,5-Bis(benzoylthio)-1,2-dithiol-3-thion . . . . .	210
A.10.4	Synthese der Bis-Chelate . . . . .	211
A.10.4.1	Arbeitsvorschrift für Bischelate . . . . .	212
A.10.5	Weitere verwendete Chemikalien . . . . .	213
A.11	Verwendete Programme . . . . .	214

A.12	Posterbeiträge und Vorträge . . . . .	215
A.13	Eidesstattliche Erklärung . . . . .	216
<b>B</b>	<b>Weitere Einkristallstrukturdaten</b>	<b>217</b>
B.1	Dimercaptotritition-Komplexe der Nickeltriade . . . . .	217
B.1.1	Strukturanalyse von (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Pd(dmt) <sub>2</sub> ] und (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Pt(dmt) <sub>2</sub> ] . . . . .	218
B.1.2	Diskussion der Strukturen von (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )[Pd(dmt) <sub>2</sub> ] und (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )[Pt(dmt) <sub>2</sub> ] . . . . .	218
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>236</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Die $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Baueinheit . . . . .	5
2.2	Einkernige Chlorooxomolybdat(V)-Ionen . . . . .	7
2.3	Kantenverknüpfter Doppeloktaeder bestehend aus dem $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ion. . . . .	8
2.4	Flächenverknüpfter Doppeloktaeder bestehend aus dem $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Ion. . . . .	9
2.5	Anionische dimere Baueinheit in der Struktur von $\text{Tl}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	10
2.6	Das tetramere, zentrosymmetrische $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Anion. . . . .	10
2.7	Eindimensionale unendliche Zickzack-Ketten von $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen. . . . .	11
2.8	Eindimensional polymere Anionenstränge aus $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen. . . . .	12
2.9	Kristallaufnahmen von $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ . . . . .	14
2.10	Die Elementarzelle von $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . . . . .	18
2.11	Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ -Molekül. . . . .	19
2.12	Die Elementarzelle von $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ . . . . .	21
2.13	Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{SOCl}_2]$ -Molekül. . . . .	22
2.14	Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{SOCl}_2]$ -Dimer entlang der Mo-Mo-Achse. . . . .	23
2.15	Kristallaufnahmen verschiedener Alkalioxochloromolybdate(V). . . . .	25
2.16	Kristallaufnahme von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	25
2.17	Die Elementarzelle von $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	32
2.18	Die Elementarzelle von $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	33
2.19	Der polymere Anionenstrang in der Struktur von $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	33
2.20	Die Elementarzelle von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	39
2.21	Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ion in der Struktur von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	40
2.22	Das Doppeloktaeder in der Verbindung von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	41
2.23	Die Koordinationspolyeder der $\text{Na}^+$ -Ionen in der Struktur von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	44
2.24	Die Verknüpfung der oktaedrischen Koordinationspolyeder der $\text{Na}^+$ -Ionen. . . . .	46
2.25	Das Grundgerüst des Koordinationspolyeders der Na-Atome in der Struktur von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	46

2.26	Eine Schicht der spitzenverknüpfte Vierfach-Koordinationspolyeder der Na- Atome in der Struktur von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	47
2.27	Die $(\text{Cl}_6\text{Na})$ -Polyederschicht in der Struktur von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ in einem Blick senkrecht zu der $b$ -Achse. . . . .	47
2.28	Die Verknüpfung der Polyeder über gemeinsame Chloratome zur kleinsten Polyeder-Baueinheit. . . . .	48
2.29	Die Elementarzelle von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ entlang der $c$ -Achse. . . . .	48
2.30	Die Elementarzelle der Verbindung $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	52
2.31	Der Koordinationspolyeder des Mo-Atomes in der Struktur von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	53
2.32	Der Koordinationspolyeder des Li-Atomes in der Struktur von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	53
2.33	Ein Strang aus alternierenden $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Mo}_2)$ - und $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Li}_2)$ -Doppeloktaedern in der Struktur von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	55
2.34	Die einzelnen Stränge aus alternierenden $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Mo}_2)$ - und $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Li}_2)$ - Doppeloktaedern in der Struktur von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	55
2.35	Die Elementarzelle von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ entlang der $b$ -Achse . . . . .	56
2.36	Werden die Inversionszentren der beiden Doppeloktaeder in der Elementar- zelle dargestellt, zeigt sich das Packungsmotiv der $\text{NaCl}$ -Struktur. . . . .	56
2.37	Kristallaufnahme von $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	58
2.38	Die Elementarzelle der ionisch aufgebauten Verbindung $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	63
2.39	Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anion in der Struktur von $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	64
2.40	Der flächenverknüpfte Doppeloktaeder in der Struktur von $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	64
2.41	Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anion in der Struktur von $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	65
2.42	Die Elementarzelle von $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	66
2.43	Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anion in der Struktur von $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	67
2.44	Die Anordnung der Sauerstoffatome in den $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen. . . . .	68
2.45	Die Elementarzelle von $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ in einem perspektivischen Blick ent- lang der kristallographischen $c$ -Achse. . . . .	70
2.46	Die Elementarzellen der Verbindungen $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ und $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	72
2.48	Der Vergleich zwischen den Schichten von $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ und $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . . . . .	73
2.49	Der hochsymmetrische $(\text{RbCl}_{12})$ -Antikuboktaeder als Koordinationsfigur des Rb-Ions im $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ -Typ. . . . .	74
2.50	Die Koordinationspolyeder der Alkaliheptachlorodioxodimolybdate(V). . . . .	74
2.51	Smaragdgrüne Kristalle einzelner Erdalkalioxochloromolybdate(V) . . . . .	77
2.52	Das $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion in $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	86
2.53	Das Thionylchlorid-Molekül in der Struktur von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	88

2.54	Die Elementarzelle von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	89
2.55	Das verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder des Magnesium-Ions in der Struktur von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	89
2.56	Das Mg-Koordinationsoktaeder in der Struktur von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	90
2.57	Der Strang in der Struktur von ${}^1_\infty[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	91
2.58	Die Elementarzelle von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	91
2.59	Die Elementarzelle von $[\text{Ca}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]'$ . . . . .	92
2.60	Das trigonal-prismatische Koordinationspolyeder des Calcium-Ions. . . . .	93
2.61	Die erweiterte Koordinationssphäre des trigonal-prismatisch umgebenen Calciumions. . . . .	94
2.62	Die Verknüpfung der einzelnen trigonalen ( $\text{O}_2\text{Ca}/\text{SrCl}_4$ )-Prismen. . . . .	95
2.63	Die Elementarzelle von $[\text{Sr}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	95
2.64	Kristallaufnahme von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	96
2.65	Die Elementarzelle von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	101
2.66	Das verzerrte ( $\text{OCl}_5\text{Mo}$ )-Oktaeder in der Struktur von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	102
2.67	Die Koordinationspolyeder der Kationen in verschiedenen Oxopentachlo- romolybdaten(V). . . . .	104
2.68	Die Schicht aus Kuboktaeder in der Struktur von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	105
2.69	Verdopplung der Elementarzelle von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	105
2.70	Das planare Tetrathiofulvalenyl-Radikalkation. . . . .	107
2.71	Kristallaufnahme von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	108
2.72	Die Elementarzelle von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	112
2.73	Der fehlgeordnete Strang in der Struktur von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	113
2.74	Das planare Tetrathiofulvalen-Kation. . . . .	114
2.75	Der Kationen-Stapel in der Struktur von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	115
2.76	Der Kationen-Stapel und der Anionen-Strang mit Fehlordnung in der Ver- bindung von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	117
2.77	Die Elementarzelle von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ im Blick entlang der $a$ -Achse. . . . .	118
2.78	Darstellung der möglichen Kopplung zwischen den Spins der freien Elek- tronen des TTF-Radikals und eines Übergangsmetall-Ions . . . . .	118
2.79	Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ mit den kürzesten Ab- ständen zwischen den Ionen. . . . .	120
2.80	Die kürzesten Abstände zwischen den ionischen Komponenten in der Ele- mentarzelle von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	120

2.81	(TTF)[MoOCl <sub>4</sub> ] in der abgeschmolzenen Quarzglaskapsel, die für die magnetischen Untersuchungen verwendet wurde. . . . .	121
2.82	Gezeigt ist das Verhalten der $1/\chi = f(T)$ -Funktion von (TTF)[MoOCl <sub>4</sub> ]. . . . .	123
2.83	Gezeigt ist die Zero-Field-Cooled Messung von (TTF)[MoOCl <sub>4</sub> ]. . . . .	124
2.84	ESR-Spektrum von (TTF)[MoOCl <sub>4</sub> ] an einer Pulverprobe. . . . .	127
2.85	Die temperaturabhängigen ESR-Spektren bis 50 K von (TTF)[MoOCl <sub>4</sub> ]. . . . .	127
2.86	Die Auftragung des Widerstandes gegen die Temperatur von (TTF)[MoOCl <sub>4</sub> ].	129
2.87	Die Arrhenius-Auftragung von (TTF)[MoOCl <sub>4</sub> ]. . . . .	130
3.1	Die Nomenklatur der zwei möglichen C <sub>3</sub> S <sub>5</sub> <sup>2-</sup> -Isomere. . . . .	131
3.2	Das variable Koordinationsverhalten von dmt gegenüber dem von dmit. . . . .	132
3.3	Gezeigt ist die Übersicht von untersuchten Dimercaptotriithion-Komplexen. . . . .	134
3.4	Die Packung der Ionen in K <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ) in Blickrichtung entlang der <i>c</i> -Achse. . . . .	135
3.5	Die quadratisch-planare Koordination des Ni-Atoms im Anion von (N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ni(dmt) <sub>2</sub> ].	136
3.6	Das Cu <sub>4</sub> (dmt) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Anion. . . . .	136
3.7	Der heteroleptische [Cd <sub>4</sub> (dmit) <sub>2</sub> (dmt) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion. . . . .	137
3.8	Syntheseroute für homoleptische 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat-Komplexe mit zweiwertigen elektronenreichen Übergangsmetallen. . . . .	139
3.9	Kristallaufnahmen von (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(dmt) <sub>2</sub> ]. . . . .	139
3.10	Die Elementarzelle von (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(dmt) <sub>2</sub> ]. . . . .	145
3.11	Darstellung der geometrischen Größen für die Planarität von Bisdithiolen-Komplexen . . . . .	146
3.12	Das [Cu(dmt) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion. . . . .	147
3.13	Isooberflächendarstellung des höchsten einfach besetzten Molekülorbitals. . . . .	148
3.14	Gezeigt ist die Aufreinigung von (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )[Cu <sub>3</sub> (dmt) <sub>3</sub> ]. . . . .	150
3.15	Das hochaufgelöste Massenspektrum von [Cu <sub>3</sub> (β-C <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> . . . . .	152
3.16	Das berechnete Massenspektrum von [Cu <sub>3</sub> (β-C <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> . . . . .	152
3.17	Kristallaufnahme von (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )[Cu <sub>3</sub> (dmt) <sub>3</sub> ]. . . . .	153
3.18	Ansicht der Elementarzelle von (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )[Cu <sub>3</sub> (dmt) <sub>3</sub> ]. . . . .	161
3.19	Die Cu-S-Umgebung im [Cu <sub>3</sub> (dmt) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> -Anion. . . . .	162
3.20	Die planaren Cu-S-Sechsringe in (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )[Cu <sub>3</sub> (dmt) <sub>3</sub> ]. . . . .	163
3.21	Die zwei kristallographisch unabhängigen [Cu <sub>3</sub> (dmt) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> -Anionen in der Struktur von (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )[Cu <sub>3</sub> (dmt) <sub>3</sub> ]. . . . .	164
3.22	Der Ligand β-(C <sub>3</sub> S <sub>5</sub> ) <sup>2-</sup> als dreizähliger Ligand. . . . .	165
3.23	Der in (P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> )[Cu <sub>3</sub> (dmt) <sub>3</sub> ] vorhandene Doppelstrang. . . . .	170
3.24	Die Schicht aus den beiden Komplexionen. . . . .	171

3.25	Die Stapelfolge der Ionen in $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	172
3.26	Die Schichten aus den $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Anionen in der Elementarzelle von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	172
3.27	Das berechnete MO-Diagramm von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ im Singulett Zustand. . . . .	173
3.28	Magnetische Messung von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	174
3.29	Die Isooberflächendarstellung des höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals in $[Cu_3(dmt)_3]^-$ . . . . .	175
3.30	Das $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Ion im Triplett-Zustand. . . . .	176
3.31	Das berechnete MO-Diagramm von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ im Triplett-Zustand. . . . .	177
3.32	Magnetischer Austauschpfad im $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Ion. . . . .	178
3.33	Die Auftragung des elektrischen Widerstands als Funktion der Temperatur von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	179
3.34	Die Arrhenius-Auftragung von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	179
4.1	Die möglichen Syntheserouten der in dieser Arbeit vorgestellten Oxochloromolybdate(V). . . . .	181
4.2	Strukturmerkmale der Alkalioxochloromolybdate(V). . . . .	182
4.3	Das Strukturmerkmal von $Li[MoOCl_4]$ . . . . .	183
4.4	Die Verknüpfung der $(Cl_6Na)$ -Polyeder mit den $[Mo_2O_2Cl_8]^{2-}$ -Ionen in der Struktur von $Na[MoOCl_4]$ . . . . .	184
4.5	Der flächenverknüpfte Doppeloktaeder des $[Mo_2O_2Cl_7]^-$ -Anions in der Struktur von $Rb[Mo_2O_2Cl_7]$ . . . . .	184
4.6	Die Elementarzelle von $Cs[Mo_2O_2Cl_7]$ . . . . .	185
4.7	Strukturmerkmale der Erdalkalioxochloromolybdat(V)- $SOCl_2$ -Solvate. . . . .	186
4.8	Die Verknüpfung der trigonalen $(O_2Cl_4Ca/Sr)$ -Prismen. . . . .	187
4.9	Das Oxopentachloromolybdat(V)-Anion in der Struktur von $Ba[MoOCl_5]$ . . . . .	188
4.10	Die Elementarzelle von $(TTF)[MoOCl_4]$ . . . . .	189
4.11	Geeignete Radikale für die Umsetzung mit den Oxohalogenometallaten. . . . .	190
4.12	Kristallaufnahmen von $DMPD[MoOCl_4]$ und $TTF[NbOCl_4]$ . . . . .	191
4.13	Kristallaufnahme von $Tl[MoOBr_4]$ . . . . .	192
4.14	Synthese von Kation $[MYX_4]$ . . . . .	192
4.15	Das trimere $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Anion. . . . .	194
4.16	Die Elementarzelle von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . . . . .	195
4.17	Zwei große organische planare Kationen. . . . .	195

A.1	Die verwendete Vakuumapparatur. . . . .	198
A.2	Die verwendeten Halbampullen mit aufgesetztem T-Stück. . . . .	199
A.3	Die Synthese der beiden luftstabilen Präkursoren. . . . .	209
A.4	Die Steimecke-Umlagerung. . . . .	209
A.5	Die Synthese für die beiden Lagerformen A und B des beta-Liganden. . . .	210
A.6	Die allgemeine Darstellung von Bis-Chelaten. . . . .	211
A.7	Die flexible Einstellung der Oxidationszahl der Bis-Chelat-Komplexe. . . .	212
B.1	Kristallaufnahmen der Dimercaptotriethion-Komplexen der beiden schweren Homologen der Nickeltriade. . . . .	217
B.2	Die Elementarzelle von $(P(C_4H_9)_4)_2[Pd(dmt)_2]$ . . . . .	219
B.3	Die Elementarzelle von $(P(C_4H_9)_4)_2[Pt(dmt)_2]$ . . . . .	220
B.4	Die Planarität der $[M(dmt)_2]^{2-}$ -Systeme. . . . .	220

# Tabellenverzeichnis

2.1	Die kristallographischen Daten von $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	15
2.2	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . . . . .	16
2.3	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . . . . .	16
2.4	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ . . . . .	17
2.5	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ . . . . .	17
2.6	Einige ausgewählte interatomare Abstände in $/ \text{ pm}$ in $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . . . . .	20
2.7	Einige ausgewählte interatomare Winkel $/ ^\circ$ in $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . . . . .	20
2.8	Einige ausgewählte interatomare Abstände $/ \text{ pm}$ in $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ . . . . .	22
2.9	Einige ausgewählte interatomare Winkel $/ ^\circ$ in $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ . . . . .	23
2.10	Die berechneten und mittels EDX gemessenen Zusammensetzungen der Alkalioxochloromolybdate(V) in Atomprozent. . . . .	26
2.11	Die durch EDX gemessene Zusammensetzung von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ in Atomprozent. . . . .	26
2.12	Die kristallographischen Daten von $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ und $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	28
2.13	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	29
2.14	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	29
2.15	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	30

2.16	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	31
2.17	Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in $\text{K}[\text{MoOCl}_4]$ , $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ und $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	34
2.18	Die kristallographischen Daten von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	36
2.19	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	37
2.20	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	38
2.21	Interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	41
2.22	Interatomare Winkel / ° in $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	42
2.23	Interatomare Abstände / pm in den vier verzerrten $(\text{Cl}_6\text{Na})$ -Polyedern in der Struktur von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	43
2.24	Die Winkel zwischen den <i>trans</i> -ständigen Atomen / ° in den vier verzerrten $(\text{Cl}_6\text{Na})$ -Polyedern in der Struktur von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	45
2.25	Die kristallographischen Daten von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	50
2.26	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	51
2.27	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	51
2.28	Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	54
2.29	Die kristallographischen Daten von $\text{RbMo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7$ und $\text{CsMo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	60
2.30	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $\text{RbMo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7$ . . . . .	61
2.31	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $\text{CsMo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7$ . . . . .	61
2.32	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{RbMo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7$ . . . . .	62
2.33	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{CsMo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7$ . . . . .	62
2.34	Interatomare Abstände verschiedener $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{2-}$ -Anionen. . . . .	71

2.35 Die kristallographischen Daten von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	78
2.36 Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	79
2.37 Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	79
2.38 Die kristallographischen Daten von $[\text{M}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ mit $\text{M} = \text{Ca}^2$ und $\text{Sr}^2$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	81
2.39 Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $[\text{Ca}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	82
2.40 Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $[\text{Ca}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	83
2.41 Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $[\text{Sr}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	84
2.42 Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $[\text{Sr}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	85
2.43 Bindungsparameter von $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen in den verschiedenen Erdalkali-Verbindungen. . . . .	87
2.44 Bindungsparameter der trigonal-prismatischen Polyeder in den Strukturen von $[\text{Ca}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ und $[\text{Sr}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . . . . .	93
2.45 Die mit Hilfe von EDX ermittelte und berechnete Zusammensetzung von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ in Atomprozent. . . . .	97
2.46 Indices der Symmetrieeoperationen der Struktur $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	98
2.47 Die kristallographischen Daten von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	99
2.48 Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	100
2.49 Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . . . . .	100
2.50 Bindungsparameter des verzerrt oktaedrischen $(\text{OCl}_5\text{Mo})$ -Polyeders. . . . .	103
2.51 Bindungslängen der kuboktaedrischen $\text{Ba}$ -Polyeder. . . . .	106
2.52 Indices der Symmetrieeoperationen der Struktur $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	109
2.53 Die kristallographischen Daten von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	110

2.54	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $\text{TTFMoOCl}_4$ . . . . .	111
2.55	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	111
2.56	Ausgewählte Abstände in $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	115
2.57	Ausgewählte Winkel in $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	116
2.58	Einige ausgewählte interatomare Abstände zwischen den ionischen Komponenten in der Struktur $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ . . . . .	119
3.1	Ausgewählte Halbstufenpotenziale von Chelaten mit dmit und dmt in Acetonitril, gegen S.C.E, rotierende Pt-Elektrode. . . . .	133
3.2	Die kristallographischen Daten von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	140
3.3	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$ . . . . .	141
3.4	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$ . . . . .	143
3.5	Interatomare Abstände und Winkel in $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$ . . . . .	149
3.6	Die experimentell gemessene und berechnete prozentuale Zusammensetzung von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ in Molprozent. . . . .	151
3.7	Die kristallographischen Daten von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	154
3.8	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . . . . .	155
3.9	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . . . . .	158
3.10	Der interplanare $c_1$ -M- $c_2$ Winkel in $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . . . . .	163
3.11	Ausgewählte interatomare Abstände in $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . . . . .	165
3.12	Ausgewählte interatomare Winkel in $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . . . . .	167
3.13	Die Wechselwirkungen der S-atome in $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . . . . .	170
A.1	Verwendete Chemikalien. . . . .	213
A.2	Verwendete Programme. . . . .	214
B.1	Die kristallographischen Daten von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{M}(\text{dmt})_2]$ mit $\text{M}^{2+} = \text{Pd}^{2+}$ und $\text{Pt}^{2+}$ und Angaben zur Strukturbestimmung. . . . .	222

B.2	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$ . . . . .	223
B.3	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$ . . . . .	224
B.4	Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten $B / 10^4 \text{ pm}^2$ von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pt}(\text{dmt})_2]$ . . . . .	225
B.5	Koeffizienten $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pt}(\text{dmt})_2]$ . . . . .	226

# Kapitel 1

## Einleitung

Ein bedeutendes Ziel der Festkörperphysik ist es, alle physikalischen Eigenschaften eines Stoffes aufgrund seiner Struktur zu erklären. Komplementär zu diesem Teilgebiet der Physik ist in der Chemie das Gebiet der Festkörperchemie. Hier ist ein von vornherein erklärtes Ziel die Herstellung von Materialien mit einer gewünschten Struktur oder erwünschten Eigenschaften. Während in der Festkörperphysik ein theoretisches Modell der Substanzeigenschaften erst durch die experimentellen Befunde an vielen Stoffen überprüft werden muß, braucht die Festkörperchemie das physikalische Fundament der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen um Materialien nach Maß zu konzipieren. Anschließend kann der Erfolg einer Synthese bewertet werden. In der heutigen Zeit der Mikroprozessoren und Festplatten, CCD-Kameras, Laserkopierer und Mobiltelefonen ist das Interesse an solchen Fragestellungen hoch aktuell.

Eine historisch gewachsene und fundamentale Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Stoffe, die sowohl in der Physik als auch in der Chemie vorgenommen wird, ist die Einteilung der Feststoffe in Metalle und Nichtmetalle. Dabei ist eine eindeutige Abgrenzung keineswegs als trivial, da viele Möglichkeiten von Metall-Nichtmetall-Übergängen entdeckt worden sind.

Zum besseren Verständnis der Beziehungen zwischen Zusammensetzung, dem strukturellen Aufbau und den physikalischen Eigenschaften von Materialien tragen Verbindungen mit einem sogenannten niederdimensionalen Aufbau<sup>1,2</sup> besonders bei. Einerseits führt der stark anisotrope Aufbau dieser Verbindungen zu vereinfachten theoretischen Behandlungen und zum anderen treten bei reduzierter Dimensionalität Effekte auf, die bei Ver-

---

<sup>1</sup>J. Rouxel (ED), *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht **1986**.

<sup>2</sup>J. S. MILLER (ED.), *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum Publishing Comp., New York **1983**.

bindungen mit dreidimensionalen Bindungssystemen nicht beobachtet werden. Zu diesen Effekten zählt beispielsweise der Metall-Halbleiter-Übergang in eindimensionalen Metallen<sup>3,4,5</sup>. Eine in dieser Richtung gut untersuchte und seit 1968 bekannte Verbindungsklasse sind die Krogmannschen Salze<sup>6,7</sup>, welche durch partiell oxidierte Cyanoplatinate. Letztere sind auch, abgekürzt als KCP, der Zusammensetzung  $K_2[Pt(CN)_4X_{0.3}] \cdot xH_2O$  mit  $X = Cl, Br$  darstellen.

Analog zu diesen Salzen war ein Ziel dieser Arbeit eindimensionale polymere Anionenstränge des Typs  ${}^1_\infty[MoOCl_4]^-$  unter solvothermalen Reaktionsbedingungen mit den unterschiedlichsten Kationen zu realisieren, diese mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse aufzuklären und gegebenenfalls materialspezifische Eigenschaften zu untersuchen.

Eine weitere Verbindungsklasse sind die sogenannten „Organischen Metalle“. Hier war das Ladungstransfersalz TTF-TCNQ<sup>8,9</sup> der erste organische Leiter. Die von A. Heeger und F. Wudl 1973 hergestellte Verbindung ist aus zwei planaren aromatischen Moleküllen mit delokalisierten  $\pi$ -Systemen aufgebaut. Sie ordnen sich alternierend stapelförmig an und bilden als Donator und Akzeptor Charge-Transfer-Übergänge aus. Dadurch bildet sich ein eindimensionales Metall, welches bei Raumtemperatur eine hohe Leitfähigkeit entlang der Ketten zeigt. Entsprechende Strukturen und Eigenschaften konnten auch bei den homoleptischen Bis-Dithiolen-Komplexen<sup>10</sup> beobachtet werden. Gewöhnlich findet man dabei als Zentralatom die späten Übergangsmetalle. Mit einigen Ausnahmen erfolgt die Koordination der beiden Liganden quadratisch-planar, so daß die Elektronendichte delokalisiert ist. So kann der anionische Komplex verschiedene Oxidationsstufen annehmen, ohne das sich die planare Koordinationsgeometrie ändert. Diese elektronische Flexibilität bei Beibehaltung der planaren Struktur ist die Grundlage zur Herstellung von Funktionsmaterialien verschiedener Art. Diese zeigen elektrische Leitfähigkeit bis hin zur Supraleitung bei sehr tiefen Temperaturen sowie Ferromagnetismus oder nicht-lineare optische Eigenschaften.

Entsprechend zu diesen bereits untersuchten Materialien sollten im Rahmen dieser Arbeit niederdimensionale Strukturen bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken basierend

<sup>3</sup>R. F. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford **1955**.

<sup>4</sup>M. Weiden, *Phys. i. u. Z.*, **1999**, *30*, 6.

<sup>5</sup>M.-H. Whangbo, M. J. Foshee und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1723.

<sup>6</sup>K. Krogmann, H. D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *358*, 67.

<sup>7</sup>H. R. Zeller, A. Beck, *J. Chem. Phys. Solids*, **1974**, *35*, 77.

<sup>8</sup>Die Abkürzung TTF-TCNQ steht für Tetrathiafulvalen-7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethan.

<sup>9</sup>J. S. Miller, A. J. Epstein, *Progr. Inorg. Chem.*, **1975**, *20*, 1.

<sup>10</sup>K. D. Karlin (Editor), E. I. Stiefel (Editor), *Progress in Inorganic Chemistry*, Volume 52,

**Dithiolen Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications**, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.

auf planaren Dithiolen-Komplexen aufgebaut werden. In dieser Substanzklasse wird die Leitfähigkeit über intermolekulare Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen erzeugt. Als Liganden kamen die Konstitutionsisomere 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (dmit) und 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat (dmt) in Frage. Die so gebildeten planaren homoleptischen Bischelat-Komplexe sollten unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen mit unterschiedlichen Kationen umgesetzt werden. Über die Einkristalldiffraktometrie sollte ihrer Struktur aufgeklärt und gegebenenfalls durch weitere spezifische Messungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert werden.

Das Ziel dieser Arbeit war es neue Synthesewege zu entwickeln bzw. bereits bekannte Synthesewege zu modifizieren, um neue molekular aufgebaute Systeme aufzubauen und zu charakterisieren. Hier waren insbesondere die Verbindungsklassen der Oxochloromolybdate(V) und die Dimercaptotrithion-Komplexe im Fokus des Interesses.



# Kapitel 2

## Chlorooxomolybdate(V)

### 2.1 Allgemeines zu Chlorooxomolybdaten(V)

Die Grundbaueinheit der Chlorooxomolybdate(V) ist eine quadratische Pyramide aus  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen. Die vier Chloratome liegen auf den vier Ecken der quadratischen Grundfläche, während das Sauerstoffatom an der Spitze der Pyramide lokalisiert ist. Das fünffach koordinierte Molybdänatom ist um 58,4 pm aus der quadratischen Ebene in Richtung des Sauerstoffatoms verschoben. Dadurch beträgt der Mo-O-Abstand 163,2 pm, während die Mo-Cl-Abstände zwischen 234,1 pm und 236,5 pm liegen. Die Angaben gelten für das  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ion mit 3,4,5-Trichlor-1,2-dithionylum ( $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{S}_2$ )<sup>+</sup> als Gegenion <sup>1</sup>.

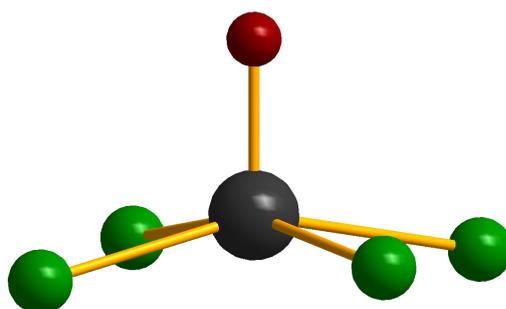


Abbildung 2.1 – Die  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Baueinheit

In *trans*-Position zum Sauerstoffatom weist das Molybdänatom eine freie Koordinationsstelle auf, die zur strukturellen Vielfalt der Chlorooxomolybdate beiträgt. Erfolgt eine Koordination an dieser Position, erhält man eine verzerrt oktaedrische Koordination des Molybdänatoms. Je nach Vorhandensein verschiedener Nucleophile erhält man

<sup>1</sup>J. Beck, M. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 756.

unterschiedliche Anionen. Die Gestalt und die Ladungsverteilung der Gegenionen haben einen wichtigen Einfluss auf die Koordination. Durch die unterschiedlichen Faktoren wird meist ein komplexes Gleichgewicht zwischen verschiedenen Anionen gefunden. In wässriger salzsaurer Lösung wird überwiegend das  $[\text{MoOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ -Anion gebildet. Wird die Konzentration von Salzsäure erhöht, werden mehr  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ -Anionen erhalten<sup>2</sup>. Weiterhin können Lösungsmittel mit Donoreigenschaften wie Acetonitril oder Wasser als Ligand für die freie Koordinationsstelle fungieren. Daher ist es beim Umgang mit Chloroxomolybdaten(V) sehr wichtig, wasserfrei zu arbeiten, um eine Konkurrenz zwischen verschiedenen Liganden an der freien Koordinationsstelle zu verhindern.

### 2.1.1 Darstellung der Chloroxomolybdate(V)

Die Darstellung der Chloroxomolybdate(V) kann aus Molybdänverbindungen der Oxidationsstufen +III, +V und +VI erfolgen.

Aus fünfwertigen Molybdänverbindungen werden durch partielle Hydrolyse bzw. Ligandenaustausch die Chloroxomolybdate(V) hergestellt. Dabei wird  $\text{MoCl}_5$  mit Wasser umgesetzt und ein Chlorid formal gegen ein Oxidion ausgetauscht<sup>3</sup>. Aus den Oxidationsstufen +III und +VI müssen die Molybdänverbindungen oxidiert bzw. reduziert werden. Die Oxidation von Molybdänverbindungen des Typs  $\text{M}_3\text{MoCl}_6$  verläuft in Methanol schon bei Raumtemperatur zu  $\text{M}^{(I)}[\text{MoOCl}_4]$ <sup>4</sup>. Die Reduktion von Molybdän(VI)-Verbindungen zu  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Anionen kann elektrochemisch aus  $\text{MoO}_3$  in salzsaurer Lösung durchgeführt werden. Alternativ können in einer Gasphasenreaktion  $\text{MoOCl}_4$  mit Selen und Tellur umgesetzt werden. Dabei entstehen die  $\text{Se}_4^{2+}$ - bzw.  $\text{Te}_4^{2+}$ -Polykationen und  $[\text{MoOCl}_4]^-$  als Gegenanion<sup>5,6</sup>. Auch kann durch partielle Hydrolyse von Molybdän +VI im Nitrido-Komplex  $((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As})[\text{MoNCl}_4]$  an feuchter Luft, die Verbindung  $((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As})[\text{MoOCl}_4]$ <sup>7</sup> gebildet werden.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für Chloroxomolybdate(V) ist die Lewis-Säure-Base-Reaktion von  $\text{MoOCl}_3$  durch Aufnahme eines Chloridions. Dieser Syntheseweg wurde für die Herstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Oxochloromolybdate(V) gewählt. Das verwendete  $\text{MoOCl}_3$  kann aus  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoCl}_5$  hergestellt werden<sup>8</sup>.

<sup>2</sup>P. Boorman, C. Garner, F. Mabbs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1299.

<sup>3</sup>S. S. Eliseev, L. E. Malysheva, E. E. Vozhdaeva, *Zh. Neorg. Khim.* **1977**, 22(5), 1339.

<sup>4</sup>O. Piovesana, C. Furlani, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1967**, 3, 535.

<sup>5</sup>J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 131.

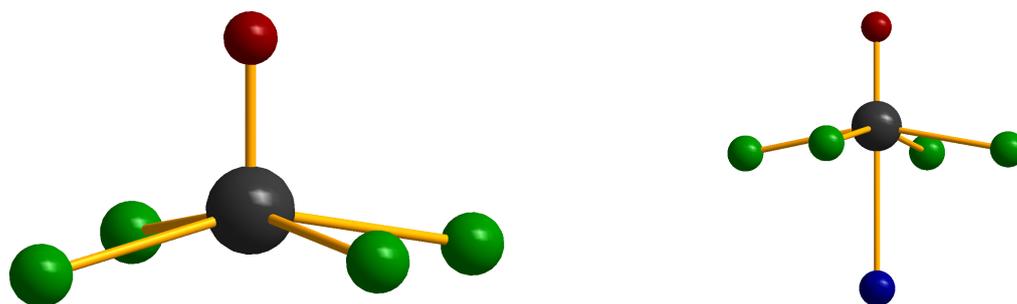
<sup>6</sup>J. Beck, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45 b, 1610.

<sup>7</sup>B. Knopp, K. Lörcher, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32 b, 1361.

<sup>8</sup>P. Crouch, G. Fowler, I. Tomkins, R. Walton, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2412.

### 2.1.2 Einkernige Chlorooxomolybdate(V)

Die kleinste Chlorooxomolybdat(V)-Baueinheit ist das  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ion. Das Molybdänatom weist eine quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre auf. Die vier Chloratome spannen die quadratische Grundfläche auf, während in der Pyramidenspitze das Sauerstoffatom lokalisiert ist. Das Mo-Atom ist aus der quadratischen Grundfläche der Pyramide in Richtung des apikalen Sauerstoffatoms hin ausgelenkt (Abb. 2.2). Unter der Annahme einer  $d_{x^2-y^2}sp^3$ -Hybridisierung des Molybdänatoms erfolgt eine zusätzliche Bindung des Sauerstoffatoms durch eine  $\pi$ -Wechselwirkung der unbesetzten  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale des Mo-Atoms mit den besetzten  $p$ -Orbitalen des Sauerstoffatoms. Dies erklärt den sehr kurzen Mo-O-Abstand von durchschnittlich 163,5 pm, welcher dem Charakter einer Dreifachbindung entspricht<sup>9,10</sup>. In *trans*-Position zum Sauerstoff befindet sich die freie Koordinationsstelle des Mo-Atoms. An dieser können Nucleophile wie Chlorid-Ionen, aber auch neutrale Moleküle mit einem negativ polarisierten Ende wie Acetonitril als Liganden koordinieren. Dadurch entsteht eine verzerrt-oktaedrische Koordination um das Mo-Atom.



**Abbildung 2.2** – Einkernige Chlorooxomolybdat(V)-Ionen:

- Das quadratisch pyramidale  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ion.
- Das verzerrt oktaedrische  $[\text{MoOCl}_4\text{L}]^-$ -Ion. Der Ligand L kann ein Chlorid-Ion sein oder das negativ polarisierte Ende eines Neutramoleküls.

Bei den verzerrt-oktaedrischen Komplexen ist ein *trans*-Einfluss zu beobachten. Der Abstand zwischen dem Mo-Atom und dem Liganden, der sich in *trans*-Position zum Sauerstoffatom befindet, ist immer größer als der Abstand zwischen dem Mo-Atom und dem gleichen Liganden, der sich in *cis*-Position zum Sauerstoff befindet. Ein Beispiel dafür ist  $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ . Diesen Effekt beobachtet man häufig bei Komplexen mit einer Mehrfachbindung zwischen dem Zentralatom und einem Liganden. Es gilt für *trans*-ständige

<sup>9</sup>F. Cotton, R. Wing, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 867.

<sup>10</sup>F. Schröder, *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 2294.

Liganden:

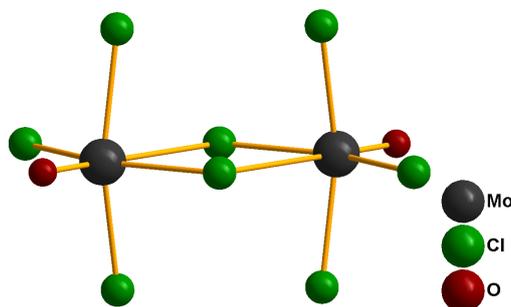
„Je stärker der eine Ligand an das Zentralatom gebunden ist, erkennbar an einer kurzen Bindungslänge, desto länger ist die Bindung zum *trans*-ständigen Liganden<sup>11</sup>.“

Bekannte Liganden, die an der freien Koordinationsstelle koordinieren, sind z.B. Chlorid-Ionen, Wasser und Acetonitril. Dabei entstehen Verbindungen wie  $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ <sup>12</sup>,  $(\text{AsPh}_4)[\text{MoOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ <sup>13</sup> oder  $\text{Tl}[\text{MoOCl}_4 \cdot \text{NCCH}_3]$ <sup>14</sup>.

### 2.1.3 Mehrkernige Chlorooxomolybdate(V)

Die freie Koordinationsstelle am Molybdänatom kann auch durch Aggregation abgesättigt werden. Dies führt bei den Chlorooxomolybdaten(V) zu mehreren unterschiedlichen Koordinationsmustern. Durch die Verknüpfung zweier  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen bildet sich das Dimer  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , welches in Abbildung 2.3 dargestellt ist.

Dies ist beispielweise in der Verbindung  $((\text{H}_3\text{C})_2\text{CNH}_2)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$ <sup>15</sup> realisiert.



**Abbildung 2.3** – Kantenverknüpfte Doppeloktaeder bestehend aus dem  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ion in der Struktur von  $((\text{H}_3\text{C})_2\text{CNH}_2)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$ . Die Verbrückung erfolgt über zwei asymmetrische Chlorobrücken.

Hier koordiniert ein Chlorid-Atom des einen Monomers an die freie Koordinationsstelle des anderen Monomers und umgekehrt. Dabei entstehen zwei asymmetrische Chlorobrücken mit Bindungslängen von 238 pm und 308 pm. In den kantenverknüpften Dop-

<sup>11</sup>U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Verlag, **1996**, 72.

<sup>12</sup>V. V. Tkachev, O. N. Krasochka, L. O. Atovmjan, *Zh. Strukt. Kim.* **1976**, 17, 807.

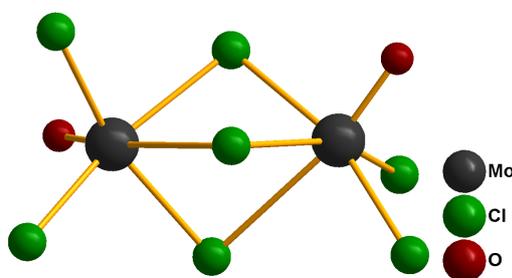
<sup>13</sup>C. D. Garner, L. H. Hill, F. E. Mabbs, D. L. McFadden, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 853.

<sup>14</sup>J. Beck, M. Hengstmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 462, 1943.

<sup>15</sup>U. Müller, E. Conradi, U. Patt-Siebel, M. Kersting, I. Schmidt, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 560, 93.

peloktaedern befinden sich die Chlorbrücken in *trans*-Position zu den terminalen Sauerstoffatomen. Die Länge der Mo=O-Bindung beträgt 164 pm, während die terminalen Mo-Cl-Bindungen zwischen 233,1 pm und 237,4 pm betragen. Die Abstände des Molybdänatoms zu den verbrückenden Chloratomen betragen 290,8 pm und 237,4 pm. Der Abstand zwischen den Molybdänatomen beträgt 413,1 pm. Eine Mo-Mo-Bindung kann somit ausgeschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit zweikernige Koordinationsmuster auszubilden besteht in der Verknüpfung von  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen mit  $\text{MoOCl}_3$ . Dabei entsteht über zwei asymmetrische und eine symmetrische Chlorbrücke ein flächenverknüpfter Doppeloktaeder der Zusammensetzung  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ . Eine Verbindung, die ein Anion mit dieser Struktur aufweist, ist  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{16}$ . Das Anion ist in Abbildung 2.4 gezeigt.



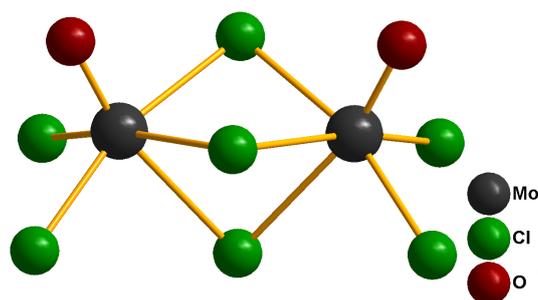
**Abbildung 2.4** – Der flächenverknüpfte Doppeloktaeder  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$  in der Struktur von  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . Die Verknüpfung erfolgt über zwei asymmetrische und eine symmetrische Chlorbrücke. Die Sauerstoffatome haben eine *trans* Orientierung zueinander.

Hier weist die symmetrische Chlorbrücke einen Mo-Cl-Bindungsabstand von 246,2 pm auf, während die asymmetrischen Mo-Cl-Bindungen 240,3 pm und 281,2 pm lang sind. Die endständigen Chloratome haben einen Mo-Cl-Bindungsabstand von 231,2 pm und 232,2 pm. Die Sauerstoffatome sind *trans*-ständig (diametral) zueinander angeordnet. Die Mo-O-Abstände liegen mit 164,9 pm im Bereich einer Mo=O-Bindung.

Besonders hervorzuheben ist die Struktur von  $\text{Tl}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{17}$ , da hier drei symmetrische Chlorbrücken realisiert werden. Zwei Chlorbrücken weisen einen Mo-Cl-Abstand von 248,2 pm auf, während die Länge der dritten Brücke 265,7 pm beträgt. Die längere Bindung ist dabei *trans*-ständig zu den Sauerstoffatomen angeordnet. Die *cis*-Orientierung der Sauerstoffatome zueinander ist abweichend von der oben beschriebenen Struktur und ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

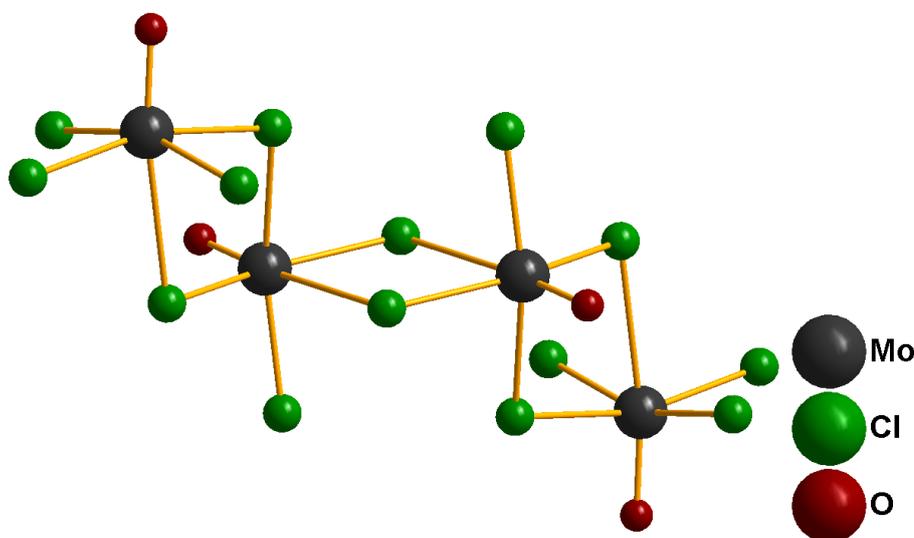
<sup>16</sup>S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 12.

<sup>17</sup>J. Beck, M. Hengstmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1943.



**Abbildung 2.5** – Anionische dimere Baueinheit in der Struktur von  $\text{Tl}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ , bestehend aus drei symmetrischen Chlorbrücken. Bemerkenswert ist die *cis*-Orientierung der Sauerstoffatome zueinander.

Eine weitere strukturelle Besonderheit konnte in der Struktur von  $\text{Tl}_2[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{Cl}_{14}]$  durch Umsetzung von  $\text{TlCl}$  mit  $\text{MoOCl}_3$  in Dichlormethan als Lösungsmittel realisiert werden. In dieser Verbindung liegt ein tetrameres, zentrosymmetrisches  $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Ion, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, vor.

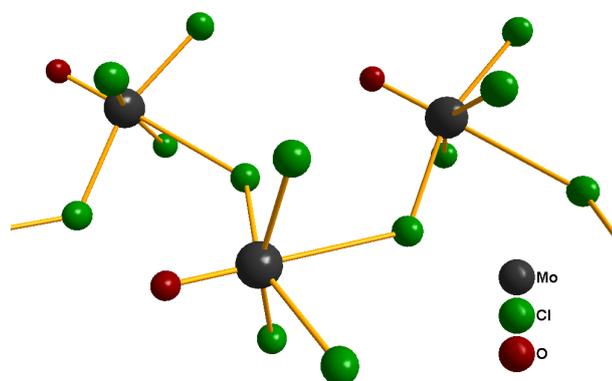


**Abbildung 2.6** – Das tetramere, zentrosymmetrische  $[\text{Mo}_4\text{O}_4\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Anion.

Das Anion ist aus vier kantenverknüpften, verzerrt-oktaedrischen  $[\text{Cl}_5\text{OMo}]$ -Gruppen zusammengesetzt. Die Bindungsverhältnisse lassen sich mit denen in  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen vergleichen. Die jeweiligen Bindungslängen für die Sauerstoffatome liegen im Bereich einer Doppelbindung, die der terminalen Chloratome zwischen 233,5 pm und 238,2 pm. Die verbrückenden Chloratome sind in *trans*-Stellung zu den Sauerstoffatomen angeordnet und haben einen Abstand von 285,8 pm und 281,7 pm.

### 2.1.4 Mehrkernige, eindimensional assoziierte Chlorooxomolybdate(V)

Ein weiteres Koordinationsmuster ergibt sich durch die Assoziation von  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen über Chloratome zu eindimensionalen Strängen. Hier werden durch  $\text{Mo} \cdots \text{Cl}$ -Kontaktabstände der Länge 299,8 pm und 297,5 pm unendliche Zickzack-Ketten (siehe Abb. 2.7) gebildet. Die sonstigen Bindungslängen der terminal gebundenen Chloratome, sowie die des Sauerstoffatoms, entsprechen den oben aufgeführten Verbindungen. Entdeckt wurde diese Art der Assoziation in der Verbindung  $\text{K}[\text{MoOCl}_4]$ <sup>18</sup>.



**Abbildung 2.7** – Ausschnitt aus der Kette der verknüpften Anionen in der Struktur von  $\text{K}[\text{MoOCl}_4]$ . Durch  $\text{Mo} \cdots \text{Cl}$ -Kontaktabstände werden eindimensionale unendliche Zickzack-Ketten ausgebildet.

Eine ganz andere Art der Assoziation ergibt sich, wenn das Sauerstoffatom einer monomeren Chlorooxomolybdat(V)-Einheit an eine weitere  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Einheit und diese an eine nächste usw. koordiniert. Daraus erhält man eindimensional polymere Anionenstränge des Typs  ${}^1_{\infty}\{[\text{MoOCl}_4]^- \}$ . In den Anionensträngen (Abb. 2.8), die aus *trans*-eckenverknüpften Oktaedern bestehen, liegen alternierend kurze (165 pm) und lange (245 pm) Molybdän-Sauerstoff-Abstände vor.

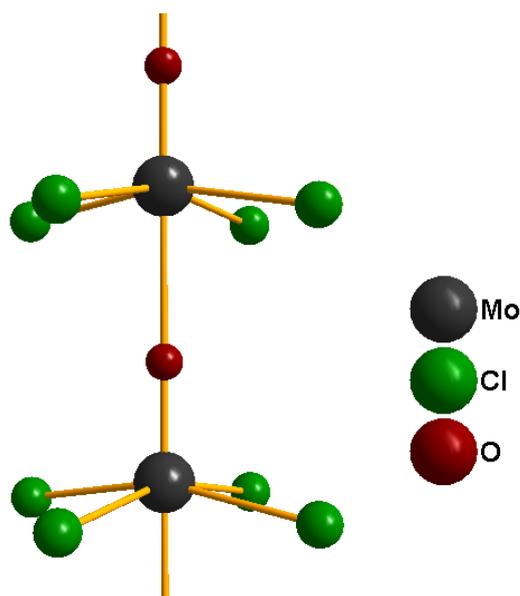
Diese Struktur wird bei Verbindungen mit Kationensträngen wie  $(\text{Te}_{15}\text{Cl}_4)[\text{MoOCl}_4]_2$ <sup>19</sup> realisiert oder mit stapelbildenden Kationen wie in  $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)[\text{MoOCl}_4]$ <sup>20</sup> vorgefunden.

Die Tendenz, diese Anionenstränge auszubilden, werden stark von der Gestalt des Kationes beeinflusst. Voluminöse, kugelförmige Kationen, wie  $\text{PPh}_4^+$ - oder  $\text{AsPh}_4^+$ -Kation verhindern das Zusammenrücken der Anionen und lassen die Bildung einer Kolumnar-

<sup>18</sup>U. Müller, S. Raabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 842.

<sup>19</sup>J. Beck, M. A. Pell, J. Richter, J. A. Ibers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 473.

<sup>20</sup>U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 560, 93.



**Abbildung 2.8** – Eindimensional polymere Anionenstränge aus *trans*-eckenverknüpften Oktaedern bestehend aus  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen.

struktur nicht zu<sup>21</sup>. Nur wenn sich die Kationen in die Kolumnarstruktur einfügen, kann die Bildung des eindimensionalen Anionenstranges als Koordinationsmuster gelingen.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Realisierung einer Synthese zur Herstellung von eindimensionalen polymeren Anionensträngen des Typs  ${}^1_\infty\{[\text{MoOCl}_4]^- \}$ . Dazu wurden Versuche mit Gegenkationen, die einen kleinen Durchmesser haben wie die der Alkali- und Erdalkalitionen durchgeführt. Desweiteren wurden planare organische Kationen wie das Tetrathiofulvalen-Kation eingesetzt, da dieses eine hohe Tendenz zur Stapelung innerhalb des Festkörpers aufweist<sup>22</sup>.

<sup>21</sup>D. Fenske, K. Stahl, E. Hey, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 850.

<sup>22</sup>T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito (Eds.), *Organic Superconductors*, 2nd edition, **1998**, Springer-Verlag, Heidelberg.

## 2.2 Adduktverbindungen von MoOCl<sub>3</sub>

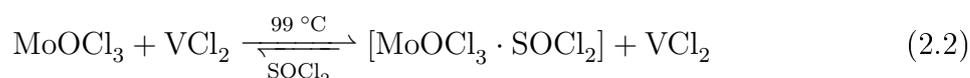
### 2.2.1 Synthese der Adduktverbindungen

Bei Versuchen, Alkali- bzw. Erdalkalioxochloromolybdate(V) herzustellen, konnten die zwei Adduktverbindungen [MoOCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O] und [MoOCl<sub>3</sub> · SOCl<sub>2</sub>] isoliert werden.

Erstere entsteht bei nicht genügender Aufreinigung des Lösungsmittels Dichlormethan durch zweimalige Destillation, so daß dadurch ein erheblicher Anteil von Wasser in das System gelangen konnte.



Die zweite Adduktverbindung entsteht bei der Umsetzung von MoOCl<sub>3</sub> mit schlecht löslichen Übergangsmetallchloriden in Thionylchlorid. Nach längerem Erhitzen scheidet sich bei 99 °C diese Adduktverbindung bevorzugt an der Lösungsmittelgrenzfläche ab, da eine Reaktion mit den Übergangsmetallchloriden nicht erfolgte<sup>23</sup>.

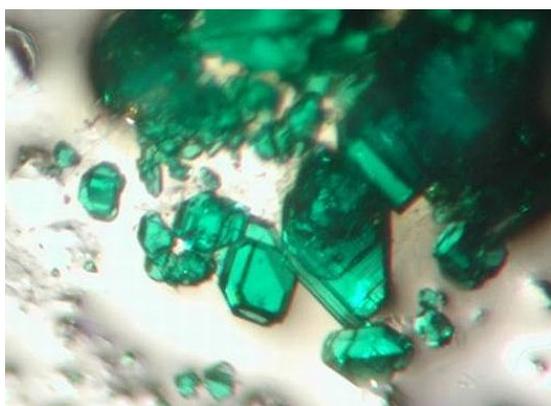
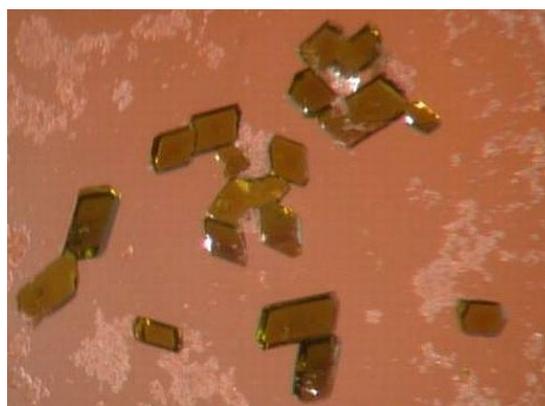


Beide Verbindungen können sehr gut aufgrund ihrer unterschiedlichen Farben unterschieden werden. [MoOCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O], in Abb. 2.9 links zu sehen, entsteht in Form von transparent türkisfarbenen Kristallen. Im Gegensatz dazu bildet [MoOCl<sub>3</sub> · SOCl<sub>2</sub>] transparente braune, im Aufflicht gelb erscheinene, sphenoide Kristalle aus, welche in Abb. 2.9 rechts zu sehen sind.

### 2.2.2 Strukturanalyse der Adduktverbindungen

In perfluoriertem Öl unter einem Mikroskop selektierte Einkristalle beider Verbindungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer Nonius κ-CCD vermessen. Die aufgenommenen Datensätze enthielten 18252 Reflexe für [MoOCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O] und 7628 Reflexe für [MoOCl<sub>3</sub> · SOCl<sub>2</sub>]. Bei [MoOCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O] reduzierte sich der Datensatz auf 1645 unabhängige Reflexe. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 5,23 %. Bei [MoOCl<sub>3</sub> · SOCl<sub>2</sub>] verblieben 2403 unabhängige Reflexe. Der Gütefaktor nach der Mittelung betrug 8,86 %.

<sup>23</sup>Die Versuche diverse Übergangsmetallchloride, wie VCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>3</sub>, und NiCl<sub>2</sub> mit MoOCl<sub>3</sub> in Thionylchlorid umzusetzen, scheiterten. Bei der Umsetzung mit VCl<sub>2</sub> konnten an der Lösungsmittelgrenze große transparente, braune Kristalle von [MoOCl<sub>3</sub> · SOCl<sub>2</sub>] erhalten werden.

(a) Kristalle von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (b) Kristalle von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ 

**Abbildung 2.9** – Transparente Kristalle von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  und  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$  durch die Wand einer Glasampulle photographiert. Die Kristalle erreichen eine Größe bis zu mehreren Millimetern.

Für  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$  ergab sich wegen fehlender Auslöschungsbedingungen die triklinische Raumgruppe  $P \bar{1}$  (Nr. 2). Beim Datensatz von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  konnte aufgrund der Lage der Reflexe eine monokline Elementarzelle mit der Laue-Klasse  $2/m$  bestimmt werden. Systematisch sind folgende Reflexgruppen ausgelöscht:  $h0l$  mit  $l = 2n+1$  und  $0k0$  mit  $k = 2n+1$ , wodurch die Punktgruppe  $2/m$  definiert ist, mit der einzig möglichen Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr.14). Da aus dieser Aufstellung ein monokliner Winkel von  $121,7^\circ$  resultierte, wurde die nichtkonventionelle Aufstellung  $P 2_1/n$  gewählt. Durch diese Zellaufstellung konnte ein deutlich kleinerer Winkel von  $95,7^\circ$  erzielt werden.

Mit Hilfe der Direkten Methoden<sup>24</sup> konnten bei beiden Kristallen alle Schweratome lokalisiert werden, so daß beim ersten Zyklus der Differenz-Fouriersynthese nur noch die Sauerstoffatome gefunden werden mußten. Die Wasserstoffatome in der Struktur von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  wurden nach dem Riding-Modell behandelt und am Sauerstoffatom O(2) fixiert. Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan wurden die Strukturen bis zu einem R-Wert von  $R(|F|) = 2,21 \%$ , bzw.  $R(|F|) = 6,31 \%$  verfeinert. Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Die Atomparameter der jeweiligen Verbindung sind in den Tabellen 2.2 bis 2.5 angegeben.

<sup>24</sup>Es wurde das Programmpaket WinGX, welches verschiedene Programme zur Lösung, Verfeinerung und Analyse von Einkristalldatensätzen implementiert, verwendet.

**Tabelle 2.1** – Die kristallographischen Daten von [MoOCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O] und [MoOCl<sub>3</sub> · SOCl<sub>2</sub>] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	[MoOCl <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O]	[MoOCl <sub>3</sub> · SOCl <sub>2</sub> ]
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr.14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterkonstanten / pm, / °	<i>a</i> = 628,7(2) <i>b</i> = 1019,3(3) <i>c</i> = 880,9(2) $\alpha$ = 90 $\beta$ = 95,7(1) $\gamma$ = 90	<i>a</i> = 565,1(3) <i>b</i> = 736,2(3) <i>c</i> = 1110,7(6) $\alpha$ = 108,32(2) $\beta$ = 106,51(1) $\gamma$ = 94,34(2)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	561,77(3)	413,69(6)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	2
berechnete Dichte $\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	2,77	2,71
Farbe	türkis	braun-gelb
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,221 · 0,175 · 0,09	0,1 · 0,1 · 0,1
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3,63	3,38
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer Nonius $\kappa$ -CCD	
benutzte Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ mit $\lambda$ = 71,073 pm	
Messtemperatur / K	150	123
Messbereich	2,91° < 2 $\Theta$ < 30,03° -8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	3,02° < 2 $\Theta$ < 30,05° -7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Zahl der gemessenen Reflexe	18252	7628
Zahl der unabhängigen Reflexe	1645	2403
Zahl der verfeinerten Parameter	56	82
Verhältnis Reflexe / Parameter	29,37	29,30
Gütefaktor der Mittelung <i>R</i> <sub>int</sub>	5,23 %	8,96 %
Absorptionskorrektur	Multiscan	Multiscan
<i>R</i> (  <i>F</i>  ) für <i>F</i> <sub>0</sub> > 4sig( <i>F</i> <sub>0</sub> )	2,21 %	4,64 %
<i>R</i> (  <i>F</i>  ) für alle Reflexe	2,45 %	6,31 %
Gütefaktor <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	5,97 %	10,53 %
<i>Goof</i>	1,073	1,059
max. / min.	+ 0,59 / - 0,82	+ 1,10 / - 1,92
Restelektronendichte / e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>		

**Tabelle 2.2** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die vierzählige Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $4e$ .

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo	1751(1)	-894(1)	2116(1)	19(1)
Cl(1)	2404(1)	-743(1)	55(1)	24(1)
Cl(2)	-534(1)	-682(1)	3293(1)	27(1)
Cl(3)	3719(1)	1124(1)	3059(1)	27(1)
O(1)	4067(4)	-1852(2)	3290(2)	33(1)
O(2)	-858(4)	-2330(2)	743(2)	29(1)

**Tabelle 2.3** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo	21(1)	20(1)	15(1)	0(1)	10(1)	1(1)
Cl(1)	24(1)	32(1)	21(1)	2(1)	15(1)	3(1)
Cl(2)	35(1)	30(1)	25(1)	1(1)	22(1)	0(1)
Cl(3)	28(1)	27(1)	29(1)	-8(1)	16(1)	-6(1)
O(1)	36(1)	35(1)	26(1)	5(1)	15(1)	12(1)
O(2)	37(1)	28(1)	26(1)	-8(1)	19(1)	-11(1)

**Tabelle 2.4** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die zweizählige Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $2i$ .

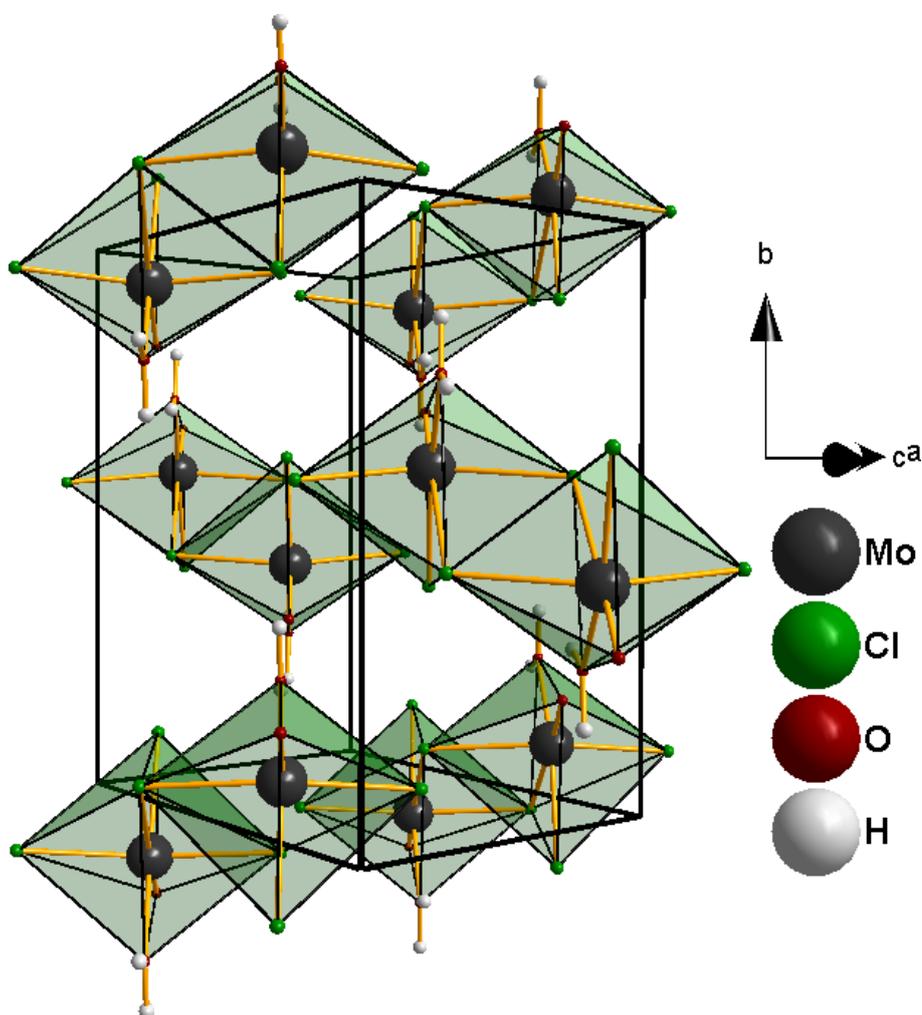
Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo	4383(1)	7463(1)	3765(1)	14(1)
Cl(1)	2588(2)	9077(2)	5611(1)	16(1)
Cl(2)	677(2)	4787(2)	3081(1)	20(1)
Cl(3)	5526(2)	6711(2)	1763(1)	19(1)
Cl(4)	520(2)	7587(2)	156(1)	21(1)
Cl(5)	4618(2)	11658(2)	1679(1)	24(1)
S(1)	1308(2)	9877(2)	1905(1)	15(1)
O(1)	6173(6)	6627(5)	4537(3)	23(1)
O(2)	1924(6)	9103(5)	2904(3)	18(1)

**Tabelle 2.5** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	12(1)	13(1)	14(1)	3(1)	0(1)	2(1)
Cl(1)	14(1)	16(1)	13(1)	3(1)	1(1)	1(1)
Cl(2)	16(1)	16(1)	22(1)	2(1)	1(1)	0(1)
Cl(3)	18(1)	19(1)	17(1)	2(1)	4(1)	5(1)
Cl(4)	22(1)	21(1)	14(1)	2(1)	-1(1)	5(1)
Cl(5)	20(1)	20(1)	29(1)	11(1)	2(1)	2(1)
S(1)	15(1)	15(1)	15(1)	4(1)	0(1)	5(1)
O(1)	21(2)	21(2)	27(2)	9(2)	2(2)	7(2)
O(2)	16(2)	19(2)	16(2)	5(1)	1(1)	3(1)

### 2.2.3 Diskussion der Strukturen von $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$

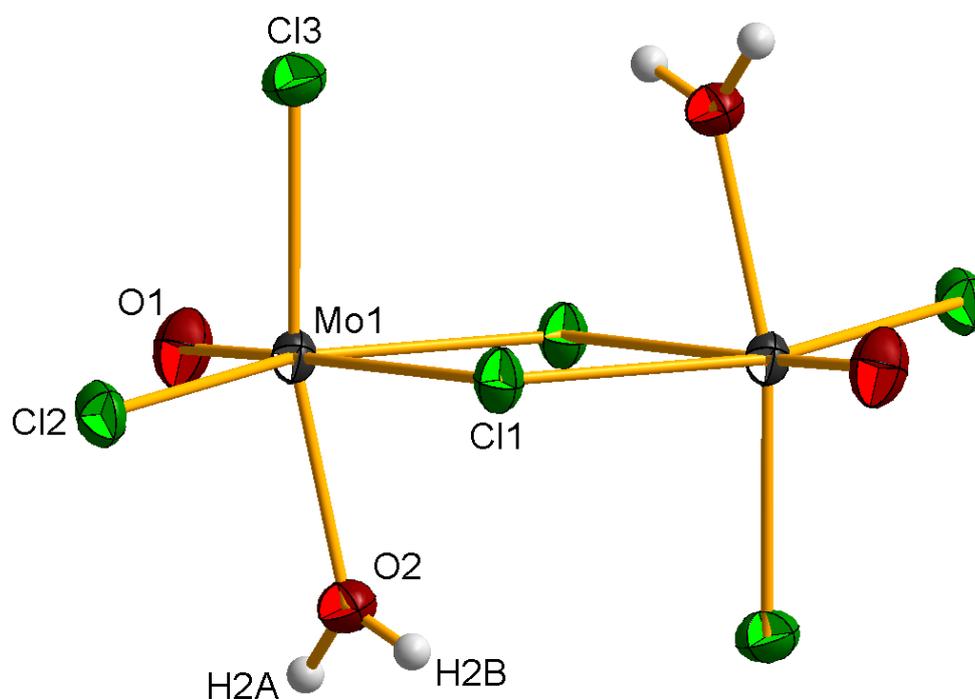
Die Verbindung  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  (Nr. 14). Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten (Abbildung 2.10). Die Struktur besteht aus  $\text{MoOCl}_3$ -Molekülen, welche über ein Inversionszentrum zu  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ -Molekülen dimerisiert sind. Die jeweiligen freien Koordinationstellen werden durch je ein Wassermolekül besetzt. Dadurch entsteht das Addukt-Molekül  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ , das die Punktsymmetrie  $C_i$  erfüllt und in Abbildung 2.11 gezeigt ist. Die Inversionszentren der einzelnen Dimere liegen auf der Mitte der  $B$ - und  $C$ -Fläche.



**Abbildung 2.10** – Gezeigt ist die Elementarzelle von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  in einem perspektivischen Blick senkrecht zur kristallographischen  $b$ -Achse.

In den dimeren Molekülen von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  liegen zwei asymmetrische Mo-Cl(1)-Mo-Brücken vor, wobei sich die längere Mo-Cl-Bindung in *trans*-Position zur Mo=O-

Bindung befindet. Sie betragen 237 pm und 291 pm. Die Länge der Mo-O-Bindung beträgt 164 pm. Auch in den Winkeln Cl-Mo-O, welche die jeweiligen Chloratome mit dem Mo-Atom und dem O(1)-Atom ausbilden, zeigt sich der *trans*-Effekt des Sauerstoffliganden. Diese Winkel sind mit ihren Werten zwischen 98,4° und 101,2° deutlich größer als 90°. Die beiden terminalen Mo-Cl-Bindungen liegen mit 233,3 pm und 232,6 pm in dem zu erwartendem Bereich und sind als gleich lang anzusehen. Das Wassermolekül ist über einen Mo-O(2)-Abstand von 209,3 pm an das Molybdänatom gebunden<sup>25</sup>. Damit entspricht das Dimer einem stark verzerrten kantenverknüpften Doppeloktaeder. Sowohl zwischen den einzelnen Molybdänatomen, der Abstand beträgt 413,35 pm, als auch zwischen den Doppeloktaeder untereinander gibt es keine Wechselwirkung. Die Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 2.6 und 2.7 aufgelistet.



**Abbildung 2.11** – Das [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> · 2 H<sub>2</sub>O]-Molekül mit seinem Inversionszentrum. Die beiden Sauerstoff-Molybdän Doppelbindungen liegen *trans*-ständig zueinander. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

<sup>25</sup>In dieser Struktur entscheiden die H-Atome über die chemische Valenz. Würde MoO(OH)Cl<sub>3</sub> vorliegen, hätte das Mo-Atom die Oxidationsstufe +VI. Es müsste also eine Redoxreaktion stattgefunden haben. Dies ist aber nicht der Fall. Weiterhin spricht der Mo-O-Bindungsabstand von 209,3 pm für einen neutralen Liganden.

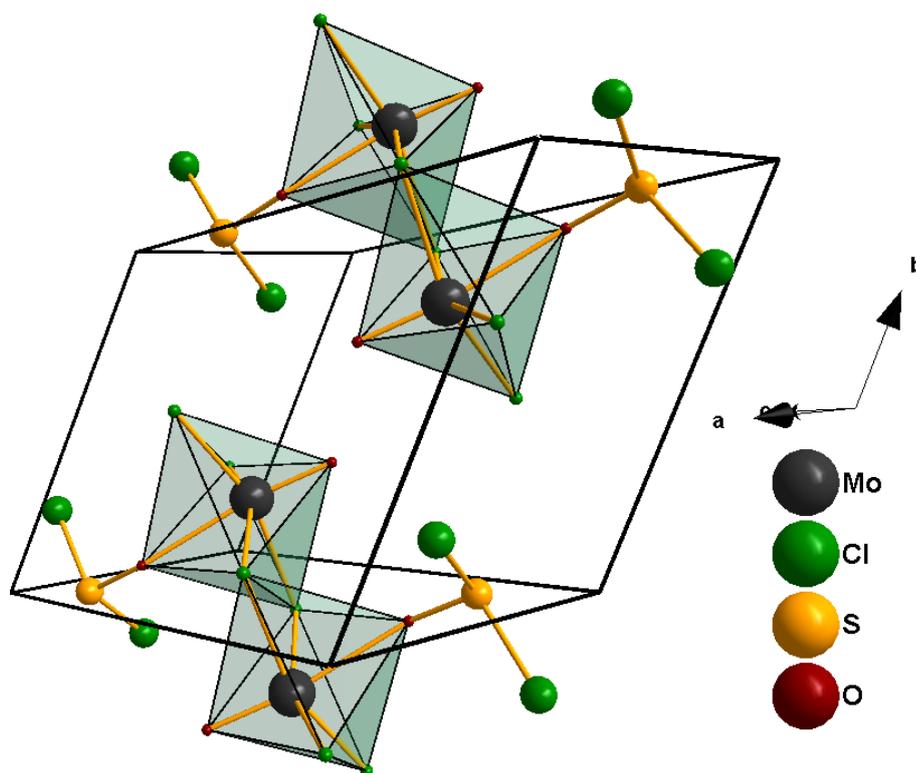
**Tabelle 2.6** – Einige ausgewählte interatomare Abstände / pm in  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Mo-O(1)	164.1(2)
Mo-Cl(1)	236.9(6)
Mo-Cl(2)	232.6(6)
Mo-Cl(3)	233.3(7)
Mo-O(2)	209.3(2)
O(2)-H2A	95
O(2)-H2B	95

**Tabelle 2.7** – Einige ausgewählte Winkel / ° in  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel
O(1)-Mo-Cl(1)	101,24(7)
O(1)-Mo-Cl(2)	102,89(7)
O(1)-Mo-Cl(3)	98,44(8)
Cl(2)-Mo-Cl(1)	154,98(2)
Cl(2)-Mo-Cl(3)	92,19(2)
Cl(3)-Mo-Cl(1)	90,71(2)
O(1)-Mo-O(2)	99,08(1)
O(2)-Mo-Cl(1)	83,32(5)
O(2)-Mo-Cl(2)	86,47(5)
O(2)-Mo-Cl(3)	162,28(6)

Ähnliche Verhältnisse sind in der zweiten Adduktverbindung  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$  zu finden. Hier sind ebenfalls kantenverknüpfte Doppeloktaeder zu beobachten. Die Stelle des Wassermoleküles besetzt das Solvatmolekül Thionylchlorid. Die Verbindung kristallisiert nicht isotyp zu  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  in der triklinen Raumgruppe  $P \bar{1}$  (Nr.2). Sie enthält zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, die in Abbildung 2.12 gezeigt ist. Die Inversionszentren der Dimere  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{SOCl}_2]$  sind flächenzentriert in der C-Fläche lokalisiert.

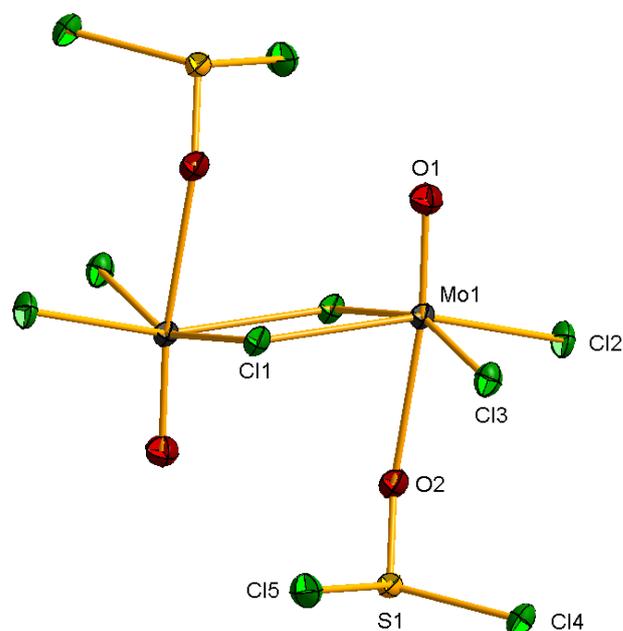


**Abbildung 2.12** – Die Elementarzelle von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$  in einem perspektivischen Blick.

Die Mo-Cl-Abstände innerhalb des quadratisch-pyramidalen Monomers liegen im Mittel mit 232,9 pm für die *exo*-ständigen Chloratome und 247,7 pm für das verbrückende Chloratom im Bereich von kovalenten Bindungen. Die Bindung zum apicalen Sauerstoffatom O(1) entspricht mit 164 pm der einer Mo=O-Doppelbindung. Das Mo-Atom ist um 41,6 pm aus der Ebene, die von den Chloratomen Cl(1) bis Cl(3) und Cl(1') aufgespannt wird, in Richtung zum Sauerstoffatom O(1) hin verschoben. In *trans*-Stellung zu dem O(1)-Atom ist das Sauerstoffatom des Thionylchlorids angeordnet. Die Mo-O-Bindung ist mit 240,5 pm naturgemäß sehr lang und länger als eine Mo-O-Einfachbindung. Die Abstände und Winkel im  $\text{SOCl}_2$ -Molekül entsprechen denen des unkoordinierten Moleküls<sup>26</sup>.

Aus zwei Monomeren wird über ein Inversionszentrum das zentrosymmetrische dimere  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]_2$ -Molekül gebildet, das wie bei  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$  einem kantenverknüpften Doppeloktaeder entspricht. Im Gegensatz zu der ersten beschriebenen Verbindung stehen hier die beiden Sauerstoffdoppelbindungen in *anti*-Stellung zueinander (Abb. 2.14). In den flächenverknüpften Oktaedern beträgt der Abstand der Molybdänatome 370,8 pm. Eine Mo-Mo-Bindung kann somit ausgeschlossen werden.

<sup>26</sup>Römpf Online - Version 3.5, 2009, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

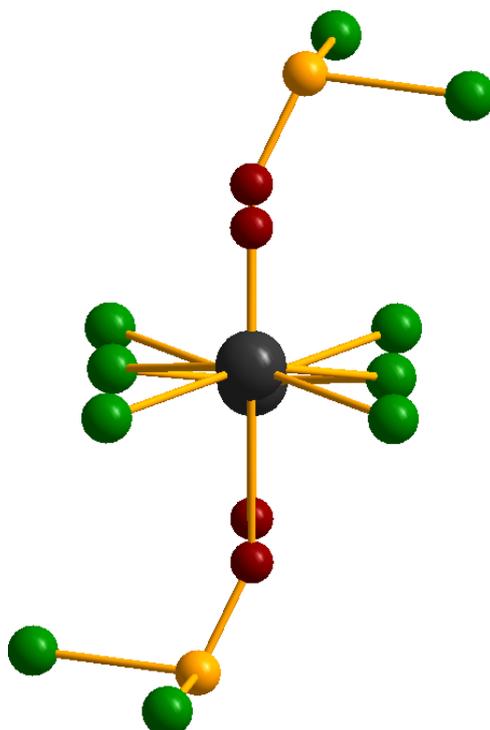


**Abbildung 2.13** – Gezeigt ist das  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{SOCl}_2]$ -Molekül. Die beiden  $\text{O}=\text{Mo}$ -Doppelbindungen sind in *anti*-Stellung zueinander angeordnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Zwischen den einzelnen Doppeloktaedern gibt es keine Wechselwirkung. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 2.8 und 2.9 aufgelistet.

**Tabelle 2.8** – Einige ausgewählte interatomare Abstände / pm in der Struktur von  $[\text{MoOCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände
Mo-O(1)	164,0(3)
Mo-Cl(1)	247,1(1)
Mo-Cl(2)	230,5(1)
Mo-Cl(3)	230,6(1)
Mo-O(2)	240,5(3)
S(1)-O(2)	145,8(3)
Cl(4)-S(1)	204,9(2)
Cl(5)-S(1)	204,1(2)



**Abbildung 2.14** – Gezeigt ist das [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> · 2 SOCl<sub>2</sub>]-Dimer in der Art einer Newman-Projektion entlang der imaginären Mo-Mo-Achse. Die *anti*-Stellung der beiden Sauerstoffatome zueinander ist deutlich zu erkennen.

**Tabelle 2.9** – Einige ausgewählte Winkel / ° in [MoOCl<sub>3</sub> · SOCl<sub>2</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

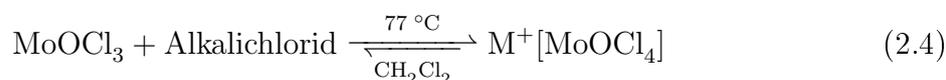
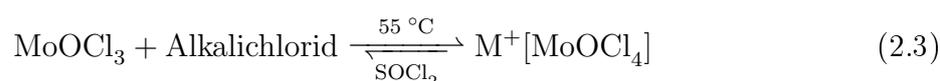
Atome	Winkel
O(1)-Mo-Cl(1)	97,6(1)
O(1)-Mo-Cl(2)	101,9(1)
O(1)-Mo-Cl(3)	102,1(1)
Cl(2)-Mo-Cl(3)	93,9(1)
O(1)-Mo-O(2)	171,9(1)
Cl(2)-Mo-Cl(1)	88,1(1)
Cl(3)-Mo-Cl(1)	159,3(1)
O(2)-S(1)-Cl(5)	106,7(1)
O(2)-S(1)-Cl(4)	108,1(1)
Cl(5)-S(1)-Cl(4)	97,7(1)

## 2.3 Die Alkalioxochloromolybdate(V)

Eine Literaturrecherche zeigt, daß grünes  $\text{K}[\text{MoOCl}_4]$  durch U. Müller et al. bei der Synthese von  $\text{MoS}_2\text{Cl}_3$  aus Molybdän-Pulver und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in einem geschlossenem Rohr bei 200 °C als Nebenprodukt in Form von nur wenigen Kristallen erhalten wurde. Weitere Versuche,  $\text{K}[\text{MoOCl}_4]$  auf direktem Wege herzustellen schlugen fehl<sup>27</sup>. Desweiteren wurden die höheren Homologen aus  $\text{MoCl}_5$  mit dem entsprechenden Alkalimetallchlorid in flüssigem  $\text{SO}_2$  nur als grüne Pulver erhalten<sup>28</sup>. Die hergestellten Pulver wurden nur unzureichend mit spektroskopischen Methoden untersucht. Somit lag der Wunsch nahe, eine Syntheseroute zu kristallinen Alkalioxochloromolybdaten(V) zu entwickeln und diese strukturell zu charakterisieren, sodaß ein eindeutiger Rückschluß auf die Verknüpfung zwischen den  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen gemacht werden kann.

### 2.3.1 Synthese der Alkalioxochloromolybdate(V)

Für die Synthese der verschiedenen Alkalioxochloromolybdate(V) hat sich die Solvothermalsynthese aus  $\text{MoOCl}_3$  und einem Chlorid des entsprechenden Alkalimetalles als besonders günstig erwiesen. Beide Edukte reagieren als Lewis-Säure-Base-Reaktion miteinander, wobei  $\text{MoOCl}_3$  die Lewis-Säure bzw. der Lewis-Akzeptor und das Alkalichlorid die Lewis-Base bzw. der Lewis-Donator darstellt. Als Lösungsmittel wird Dichlormethan oder Thionylchlorid verwendet und auf 77 °C bzw. auf 55 °C erhitzt. Die Reaktionsgleichungen für diese Umsetzungen lauten:



75 mg (0,344 mmol)  $\text{MoOCl}_3$  wurden mit 0,334 mmol des jeweiligen wasserfreien Alkalichlorides unter Inertgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und mit 0,7 ml Thionylchlorid bzw. 3 ml Dichlormethan im Argongegenstrom versetzt. Nach anschließendem Einfrieren mit einem Ethanol/Trockeneis-Gemisch wurde die Duranglas-Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen und bei 55 °C bzw. 77 °C in einem horizontalen Röhrenofen erhitzt. Nach

<sup>27</sup>S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 12.

<sup>28</sup>E. A. Allen, B. J. Brisdon, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles, R. G. Williams, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4649.

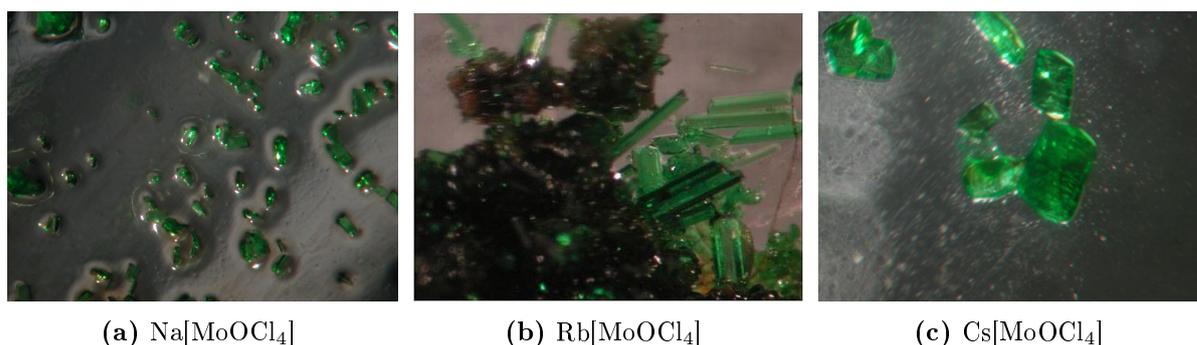


Abbildung 2.15 – Smaragdgrüne Kristalle einzelner Alkalioxochloromolybdate(V)

3-10 Tagen bildeten sich die Alkalioxochloromolybdate(V) in Form von smaragdgrünen, spröden, bis circa 0,5 mm großen Kristallen aus. In Dichlormethan war die Ausbeute sehr gering, dafür die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung sehr hoch. In Thionylchlorid erhielt man nahezu quantitative Ausbeuten und bei 55 °C Kristalle der gleichen Qualität wie in Dichlormethan. Alle hergestellten Alkalioxochloromolybdate(V) waren extrem hydrolyseempfindlich und zersetzten sich auch im perfluorierten Öl bei Kontakt mit Luft nach einiger Zeit.

Eine Ausnahme bildeten die Ansätze zur Synthese von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . Hier entstanden stark verwachsene, extrem dünne, transparente, hellgrüne Plättchen, die aufgrund ihrer mechanischen Empfindlichkeit nur schwer handhabbar waren.



Abbildung 2.16 – Plättchenförmige Kristalle der Verbindung  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ .

### 2.3.2 Chemische Analyse der Alkalioxochloromolybdate(V)

Die Kristalle der Alkalioxochloromolybdate(V) wurden im Handschuhkasten für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) ausgesucht, mittels einer tragbaren Schleuse zum Spektrometer transportiert und im Hochvakuum vermessen. Die Beschleunigungsspannung des anregenden Elektronenstrahls betrug 20 keV. Beschichtet wurde mit Koh-

lenstoff. In der spektroskopischen Analyse wurden die Elemente Cäsium, Rubidium, Natrium, Molybdän, Sauerstoff und Chlor anhand ihrer charakteristischen Linien bestimmt. Lithium als sehr leichtes Element konnte nicht detektiert werden. In der Tabelle 2.10 sind die ermittelten Zusammensetzungen angegeben.

**Tabelle 2.10** – Die berechneten und mittels EDAX gemessenen Zusammensetzungen der Alkalioxochloromolybdate(V) in Atomprozent

	M <sup>+</sup> (K)	Mo(L)	O(K)	Cl(K)
Na[MoOCl <sub>4</sub> ]	13,58	13,14	14,58	58,71
Rb[MoOCl <sub>4</sub> ]	12,76	14,31	13,59	59,36
Cs[MoOCl <sub>4</sub> ]	12,89	14,53	11,71	60,87
berechnet für				
M[MoOCl <sub>4</sub> ]	14,28	14,28	14,28	57,14

Werden die Werte auf den Mo-Gehalt der Probe normiert, entspricht das Atomverhältnis von Mo : Cl in allen Substanzen fast dem zu erwarteten Verhältnis von 1 zu 4. Der Alkali- und Sauerstoff-Gehalt war für die vermessenen Proben immer etwas zu niedrig. Folgende Zusammensetzung der einzelnen Substanzen der allgemeinen Formel M[MoOCl<sub>4</sub>] werden aus den gemessenen Proben abgeleitet:

- Na<sub>0,93</sub>[Mo<sub>1,00</sub>O<sub>0,93</sub>Cl<sub>4,03</sub>]
- Rb<sub>0,89</sub>[Mo<sub>1,00</sub>O<sub>0,95</sub>Cl<sub>4,15</sub>]
- Cs<sub>0,89</sub>[Mo<sub>1,00</sub>O<sub>0,81</sub>Cl<sub>4,19</sub>]

Für die Lithiumverbindung sind die Atomprozent in der Tabelle 2.11 aufgelistet. Hier konnten, aufgrund der Einschränkungen der Methode, nur die Elemente Sauerstoff, Mo-

**Tabelle 2.11** – Die mittels EDAX gemessenen und berechneten Zusammensetzung von Li[MoOCl<sub>4</sub>] in Atomprozent.

	Mo	O	Cl
Li[MoOCl <sub>4</sub> ]	16,55	19,18	64,27
berechnet für			
M[MoOCl <sub>4</sub> ]	16,66	16,66	66,66

lybdän und Chlor bestimmt werden. Daraus konnte die Formel  $\text{Li}_x[\text{Mo}_{1.00}\text{O}_{1.16}\text{Cl}_{3.88}]$  ermittelt werden.

Werden die Fehler dieser Messmethode mitberücksichtigt, stimmen die gemessenen Werte mit der berechneten Zusammensetzung in allen vier Proben gut überein, sodaß für alle vier Verbindungen die Zusammensetzung  $\text{Alkali}^+[\text{MoOCl}_4]$  postuliert werden kann.

### 2.3.3 Die Verbindungen $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ und $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$

#### 2.3.3.1 Strukturanalyse von $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ und $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$

Im Argongegenstrom wurden die zuvor angeritzten Glasampullen mit einem heißen Glasstab aufgesprengt und das Produkt mit Hilfe eines langen Präparierlöffels in perfluoriertem Öl aufgeschlämmt. Nach dem Aufbringen eines vorher unter dem Mikroskop ausgesuchten Kristalls auf ein Markröhrchen wurde bei 123 K auf dem Vierkreisdiffraktometer Nonius Kappa CCD gemessen.

Bei der Datensammlung von  $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$  wurden 15567 Reflexe gemessen und zu 4159 symmetrieunabhängigen Reflexen gemittelt. Der Gütefaktor dieser Mittelung betrug 6,06 %. Für  $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$  konnten 20976 Reflexe detektiert werden, wovon 4450 symmetrieunabhängig waren. Der Gütefaktor dieser Mittelung betrug 8,54 %.

In beiden Fällen konnte aufgrund der Lage der Reflexe eine monokline Elementarzelle mit der Laue-Klasse  $2/m$  bestimmt werden. Da die Reflexgruppen  $h0l$  mit  $l = 2n+1$  und  $0k0$  mit  $k = 2n+1$  systematisch ausgelöscht waren, und durch diese Reflexionsbedingungen nur die Punktgruppe  $2/m$  definiert ist, wurden die einzig mögliche Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr.14) angenommen.

Durch die Strukturlösung mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXS-97 im Programmpaket WinGX<sup>29</sup> konnten bei beiden Datensätzen die Metallatome und die Chloratome bestimmt werden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL-97 wurden die Sauerstoffatome über Differenz-Fouriersynthese lokalisiert. Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan konnten beide Strukturen bis zu einem R-Wert von  $R(|F|) = 3,45$  % für  $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$  und  $R(|F|) = 6,82$  % für  $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$  verfeinert werden.

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 2.12 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in den Tabellen 2.13 bis 2.16 angegeben.

<sup>29</sup>L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.

**Tabelle 2.12** – Die kristallographischen Daten von Rb[MoOCl<sub>4</sub>] und Cs[MoOCl<sub>4</sub>] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	Rb[MoOCl <sub>4</sub> ]	Cs[MoOCl <sub>4</sub> ]
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)	
Gitterkonstanten / pm, / °	<i>a</i> = 654,1(2)	<i>a</i> = 651,2(1)
	<i>b</i> = 914,9(2)	<i>b</i> = 937,3(1)
	<i>c</i> = 2389,7(5)	<i>c</i> = 2503,3(2)
	<i>β</i> = 92,33(2)	<i>β</i> = 90,99(1)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1428,94(1)	1544,80(8)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8	8
berechnete Dichte <i>ρ</i> / g cm <sup>-3</sup>	3,15	3,36
Farbe	smaragdgrün	
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,165 · 0,215 · 0,193	0,065 · 0,215 · 0,065
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	9,99	7,71
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer Nonius <i>κ</i> -CCD	
benutzte Röntgenstrahlung	Mo-K <sub>α</sub> mit <i>λ</i> = 71,073 pm	
Messtemperatur / K	123	123
Messbereich	2,91° < 2 <i>Θ</i> < 30,03°	2,91° < 2 <i>Θ</i> < 30,03°
	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8
	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-35 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Zahl der gemessenen Reflexe	15567	24631
Zahl der unabhängigen Reflexe	3213	3544
Zahl der verfeinerten Parameter	128	128
Verhältnis Reflexe / Parameter	25,10	27,68
Gütefaktor der Mittelung <i>R</i> <sub>int</sub>	6,06 %	8,54 %
Absorptionskorrektur	Multiscan	
<i>R</i> ( <i> F </i> ) für <i>F</i> <sub>0</sub> > 4 <i>sig</i> ( <i>F</i> <sub>0</sub> )	3,49 %	3,52 %
<i>R</i> ( <i> F </i> ) für alle Reflexe	3,45 %	6,82 %
Gütefaktor <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	6,43 %	7,97 %
<i>GooF</i>	1,043	0,908
max. / min.	+ 1,58 / - 0,84	+ 0,88 / - 0,93
Restelektronendichte / e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	Cl5 / Mo1	Cl3 / Mo1

**Tabelle 2.13** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die vierzählige allgemeine Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $4e$ .

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo(1)	7120(1)	125(1)	1368(1)	14(1)
Cl(1)	9444(2)	-1765(1)	1610(1)	18(1)
Cl(2)	7100(2)	-784(1)	443(1)	19(1)
Cl(3)	6133(2)	2429(1)	965(1)	17(1)
Cl(4)	8206(2)	1373(1)	2187(1)	19(1)
O(1)	4921(4)	-530(3)	1569(1)	21(1)
Mo(2)	2188(1)	3817(1)	1162(1)	15(1)
Cl(5)	4351(2)	5867(1)	1297(1)	21(1)
Cl(6)	3175(2)	3063(1)	2077(1)	20(1)
Cl(7)	2415(2)	4182(1)	194(1)	21(1)
Cl(8)	1077(2)	1356(1)	958(1)	17(1)
O(2)	-55(5)	4566(3)	1278(1)	24(1)
Rb(1)	1918(1)	7844(1)	326(1)	22(1)
Rb(2)	7531(1)	4883(1)	2336(1)	22(1)

**Tabelle 2.14** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	14(1)	13(1)	14(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Cl(1)	22(1)	16(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	4(1)
Cl(2)	22(1)	17(1)	16(1)	-3(1)	-3(1)	1(1)
Cl(3)	16(1)	17(1)	20(1)	2(1)	2(1)	3(1)
Cl(4)	22(1)	19(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	3(1)
O(1)	20(2)	16(1)	27(2)	1(1)	2(1)	0(1)
Mo(2)	14(1)	13(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
Cl(5)	23(1)	14(1)	25(1)	1(1)	-6(1)	-4(1)

Fortsetzung

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cl(6)	23(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	-4(1)
Cl(7)	26(1)	19(1)	18(1)	1(1)	-4(1)	1(1)
Cl(8)	16(1)	14(1)	22(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
O(2)	19(2)	21(2)	34(2)	-5(1)	2(1)	1(1)
Rb(1)	26(1)	20(1)	20(1)	3(1)	1(1)	3(1)
Rb(2)	24(1)	19(1)	23(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)

**Tabelle 2.15** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die vierzählige allgemeine Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $4e$ .

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo(1)	7080(2)	6281(1)	1137(1)	17(1)
Cl(1)	5992(6)	8688(4)	969(2)	21(1)
Cl(2)	7548(7)	6005(4)	214(2)	22(1)
Cl(3)	9285(7)	4312(4)	1276(2)	26(1)
Cl(4)	7739(6)	6935(4)	2034(2)	22(1)
O(1)	4829(18)	5485(13)	1205(5)	31(3)
Mo(2)	1979(2)	9969(1)	1364(1)	18(1)
Cl(5)	1040(6)	7675(4)	1016(2)	23(1)
Cl(6)	2848(7)	8811(4)	2168(2)	23(1)
Cl(7)	4304(6)	11801(4)	1592(2)	24(1)
Cl(8)	2100(6)	10772(4)	470(2)	21(1)
O(2)	-254(19)	10638(13)	1537(5)	29(3)
Cs(1)	7032(2)	2240(1)	304(1)	22(1)
Cs(2)	2535(2)	5183(1)	2329(1)	23(1)

**Tabelle 2.16** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	17(1)	14(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
Cl(1)	15(2)	19(2)	30(2)	4(2)	-1(2)	2(1)
Cl(2)	29(2)	20(2)	18(2)	-2(1)	-2(2)	0(2)
Cl(3)	33(2)	16(2)	30(2)	-1(2)	-5(2)	5(2)
Cl(4)	26(2)	18(2)	22(2)	-1(1)	2(2)	2(2)
O(1)	19(6)	30(7)	46(8)	3(6)	5(6)	-4(5)
Mo(2)	18(1)	16(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
Cl(5)	16(2)	22(2)	32(2)	-4(2)	3(2)	-3(2)
Cl(6)	30(2)	19(2)	21(2)	4(1)	-1(2)	-3(2)
Cl(7)	24(2)	23(2)	26(2)	-3(2)	1(2)	-5(2)
Cl(8)	22(2)	21(2)	20(2)	2(1)	-3(2)	0(2)
O(2)	23(7)	30(7)	34(7)	-8(5)	6(6)	-4(5)
Cs(1)	24(1)	20(1)	23(1)	-3(1)	-2(1)	-1(1)
Cs(2)	25(1)	21(1)	23(1)	3(1)	-3(1)	1(1)

2.3.3.2 Diskussion der Strukturen  $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$  und  $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$ 

Die Oxochloromolybdate(V) des Kaliums und seine schwereren Homologen kristallisieren alle in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr. 14) und sind isotyp. In der Elementarzelle sind acht Formeleinheiten  $\text{M}[\text{MoOCl}_4]$  vorhanden. Die Elementarzellen sind in den Abbildungen 2.17 für  $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$  und 2.18 für  $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$  dargestellt. Die Strukturen sind aus je zwei kristallographisch unabhängigen Kationen und  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen aufgebaut. Die anionische Baueinheit liegt in Form von quadratisch-pyramidalen  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen vor, die über  $\text{Mo} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte zu unendlichen Zickzack-Ketten assoziiert sind (Abb. 2.19). Die Kationen sind zwischen den Ketten lokalisiert.

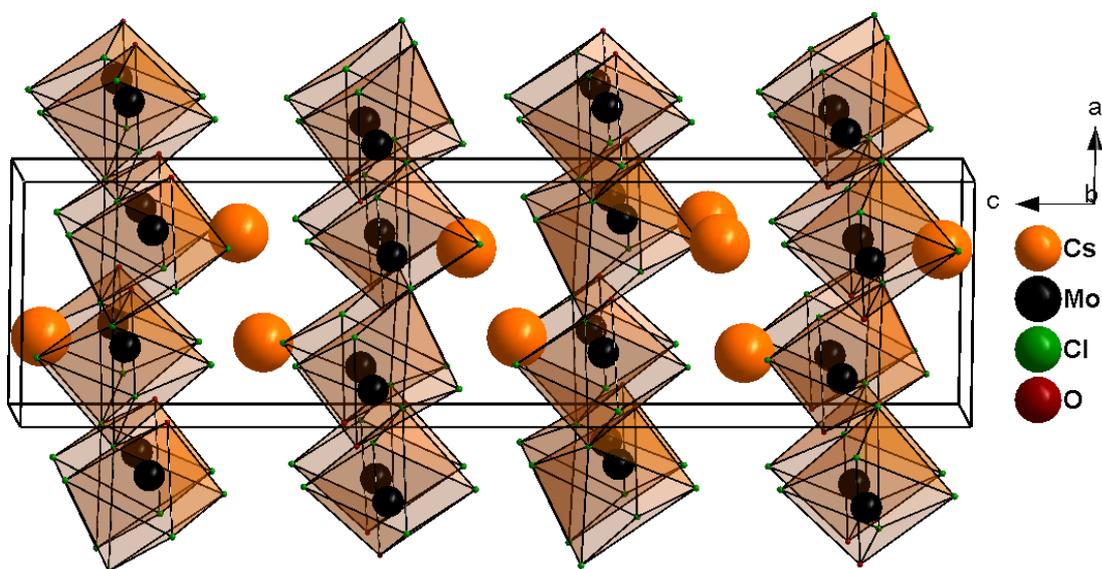


Abbildung 2.17 – Projektion der Elementarzelle von  $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$  entlang der  $a$ -Achse.

Die Mo-Cl-Abstände in der quadratisch-pyramidalen, anionischen Baueinheit liegen in allen drei Verbindungen mit 234,6 pm bis 241,1 pm im Bereich von kovalenten Mo-Cl-Bindungen. Die Bindungen zu den O-Atomen von 164,6 pm bis 165,6 pm entsprechen Mo=O-Doppelbindungen. In *trans*-Stellung zu den Sauerstoffatomen sind die verbrückende Chloratome angeordnet. Diese verbrückenden Mo-Cl-Bindungen sind mit 291 pm und 305,2 pm für die Cs-Verbindung, einer Länge von 293 pm und 302,1 pm für die Rb-Verbindung und 293 pm und 299,8 pm für die K-Verbindung als schwache Donor-Bindungen einzustufen. Dadurch werden eindimensionale Stränge von eckenverknüpften Oktaedern ausgebildet, wie sie in Abb. 2.19 dargestellt sind. Eine Auflistung ausgewählter interatomarer Abstände und Winkel gibt Tabelle 2.17 wieder.

Vergleicht man die zwei unterschiedlichen Donor-Bindungen innerhalb einer Verbindung mit denen der anderen zwei Verbindungen, verringert sich einerseits die längere

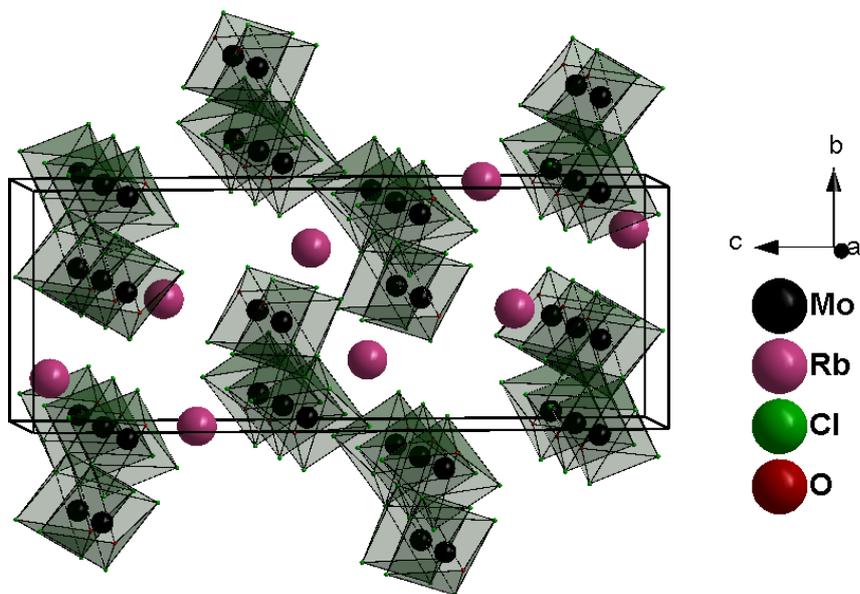


Abbildung 2.18 – Projektion der Elementarzelle von  $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$  in der  $a/c$ -Ebene.

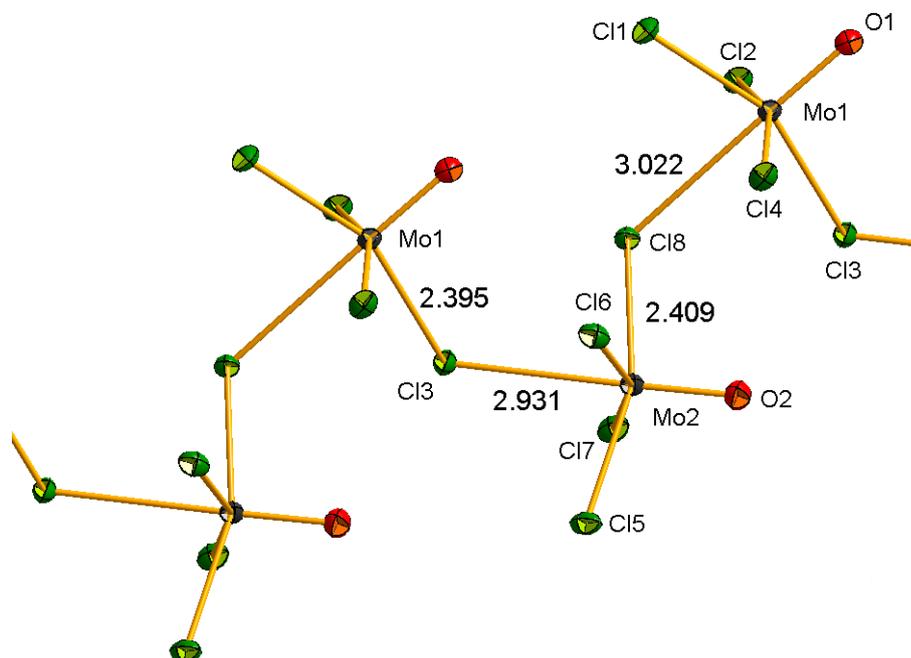


Abbildung 2.19 – Stellvertretend für die isotype Kalium- und Cäsiumverbindung ist der eindimensional polymere Anionenstrang in der Struktur von  $\text{Rb}[\text{MoOCl}_4]$  dargestellt. Die Verknüpfung erfolgt über schwache Mo-Cl-Donorbindungen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Donorbindung von der Cäsiumverbindung hin zur Kaliumverbindung von 305,2 pm über 302,1 pm zu 299,8 pm, während die kürzere Donorbindung von 291 pm über 293 pm hin zu 297 pm größer wird. Desweiteren werden der Mo(1)-Cl<sub>(verb.)</sub>(8)-Mo(2)-Winkel und der Mo(2)-Cl<sub>(verb.)</sub>(4)-Mo(1)-Winkel im Mittel um 4,4° hin zu der Cäsiumverbindung aufgeweitet.

**Tabelle 2.17** – Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in K[MoOCl<sub>4</sub>]<sup>30</sup>, Rb[MoOCl<sub>4</sub>] und Cs[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Abstände	K[MoOCl <sub>4</sub> ]	Rb[MoOCl <sub>4</sub> ]	Cs[MoOCl <sub>4</sub> ]
Mo(1)-O(1)	165,3(9)	165,6(3)	165,3(1)
Mo(1)-Cl(1)	233,0(3)	235,1(1)	236,5(4)
Mo(1)-Cl(2)	234,8(3)	236,1(1)	235,6(4)
Mo(1)-Cl(3)	235,9(4)	236,2(1)	234,8(4)
Mo(1)-Cl(4)	239,5(4)	240,1(1)	241,0(4)
Mo(2)-O(2)	164,7(9)	164,7(3)	164,6(1)
Mo(2)-Cl(5)	236,6(4)	236,3(1)	235,8(4)
Mo(2)-Cl(6)	234,5(3)	235,0(1)	236,0(4)
Mo(2)-Cl(7)	235,5(3)	235,5(1)	235,1(4)
Mo(2)-Cl(8)	239,2(3)	239,6(1)	239,6(4)
Winkel	K[MoOCl <sub>4</sub> ]	Rb[MoOCl <sub>4</sub> ]	Cs[MoOCl <sub>4</sub> ]
O(1)-Mo(1)-Cl(1)	102,4(1)	102,9(1)	100,3(1)
O(1)-Mo(1)-Cl(2)	99,9	99,9(1)	99,8(1)
O(1)-Mo(1)-Cl(3)	102,1(1)	102,3(1)	100,5(1)
O(1)-Mo(1)-Cl(4)	99,8(1)	99,9(1)	99,7(1)
Mo(1)-Cl(8)-Mo(2)	121,3(2)	122,5(1)	125,9(1)
O(2)-Mo(2)-Cl(5)	101,4(1)	100,3(1)	99,8(1)
O(2)-Mo(2)-Cl(6)	101,7(1)	100,3(1)	98,8(1)
O(2)-Mo(2)-Cl(7)	103,3(1)	103,1(4)	103,1(1)
O(2)-Mo(2)-Cl(8)	99,4(1)	99,2(1)	102,4(1)
Mo(2)-Cl(4)-Mo(1)	120,0(2)	122,8(1)	124,4(1)

<sup>30</sup>S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 12.

Die Mo ··· Cl-Kontaktabstände entsprechen denen, die auch in dimeren  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen gefunden wurden (291 pm bis 308 pm). In  $(\text{Cl}_3\text{PNP}\text{Cl}_3)[\text{MoOCl}_4]$  ist die Assoziation der  $[\text{MoOCl}_4]^{2-}$ -Ionen anders und erfolgt über alternierende Mo ··· O-Bindungen zu linearen Ketten. Auf diese Art von Verknüpfung wird im Abschnitt 2.6 bei der Strukturbeschreibung der Verbindung  $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ , Tetrathiofulvalenyl-tetrachlorooxomolybdat(V), noch näher eingegangen.

## 2.3.4 Die Verbindung $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$

### 2.3.4.1 Strukturanalyse von $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$

Zum Schutz vor Hydrolyse wurde ein Kristall von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$  im Handschuhkasten in ein Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,3 mm gebracht und an der Innenseite mit Kel-F-Fett festgeklebt. Zur weiteren Fixierung wurde ein Glasfaden in das Markröhrchen eingeführt und beide wurden mit Hilfe eines glühenden Tantaldrahtes zugeschmolzen.

Die Datensammlung erfolgte am Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD und umfasste 26066 gemessene Reflexe, die bei Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe einen Datensatz von 9627 unabhängigen Reflexen ergaben. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 6,20 %.

In diesem Fall konnte aufgrund von fehlenden Auslöschungsbedingungen auf die triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) geschlossen werden, in der die Struktur gelöst und verfeinert wurde. Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten alle vier Molybdän- und alle sechzehn Chloratome gefunden werden. Über den nächsten Zyklus der Differenz-Fouriersynthese konnten acht signifikante Elektronendichtepeaks lokalisiert werden. Diese wurden durch chemisch sinnvolle Interpretation jeweils den verbliebenden vier Sauerstoff- und Natriumatomen zugeordnet. Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan wurde die Struktur bis zu einem R-Wert von  $R(|F|) = 8,48\%$ ; bzw. für die Reflexe mit signifikanter Intensität von  $4\sigma(F_o)$  zu einem R-Wert von  $R(|F|) = 4,30\%$  verfeinert.

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 2.18 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in den Tabellen 2.19 und 2.20 angegeben.

**Tabelle 2.18** – Die kristallographischen Daten von Na[MoOCl<sub>4</sub>] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Substanz	Na[MoOCl <sub>4</sub> ]
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten / pm, / °	$a = 1078,2(2)$ $b = 1081,4(4)$ $c = 1090,3(3)$ $\alpha = 77,54(2)$ $\beta = 78,32(2)$ $\gamma = 89,72(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^{-3}$	1326,05(1)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2
berechnete Dichte $\rho$ / $\text{g cm}^{-3}$	2,77
Farbe	grasgrün
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,046 \cdot 0,086 \cdot 0,05$
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	3,54
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer Nonius $\kappa$ -CCD
benutzte Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ mit $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messtemperatur / K	123
Messbereich	$2,91^\circ < 2\Theta < 32,58^\circ$ $-16 \leq h \leq 16$ $-15 \leq k \leq 15$ $-18 \leq l \leq 18$
Zahl der gemessenen Reflexe	26066
Zahl der unabhängigen Reflexe	9627
Zahl der verfeinerten Parameter	254
Verhältnis Reflexe / Parameter	37,11
Gütefaktor der Mittelung $R_{int}$	6,20 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
$R( F )$ für $F_0 > 4sig(F_0)$	4,30 %
$R( F )$ für alle Reflexe	8,48 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	7,69 %
$G_{ooF}$	1,024
max. / min.	+ 1,14 / - 1,11
Restelektronendichte / $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	

**Tabelle 2.19** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1. Die Zähligkeit der Punktlage ist 2, sodaß das Wyckoff-Symbol  $2i$  lautet.

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo(1)	1084(1)	987(1)	779(1)	18(1)
Cl(1)	3242(1)	525(1)	590(1)	31(1)
Cl(2)	657(1)	-825(1)	2351(1)	26(1)
Cl(3)	-1089(1)	886(1)	580(1)	20(1)
Cl(4)	1585(1)	2375(1)	-1121(1)	24(1)
O(1)	963(3)	2060(3)	1571(3)	37(1)
Mo(2)	3720(1)	1183(1)	5733(1)	18(1)
Cl(5)	4814(1)	720(1)	7319(1)	25(1)
Cl(6)	3793(1)	-1016(1)	5591(1)	19(1)
Cl(7)	3240(1)	1694(1)	3817(1)	24(1)
Cl(8)	4340(1)	3320(1)	5474(1)	29(1)
O(2)	2276(3)	1118(3)	6503(3)	33(1)
Mo(3)	6169(1)	3685(1)	831(1)	17(1)
Cl(9)	8298(1)	4335(1)	449(1)	25(1)
Cl(10)	5718(1)	4894(1)	2305(1)	24(1)
Cl(11)	3960(1)	3821(1)	704(1)	20(1)
Cl(12)	6562(1)	3066(1)	-1020(1)	22(1)
O(3)	6130(3)	2275(3)	1680(3)	30(1)
Mo(4)	913(1)	6176(1)	5827(1)	17(1)
Cl(13)	2350(1)	6649(1)	3963(1)	23(1)
Cl(14)	-947(1)	5627(1)	7315(1)	23(1)
Cl(15)	925(1)	3978(1)	5680(1)	21(1)
Cl(16)	347(1)	8285(1)	5494(1)	25(1)
O(4)	1936(3)	6170(3)	6672(3)	33(1)
Na(1)	5837(2)	7481(2)	1337(2)	32(1)
Na(2)	780(2)	6894(2)	1541(2)	34(1)
Na(3)	7474(2)	691(2)	6391(2)	31(1)
Na(4)	3198(2)	4312(2)	3508(2)	35(1)

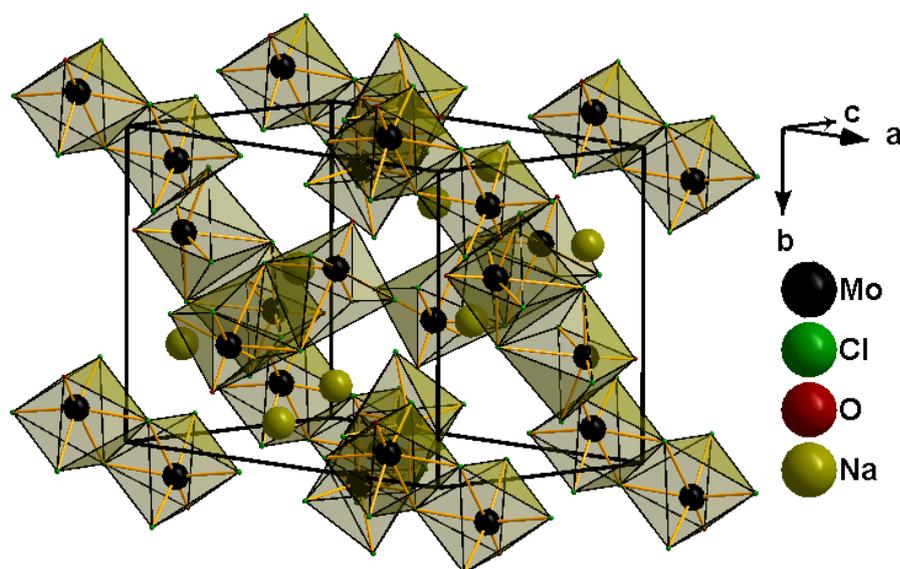
**Tabelle 2.20** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	21(1)	17(1)	9(1)	-5(1)	-8(1)	0(1)
Cl(1)	20(1)	30(1)	41(1)	1(1)	-15(1)	-1(1)
Cl(2)	27(1)	29(1)	20(1)	1(1)	-9(1)	-3(1)
Cl(3)	18(1)	20(1)	24(1)	-7(1)	-4(1)	4(1)
Cl(4)	21(1)	22(1)	26(1)	1(1)	-7(1)	-1(1)
O(1)	49(2)	33(2)	33(2)	-19(1)	-8(2)	-2(2)
Mo(2)	16(1)	20(1)	19(1)	-7(1)	-5(1)	2(1)
Cl(5)	29(1)	29(1)	19(1)	-7(1)	-8(1)	3(1)
Cl(6)	18(1)	17(1)	21(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
Cl(7)	29(1)	20(1)	26(1)	-5(1)	-14(1)	5(1)
Cl(8)	34(1)	21(1)	40(1)	-13(1)	-16(1)	4(1)
O(2)	22(2)	43(2)	33(2)	-17(2)	1(1)	4(1)
Mo(3)	17(1)	18(1)	16(1)	-3(1)	-3(1)	2(1)
Cl(9)	19(1)	32(1)	25(1)	-8(1)	-6(1)	1(1)
Cl(10)	25(1)	30(1)	18(1)	-9(1)	-6(1)	4(1)
Cl(11)	16(1)	20(1)	21(1)	-4(1)	-2(1)	-1(1)
Cl(12)	9(1)	27(1)	24(1)	-13(1)	-4(1)	3(1)
O(3)	32(2)	26(2)	25(2)	1(1)	-3(1)	3(1)
Mo(4)	18(1)	17(1)	16(1)	-3(1)	-4(1)	0(1)
Cl(13)	22(1)	20(1)	24(1)	-5(1)	2(1)	-2(1)
Cl(14)	27(1)	22(1)	19(1)	-5(1)	2(1)	-2(1)
Cl(15)	22(1)	17(1)	25(1)	-3(1)	-7(1)	5(1)
Cl(16)	29(1)	17(1)	27(1)	-6(1)	-1(1)	1(1)
O(4)	31(2)	42(2)	31(2)	-6(1)	-19(1)	1(1)
Na(1)	24(1)	28(1)	45(1)	-14(1)	-5(1)	-4(1)
Na(2)	24(1)	26(1)	50(1)	-3(1)	-6(1)	6(1)
Na(3)	32(1)	26(1)	42(1)	-8(1)	-18(1)	-4(1)
Na(4)	26(1)	25(1)	52(1)	-7(1)	-6(1)	7(1)

### 2.3.4.2 Diskussion der Struktur von Na[MoOCl<sub>4</sub>]

Die Natriumverbindung aus der Reihe der Alkalioxochloromolybdate(V) kristallisiert nicht wie die zuvor beschriebenen höheren Homologen in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr. 14), sondern in der symmetrisch niedrigeren Raumgruppe  $P \bar{1}$  (Nr. 2).

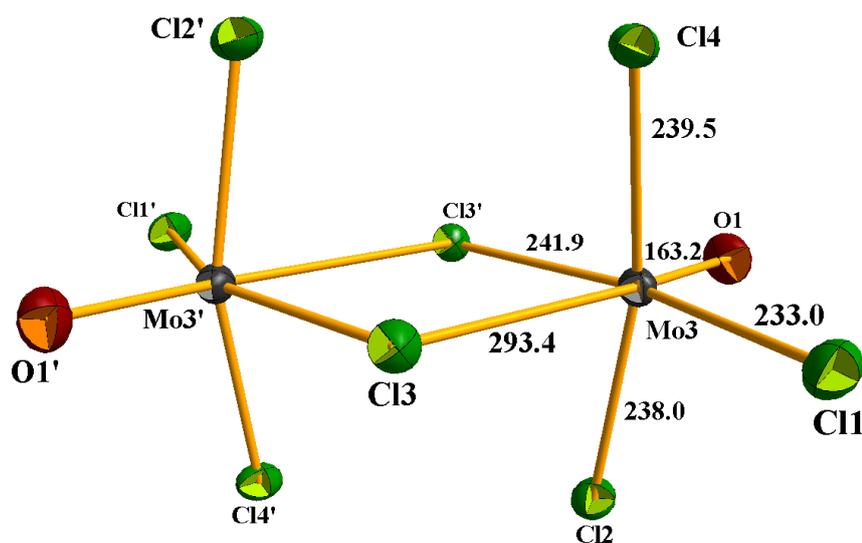
In der Elementarzelle sind acht Formeleinheiten Na[MoOCl<sub>4</sub>] vorhanden, bestehend aus den einfach geladenen Na<sup>+</sup>-Ionen und den quadratisch-pyramidalen [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen. Diese Monomere sind über ein Inversionszentrum zu [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen dimerisiert, welche kantenverknüpfte Doppeloktaeder ausbilden. Die Inversionszentren (*i*) der dimeren Anionen befinden sich auf allen Ecken und flächenzentrierten Positionen der Elementarzelle. Die perspektivische Darstellung der Elementarzelle ist in Abbildung 2.20 gezeigt.



**Abbildung 2.20** – Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von Na[MoOCl<sub>4</sub>]. Die blauen Doppeloktaeder stellen die [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen dar.

Die vier Chloratome eines jeden quadratisch-pyramidalen Monomeres spannen eine Ebene auf, aus welcher das Mo-Atom im Mittel um 39 pm in Richtung des Sauerstoffatoms verschoben ist. Die kurzen O-Mo-Bindungen von 163,2 pm bis 163,5 pm entsprechen denen einer Mo-O-Doppelbindung. Die terminalen Mo-Cl-Bindungen liegen im Bereich von 232,9 pm bis 239,5 pm und sind als Einfachbindungen zu interpretieren. In den O-Mo-Cl-Winkeln, welche die jeweiligen terminalen Chloratome mit dem Mo-Atom und dem O-Atom ausbilden, zeigt sich der starke *trans*-Effekt des Sauerstoffliganden. Diese Winkel sind mit ihren Werten zwischen 97,1° und 103,2° deutlich größer als 90°.

Für die Molybdänatome resultiert daraus eine verzerrte oktaedrische Umgebung. Die vier kristallographisch unabhängigen Monomere sind jeweils über ein Inversionszentrum



**Abbildung 2.21** – Stellvertretend eines der vier kristallographisch unabhängigen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen mit Angaben der Bindungslängen in der Struktur von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

zu  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen dimerisiert. In Abbildung 2.21 ist stellvertretend eines der vier kristallographisch unabhängigen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen dargestellt. Die zentrosymmetrischen Anionen sind über zwei asymmetrische Mo-Cl-Mo-Brücken dimerisiert, wobei sich die längere Mo-Cl-Bindung in *trans*-Position zur Mo=O-Doppelbindung befindet. Die Mo-Cl-Brückenbindungen in *trans*-Position zur Mo=O-Doppelbindung betragen zwischen 284,8 pm und 295,7 pm und sind als Donorbindungen zu betrachten. Die Dimere bilden somit isolierte kantenverknüpfte Doppeloktaeder aus. Eine Darstellung dieses Doppeloktaeders ist in Abbildung 2.22 gezeigt.

Die Mo-Mo-Abstände liegen zwischen 411,9 pm und 424,2 pm. Eine Bindung zwischen den Molybdänatomen ist nicht vorhanden. Damit entsprechen die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen denjenigen in den Verbindungen  $(\text{MCl}_3)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$  mit  $\text{M} = \text{S}^{31}$ ,  $\text{Se}$  und  $\text{Te}^{32}$  und den Verbindungen  $\text{M}_4[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]$  mit  $\text{M} = \text{Se}^{33}$  und  $\text{Te}^{34}$ . Eine Zusammenfassung der wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel der vier kristallographisch unabhängigen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen in der Struktur von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$  ist in Tabelle 2.21 aufgelistet.

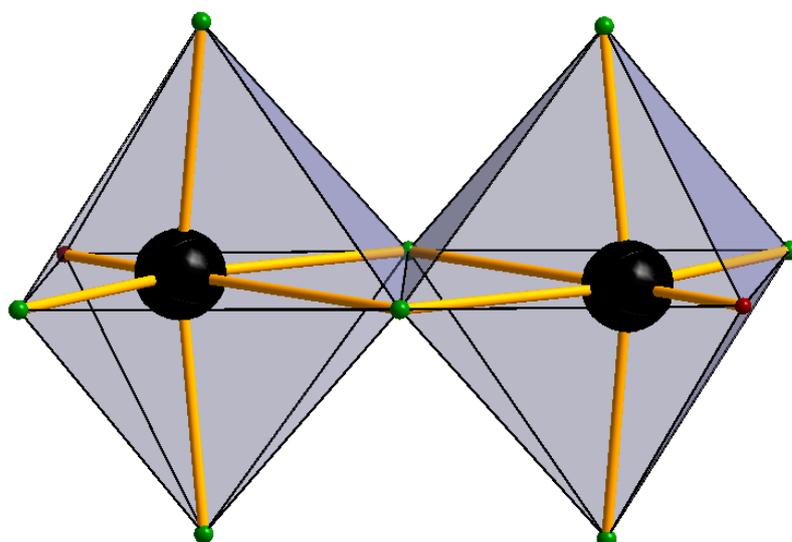
Alle vier unabhängigen Dimere haben sehr ähnliche Bindungsverhältnisse. Der einzige Unterschied besteht in der Länge der Mo-Cl-Brückenbindungen in *trans*-Position zur Mo-

<sup>31</sup>J. Beck, M. Hengstmann, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1415.

<sup>32</sup>J. Beck, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 183.

<sup>33</sup>J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 131.

<sup>34</sup>J. Beck, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 1610.



**Abbildung 2.22** – In der Struktur von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$  bilden die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen kantenverknüpfte Doppeloktaeder aus. In der Mitte des Doppeloktaeders liegt das Inversionszentrum.

**Tabelle 2.21** – Interatomare Abstände / pm und Winkel / ° der  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen in der Struktur von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Abstand bzw. Winkel	Ion-1	Ion-2	Ion-3	Ion-4
d(Mo=O)	163,5(3)	163,2(3)	163,2(3)	163,5(3)
d(Mo-Cl <sub>term.</sub> )	235,3(1)	234,7(1)	233,0(1)	232,9(1)
	237,3(1)	238,7(1)	238,0(1)	237,2(1)
	238,9(1)	238,7(1)	239,5(1)	239,0(1)
d(Mo-Cl <sub>verbr.</sub> )	240,7(1)	241,9(1)	241,9(1)	241,9(1)
	285,1(1)	284,8(1)	293,4(1)	295,7(1)
d(Mo-Mo)	411,9	413,7	422,8	424,2
O=Mo-Cl <sub>trans</sub> -Winkel	175,6(1)	173,9(1)	175,6(1)	175,6(1)
Mo-Cl-Mo <sup>I</sup> -Winkel	102,8(1)	103,2(1)	103,9(1)	103,7(1)

lybdänsauerstoffdoppelbindung im Mittel von 285 pm für das Ion-1 und Ion-2 und im Mittel von 294,5 pm für das Ion-3 und Ion-4. Daraus resultiert ein um 11 pm größerer Mo-Mo-Abstand.

**Tabelle 2.22** – Interatomare Winkel / ° für die vier kristallographisch unabhängigen dimeren  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen in  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Ion-1	Winkel	Ion-2	Winkel
O(1)-Mo(1)-Cl(1)	101,8(1)	O(2)-Mo(2)-Cl(5)	98,4(1)
O(1)-Mo(1)-Cl(2)	97,6(1)	O(2)-Mo(2)-Cl(6)	97,2(1)
O(1)-Mo(1)-Cl(3)	98,5(1)	O(2)-Mo(2)-Cl(7)	98,3(1)
O(1)-Mo(1)-Cl(4)	98,2(1)	O(2)-Mo(2)-Cl(8)	102,3(1)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(2)	87,3(1)	Cl(8)-Mo(2)-Cl(5)	87,8(1)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(3)	159,7(1)	Cl(5)-Mo(2)-Cl(7)	163,3(1)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(4)	88,9(1)	Cl(5)-Mo(2)-Cl(6)	90,1(1)
Cl(2)-Mo(1)-Cl(3)	89,4(1)	Cl(7)-Mo(2)-Cl(6)	88,4(1)
Cl(2)-Mo(1)-Cl(4)	164,1(1)	Cl(8)-Mo(2)-Cl(6)	160,4(1)
Cl(4)-Mo(1)-Cl(3)	88,9(1)	Cl(8)-Mo(2)-Cl(7)	88,2(1)
Ion-3	Winkel	Ion-4	Winkel
O(3)-Mo(3)-Cl(9)	103,2(1)	O(4)-Mo(4)-Cl(13)	98,6(1)
O(3)-Mo(3)-Cl(10)	98,9(1)	O(4)-Mo(4)-Cl(14)	98,5(1)
O(3)-Mo(3)-Cl(11)	99,6(1)	O(4)-Mo(4)-Cl(15)	100,4(1)
O(3)-Mo(3)-Cl(12)	97,9(1)	O(4)-Mo(4)-Cl(16)	102,0(1)
Cl(9)-Mo(3)-Cl(10)	89,8(1)	Cl(13)-Mo(4)-Cl(14)	162,7(1)
Cl(9)-Mo(3)-Cl(11)	157,1(1)	Cl(13)-Mo(4)-Cl(15)	87,7(1)
Cl(9)-Mo(3)-Cl(12)	88,2(1)	Cl(13)-Mo(4)-Cl(16)	88,6(1)
Cl(10)-Mo(3)-Cl(11)	87,5(1)	Cl(14)-Mo(4)-Cl(15)	87,1(1)
Cl(10)-Mo(3)-Cl(12)	163,0(1)	Cl(14)-Mo(4)-Cl(16)	89,9(1)
Cl(12)-Mo(3)-Cl(11)	87,7(1)	Cl(15)-Mo(4)-Cl(16)	157,6(1)

**Tabelle 2.23** – Interatomare Abstände / pm in den vier verzerrten (Cl<sub>6</sub>Na)-Polyedern in der Struktur von Na[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

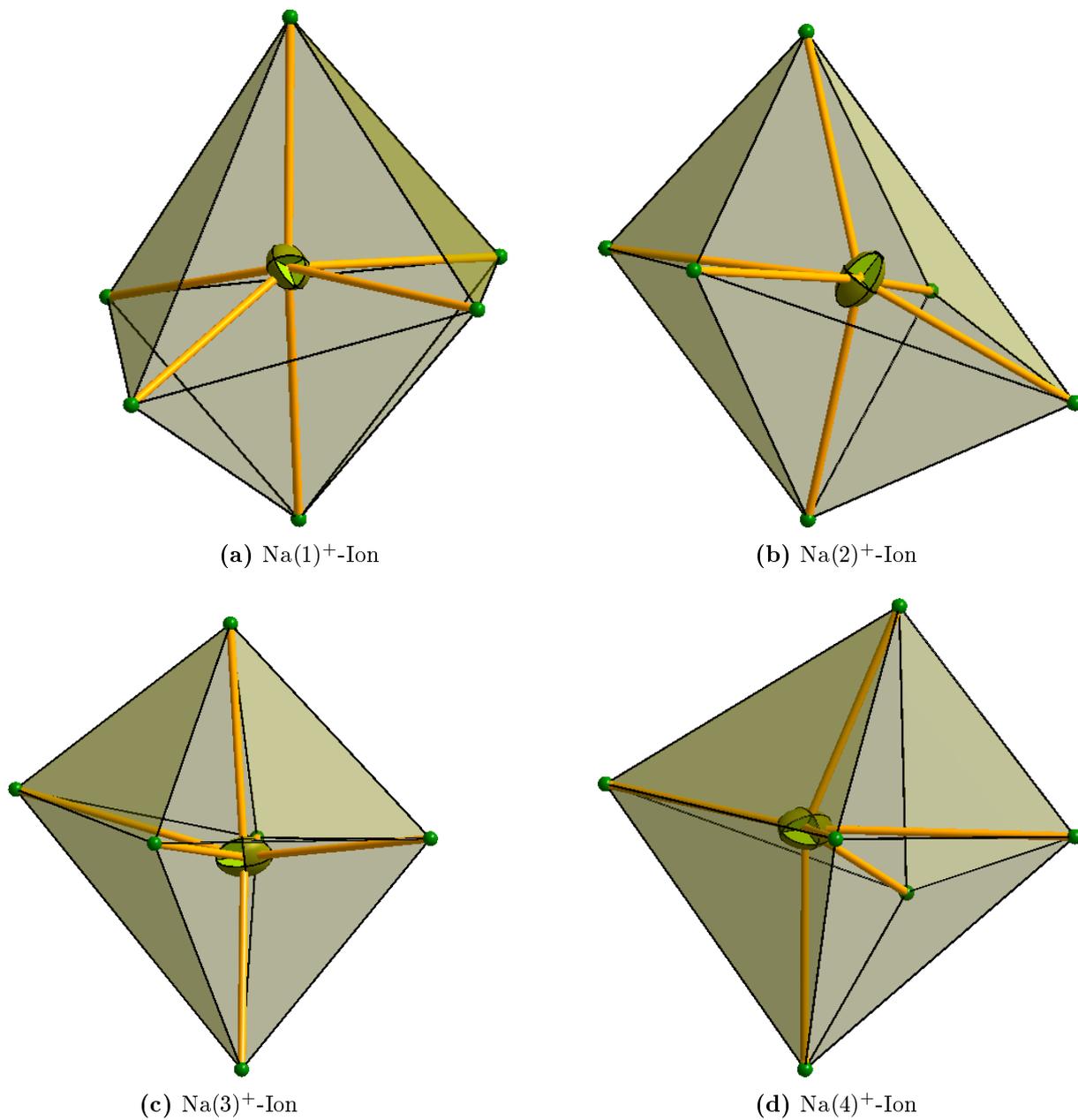
Na(1) <sup>+</sup> -Ion	Abstand	Na(2) <sup>+</sup> -Ion	Abstand
Na(1)-Cl(1)	280,4(1)	Na(2)-Cl(2) <sub>verb.</sub>	282,9(1)
Na(1)-Cl(4) <sub>verb.</sub>	274,2(1)	Na(2)-Cl(3)	305,0(1)
Na(1)-Cl(5) <sub>verb.</sub>	277,2(1)	Na(2)-Cl(4) <sub>verb.</sub>	277,6(1)
Na(1)-Cl(10) <sub>verb.</sub>	277,9(1)	Na(2)-Cl(9)	295,9(1)
Na(1)-Cl(11)	303,1(1)	Na(2)-Cl(12) <sub>verb.</sub>	279,5(1)
Na(1)-Cl(12) <sub>verb.</sub>	277,3(1)	Na(2)-Cl(14) <sub>verb.</sub>	280,4(1)
Na(3) <sup>+</sup> -Ion	Abstand	Na(4) <sup>+</sup> -Ion	Abstand
Na(3)-Cl(2) <sub>verb.</sub>	276,5(1)	Na(4)-Cl(7) <sub>verb.</sub>	277,7(1)
Na(3)-Cl(5) <sub>verb.</sub>	286,1(1)	Na(4)-Cl(8)	286,6(1)
Na(3)-Cl(6)	291,6(1)	Na(4)-Cl(10) <sub>verb.</sub>	280,7(1)
Na(3)-Cl(7) <sub>verb.</sub>	277,0(1)	Na(4)-Cl(13) <sub>verb.</sub>	280,8(1)
Na(3)-Cl(13) <sub>verb.</sub>	281,7(1)	Na(4)-Cl(14) <sub>verb.</sub>	279,1(1)
Na(3)-Cl(16)	293,2(1)	Na(4)-Cl(15)	314,2(1)

Die vier kristallographisch unabhängigen Na<sup>+</sup>-Ionen in der Struktur von Na[MoOCl<sub>4</sub>] sind in erster Koordinationssphäre alle stark verzerrt oktaedrisch von sechs Cl-Atomen umgeben und in Abbildung 2.23 dargestellt. Die vier Na-Cl-Bindungen, welche wiederum zu einem Na-Atom verbrückt sind, liegen im Bereich von 274,2 pm bis 286,1 pm<sup>35</sup>. Die nicht verbrückenden Na-Cl-Abstände haben wesentlich längere Abstände. Diese betragen 293,2 pm bis 314,2 pm und sind nicht mehr als Ionenbindung einzustufen. Eine Ausnahme ist der Na(1)-Cl(1)-Abstand mit einer Länge von 280,4 pm. Eine Auflistung der Atomabstände in den einzelnen verzerrten (Cl<sub>6</sub>Na)-Oktaedern ist in der Tabelle 2.23 zusammengefasst. Tabelle 2.24 enthält die Winkel zwischen den *trans*-ständigen Atomen. Diese betragen zwischen 143,9° und 159,9° und weichen sehr stark von dem 180°-Winkel im idealen Oktaeder ab<sup>36</sup>.

Die vier verzerrten Oktaeder sind jeweils über drei eckenverknüpfte Chloratome zu ei-

<sup>35</sup>Die Summe der einzelnen effektiven Ionenradien dieser einzelnen Elemente entspricht nach R. D. Shannon und C. T. Prewitt 283 pm.

<sup>36</sup>Die *cis*-Cl-Na-Cl-Winkel weichen ebenfalls stark von ihrem idealen Wert von 90° ab. Sie sind der Übersicht halber nicht in der Tabelle 2.24 mit aufgelistet.



**Abbildung 2.23** – Die einzelnen Koordinationspolyeder der vier kristallographisch unabhängigen Na<sup>+</sup>-Ionen in der Struktur von Na[MoOCl<sub>4</sub>]. Sehr gut zu sehen ist die starke Abweichung vom idealen Oktaeder.

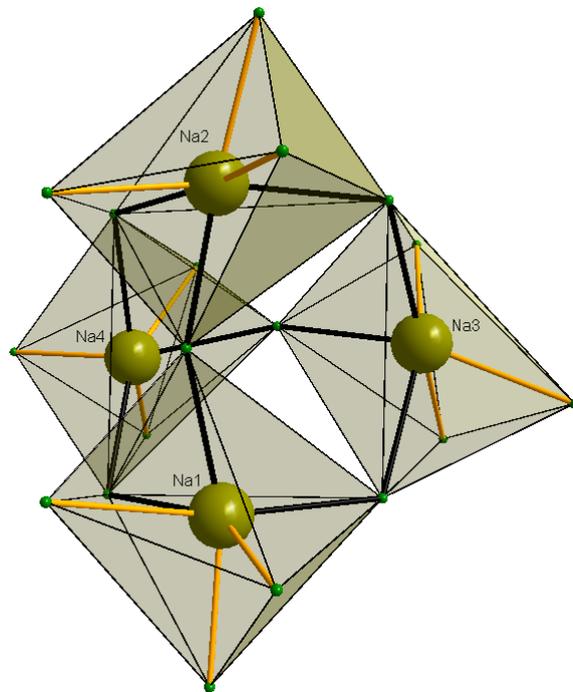
**Tabelle 2.24** – Die Winkel zwischen den *trans*-ständigen Atomen / ° in den vier verzerrten (Cl<sub>6</sub>Na)-Polyedern in der Struktur von Na[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Na(1) <sup>+</sup> -Ion	Winkel	Na(2) <sup>+</sup> -Ion	Winkel
Cl(10)-Na(1)-Cl(1)	147,9(2)	Cl(2)-Na(2)-Cl(9)	146,2(2)
Cl(11)-Na(1)-Cl(5)	159,1(3)	Cl(3)-Na(2)-Cl(14)	155,2(2)
Cl(12)-Na(1)-Cl(4)	162,6(2)	Cl(4)-Na(2)-Cl(12)	154,6(3)
Na(3) <sup>+</sup> -Ion	Winkel	Na(4) <sup>+</sup> -Ion	Winkel
Cl(5)-Na(3)-Cl(16)	148,2(2)	Cl(13)-Na(4)-Cl(7)	156,9(2)
Cl(6)-Na(3)-Cl(12)	159,9(3)	Cl(14)-Na(4)-Cl(8)	143,9(3)
Cl(7)-Na(3)-Cl(3)	159,9(2)	Cl(15)-Na(4)-Cl(10)	155,2(2)

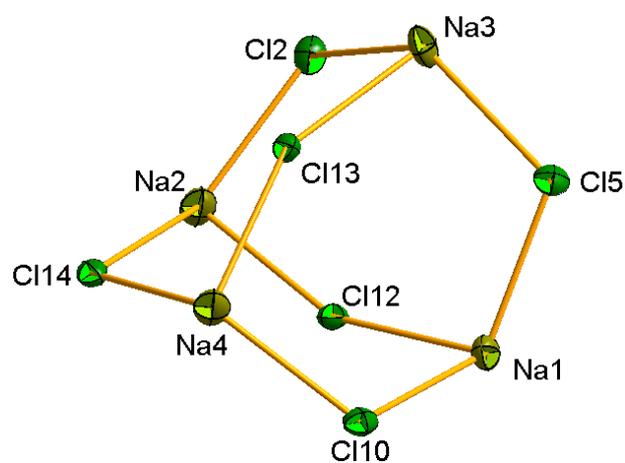
dem verzerrten Adamantan-Käfig verknüpft. Die Verknüpfung der vier verzerrten (Cl<sub>6</sub>Na)-Polyeder ist in Abbildung 2.24 dargestellt. Für eine bessere Übersicht ist in Abbildung 2.25 der isolierte verzerrte Adamantan-Käfig gezeigt. Die Na-Cl-Bindungslängen liegen in dem Bereich von 276,5 pm bis 286,1 pm.

Jeder dieser Vierfachpolyeder ist über vier weitere Chloratome zu weiteren Käfig-Polyedern verknüpft, die in der *a/b*-Ebene eine Schicht ausbilden. Die verbrückenden Chloratome sind hier jeweils zweimal das Cl(4)-Atom und das Cl(7)-Atom. Diese Brückenbindungen haben für Na(2)-Cl(4)-Na(1) eine Länge von 277,4 pm und 274,2 pm. Für die Na(3)-Cl(7)-Na(4)-Brückenbindung haben sie eine Länge von 277,0 pm und 277,7 pm. Das Verknüpfungsmuster ist in Abbildung 2.26 dargestellt. Die gleiche Polyederschicht senkrecht zur *b*-Achse ist in Abbildung 2.27 gezeigt.

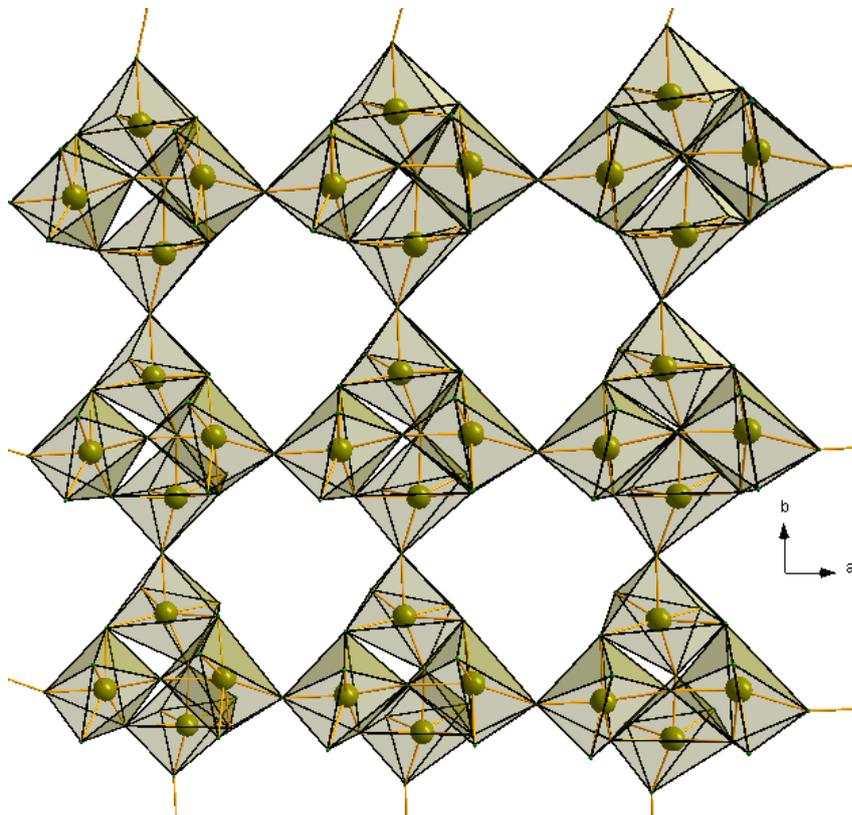
Alle Chloratome in diesem Polyeder sind jeweils mit den Chloratomen der [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> Ionen verknüpft. Diese bilden die sehr komplexe Verknüpfung zwischen den einzelnen (Cl<sub>6</sub>Na)-Polyederschichten aus. In Abbildung 2.28 ist die kleinste gemeinsame Polyeder-Baueinheit gezeigt. Als letztes ist die Elementarzelle in perspektivischer Sicht entlang der *c*-Achse gezeigt (Abbildung 2.29).



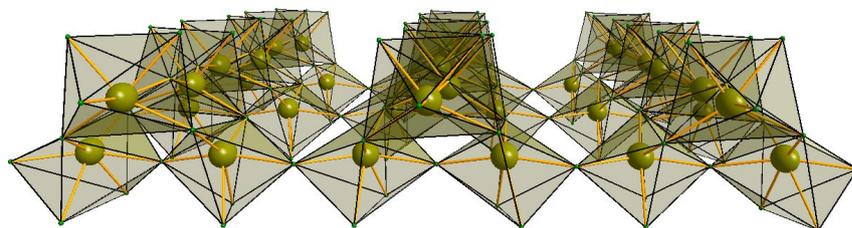
**Abbildung 2.24** – Die einzelnen oktaedrischen Koordinationspolyeder der  $\text{Na}^+$ -Ionen sind jeweils über drei Ecken zu einem stark verzerrten Käfig verknüpft. Zur besseren Übersicht sind die Bindungen der verzerrten Adamantan-Struktur schwarz dargestellt.



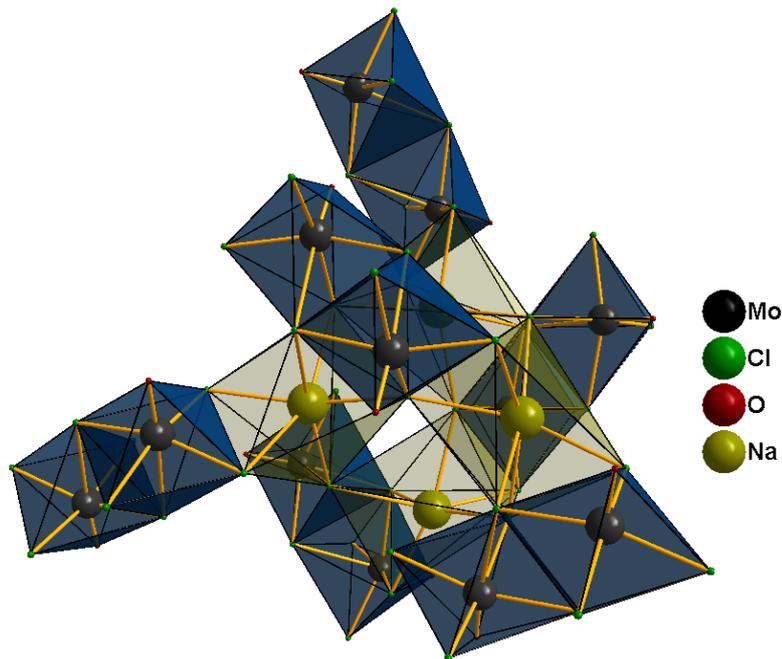
**Abbildung 2.25** – Das Grundgerüst des Koordinationspolyeders der Na-Atome in der Struktur von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$  ist ein stark deformierter Adamantan-Käfig.



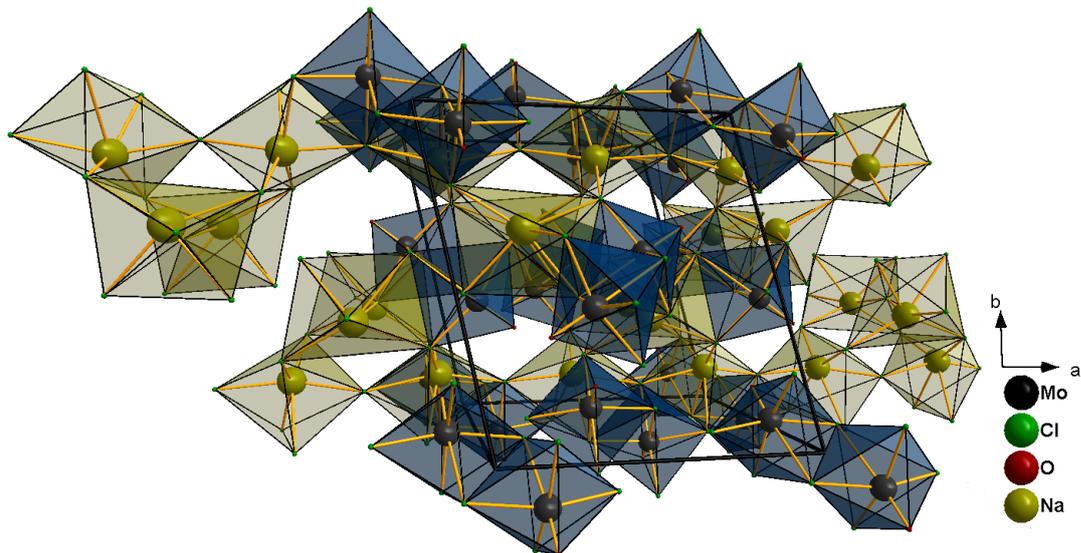
**Abbildung 2.26** – Eine Schicht der spitzenverknüpfte Vierfach-Koordinationspolyeder der Na-Atome in der Struktur von Na[MoOCl<sub>4</sub>].



**Abbildung 2.27** – Die (Cl<sub>6</sub>Na)-Polyederschicht in der Struktur von Na[MoOCl<sub>4</sub>] in einem Blick senkrecht zu der *b*-Achse.



**Abbildung 2.28** – Gezeigt ist die Verknüpfung der einzelnen Polyeder über gemeinsame Chloratome zur kleinsten Polyeder-Baueinheit. Die verzerrten  $(\text{Cl}_6\text{Na})$ -Oktaeder sind grau-grün, die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Doppeloktaeder in dunkelblau dargestellt.



**Abbildung 2.29** – Die Elementarzelle von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$  entlang der  $c$ -Achse. Zu sehen ist die vielfältige Verknüpfung der einzelnen Polyeder untereinander. Die blauen Doppeloktaeder der  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen verknüpfen die  $(\text{Cl}_6\text{Na})$ -Polyederschichten.

### 2.3.5 Die Verbindung Li[MoOCl<sub>4</sub>]

#### 2.3.5.1 Strukturanalyse von LiMoOCl<sub>4</sub>

Ein im perfluoriertem Öl präparierter und vorher unter dem Mikroskop ausgewählter Kristall wurde auf einem abgebrochenen Markröhrchen bei 123 K mit dem Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD vermessen.

Die Datensammlung umfasste 6721 gemessene Reflexe. Dieser Datensatz reduzierte sich nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe zu 2147 unabhängigen Reflexen. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 4,67 %.

Die monokline Laue-Klasse  $2/m$  wurde anhand der Symmetrie des Beugungsbildes ermittelt. Aufgrund der integralen Auslöschungsbedingungen der Reflexe  $hkl$  mit  $h+k = 2n+1$  ergab sich eine  $C$ -Zentrierung. Desweiteren wies die Auslöschungsbedingung  $h0l$  mit  $l = 2n+1$  auf eine  $c$ -Gleitspiegelebene hin, so daß ausgehend vom Auslöschungssymbol  $C\ c$ , die beiden möglichen Punktgruppen  $m$  und  $2/m$  zu den dazugehörigen Raumgruppen  $C\ c$  (Nr. 9) und  $C\ 2/c$  (Nr.15) führten. Von diesen beiden Möglichkeiten stellte sich die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C\ 2/c$  als die richtige heraus.

Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten die Lagen des Molybdänatoms sowie aller vier Chloratome ermittelt werden. Aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen konnten das fehlende Sauerstoff- und das Lithiumatom lokalisiert werden.

Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan wurde die Struktur bis zu einem R-Wert bezüglich der Strukturfaktorbetragswerte von  $R(|F|) = 5,92\ %$  verfeinert. Für die Reflexe mit signifikanter Intensität von mehr als  $4\sigma(F_o)$  belief sich der R-Wert bezüglich der Strukturfaktorbetragswerte zu  $R(|F|) = 3,60\ %$ .

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 2.25 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in den Tabellen 2.26 und 2.27 angegeben.

**Tabelle 2.25** – Die kristallographischen Daten von Li[MoOCl<sub>4</sub>] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	Li[MoOCl <sub>4</sub> ]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
Gitterkonstanten / pm, / °	<i>a</i> = 1741,2(8) <i>b</i> = 709,7(3) <i>c</i> = 1207,1(6) <i>β</i> = 127,45(2)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>-3</sup>	1184,28(3)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8
berechnete Dichte <i>ρ</i> / g cm <sup>-3</sup>	2,92
Farbe	grasgrün
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,04 · 0,04 · 0,002
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	3,88
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer <i>κ</i> -KappaCCD
benutzte Röntgenstrahlung	Mo-K <sub>α</sub> mit <i>λ</i> = 71,073 pm
Messtemperatur / K	123
Messbereich	2,91° < 2 <i>θ</i> < 32,57° -19 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Zahl der gemessenen Reflexe	6721
Zahl der unabhängigen Reflexe	2147
Zahl der verfeinerten Parameter	59
Verhältnis Reflexe / Parameter	38,38
Gütefaktor der Mittelung <i>R</i> <sub>int</sub>	4,67 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
<i>R</i> ( <i> F </i> ) für <i>F</i> <sub>0</sub> > 4 <i>sig</i> ( <i>F</i> <sub>0</sub> )	3,60 %
<i>R</i> ( <i> F </i> ) für alle Reflexe	5,92 %
Gütefaktor <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	9,13 %
<i>Goof</i>	1,035
max. / min.	+ 2,77 / - 1,92
Restelektronendichte / e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	

**Tabelle 2.26** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die achtzählige allgemeine Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $8f$ .

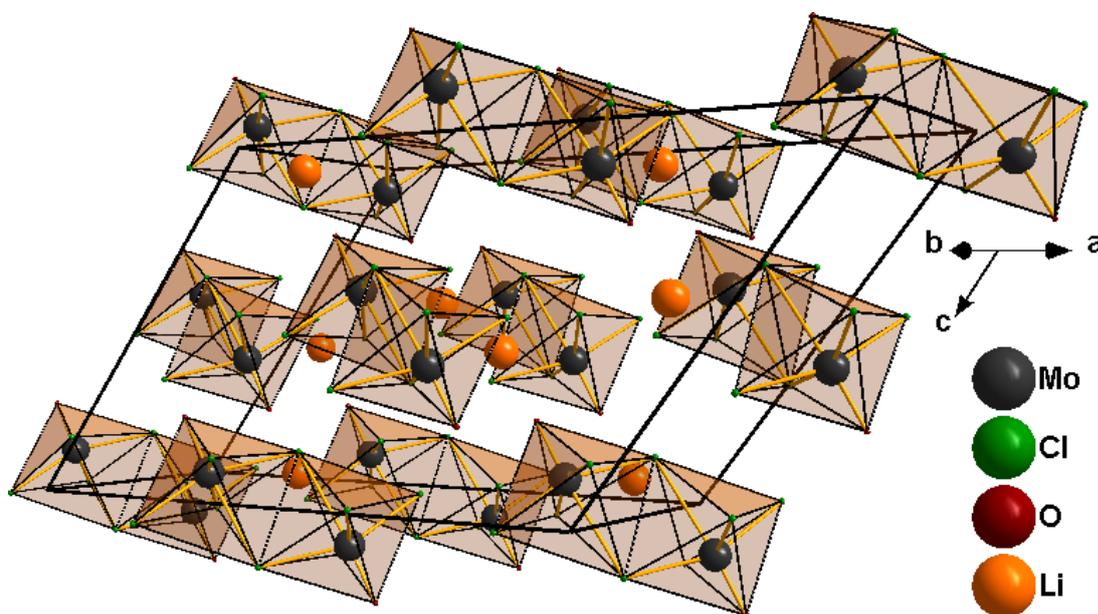
Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo(1)	1357(1)	6237(1)	978(1)	9(1)
Cl(1)	624(1)	3869(2)	1503(1)	10(1)
Cl(2)	674(1)	8605(2)	1568(1)	11(1)
Cl(3)	1434(1)	8542(2)	-335(1)	13(1)
Cl(4)	1532(1)	3909(2)	-228(1)	13(1)
O(1)	2465(2)	6245(6)	2476(2)	14(1)
Li(1)	1165(6)	1244(2)	689(2)	26(3)

**Tabelle 2.27** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	8(1)	8(1)	10(1)	0(1)	5(1)	0(1)
Cl(1)	11(1)	10(1)	9(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
Cl(2)	11(1)	10(1)	11(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
Cl(3)	17(1)	11(1)	17(1)	1(1)	13(1)	0(1)
Cl(4)	16(1)	10(1)	15(1)	0(1)	11(1)	1(1)
O(1)	10(1)	14(1)	14(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
Li(1)	45(5)	6(3)	53(6)	-2(4)	43(5)	-1(4)

### 2.3.5.2 Diskussion der Struktur von $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$

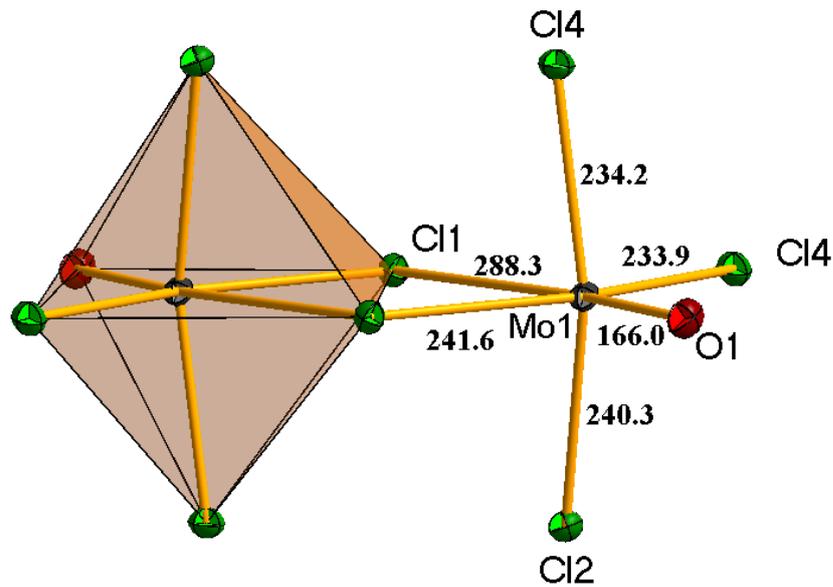
Die Struktur von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  ist ionisch aufgebaut und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C 2/c$  (Nr.15). In der Elementarzelle sind acht Formeleinheiten  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  vorhanden. Die Anionen bilden wie in der zuvor beschriebenen Struktur von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$  quadratisch-pyramidale Monomere, die über ein Inversionszentrum zu  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen dimerisiert sind. Das Inversionszentrum liegt auf der speziellen Lage  $0, \frac{1}{2}, 0$  und damit einerseits auf den Kantenmitten der  $a/b$ -Ebene und andererseits flächenzentriert auf der  $A$ - und  $B$ -Fläche. Die Elementarzelle ist in Abbildung 2.30 zu sehen.



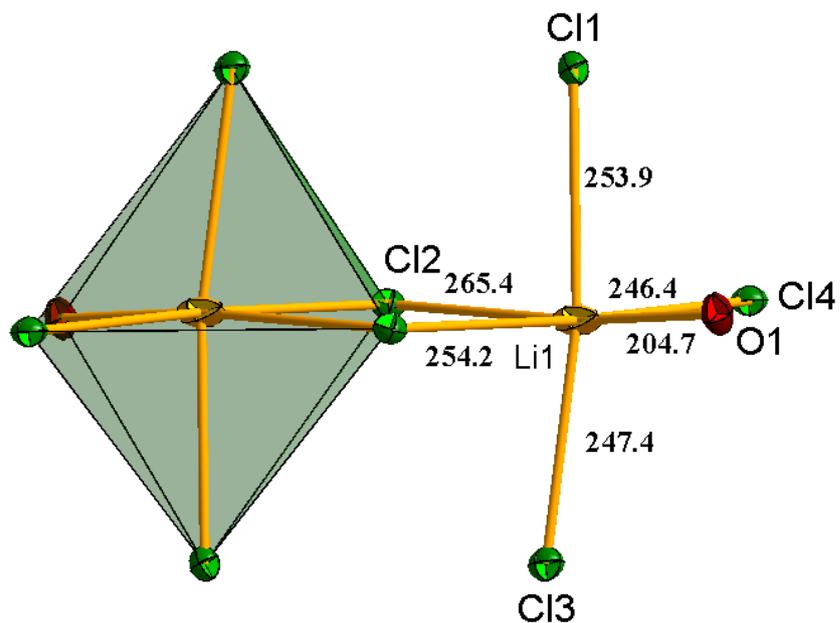
**Abbildung 2.30** – Die Elementarzelle der Verbindung  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  mit acht Formeleinheiten in einem perspektivischen Blick in Richtung der  $b$ -Achse.

Je zwei quadratisch-pyramidale  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen sind über zwei verschieden lange Chlorbrücken zu einem zentrosymmetrischen Dimer verknüpft. Die Bindungslängen von 241,6 pm und 288,3 pm liegen im typischen Bereich dieser Anionen. Die längere der beiden Brückenbindungen ist in *trans*-Position zum Oxoliganden angeordnet. Die weiteren Bindungsverhältnisse der dimeren anionischen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen in der Struktur von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  sind bis auf minimale Abweichungen identisch mit denen in der Na-Verbindung und in Tabelle 2.28 aufgelistet. Die Dimere bilden, wie in Abbildung 2.31 dargestellt, kantenverknüpfte Doppeloktaeder aus.

Das  $\text{Li}^+$ -Kation ist von fünf Chloratomen und einem Sauerstoffatom verzerrt oktaedrisch umgeben. Der O-Li-Abstand beträgt 204,1 pm. Die Cl-Li-Abstände liegen zwischen 246,4 pm und 254,1 pm. Die längste Chlor-Lithium-Bindung mit einem Abstand



**Abbildung 2.31** – Der Koordinationspolyeder des Mo-Atomes in der Struktur von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  ist ein  $(\text{Cl}_5\text{OMo})$ -Oktaeder. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.



**Abbildung 2.32** – Der Koordinationspolyeder des Li-Atomes in der Struktur von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  ist ein  $(\text{Cl}_5\text{OLi})$ -Oktaeder. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

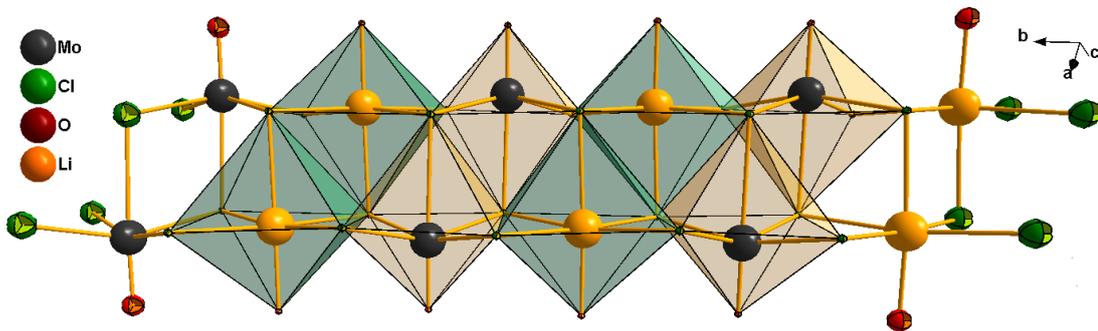
**Tabelle 2.28** – Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in den beiden Doppeloktaedern in der Struktur von Li[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Abstand bzw. Winkel	Mo-Polyeder	Li-Polyeder
d(M-O)	166,0(2)	204,1(3)
d(M-Cl <sub>term.</sub> )	234,2(1)	247,5(1)
	233,9(1)	246,4(1)
	240,3(1)	253,9(1)
d(M-Cl <sub>verbr.</sub> )	241,6(1)	254,1(1)
	288,3(1)	266,1(1)
d(M-M)	417,2(1)	372,7(1)
O-M-Cl <sub>trans</sub> -Winkel	175,5(1)	174,5(1)
M-Cl-M <sup>I</sup> -Winkel	103,6(1)	92,1(1)

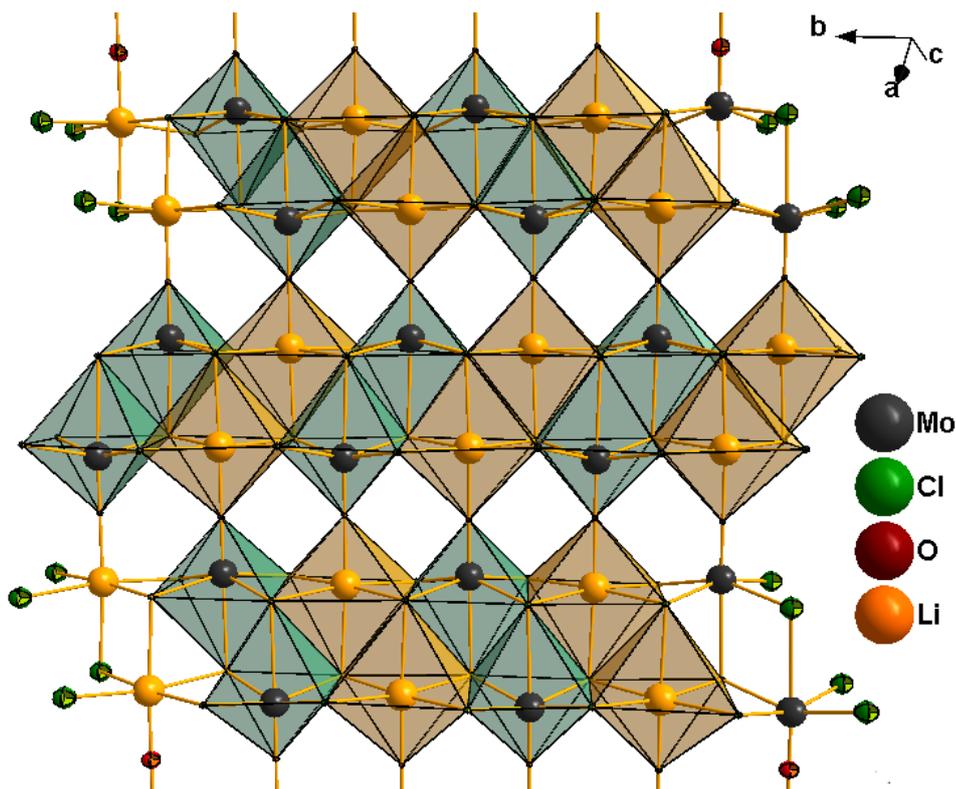
von 266,1 pm befindet sich in *trans*-Position zum Oxoliganden. Es bilden sich wie beim Molybdänatom [O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>Li<sub>2</sub>]-Doppeloktaeder aus, der in Abbildung 2.32 gezeigt ist. Da eine Abstoßung zwischen den Zentralteilchen der Oktaeder aufgrund der weiten Entfernung nicht zu beobachten ist, ist der O-Li-Cl<sub>trans</sub>-Winkel in den [O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>Li<sub>2</sub>]-Doppeloktaedern, wie auch der O-Mo-Cl<sub>trans</sub>-Winkel in den [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen, nur geringfügig kleiner als 180°. Die wichtigsten Bindungslängen der beiden sehr ähnlichen Doppeloktaeder sind in Tabelle 2.28 zusammengefasst und gegenüber gestellt.

Die beiden kantenverknüpften Doppeloktaeder sind wiederum über gemeinsame Kanten zu eindimensionalen unendlichen Strängen angeordnet, wobei die oberen und unteren Spitzen der Oktaeder jeweils durch Sauerstoffatome besetzt sind. Die Stränge verlaufen entlang der *b*-Achse. Die Sauerstoffatome verbrücken die einzelnen Stränge zu einer Schicht, die sich entlang der Diagonalen der *a/c*-Ebene erstreckt. Parallel zu dieser Schicht befinden sich weitere Schichten in einem Abstand von 365 pm. Eine Abbildung der Elementarzelle von Li[MoOCl<sub>4</sub>] entlang der *b*-Achse ist in 2.35 dargestellt.

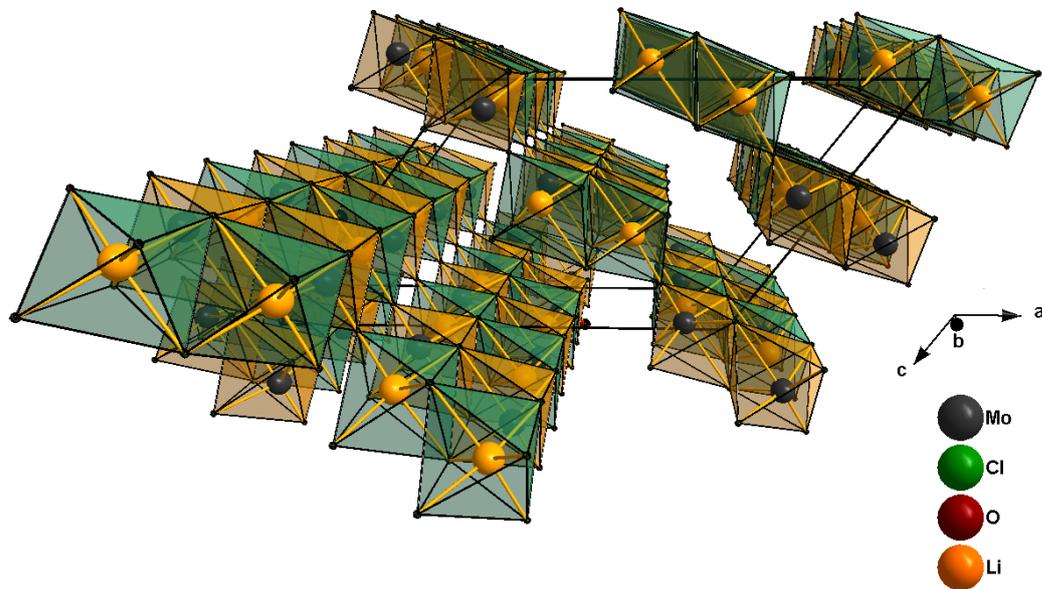
Abstrahiert man die Struktur, indem nur die Inversionszentren beider Doppeloktaeder in der Elementarzelle dargestellt werden, so zeigt sich, daß die Packung der einzelnen Inversionszentren der Doppeloktaeder dem Packungsmotiv der NaCl-Struktur entspricht.



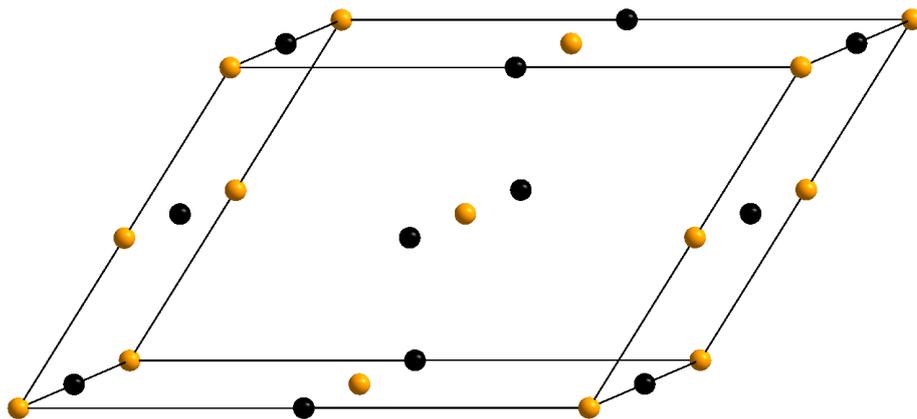
**Abbildung 2.33** – Ein Strang aus alternierenden  $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Mo}_2)$ - und  $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Li}_2)$ -Doppeloktaedern in der Struktur von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$ . Über zwei gemeinsame Kanten werden die Doppeloktaeder miteinander verknüpft.



**Abbildung 2.34** – Die einzelnen Stränge aus alternierenden  $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Mo}_2)$ - und  $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Li}_2)$ -Doppeloktaedern in der Struktur von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  sind über die Sauerstoffatome zu einer Schicht verknüpft. Die Schichten verlaufen in der Elementarzelle entlang der Diagonalen der  $a/c$ -Ebene.



**Abbildung 2.35** – Ansicht der Elementarzelle von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  entlang der  $b$ -Achse. Zu sehen sind die parallel verlaufenden Schichten der Doppeloktaeder.



**Abbildung 2.36** – Das Packungsmotiv der  $\text{NaCl}$ -Struktur zeigt sich, wenn nur die jeweiligen Inversionszentren der beiden Doppeloktaeder in der Elementarzelle dargestellt werden.

## 2.4 Die Alkaliheptachlorodioxodimolybdate(V)

Heptachlorodioxodimolybdat(V)-Anionen wurden bisher auf mehreren Syntheserouten hergestellt.  $(\text{Mo}_2\text{Cl}_9)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{37}$  kann durch Lösen von Molybdänsäure in Thionylchlorid mit anschließender Destillation des überflüssigen Lösungsmittels und unter Vakuumsublimation neben anderen Molybdänchloriden bzw. Molybdänoxochloriden erhalten werden. Eine weitere Darstellung erfolgte durch U. Müller et al. bei der Umsetzung von  $\text{MoS}_2\text{Cl}_3$  aus Molybdän-Pulver und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in einem geschlossenem Rohr bei  $400^\circ\text{C}$ . Hier bildete sich  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{38}$  in Form von roten Kristallen in geringer Ausbeute. Später wurde festgestellt, daß das Molybdänpulver laut Atomabsorbtienspektroskopie zu 0,7% mit Kalium verunreinigt war. Unser Arbeitskreis konnte zwei verschiedene Anordnungen dieser Anionen bei der Umsetzung von  $\text{MoOCl}_3$  mit dem Thallium(I)chlorid<sup>39</sup> bzw. Trichlor-1,2-dithiolyliumchlorid<sup>40</sup> im Verhältnis 2:1 in Dichlormethan erhalten.

### 2.4.1 Darstellung von $\text{M}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ mit $\text{M}^+ = \text{Rb}^+$ und $\text{Cs}^+$

Allen Darstellungen gemein ist, daß die Verbindungen der Heptachlorodioxodimolybdat(V)-Anionen nur als Nebenprodukte in Form von wenigen transparenten, gelb-braunen Kristallen erhalten werden konnten und überwiegend das smaragdgrüne Tetrachlorooxomolybdat(V)-Anion entsteht.

Als vielversprechendste Synthese für die Heptachlorodioxodimolybdate(V) erwies sich die Umsetzung des entsprechenden Alkalichlorides mit  $\text{MoOCl}_3$  in Dichlormethan bei  $77^\circ\text{C}$  bis  $144^\circ\text{C}$  im Verhältnis 1:2. Beide Edukte reagieren in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion miteinander, wobei das  $\text{MoOCl}_3$  den Akzeptor und das Alkalichlorid den Donator darstellen. Verwendet man andere Lösungsmittel wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, war aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der beiden Ausgangsstoffe keine Reaktion zu beobachten. Wird dagegen Thionylchlorid eingesetzt, bilden sich nahezu quantitativ die Tetrachlorooxomolybdat(V)-Verbindungen in Form smaragdgrüner Kristalle.

105 mg (48 mmol)  $\text{MoOCl}_3$  wurden mit 24 mmol des jeweiligen wasserfreien Rubidium- bzw. Cäsiumchlorides unter Inertgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und mit 2 ml Dichlormethan im Argongegenstrom versetzt. Nach anschließendem Einfrieren mit einem Ethanol/Trockeneis-Gemisch wurde die Duranglas-Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen und bei  $77^\circ\text{C}$  in einem horizontalen Röhrenofen zur Reaktion gebracht.

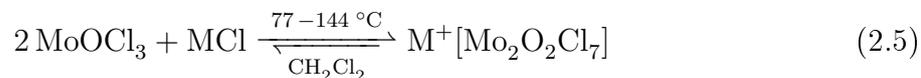
<sup>37</sup>A. Edwards, D. Slim, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.* **1988**, 485.

<sup>38</sup>S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 12.

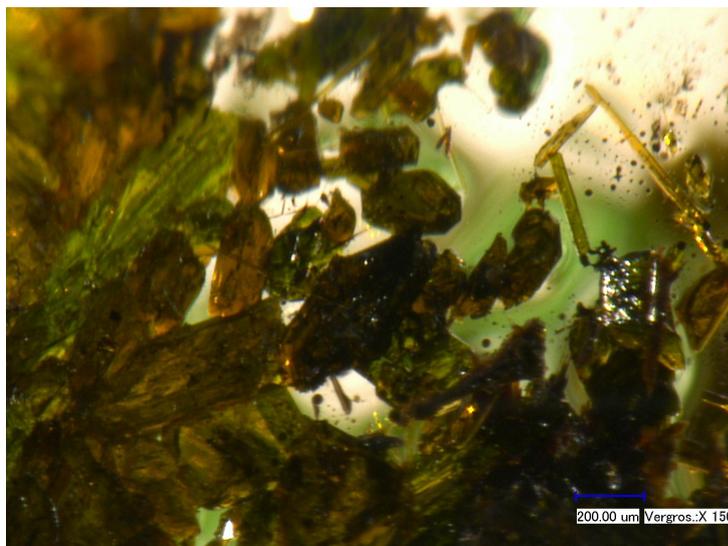
<sup>39</sup>J. Beck, M. Hengstmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1943.

<sup>40</sup>J. Beck, M. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 394.

Nach 5 bis 14 Tagen bildeten sich transparente braun-gelbe Kristalle der Heptachlorodioxodimolybdate(V) aus.



Die Ausbeute dieser Verbindungen war stets sehr gering. Das Produkt konnte nur aufgrund der unterschiedlichen Farbigkeit von den Verbindungen mit monomeren  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen unterschieden werden. Diese entstanden stets in Form smaragdgrüner Kristalle als Hauptprodukt. Durch die unterschiedliche Farbe ließen sich die Substanzen durch mechanische Separierung im Handschuhkasten voneinander trennen und für die Einkristallstrukturanalyse vorbereiten. Alle Versuche, auch die Verbindungen der leichteren Homologen des Kaliumheptachlorodioxodimolybdate herzustellen, scheiterten aufgrund der schlechten Löslichkeiten und Kristallisation. Alle hergestellten Alkaliheptachlorodioxodimolybdate(V) waren extrem hydrolyseempfindlich und zersetzten sich im perfluorierten Öl nach wenigen Minuten.



**Abbildung 2.37** – Neben dem smaragdgrünen Hauptprodukt von  $\text{Cs}[\text{MoOCl}_4]$  bildet sich bei der Reaktion von  $\text{MoOCl}_3$  mit  $\text{CsCl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auch  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  in Form von gelbbraunen Kristallen.

## 2.4.2 Die Verbindungen $M[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ mit $M^+ = \text{Rb}^+$ und $\text{Cs}^+$

### 2.4.2.1 Strukturanalyse von $M[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$

Geeignete Einkristalle beider Verbindungen wurden unter einem Mikroskop ausgesucht und in perfluoriertem Öl von Anhaftungen befreit. Beide Datensätze wurden an einem Vierkreisdiffraktometer Nonius Kappa CCD bei 123 K aufgenommen. Von den 20264 aufgenommenen Reflexen bei der Rubidiumverbindung bzw. 24631 aufgenommenen Reflexen bei der Cäsiumverbindung verblieben 2776 bzw. 3544 unabhängige Reflexe nach der Mittelung. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 19,36 % bzw. 8,54 %.

Beim Datensatz von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  konnte aufgrund der Lage der Reflexe eine monokline Elementarzelle mit der Laue-Klasse  $2/m$  bestimmt werden. Systematisch sind folgende Reflexgruppen ausgelöscht:  $h0l$  mit  $l = 2n+1$  und  $0k0$  mit  $k = 2n+1$ , sodaß die Punktgruppe  $2/m$  definiert ist, welche zur einzig möglichen Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr.14) führt.

Beim Datensatz von  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  führte die Symmetrie des Beugungsbildes zu einer orthorhombischen Elementarzelle mit der Laue-Klasse  $mmm$ . Da keine integralen Reflexe ausgelöscht waren, folgte daraus eine primitive Zelle. Die seriellen Reflexe  $h00$  mit  $h = 2n+1$  und  $0k0$  mit  $k = 2n+1$  waren systematisch ausgelöscht und führten jeweils zu einer  $2_1$ -Schraubenachse in  $a$ - und  $b$ -Richtung, sodaß sich das Auslöschungssymbol  $P 2_1 2_1$  ergab. Die zuvor gefundenen Auslöschungen sind nur für die Punktgruppe  $222$  definiert, sodaß die Lösung der Struktur in der azentrischen Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2$  (Nr. 18) erfolgte. Die anomalen Dispersionsbeiträge der Atome waren genügend hoch, um die absolute Konfiguration zu bestimmen. Der Flack-Parameter betrug 0,003 mit einer Standardabweichung von 0,028.

Bei den Strukturösungen mit Hilfe der Direkten Methoden konnten alle Atome außer den Sauerstoffatomen gefunden werden. Die O-Atome ergaben sich durch die im Anschluß durchgeführten Differenz-Fouriersynthesen. Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan konnten beide Strukturen bis zu einem R-Wert von  $R(|F|) = 4,98$  % für  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  und  $R(|F|) = 3,52$  % für  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  verfeinert werden.

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 2.29 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in den Tabellen 2.30 bis 2.33 angegeben.

**Tabelle 2.29** – Die kristallographischen Daten von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  und  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Name	$\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$	$\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)	$P 2_12_12$ (Nr. 18)
Gitterkonstanten / pm, / °	$a = 999,5(7)$ $b = 1079,9(7)$ $c = 1146,3(8)$ $\beta = 91,33(4)$	$a = 972,7(3)$ $b = 1053,1(3)$ $c = 609,0(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1237,01(2)	623,87(3)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	4	2
berechnete Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$	2,71	3,22
Farbe		gelb-braun
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,054 \cdot 0,058 \cdot 0,06$	$0,129 \cdot 0,032 \cdot 0,032$
Absorptionskoeffizient $\mu / \text{mm}^{-1}$	7,41	6,35
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer Nonius $\kappa$ -CCD	
benutzte Röntgenstrahlung	Mo- $K_\alpha$ mit $\lambda = 71,073 \text{ pm}$	
Messtemperatur / K	123	123
Messbereich	$2,91^\circ < 2\Theta < 27,54^\circ$ $-12 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$	$3,35^\circ < 2\Theta < 27,50^\circ$ $-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $-7 \leq l \leq 7$
Zahl der gemessenen Reflexe	20264	14780
Zahl der unabhängigen Reflexe	2776	1433
Zahl der verfeinerten Parameter	110	57
Verhältnis Reflexe / Parameter	25,23	25,14
Gütefaktor der Mittelung $R_{int}$	19,36 %	8,73 %
Absorptionskorrektur		Multiscan
$R( F )$ für $F_0 > 4\text{sig}(F_0)$	4,98 %	2,75 %
$R( F )$ für alle Reflexe	14,32 %	3,44 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	10,00 %	5,96 %
$Goof$	0,901	1,027
Flack-Parameter	-	0,003 (29)

**Tabelle 2.30** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die vierzählige Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $4e$ .

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo(1)	3676(1)	1608(1)	2488(1)	31(1)
Mo(2)	1277(1)	-758(1)	2846(1)	35(1)
Cl(1)	4633(3)	1819(3)	666(2)	43(1)
Cl(2)	5688(2)	957(2)	3309(2)	40(1)
Cl(3)	2495(2)	696(2)	4144(2)	38(1)
Cl(4)	3413(2)	-884(2)	1921(2)	37(1)
Cl(5)	1506(2)	1459(2)	1535(2)	35(1)
Cl(6)	-724(3)	100(3)	3413(2)	45(1)
Cl(7)	256(3)	-1529(2)	1151(2)	43(1)
O(1)	3566(7)	3053(5)	2924(6)	38(2)
O(2)	1432(7)	-2008(6)	3672(6)	45(2)
Rb(1)	7555(1)	333(1)	891(1)	41(1)

**Tabelle 2.31** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/x \cdot 10^4$	$c/x \cdot 10^4$	Wyckoff	Lagesymmetrie	$B_{eq}$
Mo(1)	-3896(1)	-8672(1)	406(1)	$4c$	1	26(1)
Cl(1)	-5000	-10000	-2415(3)	$2b$	..2	31(1)
Cl(2)	-3933(1)	-11149(1)	2207(2)	$4c$	1	31(1)
Cl(3)	-2926(2)	-7940(1)	3653(2)	$4c$	1	40(1)
Cl(4)	-1751(1)	-9381(1)	-792(2)	$4c$	1	34(1)
O(1)	-4099(4)	-7348(4)	-978(6)	$4c$	1	35(1)
Cs(1)	-5000	-5000	-4255(1)	$2a$	..2	43(1)

**Tabelle 2.32** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	30(1)	31(1)	32(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
Mo(2)	33(1)	36(1)	36(1)	3(1)	2(1)	-2(1)
Cl(1)	41(2)	55(2)	33(1)	7(1)	7(1)	4(1)
Cl(2)	33(2)	46(2)	41(2)	2(1)	-2(1)	2(1)
Cl(3)	40(2)	47(2)	29(1)	1(1)	7(1)	-6(1)
Cl(4)	35(1)	32(1)	43(2)	0(1)	6(1)	7(1)
Cl(5)	31(1)	36(2)	37(2)	2(1)	0(1)	4(1)
Cl(6)	38(2)	60(2)	38(2)	2(1)	10(1)	1(1)
Cl(7)	41(2)	45(2)	42(2)	-5(1)	0(1)	-5(1)
O(1)	48(5)	18(4)	47(4)	-8(3)	1(3)	-4(3)
O(2)	55(5)	37(4)	44(4)	20(4)	-4(4)	-6(4)
Rb(1)	40(1)	45(1)	39(1)	0(1)	3(1)	2(1)

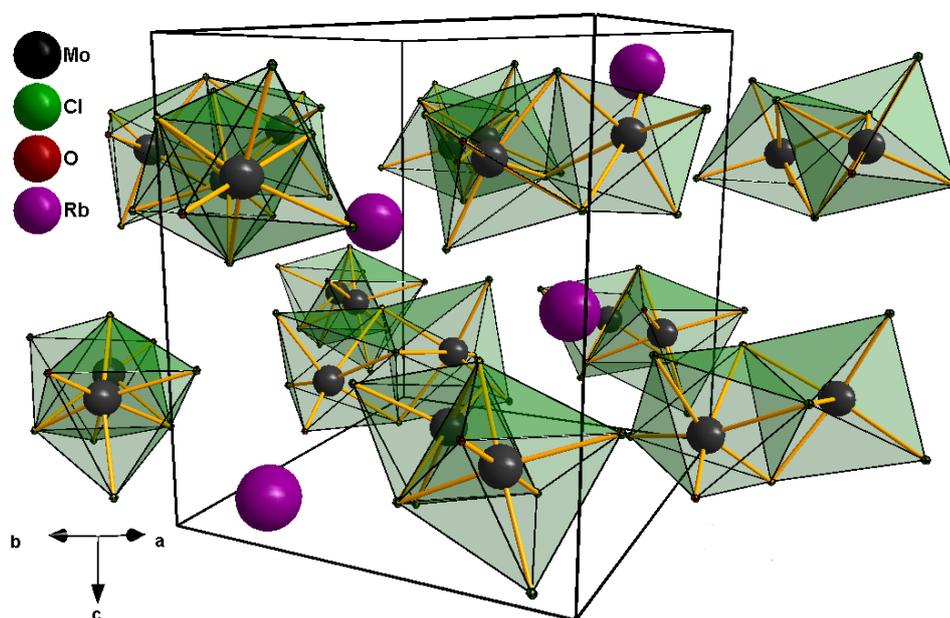
**Tabelle 2.33** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	25(1)	26(1)	26(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	36(1)	37(1)	21(1)	0	0	-7(1)
Cl(2)	29(1)	32(1)	31(1)	2(1)	-4(1)	6(1)
Cl(3)	42(1)	45(1)	34(1)	-12(1)	-8(1)	0(1)
Cl(4)	28(1)	39(1)	36(1)	-1(1)	3(1)	2(1)
O(1)	37(2)	29(2)	40(2)	6(2)	-1(2)	-1(2)
Cs(1)	44(1)	55(1)	29(1)	0	0	-10(1)

2.4.2.2 Diskussion der Strukturen  $M[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ 

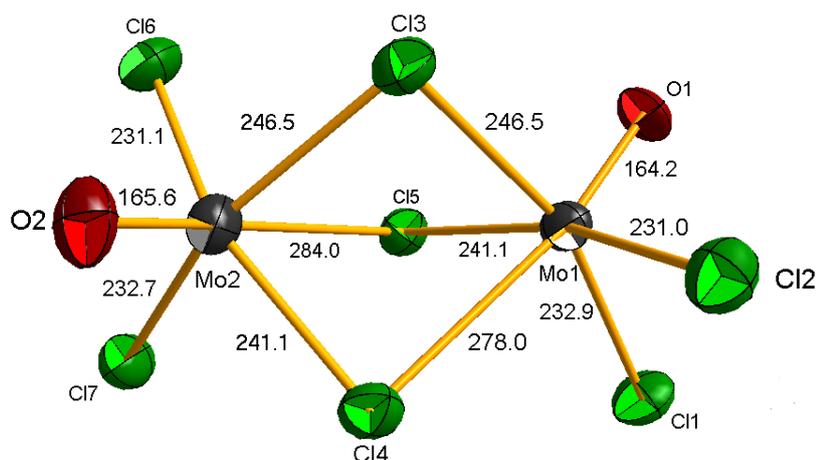
Die Strukturen von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  und  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  sind ionisch aus zweikernigen, einfach geladenen Tri- $\mu$ -chloro-bis-(dichlorooxomolybdat(V))-Anionen und Alkali-Kationen aufgebaut.

$\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr. 14). Die monokline Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die vierzählige Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $4e$ . Die perspektivische Darstellung der Elementarzelle ist in Abbildung 2.38 gezeigt.



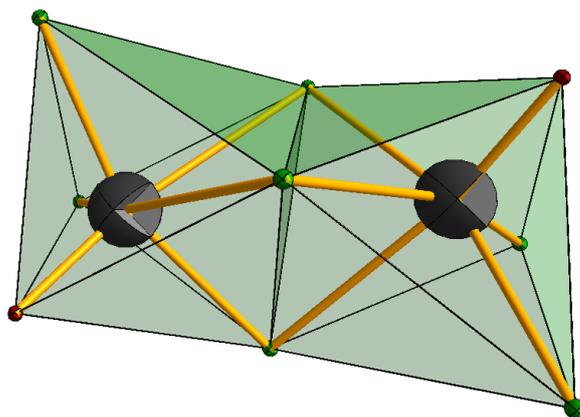
**Abbildung 2.38** – Die Elementarzelle der ionisch aufgebauten Verbindung  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . Die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{2-}$ -Anionen sind als flächenverknüpfte Doppeloktaeder dargestellt.

Im zweikernigen Anion sind formal ein  $[\text{MoOCl}_4]^-$ - und ein  $[\text{MoOCl}_3]$ -Teilchen über drei Chlorbrücken miteinander verbunden. Die Molybdänatome sind jeweils verzerrt-oktaedrisch von fünf Chlor- und einem Sauerstoffatom umgeben und bilden, wie in Abbildung 2.39 und 2.40 gezeigt, zusammen einen flächenverknüpften  $(\text{MoOCl}_2\text{Cl}_{3/2})_2$ -Doppeloktaeder aus. Die gemeinsame Fläche wird von den verbrückenden Chloratomen Cl(3), Cl(4) und Cl(5) aufgespannt. Es gibt zwei verschiedene Arten der verbrückenden Cl-Mo-Bindungen. In der symmetrischen Chlorbrücke sind die Mo(1)-Cl(3)-Mo(2)-Bindungen 246,5 pm lang. Die Bindungslängen in den zwei unterschiedlichen asymmetrischen Chlorbrücken liegen bei 241 pm bzw. 284 pm für die Mo(1)-Cl(5)-Mo(2)-Bindungen und 241 pm bzw. 278 pm für die Mo(1)-Cl(4)-Mo(2)-Bindungen.



**Abbildung 2.39** – Das  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anion in der Struktur von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  mit Angaben der Bindungslängen in pm. Die O-Atome sind antiklinal zueinander angeordnet. Die Punktgruppe des Moleküles ist  $C_1$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

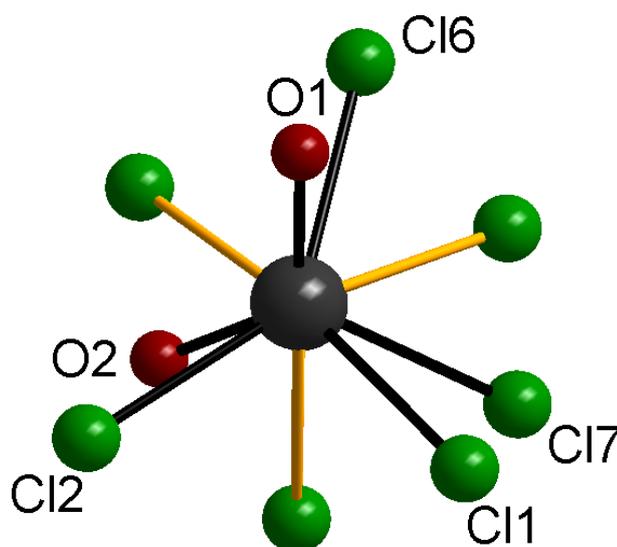
Neben den drei verbrückenden Liganden befinden sich an jedem Molybdänatom je drei weitere terminale Liganden, zwei Chloratome mit Mo-Cl-Bindungslängen zwischen 231,0 pm und 232,9 pm und ein Sauerstoffatom mit den Mo-O-Abständen einer Doppelbindung von 164,2 pm bzw. 165,6 pm. Die Oxoliganden sind anticlinal zueinander angeordnet<sup>41</sup>.



**Abbildung 2.40** – Der flächenverknüpfte Doppeloktaeder des  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anions in der Struktur von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ .

<sup>41</sup>Auf die Einzelheiten der Stereochemie der  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{2-}$ -Anionen wird später im Text eingegangen.

Betrachtet man das Molekül entlang der Mo(1)-Mo(2)-Achse im Sinne der Newman-Projektion<sup>42</sup> wird die annähernd ekliptische Anordnung der terminalen Liganden deutlich erkennbar. Diese Darstellung ist in der Abbildung 2.41 gezeigt. Hier liegen die terminalen Liganden O(2), Cl(6) und Cl(7) des Mo(2)-Atomes leicht versetzt hinter den Liganden O(1), Cl(1) und Cl(2) des Mo(1)-Atomes. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) stehen in antiklinaler Konformation<sup>43</sup> zueinander. Das Molekül besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Molybdänatomen, wodurch die zwei asymmetrischen Chlorbrücken sich in ihrer Länge unterscheiden. Das Molekül erfüllt dadurch die Punktsymmetrie  $C_1$ .



**Abbildung 2.41** – Das  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anion in der Struktur von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  dargestellt im Blick entlang der Mo-Mo-Achse. Die beiden Sauerstoffatome stehen in antiklinaler Stellung zueinander. Der dihedrale O(1)-Mo(1)-Mo(2)-O(2)-Winkel beträgt  $240^\circ$ .

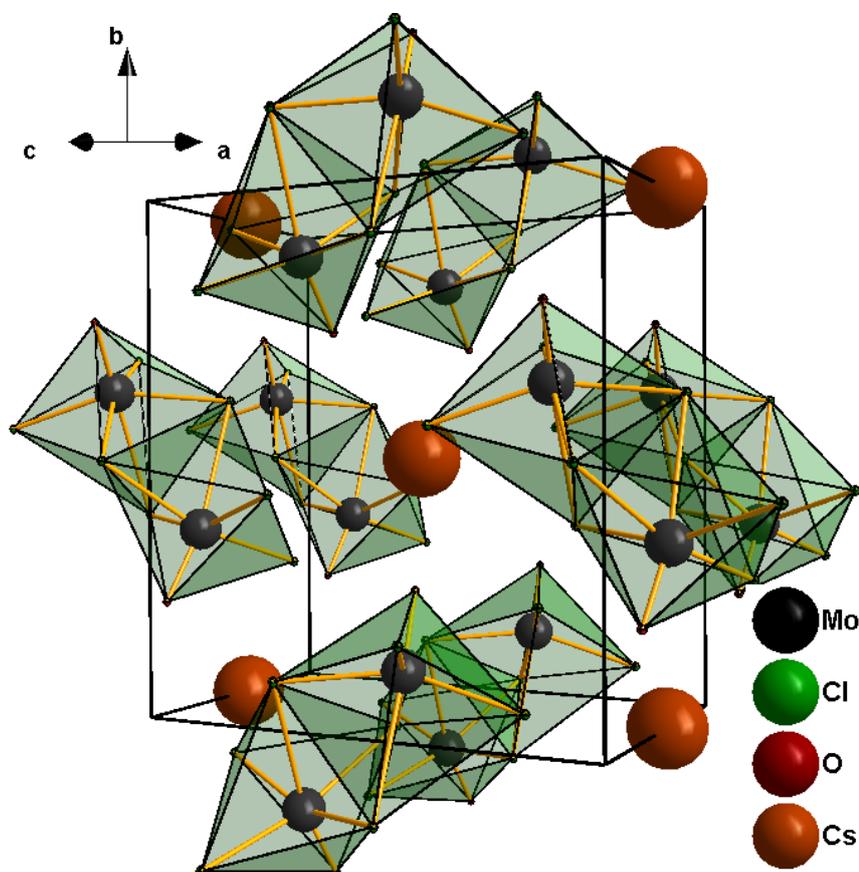
Der Abstand zwischen den beiden Molybdänatomen beträgt 353,5 pm. Durch die abstoßende Wechselwirkung der beiden fünfwertigen Mo-Atome werden diese aus den Oktaederzentren weg in Richtung der endständigen Oktaederflächen verschoben, woraus eine Verzerrung der Oktaeder resultiert. Desweiteren kommt es zu stark von  $180^\circ$  abweichenden Winkeln O(1)-Mo(1)-Cl(4)<sub>trans</sub> von  $169,7^\circ$  und O(2)-Mo(2)-Cl(5)<sub>trans</sub> von  $169,6^\circ$ .

Im Gegensatz zur Rubidiumverbindung kristallisiert  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  in der orthorhombischen, azentrischen Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2$  (Nr. 18). Neben den  $\text{Cs}^+$ -Kationen, welche die speziellen Lage  $-1/2, -1/2, z$  mit  $z = 0,575$  mit der Zähligkeit 2 besetzen, liegen zweikernige einfach geladene  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen vor. Die Schwerpunkte der Doppeloktaeder bzw. der  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen liegen auf einer zweizähligen Achse und somit auf den Kanten-

<sup>42</sup>M. S. Newman, *J. Chem. Educ.* **1955**, *32*, 344.

<sup>43</sup>J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, **2000**, Oxford University Press, 18.

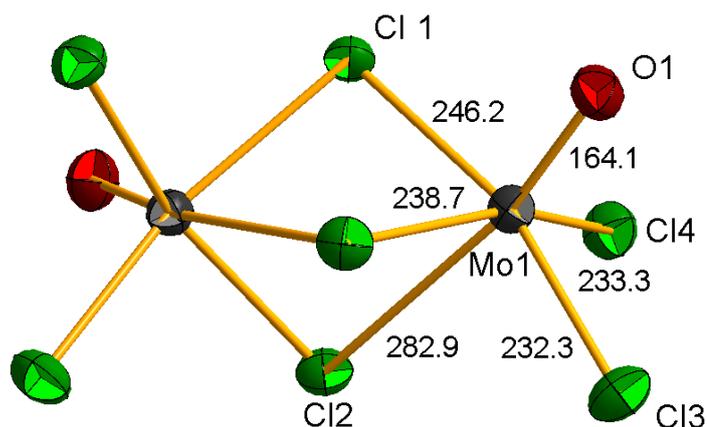
mitten der  $a/b$ -Ebene. Die Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  und ist in Abbildung 2.42 gezeigt.



**Abbildung 2.42** – Die Elementarzelle der ionisch aufgebauten Verbindung  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  in einem perspektivischen Blick. Die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen sind der Übersicht halber als Doppeloktaeder dargestellt.

Die verzerrt-oktaedrisch umgebenen Mo-Atome mit zwei terminalen Mo-Cl-Bindungen von 232,3 pm und 233,3 pm und einer O=Mo-Doppelbindung von 164,1 pm bilden, analog zur Rubidiumverbindung, einen flächenverknüpften Doppeloktaeder aus. Die Paarbildung erfolgt ebenfalls über drei verbrückende Chloratome. Eine kristallographisch zweizählige Drehachse verläuft durch die Mitte der Mo-Mo-Achse und durch das verbrückende Atom Cl(1). Im Gegensatz zur Rubidiumverbindung liegen hier eine symmetrische und zwei gleichartige asymmetrische Chlorobrücken vor. Die symmetrischen Cl(1)-Mo-Bindungen sind 246,2 pm lang. Die zwei gleichen asymmetrischen Cl(2)- bzw. Cl(2')-Mo-Bindungen haben eine Länge von 238,7 pm und 282,9 pm, wobei die Längere der beiden Bindungen erwartungsgemäß in *trans*-Stellung zu den Sauerstoffatomen angeordnet ist.

Der Abstand der Molybdänatome untereinander ist mit 352,6 pm gleich dem der Rubi-



**Abbildung 2.43** – Das  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anion in der Struktur von  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  in einem Blick senkrecht zu der zweizähligen Achse mit Angaben der Bindungslängen in pm. Die O-Atome sind antiklinal zueinander angeordnet. Der dihedrale  $\text{O}(1)\text{-Mo}(1)\text{-Mo}(1')\text{-O}(1)$ -Winkel beträgt  $120^\circ$ . Das Molekül erfüllt die kristallographische Punktgruppe  $C_2$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

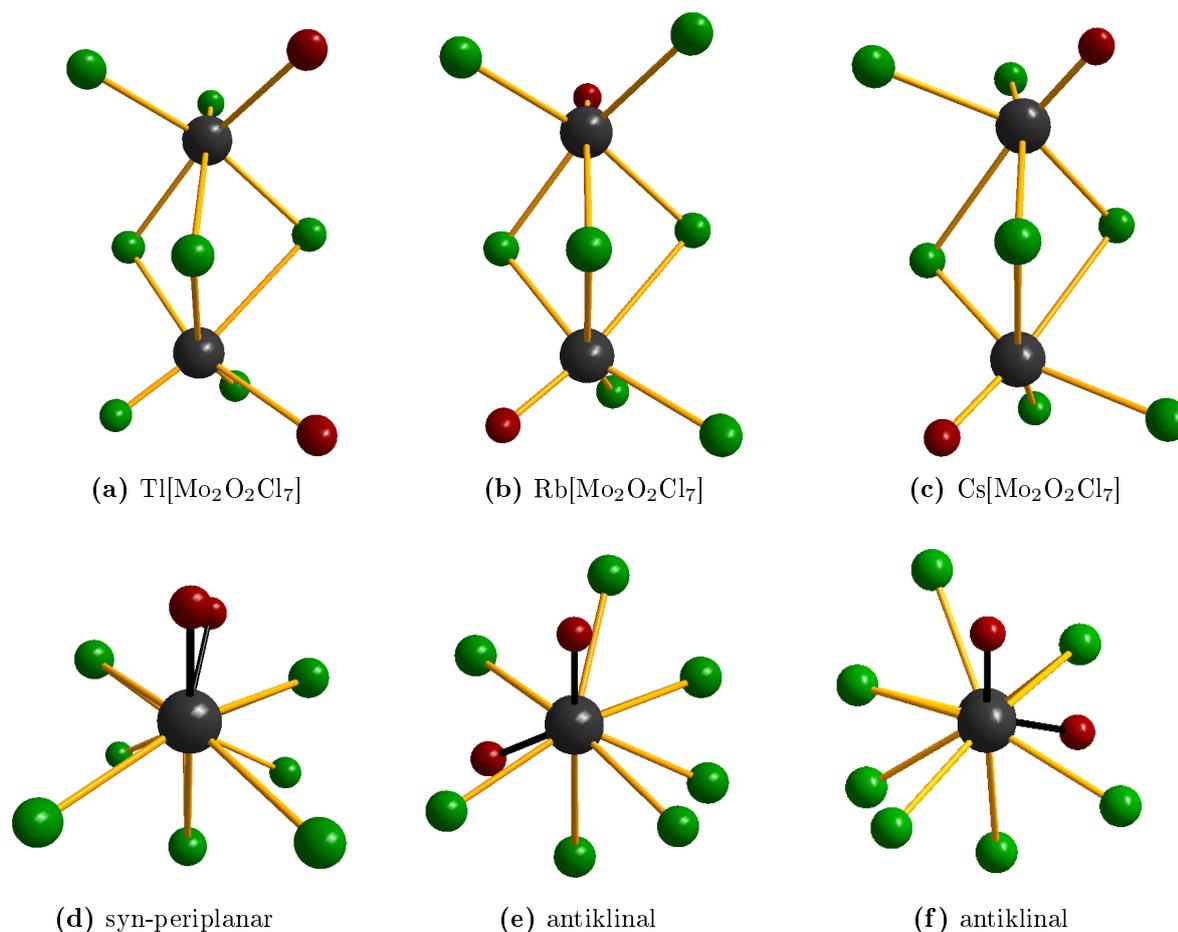
diumverbindung. Gleichfalls weicht der  $\text{O}(1)\text{-Mo}(1)\text{-Cl}(2)_{\text{trans}}$ -Winkel mit  $168,7^\circ$  sehr stark von  $180^\circ$  ab, was auf eine starke Verzerrung der Oktaeder schließen lässt. Eine Zusammenfassung ausgewählter interatomarer Abstände und Winkel in den hier vorgestellten und bereits in der Literatur beschriebenen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen findet sich in der Tabelle 2.34 am Ende dieses Abschnitts.

Allen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen gemeinsam sind die drei verbrückenden Cl-Mo-Bindungen und die dazugehörigen weiteren drei terminalen Liganden, bestehend aus zwei Chloratomen mit einem Bindungsabstand von 230,9 pm bis 233,3 pm und den entsprechenden Oxoliganden. Dieser Abstand beträgt zwischen 164,1 pm und 165,6 pm und ist als eine  $\text{O}=\text{Mo}$ -Doppelbindung anzusehen.

Die Struktur von  $(\text{Mo}_2\text{Cl}_9)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  bildet mit kurzen terminalen Mo-Cl-Bindungen von 225 pm und einer etwas längeren  $\text{O}=\text{Mo}$ -Doppelbindung von 167 pm eine Ausnahme. Dies ist auf den vorhandenen Kontakt der Oxoliganden des  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anions mit den Mo-Atomen des  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^+$ -Kationes zurückzuführen. Dieser Abstand von 216,5 pm ist als eigenständige kovalente Bindung zu betrachten und damit deutlich geringer als bei vergleichbaren unendlichen polymeren Anionensträngen des Typs  $\frac{1}{\infty}\{[\text{MoOCl}_4]^- \}$ . Hier sind die  $\text{Mo} \cdots \text{O}$ -Abstände von 241 pm und 249 pm in den Strukturen von  $(\text{Te}_{15}\text{Cl}_4)[\text{MoOCl}_4]_2$ <sup>44</sup> und  $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)[\text{MoOCl}_4]$ <sup>45</sup> wesentlich länger.

<sup>44</sup>J. Beck, M. A. Pell, J. Richter, J. A. Ibers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 473.

<sup>45</sup>U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 560, 93.



**Abbildung 2.44** – Dargestellt sind die verschiedenen Möglichkeiten der räumlichen Anordnung der Sauerstoffatome in  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen. Die obere Bildreihe zeigt die Moleküle in einem Blick senkrecht zur Mo-Mo-Achse, wobei die symmetrische Chlorbrücke aus der Papierebene hin zum Betrachter ragt. Die untere Bildreihe zeigt die gleichen Verhältnisse entlang der Mo-Mo-Achse in der Newman-Projektion. Hier sind die verschiedenen Stellungen der Sauerstoffatome bzw. der dihedralen O-Mo-Mo-O-Winkel gut zu erkennen. In der syn-periplanaren Stellung der Sauerstoffatome ist dieser O-Mo-Mo-O-Winkel  $0^\circ$ . In der antiklinalen Stellung nehmen die Sauerstoffatome einem dihedralen O-Mo-Mo-O-Winkel von  $240^\circ$  in  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  und  $120^\circ$  in  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  ein.

Aufgrund der Wechselwirkung der Ionen in der Struktur von  $(\text{Mo}_2\text{Cl}_9)[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  untereinander kann nicht von einer ionischen Formulierung ausgegangen werden. Vielmehr wird durch die kovalente Wechselwirkung der Oxoliganden des Anions die freie Koordinationsstelle des Kationes abgesättigt, wodurch eindimensionale polymere Stränge entlang der  $a$ -Achse ausgebildet werden.

Der Unterschied zwischen den  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen liegt trotz der sehr ähnlichen Bin-

dungsverhältnisse in der räumlichen Anordnung der Sauerstoffatome zueinander. In Abbildung 2.44 sind verschiedene Möglichkeiten dieser Anordnung der Sauerstoffatome dargestellt. Die Begriffe der Stereochemie wurden von n-Butan übernommen<sup>46</sup>.

Ausgehend von der Newman-Projektion, d.h. n-Butan wird in Blickrichtung entlang der zentralen C-C-Bindung betrachtet, gibt es sechs verschiedene Konformere. Diese sind durch die Stellung der Methyl-Gruppen zueinander und dem dihedralen Winkel zwischen den Methyl-Gruppen definiert. In den  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen wird das Molekül entsprechend entlang der Mo-Mo-Achse aufgestellt und die Stellung der Sauerstoffatome zueinander verglichen.

In der Tl-Verbindung stehen die Sauerstoffatome syn-periplanar zueinander. Der dihedrale O-Mo-Mo-O-Winkel beträgt  $0^\circ$ . In der Rb- und Cs-Verbindung dagegen nehmen die Sauerstoffatome eine antiklinale Stellung ein. In  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  beträgt der dihedrale O-Mo-Mo-O-Winkel  $240^\circ$  und in  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$   $120^\circ$ . Beide Anionen verhalten sich enantiomorph<sup>47</sup> zueinander.

Sowohl in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  als auch in  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  existieren beide Enantiomere und bilden somit ein Racemat. In der Cäsiumverbindung dagegen liegt nur eins der beiden Enantiomere vor, wodurch der untersuchte Kristall in der azentrischen Raumgruppe  $P 2_12_12$  kristallisiert.

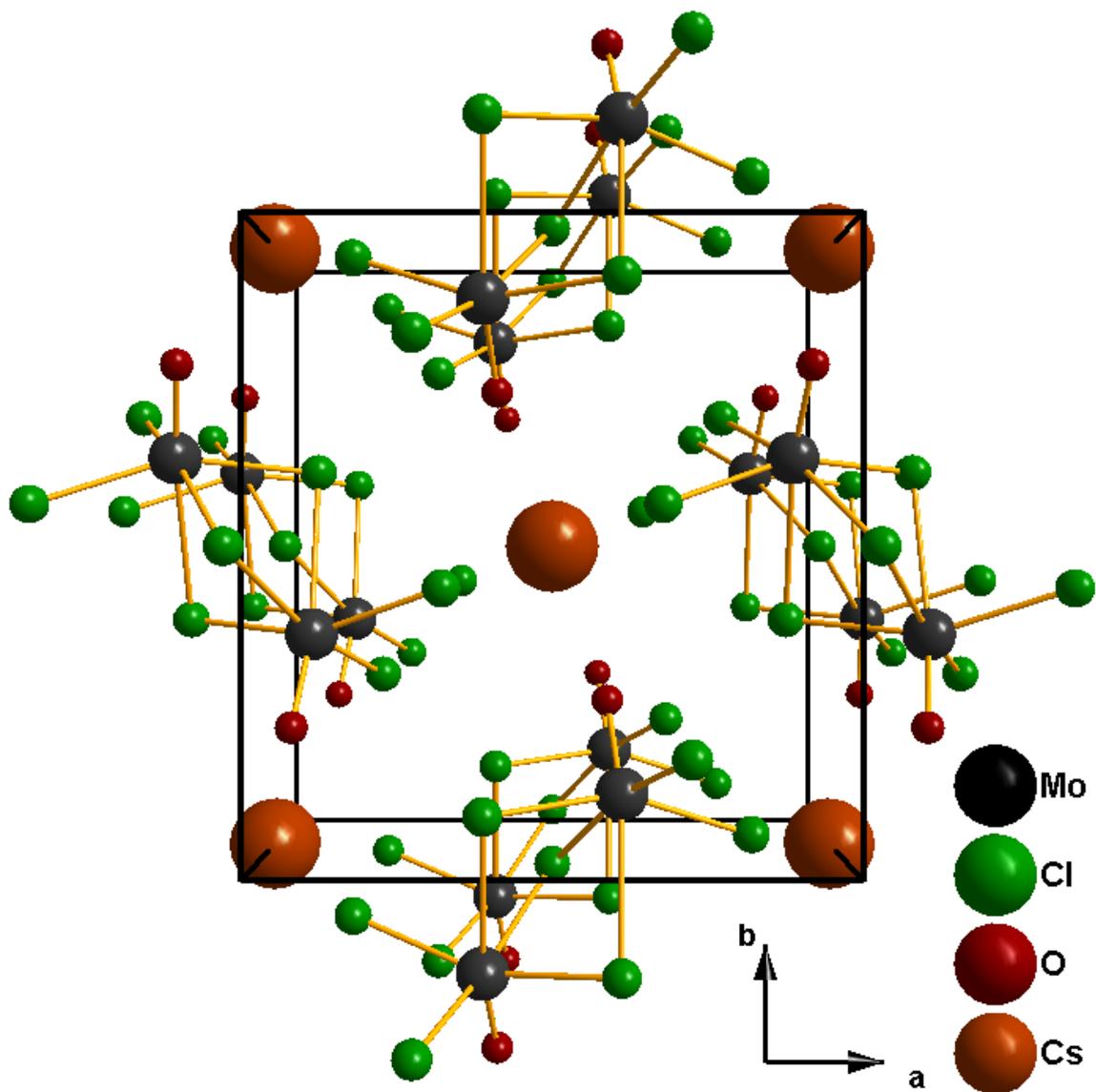
Aufgrund der anderslautigen Fragestellung, nämlich polymere leitfähige  $\frac{1}{\infty}\{[\text{MoOCl}_4]^- \}$  Anionenstränge zu realisieren, wurde auf weitere Untersuchungen über diese spontane Racematspaltung<sup>48</sup> durch Kristallisation verzichtet. Es wurden zwar mehrere Kristalle, welche immer wieder die gleichen Elementarzellenparameter aufwiesen, vermessen, aber nur mit einem Kristall wurde ein vollständiger Datensatz aufgenommen und eine Strukturverfeinerung durchgeführt. An diesem einen Kristall konnte durch die Bestimmung des Flack-Parameters<sup>49</sup> mit einem Wert von 0,003 bei einer Standardabweichung von 0,023 die absolute Struktur eindeutig festgelegt werden.

<sup>46</sup>J. Clayden, N. Greeves, S. Warren P. Wothers, *Organic Chemistry* **2000**, Oxford University Press, 18.

<sup>47</sup>Diese beiden Moleküle sind nur über eine Spiegelebene ineinander überführbar. Die Energie der beiden Konformere ist gleich.

<sup>48</sup>M. L. Pasteur, (1858): *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* Bd. 46, S. 615.

<sup>49</sup>H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, A39, 876.



**Abbildung 2.45** – Die Elementarzelle von Cs[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] in einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Nur eines der beiden möglichen Enantiomere des [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>−</sup>-Anions kommt im Kristall vor. Die Verbindung kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe *P* 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2.

**Tabelle 2-34** – Ausgewählte interatomare Abstände / pm verschiedener  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^{2-}$ -Anionen. Die beiden letzten Verbindungen werden zum ersten Mal in dieser Arbeit beschrieben. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

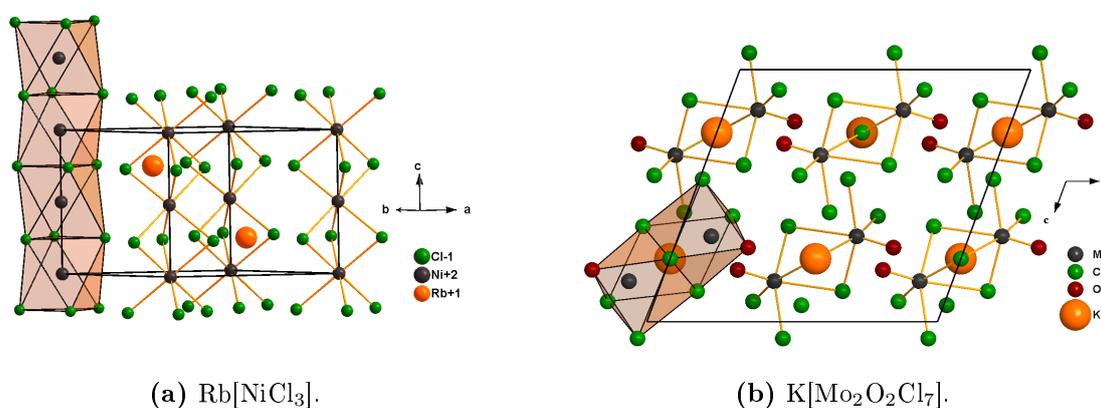
	Tl $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$	( $\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ ) $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$	K $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$	Rb $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$	Cs $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$
d(O=Mo)	165	167	164,5	164,2 - 165,6	164,1
d(Mo-Cl <sub>term.</sub> )	230,9	225	231,3 - 232,3	231,0 - 232,9	232,3 - 233,2
d(Mo-Cl <sub>verbr.</sub> )	248,2 <i>sym.</i>	246,2 <i>sym.</i>	248 <i>sym.</i>	246,5 <i>sym.</i>	246,2 <i>sym.</i>
	265,7 <i>sym.</i>	240,6/277,7 <i>asym.</i>	240,3/281,2 <i>asym.</i>	241,1/278,0 <i>asym.</i>	238,7/282,9 <i>asym.</i>
	265,7 <i>sym.</i>	240,6/277,7 <i>asym.</i>	240,3/281,2 <i>asym.</i>	241,1/284,0 <i>asym.</i>	238,7/282,9 <i>asym.</i>
d(Mo-Mo)	341,7	359	353,6	353,5	352,6
O=Mo-Cl <sub>trans</sub>	165,0	170,6	170,2	169,6/169,7	168,7
Literatur	[a]	[b]	[c]	[d]	[d]

- a) J. Beck, M. Hengstmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1943.  
 b) A. Edwards, D. Slim, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.* **1988**, 485.  
 c) S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 12.  
 d) In dieser Arbeit charakterisiert.

### 2.4.2.3 Kristallchemische Betrachtung der Alkaliheptachlorodioxodimolybdate(V)

Anhand der Struktur des Kaliumheptachlorodioxodimolybdates(V) konnte U. Müller et al.<sup>50</sup> über die Kristallpackung eine Verwandtschaft zum Rb[NiCl<sub>3</sub>]-Typ<sup>51</sup> ableiten.

Im hexagonalen Rb[NiCl<sub>3</sub>]-Typ verlaufen entlang der *c*-Achse Säulen von flächenverknüpften Oktaedern. In der Struktur von K[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] fehlt hier jedes dritte Metallatom (RbNiCl<sub>3</sub>)<sub>3</sub> → [Mo<sub>2</sub>□O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> und die flächenverknüpften Oktaeder verlaufen in Richtung der [10 $\bar{1}$ ]-Achse. Im Rb[NiCl<sub>3</sub>]-Typ bilden die Alkali- und Chlorid-Ionen eine hexagonal-dichteste Kugelpackung aus. Im Gegensatz dazu fehlen in K[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] zwei Drittel der Alkali-Ionen.



**Abbildung 2.46** – Die Elementarzellen der Verbindungen Rb[NiCl<sub>3</sub>] und K[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] im Vergleich. Die flächenverknüpften Oktaeder in K[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] verlaufen in Richtung der [10 $\bar{1}$ ]-Achse.

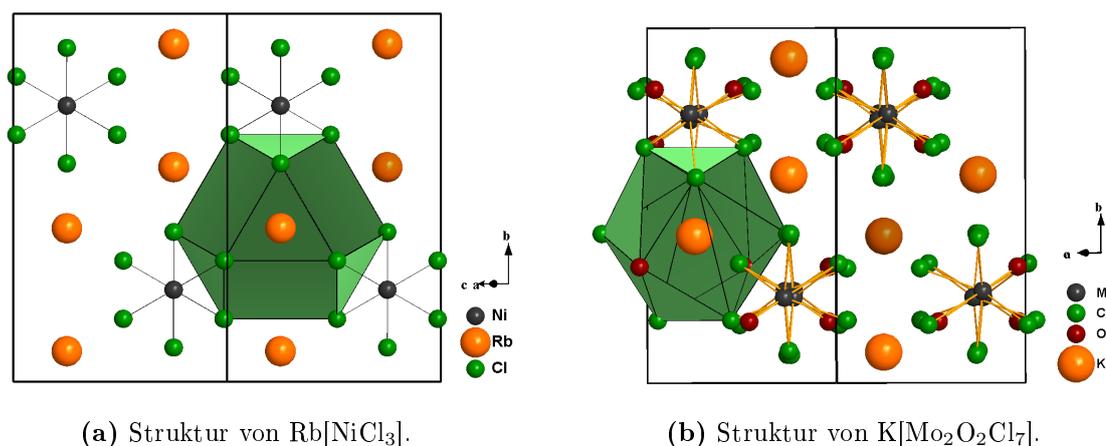
Aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen im [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>-Ion, die Sauerstoffdoppelbindungen sind wesentlich kürzer als die terminalen Chlorbindungen, liegen diese schräg zur pseudo-hexagonalen Schicht. Desweiteren befinden sich die Atome einer Schicht nicht in einer Ebene, sondern sind gewellt.

Die kristallographischen Zusammenhänge sind in einem Bärninghausen-Stammbaum<sup>52</sup> in dieser Publikation aufgezeigt. Ausgehend von der hexagonal-dichtesten Packung bzw. vom Rb[NiCl<sub>3</sub>]-Typ kommt es durch zweimaligen translationsgleichen Symmetrieabbau mit dem Index 3 und anschließend mit dem Index 2 über die Raumgruppe *C* 2/m 2/c 2<sub>1</sub>/m zu der Raumgruppe *C* 1 2/c 1. In einem letzten Schritt wird die Elementarzelle

<sup>50</sup>S. Rabe, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 12.

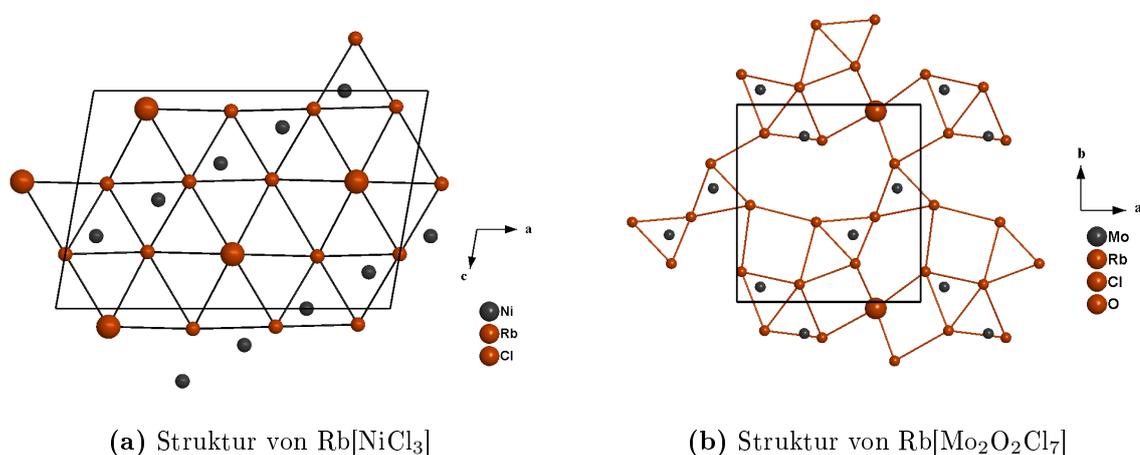
<sup>51</sup>R. W. Assmussen, T. K. Larsen, H. Solling, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 2055.

<sup>52</sup>H. Bärninghausen, *MATCH Commun. in Math. Chem.* **1980**, 9, 139.



**Abbildung 2.47** – Die Elementarzellen der Verbindungen  $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$  und  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  mit Blick auf die  $b/c$ -Ebene. Eine Verwandtschaft untereinander läßt sich gut erahnen.

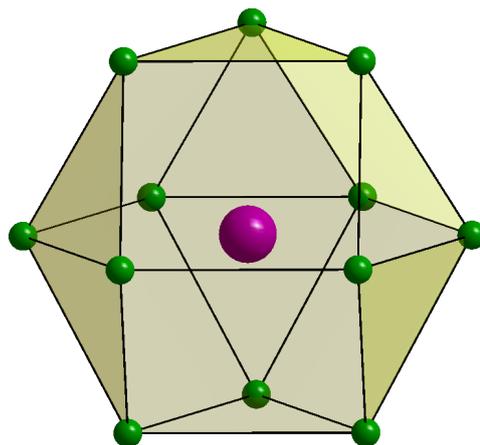
verdreifacht und der Ursprung um  $^{-1/4}$ ,  $^{-1/4}$ ,  $^{1/2}$  verschoben, sodaß die Punktlagen der Metallatome in unabhängige Lagen aufspalten. Dies führt zu der isomorphen Untergruppe  $C 1 2/c 1$  vom Index 3. Dadurch wird die partielle Besetzung der Metallatompositionen von  $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$  in  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  erst ermöglicht.



**Abbildung 2.48** – Links die hexagonale Schicht aus Alkali- und Chlorid-Ionen in der Verbindung  $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ . Als Vergleich dazu die pseudo-hexagonale Schicht aus Rubidium-, Chlorid- und Sauerstoffionen in  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ .

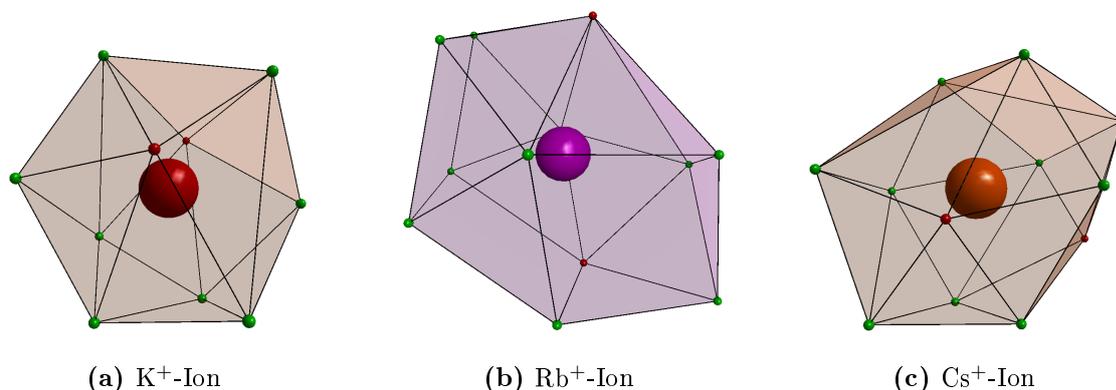
Die hexagonale Schichtbildung wird in der Kaliumverbindung noch aufrecht erhalten. Hier liegt eine starke Verzerrung vor, die durch eine trapezförmige Verknüpfung zum Ausdruck kommt. In der Rubidiumverbindung dagegen wird die hexagonale Schicht nicht

mehr flächendeckend gebildet. Vielmehr reißt die Schicht aufgrund von fehlenden Atomen auf. Neben den Lücken und den typischen Dreiecksverknüpfungen treten trapezförmige Vernetzungen innerhalb der pseudohexagonalen Schicht auf. In Abbildung 2.48 sind die zwei verschiedenartigen Schichten gegenübergestellt. Aufgrund einer noch größeren Verzerrung und Ausdünnung dieser Schicht wird die Verbindung  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  hier nicht gezeigt.



**Abbildung 2.49** – Der hochsymmetrische  $(\text{RbCl}_{12})$ -Antikuboktaeder als Koordinationsfigur des Rb-Ions im  $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ -Typ.

Ein weiteres Merkmal der Abweichung der einzelnen Alkaliheptachlorodioxodimolybdate(V) vom  $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ -Typ ist die Verzerrung der Koordinationspolyeder der Alkalikationen.



**Abbildung 2.50** – Die einzelnen Koordinationspolyeder der kristallographisch charakterisierten Alkaliheptachlorodioxodimolybdate(V)  $\text{M}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  mit  $\text{M} = \text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$ .

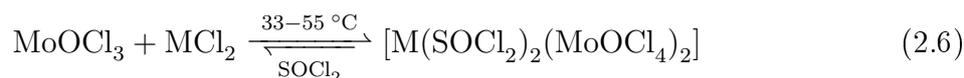
Im  $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ -Typ sind die Rubidiumkationen streng antikuboktaedisch von zwölf Chloratomen umgeben. In Abbildung 2.50 sind die einzelnen Koordinationspolyeder der Alkali-Kationen gezeigt. Zwar ist in allen Polyedern die Koordinationszahl 12 erfüllt, aber die Verzerrung nimmt zu den höheren Homologen hin zu. Ist beim  $(\text{KCl}_{12})$ -Polyeder noch eine Ähnlichkeit zum Antikuboktaeder vorhanden, so ist dies beim Rubidium- und Cäsiumpolyeder nicht mehr der Fall. Dadurch ist eine flächendeckende Verknüpfung der hexagonalen Schicht nicht mehr gegeben, so daß für die Rubidium- und Cäsiumverbindung eine Verwandtschaft zum  $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ -Typ nicht mehr eindeutig ableitbar ist.

## 2.5 Erdalkalioxochloromolybdat(V)-SOCl<sub>2</sub>-Solvate

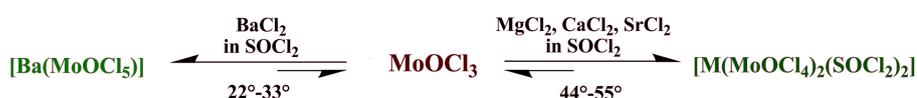
Da die Darstellung verschiedener Alkalioxochloromolybdate(V) erfolgreich war und die zuvor durchgeführte Literaturrecherche in den einzelnen Datenbanken negativ verlief, wurden nun weitere Versuche zur Darstellung der entsprechenden Erdalkaliverbindungen durchgeführt. In Anlehnung an die Synthese der Alkalioxochloromolybdate(V) wurde diese übernommen und leicht modifiziert.

### 2.5.1 Allgemeine Synthese der Erdalkalioxochloromolybdate(V)

Für die Synthese der Reihe der Erdalkalioxochloromolybdate(V) hat sich die Solvothermalsynthese aus MoOCl<sub>3</sub> und einem Chlorid des entsprechenden Kationes als Lewis-Säure-Base-Reaktion als besonders günstig erwiesen. Als Lösungsmittel wird Thionylchlorid verwendet, da Versuche mit Dichlormethan nicht zu einkristallinen Proben führten.



75 mg (0,344 mmol) MoOCl<sub>3</sub> wurden mit 0,17 mmol des jeweiligen wasserfreien Erdalkalichlorides unter Inertgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und mit 2,4 ml Thionylchlorid im Argongegenstrom versetzt. Die mit einem Ethanol/Trockeneis-Gemisch gekühlte Duranglas-Ampulle wurde ohne Verlust des Lösungsmittel unter Vakuum abgeschmolzen. Für die Strontium- und Bariumverbindung kam es schon nach dem langsamen Auftauen bei Raumtemperatur zu einer Reaktion. Für die Magnesium- und Calciumverbindung wurde die Ampulle in einen horizontalen Röhrenofen gelegt und bei 55 °C zur Reaktion gebracht. Alle Versuche auch die Berylliumverbindung herzustellen, schlugen aufgrund der schlechten Löslichkeit des Berylliumchlorids fehl. Man erhielt mit Ausnahme der Bariumverbindung große smaragdgrüne spröde Einkristalle in Form von blockartiger Gestalt der Zusammensetzung [M(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] mit M = Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und Sr<sup>2+</sup>. Bei der Bariumverbindung bildeten sich hellgrüne stark verwachsene Blättchen<sup>53</sup>. Auf die Zusammensetzung dieser Verbindung wird später noch näher eingegangen. In einem allgemeinen Reaktionsschema läßt sich die Bildung der Erdalkalioxochloromolybdate(V) zusammenfassen:



<sup>53</sup>Der hellgrüne Farbeindruck ist eine Folge der geringen Schichtdicke der Kristalle.

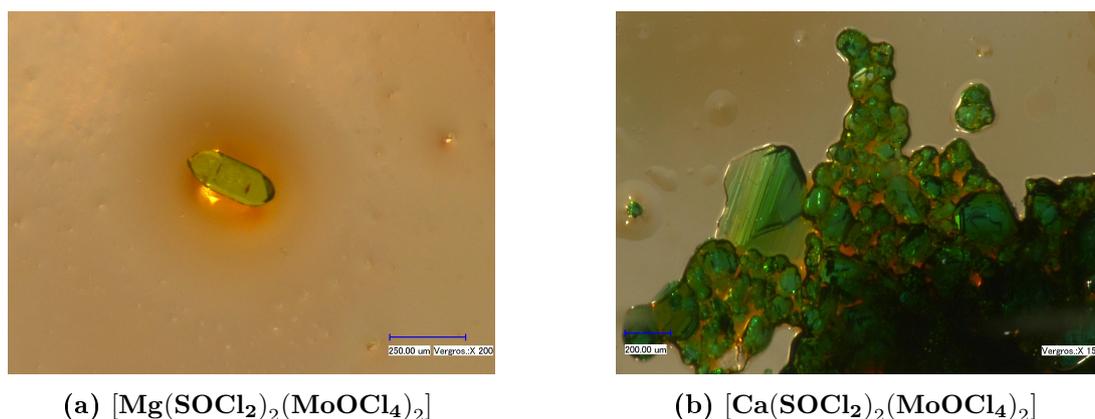
(a)  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ (b)  $[\text{Ca}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ 

Abbildung 2.51 – Smaragdgrüne Kristalle einzelner Erdalkalioxochloromolybdate(V)

### 2.5.2 Strukturanalyse von $[\text{M}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ mit $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Sr}^{2+}$

#### Strukturanalyse von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$

Ein zuvor im perfluoriertem Öl von Anhaftungen befreiter Kristall wurde, nachdem er unter dem Mikroskop ausgesucht wurde, auf die Spitze eines abgebrochenen Markröhrchens gebracht und im 123 K kaltem Argonstrom eingefroren, fixiert und vermessen. Die Messung der Beugungsreflexe erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD. Die 32636 detektierten Reflexe konnten nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe zu 2275 unabhängigen Reflexen reduziert werden. Anhand der Symmetrie des Beugungsbildes wurde die monokline Laue Klasse  $2/m$  ermittelt. Die integralen Auslöschungsbedingungen der Reflexe  $hkl$  mit  $h+k = 2n+1$  ergaben eine  $C$ -Zentrierung. Die hieraus resultierenden beiden möglichen Punktgruppen  $m$  und  $2/m$  führten zur dazugehörigen Raumgruppen  $Cc$  (Nr. 9) oder  $C2/c$  (Nr.15), wobei letztere sich als die richtige herausstellte. Das Molybdänatom sowie die dazugehörigen vier Chloratome konnten mit Hilfe der Direkten Methoden ermittelt werden. Durch mehrere Zyklen der Verfeinerung und Differenz-Fouriersynthese konnten über die Restelektronenpeaks die fehlenden Atome S(1), Cl(5), Cl(6), Mg(1), sowie O(1) und O(2) lokalisiert und nach chemischen Gesichtspunkten richtig zugeordnet werden. Nach der numerischen Absorptionskorrektur verbesserte sich der Gütefaktor der Mittelung von 14,08 % auf 13,59 %. Dies hatte jedoch einen sehr geringen Effekt auf die übrigen R-Werte. Die Struktur konnte bis zu einem R-Wert von  $R(|F|) = 4,18 \%$  verfeinert werden.

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 2.35 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in den Tabellen 2.36 bis 2.37 angegeben.

**Tabelle 2.35** – Die kristallographischen Daten von [Mg(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	[Mg(SOCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MoOCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
Gitterkonstanten / pm, / °	<i>a</i> = 1759,3(2) <i>b</i> = 725,1(1) <i>c</i> = 1561,1(2) <i>β</i> = 96,80(1)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1977,81(1)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4
berechnete Dichte <i>ρ</i> / g cm <sup>-3</sup>	2,58
Farbe	smaragdgrün
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,23 · 0,176 · 0,156
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	3,13
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer Nonius <i>κ</i> -CCD
benutzte Röntgenstrahlung	Mo-K <sub>α</sub> mit <i>λ</i> = 71,073 pm
Messtemperatur / K	123
Messbereich	3,04° < 2 <i>Θ</i> < 27,51° -22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Zahl der gemessenen Reflexe	32636
Zahl der unabhängigen Reflexe	2275
Zahl der verfeinerten Parameter	97
Verhältnis Reflexe / Parameter	23,45
Gütefaktor der Mittelung <i>R</i> <sub>int</sub>	12,23 %
Absorptionskorrektur	empirisch, Kristallhabitus: 9 Flächen
<i>R</i> (  <i>F</i>  ) für <i>F</i> <sub>0</sub> > 4 <i>sig</i> ( <i>F</i> <sub>0</sub> )	3,49 %
<i>R</i> (  <i>F</i>  ) für alle Reflexe	4,18 %
Gütefaktor <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	8,58 %
<i>Goof</i>	1,091
max. / min.	+ 0,71 / - 0,87
Restelektronendichte / e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	Cl6 / Mo1

**Tabelle 2.36** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	Wyckoff	Lagesymmetrie	$B_{eq}$
Mo(1)	4092(1)	1241(1)	527(1)	8c	1	32(1)
Cl(1)	4046(1)	969(1)	2056(1)	8c	1	35(1)
Cl(2)	4530(1)	1074(1)	-857(1)	8c	1	39(1)
Cl(3)	5060(1)	3515(1)	933(1)	8c	1	39(1)
Cl(4)	3527(1)	-1626(2)	362(1)	8c	1	54(1)
Cl(5)	2633(1)	5151(2)	1597(1)	8c	1	56(1)
Cl(6)	3065(1)	5109(2)	3544(1)	8c	1	58(1)
S(1)	3421(1)	6323(1)	2488(1)	8c	1	38(1)
O(1)	4156(1)	5518(4)	2378(2)	8c	1	39(1)
O(2)	3354(2)	2583(4)	272(2)	8c	1	55(1)
Mg(1)	5000	3506(2)	2500	4e	2	29(1)

**Tabelle 2.37** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	30(1)	43(1)	23(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
Cl(1)	35(1)	46(1)	25(1)	1(1)	5(1)	-10(1)
Cl(2)	44(1)	49(1)	23(1)	1(1)	3(1)	5(1)
Cl(3)	52(1)	40(1)	27(1)	-1(1)	10(1)	-13(1)
Cl(4)	51(1)	64(1)	48(1)	-14(1)	9(1)	-27(1)
Cl(5)	42(1)	74(1)	49(1)	5(1)	-4(1)	-5(1)
Cl(6)	47(1)	87(1)	44(1)	-3(1)	15(1)	-3(1)
S(1)	30(1)	31(1)	54(1)	-2(1)	7(1)	3(1)
Mg(1)	28(1)	34(1)	24(1)	0	3(1)	0
O(1)	31(1)	44(1)	45(1)	5(1)	8(1)	8(1)
O(2)	48(2)	78(2)	39(1)	5(1)	-1(1)	20(2)

### Die Strukturanalyse der Verbindungen [Ca(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] und [Sr(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

Zum Schutz vor Hydrolyse wurde im perfluorierten Öl je ein Kristall von beiden Verbindungen mehrmals zerschnitten, das Fragment anschließend von Anhaftungen gereinigt und auf der Spitze eines abgebrochenes Markröhrchen fixiert.

Die Datensammlung erfolgte am Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD bei 123 K und umfasste einerseits 20335 gemessene Reflexe für [Ca(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] und andererseits 19164 Reflexe für [Sr(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Die Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe ergab ein Datensatz von 4740 bzw. 4757 unabhängigen Reflexen. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 5,52 % bzw. 4,46 %. Da in beiden Fällen aus den simulierten Präzessionsaufnahmen keine höhere Gittersymmetrie als  $\bar{1}$  und keinerlei Auslöschungsbedingungen zu erkennen waren, führte dies zu den beiden möglichen Raumgruppen  $P 1$  und  $P \bar{1}$ , von denen sich die letztere, zentrosymmetrische durch den Verlauf der Strukturbestimmungen bestätigte.

Für die Calciumverbindung konnten mit Hilfe der Direkten Methoden alle Schweratome gefunden und über den nächsten Zyklus der Differenz-Fouriersynthese jeweils die vier Sauerstoffatome lokalisiert werden. Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan ergab sich ein R-Wert von  $R(|F|) = 5,16 \%$  bzw. für die Reflexe mit signifikanter Intensität von mehr als  $4\sigma(F_o)$  von  $R(|F|) = 3,72 \%$ .

Mit den Direkten Methoden konnten in der isotypen Strontiumverbindung alle Schweratome gefunden werden. Durch sukzessive Differenz-Fouriersynthesen wurden die fehlenden O-Atome lokalisiert und zugeordnet. Aufgrund der sehr hohen Restelektronendichte in direkter Nachbarschaft zum Mo(2)-Atom und der Schwierigkeit der Verfeinerung der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren des O(2)-Atoms des [Mo(2)OCl<sub>4</sub>]<sup>1-</sup>-Ions wurde eine Fehlordnung vermutet. Eine befriedigende Lösung konnte trotz diverser Versuche nicht erzielt werden. Vielmehr wurde das O(2)-Atom unter Annahme einer isotropen Schwingungsauslenkung verfeinert und die hohen Restelektronendichtepeaks am Mo(2) nicht berücksichtigt. Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur sank der R-Wert auf 9,40 %. Die mäßigen Gütefaktoren und die hohen Restelektronendichte wurden wahrscheinlich durch eine Aufwachsung auf dem Kristall verursacht. Aufgrund der Isotypie zur Calciumverbindung wurde von einer weiteren Präparation eines Einkristalls und einer erneuten Datensammlung abgesehen. In dieser Arbeit wird stellvertretend für die beiden isotypen Verbindungen die Calciumverbindung besprochen und dargestellt.

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung beider Strukturen und die Atomparameter sind in den Tabellen 2.38 bis 2.42 angegeben.

**Tabelle 2.38** – Die kristallographischen Daten von [M(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] mit M = Ca<sup>2</sup> und Sr<sup>2</sup> und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	[Ca(SOCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MoOCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Sr(SOCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MoOCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]
Kristallsystem, Raumgruppe		triklin, $P\bar{1}$
Gitterkonstanten / pm, / °	$a = 871,1(2)$ $b = 946,2(1)$ $c = 1339,8(2)$ $\alpha = 82,66(1)$ $\beta = 77,20(2)$ $\gamma = 74,26(1)$	$a = 910,4(1)$ $b = 919,2(1)$ $c = 1365,6(2)$ $\alpha = 78,76(1)$ $\beta = 79,49(1)$ $\gamma = 69,35(1)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1033,45(1)	1041,02(3)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	1	1
berechnete Dichte $\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	2,55	2,66
Farbe		smaragdgrün
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,1 · 0,1 · 0,1	0,16 · 0,12 · 0,16
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3,22	5,48
Messbereich	2,91° < 2 $\Theta$ < 27,53° -11 ≤ $h$ ≤ 11 -12 ≤ $k$ ≤ 12 -17 ≤ $l$ ≤ 17	2,91° < 2 $\Theta$ < 30,03° -8 ≤ $h$ ≤ 8 -11 ≤ $k$ ≤ 12 -32 ≤ $l$ ≤ 32
Zahl der gemessenen Reflexe	20335	19164
Zahl der unabhängigen Reflexe	4740	4757
Zahl der verfeinerten Parameter	190	181
Verhältnis Reflexe / Parameter	24,94	25,84
Gütefaktor der Mittelung $R_{int}$	5,52 %	4,46 %
Absorptionskorrektur		Multiscan
$R( F )$ für $F_0 > 4sig(F_0)$	3,72 %	9,40%
$R( F )$ für alle Reflexe	5,16 %	9,90 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	8,72 %	21,38 %
$Goof$	1,082	1,064
max. / min.	+ 2,21 / - 1,55	+ 11,76 / - 13,54
Restelektronendichte / e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	Cl10 / Cl10	Mo2 / Mo2

**Tabelle 2.39** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $[\text{Ca}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die zweizählige Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $2i$ .

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo(1)	2468(1)	374(1)	355(1)	15(1)
Cl(1)	2774(1)	951(1)	1964(1)	18(1)
Cl(2)	4870(1)	-1683(1)	375(1)	16(1)
Cl(3)	2784(1)	197(1)	-1438(1)	19(1)
Cl(4)	922(1)	2776(1)	159(1)	24(1)
O(1)	1122(4)	-600(4)	761(2)	23(1)
Mo(2)	2477(1)	813(1)	5095(1)	16(1)
Cl(5)	796(1)	196(1)	6574(1)	20(1)
Cl(6)	2886(1)	2712(1)	5943(1)	19(1)
Cl(7)	2766(1)	-1560(1)	4557(1)	18(1)
Cl(8)	4979(1)	870(1)	3844(1)	16(1)
O(2)	1169(4)	1852(3)	4403(2)	18(1)
S(1)	1491(2)	6611(1)	2691(1)	27(1)
O(3)	2907(4)	7205(4)	2439(3)	24(1)
Cl(9)	1859(2)	5051(2)	1681(1)	43(1)
Cl(10)	1673(3)	5258(2)	3973(1)	56(1)
S(2)	7696(2)	4854(1)	1713(1)	22(1)
O(4)	6584(4)	6186(4)	2113(3)	27(1)
Cl(11)	6350(2)	3830(2)	1142(2)	63(1)
Cl(12)	8134(3)	3451(2)	2938(2)	62(1)
Ca(1)	4904(1)	8434(1)	2651(1)	16(1)

**Tabelle 2.40** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $[\text{Ca}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	12(1)	19(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
Cl(1)	18(1)	20(1)	14(1)	-4(1)	-4(1)	0(1)
Cl(2)	16(1)	16(1)	15(1)	-1(1)	-2(1)	-3(1)
Cl(3)	17(1)	26(1)	14(1)	-2(1)	-3(1)	-6(1)
Cl(4)	20(1)	24(1)	20(1)	-2(1)	-4(1)	5(1)
O(1)	19(2)	31(2)	19(2)	-2(1)	-2(1)	-9(1)
Mo(2)	14(1)	18(1)	17(1)	-5(1)	-3(1)	-2(1)
Cl(5)	18(1)	23(1)	17(1)	-4(1)	0(1)	-4(1)
Cl(6)	20(1)	17(1)	20(1)	-5(1)	-7(1)	-1(1)
Cl(7)	17(1)	19(1)	17(1)	-5(1)	-1(1)	-5(1)
Cl(8)	16(1)	17(1)	14(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
O(2)	18(2)	19(2)	17(2)	-1(1)	-5(1)	-3(1)
S(1)	23(1)	20(1)	36(1)	-6(1)	3(1)	-7(1)
O(3)	28(2)	27(2)	21(2)	-3(1)	-1(1)	-15(2)
Cl(9)	51(1)	42(1)	47(1)	-17(1)	-16(1)	-17(1)
Cl(10)	95(1)	47(1)	34(1)	8(1)	-8(1)	-42(1)
S(2)	23(1)	16(1)	26(1)	-5(1)	-5(1)	-1(1)
O(4)	36(2)	18(2)	24(2)	-7(1)	-10(2)	6(2)
Cl(11)	44(1)	57(1)	99(2)	-47(1)	-15(1)	-12(1)
Cl(12)	72(1)	38(1)	56(1)	23(1)	-14(1)	6(1)
Ca(1)	17(1)	16(1)	14(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)

**Tabelle 2.41** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $[\text{Sr}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die zweizählige Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $2i$ .

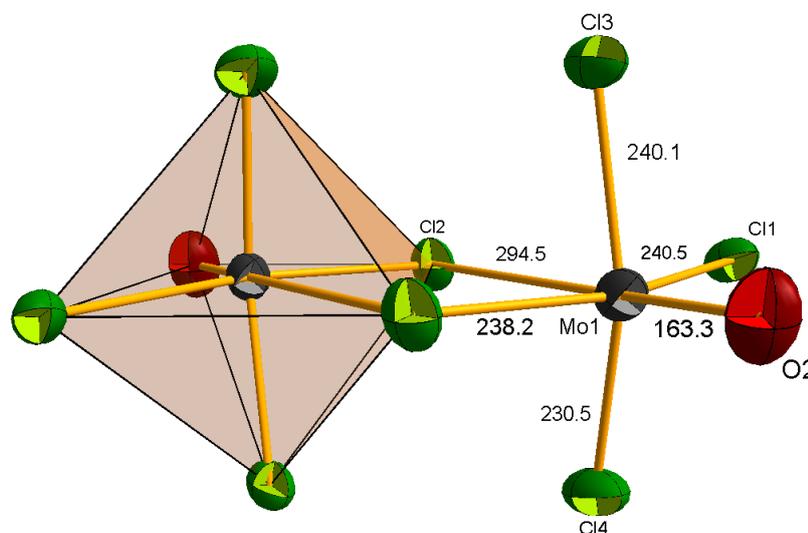
Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo(1)	227(1)	1614(1)	355(1)	15(1)
Cl(1)	2774(1)	951(1)	1964(1)	18(1)
Cl(2)	4870(1)	-1683(1)	375(1)	16(1)
Cl(3)	2784(1)	197(1)	-1438(1)	19(1)
Cl(4)	922(1)	2776(1)	159(1)	24(1)
O(1)	1122(4)	-600(4)	761(2)	23(1)
Mo(2)	2477(1)	813(1)	5095(1)	16(1)
Cl(5)	796(1)	196(1)	6574(1)	20(1)
Cl(6)	2886(1)	2712(1)	5943(1)	19(1)
Cl(7)	2766(1)	-1560(1)	4557(1)	18(1)
Cl(8)	4979(1)	870(1)	3844(1)	16(1)
O(2)	1169(4)	1852(3)	4403(2)	18(1)
Cl(9)	1859(2)	5051(2)	1681(1)	43(1)
Cl(10)	1673(3)	5258(2)	3973(1)	56(1)
S(1)	1491(2)	6611(1)	2691(1)	27(1)
O(3)	2907(4)	7205(4)	2439(3)	24(1)
Cl(11)	6350(2)	3830(2)	1142(2)	63(1)
Cl(12)	8134(3)	3451(2)	2938(2)	62(1)
S(2)	7696(2)	4854(1)	1713(1)	22(1)
O(4)	6584(4)	6186(4)	2113(3)	27(1)
Sr(1)	8501(1)	4668(1)	2729(1)	14(1)

**Tabelle 2.42** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $[\text{Sr}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	12(1)	19(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
Cl(1)	18(1)	20(1)	14(1)	-4(1)	-4(1)	0(1)
Cl(2)	16(1)	16(1)	15(1)	-1(1)	-2(1)	-3(1)
Cl(3)	17(1)	26(1)	14(1)	-2(1)	-3(1)	-6(1)
Cl(4)	20(1)	24(1)	20(1)	-2(1)	-4(1)	5(1)
O(1)	19(2)	31(2)	19(2)	-2(1)	-2(1)	-9(1)
Mo(2)	14(1)	18(1)	17(1)	-5(1)	-3(1)	-2(1)
Cl(5)	18(1)	23(1)	17(1)	-4(1)	0(1)	-4(1)
Cl(6)	20(1)	17(1)	20(1)	-5(1)	-7(1)	-1(1)
Cl(7)	17(1)	19(1)	17(1)	-5(1)	-1(1)	-5(1)
Cl(8)	16(1)	17(1)	14(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
O(2)	18(2)	19(2)	17(2)	-1(1)	-5(1)	-3(1)
Cl(9)	51(1)	42(1)	47(1)	-17(1)	-16(1)	-17(1)
Cl(10)	95(1)	47(1)	34(1)	8(1)	-8(1)	-42(1)
S(1)	23(1)	20(1)	36(1)	-6(1)	3(1)	-7(1)
O(3)	28(2)	27(2)	21(2)	-3(1)	-1(1)	-15(2)
Cl(11)	44(1)	57(1)	99(2)	-47(1)	-15(1)	-12(1)
Cl(12)	72(1)	38(1)	56(1)	23(1)	-14(1)	6(1)
S(2)	23(1)	16(1)	26(1)	-5(1)	-5(1)	-1(1)
O(4)	36(2)	18(2)	24(2)	-7(1)	-10(2)	6(2)
Ca(1)	17(1)	16(1)	14(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)

### 2.5.3 Gemeinsame Strukturmerkmale der Substanzen des Formeltyps [M<sup>2+</sup>(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

Allen drei Kristallstrukturen gemeinsam ist, daß sie aus drei verschiedenen Komponenten aufgebaut sind. Sie bestehen aus Thionylchlorid, welches in der Synthese als Lösungsmittel verwendet wurde, aus den jeweiligen zweiwertigen Erdalkali-Kationen und den bereits im Kapitel über die Alkalioxochloromolybdate(V) beschriebenen, zweikernigen, zentrosymmetrischen [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen.



**Abbildung 2.52** – Stellvertretend für die dimeren zweiwertigen Anionen der Erdalkalioxochloromolybdate(V) ist hier das Anion in [Mg(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] gezeigt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %. Die Bindungslängen sind in pm angegeben.

Die [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen sind aus quadratisch-pyramidalen [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen mit terminalen Mo-Cl-Bindungen von 230,1 pm bis 240,5 pm Länge aufgebaut, die über gemeinsame asymmetrische Chlorbrücken zu Dimeren assoziiert sind. Die kantenverknüpften Doppeloktaeder werden durch die Dimerisierung der beiden [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen gebildet. Die längeren Chlorbrücken, die *trans*-ständig zu den O=Mo-Doppelbindungen liegen, haben Abstände zwischen 284,8 pm bis 298,1 pm und liegen im typischen Bereich für schwache Donorbindungen. Der Abstand der Oxoliganden zu den Molybdänatomen liegt zwischen 163,3 pm und 164,4 pm. Somit haben die Mo-Atome eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Die Bindungsverhältnisse und Winkel dieser zweikernigen Anionen sind denen der Anionen in den Alkalioxochloromolybdaten(V) der Natrium- und Lithiumverbindun-

**Tabelle 2.43** – Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° von [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen in den verschiedenen Erdalkali-Verbindungen. Als Referenz dienen die gemittelten Werte der vier kristallographisch unabhängigen [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen aus der zuvor beschriebenen Natrium-Verbindung. Das zweite Anion in der Strontium-Verbindung ist fehlgeordnet und wurde daher aus der Zusammenstellung herausgenommen. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Abstand bzw. Winkel	[M(SOCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MoOCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]			M <sub>2</sub> [Mo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ]	
	M = Mg <sup>2+</sup>	M = Ca <sup>2+</sup>	M = Sr <sup>2+</sup>	M = Na <sup>+</sup>	
d(Mo=O)	163,3(3)	164,1(2)	165,8(2)	164,4(2)	163,3(2)
d(Mo-Cl) <sub>term.</sub>	230,5(1)	232,2(1)	230,1(1)	229,2(1)	234,0(1)
	240,1(1)	237,7(1)	237,7(1)	237,6(1)	237,8(1)
	240,5(1)	238,6(1)	238,6(1)	238,4(1)	239,0(1)
d(Mo-Cl) <sub>verbr.</sub>	238,2(1)	241,9(1)	244,6(1)	243,0(1)	241,6(1)
	294,5(1)	284,8(1)	289,5(1)	298,1(1)	289,8(1)
d(Mo-Mo)	417,2	417,9	420,5	427,8	418,2
O=Mo-Cl <sub>trans</sub> -Winkel	175,3(1)	172,1(1)	173,9(1)	176,8(1)	175,2(1)
Mo-Cl-Mo <sup>I</sup> -Winkel	102,6(1)	104,1(1)	103,6(1)	104,0(1)	103,4(1)

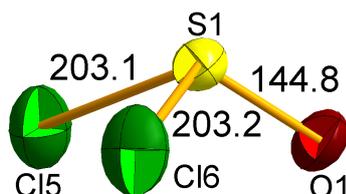
gen sehr ähnlich<sup>54</sup>. Die O-Mo-Bindungen von 163,3 pm bis 165,8 pm entsprechen denen einer Mo-O-Doppelbindung. Die terminalen Mo-Cl-Bindungen liegen im Bereich von 230,1 pm bis 240,5 pm und entsprechen einer Einfachbindung. Der starke *trans*-Effekt des Sauerstoffliganden zeigt sich in den O-Mo-Cl-Winkeln, welche deutlich größer als 90° sind. Die Mo-Cl-Brückenbindungen in *trans*-Position zur Molybdänsauerstoffdoppelbindung mit einer Länge zwischen 284,8 pm und 298,1 pm sind als Donorbindungen einzustufen. Eine detaillierte Auflistung mit den wichtigsten interatomaren Abständen und Winkel in den [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen der Erdalkalioxochloromolybdate(V) ist in Tabelle 2.43 gegeben.

Im Gegensatz zu den einwertigen Ionen in den Alkalioxochloromolybdaten werden in den Erdalkaliverbindungen die zweiwertigen Kationen nicht allein durch die [MoOCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Anionen koordiniert. Zur Absättigung der Koordinationssphäre der zweiwertigen Katio-

<sup>54</sup>Hier wurde bereits darauf hingewiesen und beschrieben, dass der Aufbau der dimeren Anionen denjenigen in den Verbindungen der allgemeinen Formel [ACl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>] und [A]<sub>4</sub>[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>] entspricht.

nen werden in den Strukturen Solvatmoleküle eingebaut. Eines dieser Thionylchlorid-Moleküle ist mit seinen Bindungslängen in Abbildung 2.53 gezeigt<sup>55</sup>.

Hierbei entstehen verschiedene Koordinationspolyeder, die zu eindimensionalen Strängen verbunden sind. In dem folgenden Kapitel werden die neuartigen Koordinationsstrukturen im einzelnen beschrieben und diskutiert.



**Abbildung 2.53** – Das Thionylchlorid-Molekül in der Struktur von  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die Bindungslängen sind in pm angegeben.

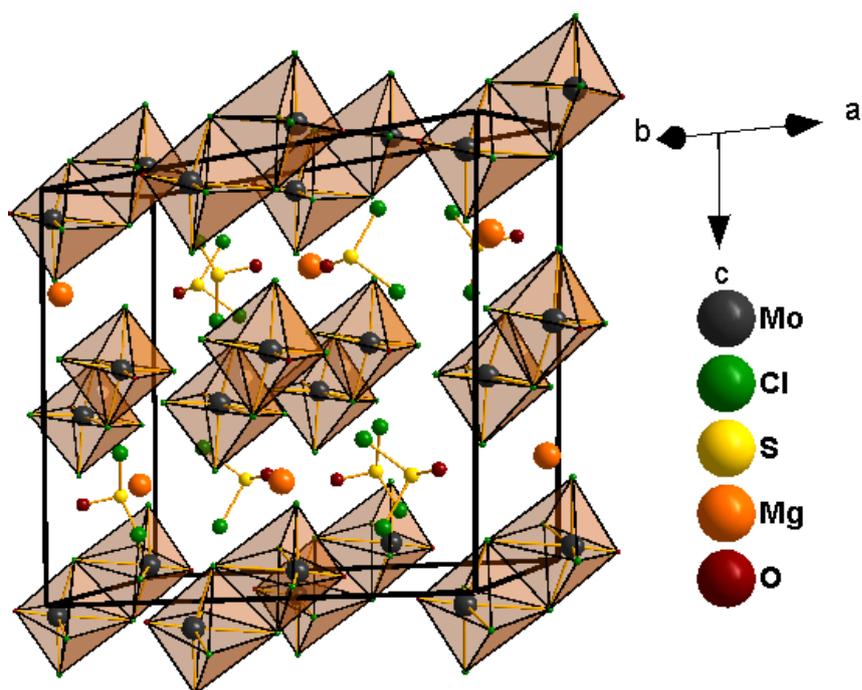
### 2.5.3.1 Diskussion der Struktur von $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$

Die Struktur von  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  enthält vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C 2/c$  (Nr. 15). Die Elementarzelle ist in einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse in Abbildung 2.54 dargestellt. Die Struktur ist aus zwei verschiedenen Ionen und dem Solvatmolekül Thionylchlorid aufgebaut. Die anionischen Baueinheiten besteht aus den bereits vorgestellten zweikernigen und zentrosymmetrischen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen. Die Schwerpunkte dieser Doppeloktaeder liegen auf der speziellen Lage  $1/2, 0, 0$  und somit einerseits auf den Kantenmitten der  $a/b$ -Ebene und andererseits flächenzentriert auf der  $A$ - und  $B$ -Fläche. Die  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen besetzen die speziellen Lage  $1/2, 0, 1/4$  auf den zweizähligen Achsen entlang der  $b$ -Achse. Die Zwischenräume sind mit Thionylchlorid-Molekülen aufgefüllt.

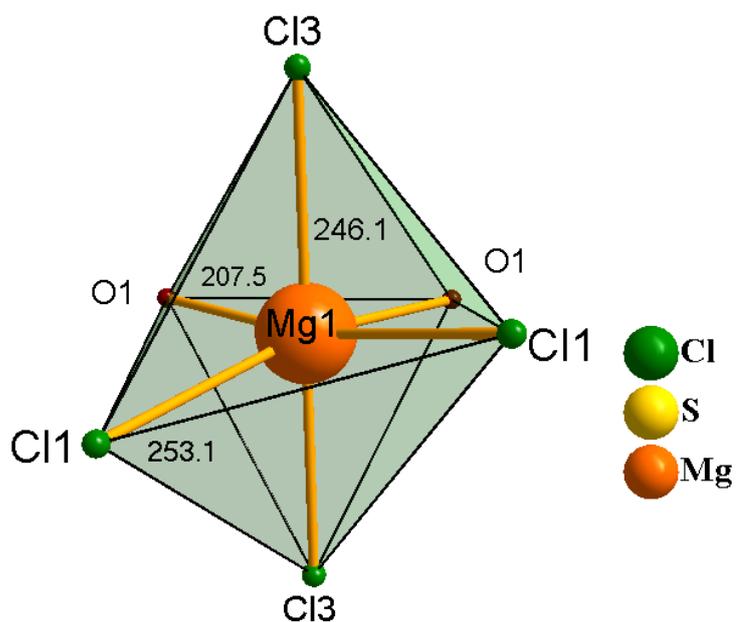
In der Struktur von  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  sind die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen von vier Chloratomen und zwei Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben. Die jeweils zweimal vorhandenen Mg-Cl-Abstände von 246,1 pm für Cl(1) und 253,1 pm für Cl(3) stimmen sehr gut mit den Literaturwerten, welche für chlorhaltige Magnesiumverbindungen<sup>56</sup> angegeben sind, überein. Genauso verhält es sich mit den zwei identischen Mg-O(1)-Bindungen. Sie entsprechen, ebenso wie die Mg-Cl-Abstände, mit 207,5 pm einer ionischen

<sup>55</sup>Römpf Online - Version 3.5, 2009, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

<sup>56</sup>Die Summe der Ionenradien von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$  beträgt für die Koordinationszahl 6 nach R. D. Shannon und C. T. Prewitt 253 pm.

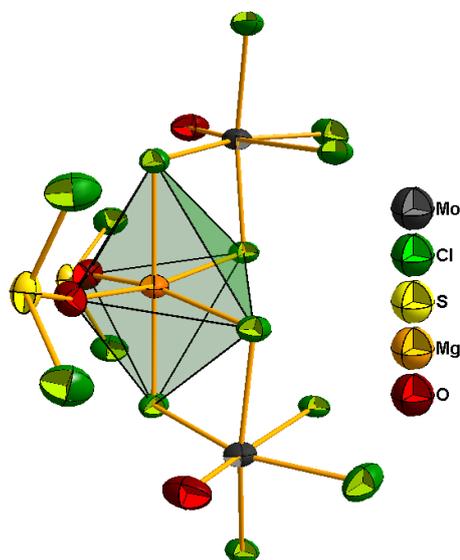


**Abbildung 2.54** – Ansicht der Elementarzelle der Struktur von  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die zweikernigen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen sind zur besseren Orientierung als Doppeloktaeder dargestellt.



**Abbildung 2.55** – Gezeigt ist das verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder des Magnesium-Ions in der Struktur von  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  mit Angaben der Bindungslängen in pm.

Bindung<sup>57</sup>. Eine Abbildung des verzerrten (MgCl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)-Oktaeders mit Angaben der Bindungslängen ist in Abbildung 2.55 dargestellt, die des erweiterten Koordinationspolyeders des Mg<sup>2+</sup>-Ions ist in Abbildung 2.56 gezeigt.

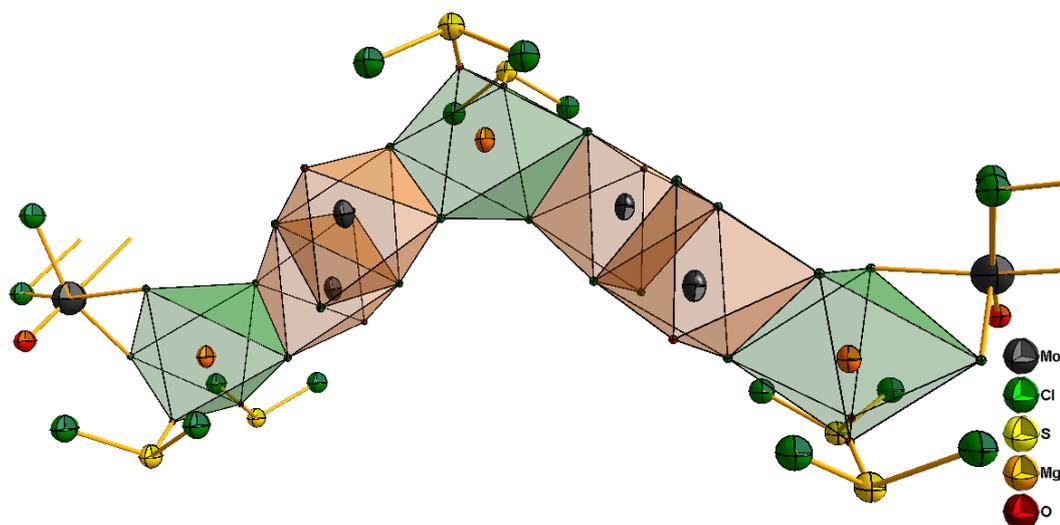


**Abbildung 2.56** – In der Struktur von  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  ist jedes  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion von zwei  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen durch die Atome Cl(1) und Cl(3) koordiniert. Die zwei *cis*-ständigen O(1)-Atome im  $(\text{MgO}_2\text{Cl}_4)$ -Koordinationsoktaeder gehören jeweils einem Thionylchlorid-Molekül. Der so gebildete Koordinationsoktaeder ist deutlich verzerrt.

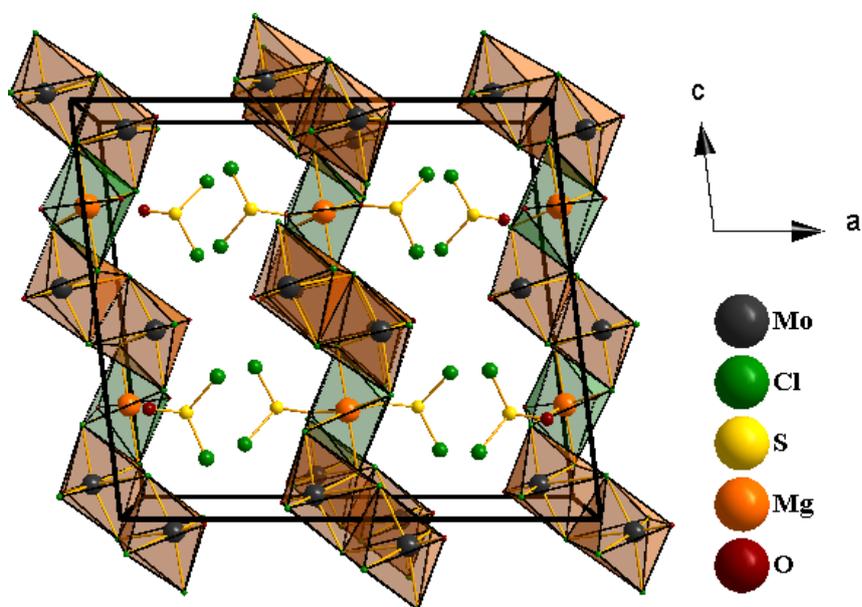
Indem die zweikernigen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen durch die terminal gebundenen Cl(1)- und Cl(3)-Atome jeweils mit den Magnesiumkationen koordinieren, bilden sich eindimensionale Stränge aus. Die fehlenden Koordinationsstellen am  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion werden durch zwei Sauerstoffatome der Thionylchlorid-Moleküle besetzt. Das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion erhält somit ein Koordinationsoktaeder, gebildet aus vier Chlor- und zwei Sauerstoffatomen. Die einzelnen koordinierenden Thionylchlorid-Moleküle ragen entlang dieser Stränge in den Raum hinein und isolieren die Stränge voneinander. Die eindimensional gewellten Stränge verlaufen entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Zwischen den einzelnen Strängen wirken van der Waals-Wechselwirkungen. Es bildet sich eine eindimensionale Kolumnarstruktur der Formel  $\frac{1}{\infty}[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  aus. Die Anordnungen der einzelnen polymeren eindimensionalen Stränge in der Elementarzelle ist in der folgenden Abbildungen 2.58 gezeigt.

<sup>57</sup>Die Summe der Ionenradien von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{O}^{2-}$  bei einer Koordinationszahl von 6 beträgt 212 pm .



**Abbildung 2.57** – Die Verknüpfung der einzelnen (Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Mg)-Oktaeder erfolgt über die (Cl<sub>4</sub>OMo)<sub>2</sub>-Doppeloktaeder. Beide sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und bilden somit eindimensionale Stränge aus.



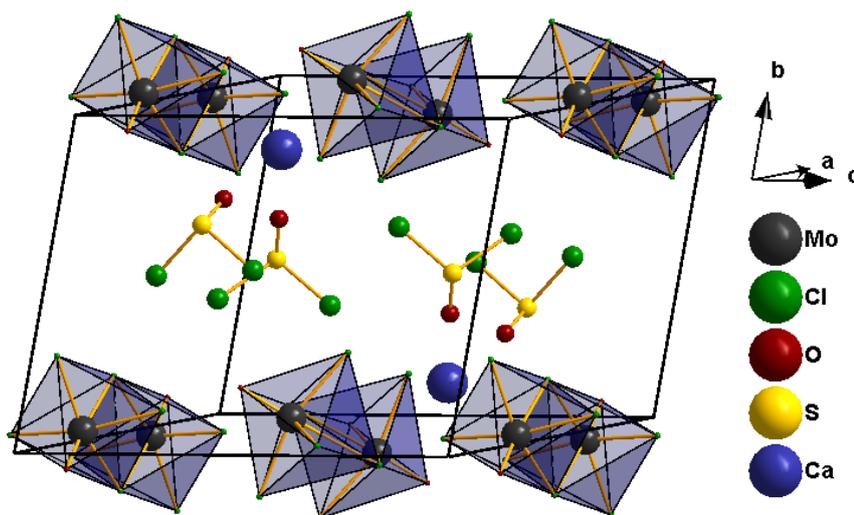
**Abbildung 2.58** – Die Elementarzelle der Struktur von [Mg(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] in Blickrichtung der kristallographischen *b*-Achse. Die Stränge verlaufen entlang der kristallographischen *c*-Achse.

## 2.5.3.2 Diskussion der isotypen Strukturen

**[Ca(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] und [Sr(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]**

Die beiden Verbindungen [Ca(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] und [Sr(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] sind isotyp und kristallisieren in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Sie sind ebenfalls aus den drei Komponenten, analog zur Magnesiumverbindung, aufgebaut. Die Elementarzellen sind in den Abbildungen 2.59 für [Ca(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] und in 2.66 für [Sr(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] dargestellt. Sie enthalten zwei Formeleinheiten. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und besetzen die allgemeine zweizählige Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $2i$ .

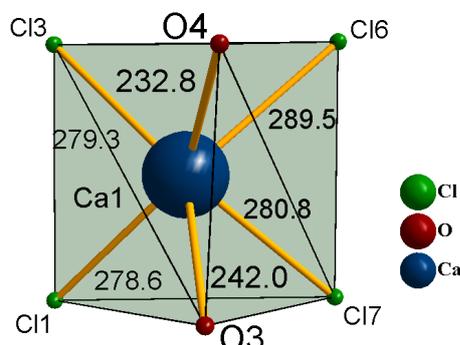
Werden ausgehend von den [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen die Schwerpunkte dieser Doppeloktaeder betrachtet, so liegen sie einerseits für die Mo(1)-Doppeloktaeder auf der speziellen Lage  $\frac{1}{2}, 1, 0$  und andererseits für die Mo(2)-Doppeloktaeder auf  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$  und somit auf der Kantenmitte der *a*-Achse und flächenzentriert auf der *B*-Fläche. Im Inneren der Zelle befinden sich zwei Ca<sup>2+</sup>-Ionen und vier Thionylchlorid-Moleküle.



**Abbildung 2.59** – Ansicht der Elementarzelle der Struktur von [Ca(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] in einem Blick entlang der *a*-Achse. Die dimeren [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen sind zur besseren Übersicht als Doppeloktaeder gezeichnet.

Die Kationen in den Strukturen von [M(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] mit M = Ca<sup>2+</sup> und Sr<sup>2+</sup> sind von vier Chlor- und zwei Sauerstoffatomen verzerrt trigonal-prismatisch umgeben. In der Calciumverbindung betragen die Länge von drei der Ca-Cl-Bindungen zwischen 278,6 pm und 280,8 pm und liegen im Bereich einer Ionenbindung. Die vierte Bindung hingegen liegt mit 289,5 pm etwas über der Summe der Ionenradien. Diese Summe beträgt für die Ca-Cl-Abstände 281 pm und für die Ca-O-Abstände 240 pm. Die zwei Ca-O-Bindungslängen von 232,8 pm und 242,0 pm liegen somit ebenfalls im Bereich der

ionischen Bindung. In der Strontiumverbindung verhält es sich ähnlich. Hier liegen alle Bindungen unterhalb der Summe der gemeinsamen Ionenradien<sup>58</sup>.



**Abbildung 2.60** – Das verzerrte trigonal-prismatische Koordinationspolyeder des Calciumions in der Struktur von  $[\text{Ca}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  mit Angaben der Bindungslängen in pm.

Die Bindungslängen in beiden Polyedern sind in der Tabelle 2.44 gegenübergestellt. Eine Darstellung der verzerrt trigonal-prismatischen Umgebung des Ca-Ions ist in Abbildung 2.60 gezeigt.

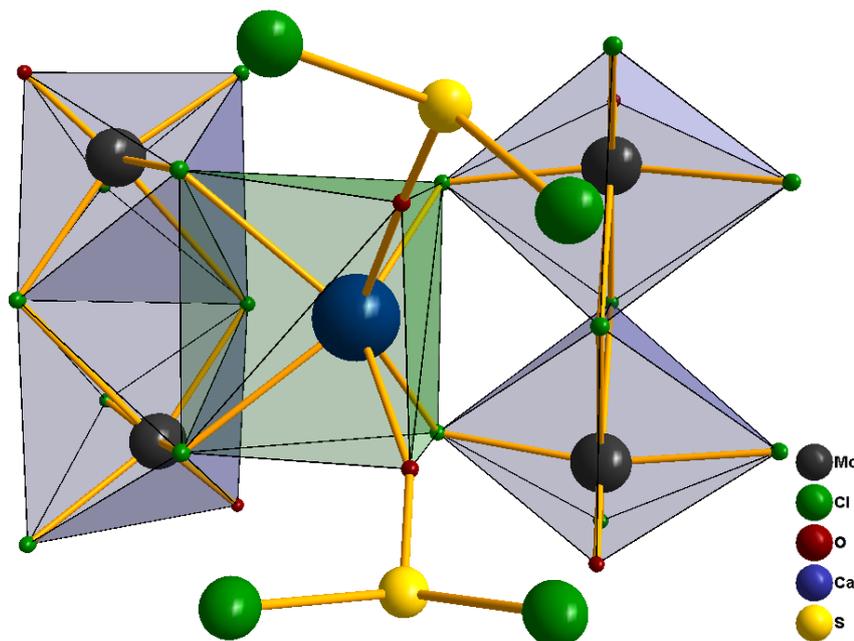
**Tabelle 2.44** – Ausgewählte interatomare Abstände / pm der trigonal-prismatischen Polyeder der zweiwertigen Kationen in den Strukturen von  $[\text{Ca}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  und  $[\text{Sr}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Abstand	Ca-Polyeder	Abstand	Sr-Polyeder
Ca-Cl(1)	278,6(1)	Sr-Cl(1)	299,0(1)
Ca-Cl(3)	279,3(1)	Sr-Cl(3)	296,8(1)
Ca-Cl(6)	289,5(1)	Sr-Cl(6)	297,7(1)
Ca-Cl(7)	280,8(1)	Sr-Cl(7)	293,0(1)
Ca-O(3)	242,0(1)	Sr-O(3)	251,2(1)
Ca-O(4)	232,8(1)	Sr-O(4)	248,9(1)

Analog zu der Magnesiumverbindung werden durch die beidseitige Koordination der dimeren  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen mit den Erdalkali-Kationen eindimensionale Stränge ausgebildet. Allerdings liegt neben der anderen Koordinationssphäre der Kationen auch eine

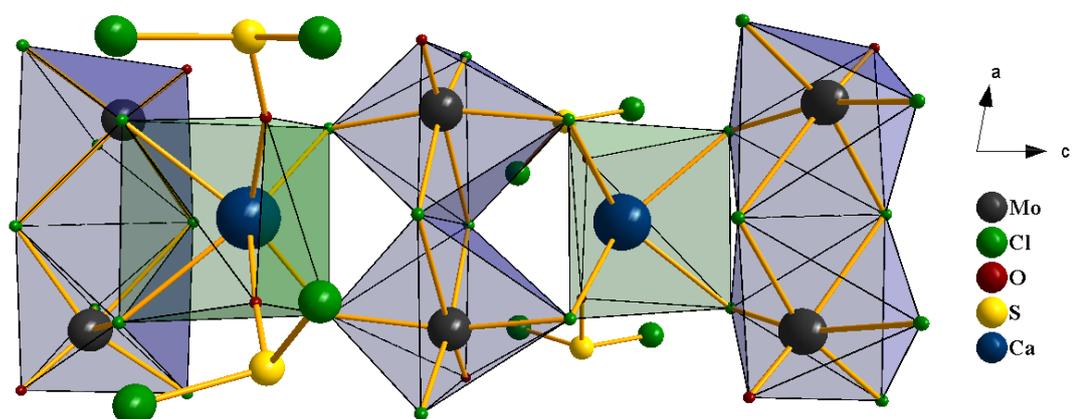
<sup>58</sup>Für die Summe der Radien gilt:  $d(\text{Sr}^{2+} + \text{Cl}^-) = 299$  pm und  $d(\text{Sr}^{2+} + \text{O}^{2-}) = 258$  pm

andere Verknüpfung der  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Doppeloktaeder vor. Diese werden jeweils über die Chloratome Cl(1) und Cl(3) sowie Cl(6) und Cl(7), welche die Spitzen der Doppeloktaeder besetzen, verknüpft. Die zwei freien Koordinationsstellen der  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen werden durch zwei Sauerstoffatome zweier unterschiedlicher Thionylchlorid-Moleküle besetzt. In Abbildung 2.61 und 2.62 ist die erweiterte Koordinationssphäre des  $\text{Ca}^{2+}$ -Iones bzw. die Verknüpfung der einzelnen Polyeder untereinander gezeigt.

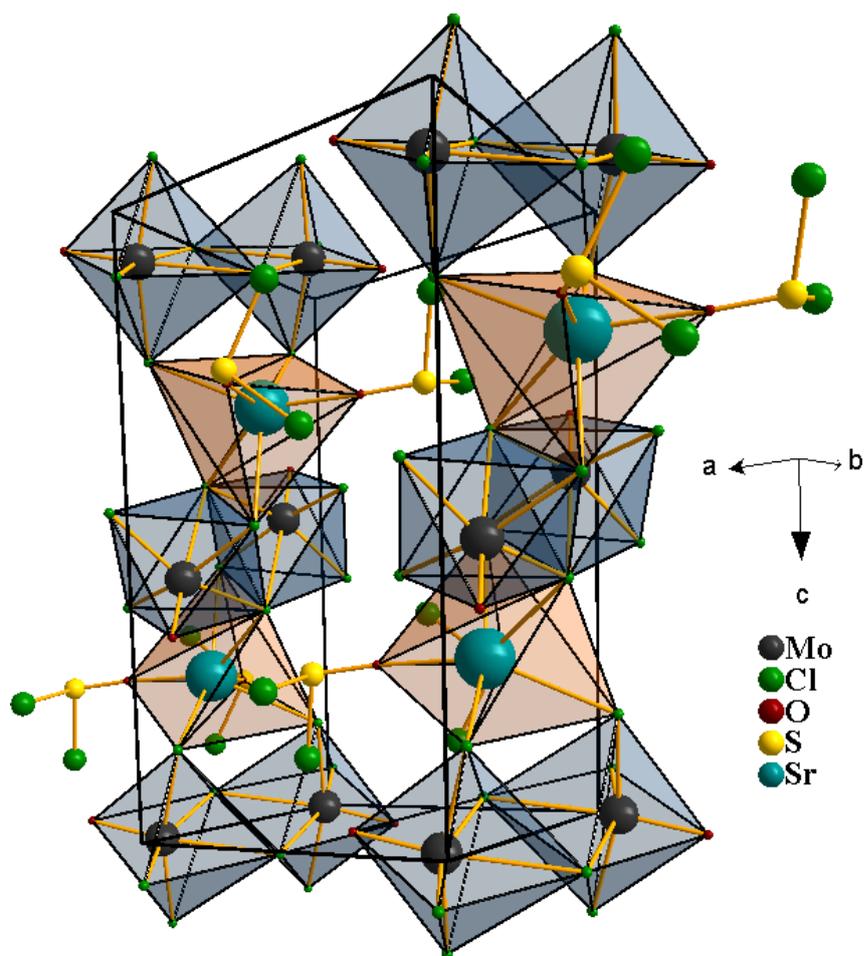


**Abbildung 2.61** – Die erweiterte Koordinationssphäre des trigonal-prismatisch umgebenen Calciumions besteht aus zwei  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen und zwei Thionylchloridmolekülen.

Entlang der Stränge, die in Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse verlaufen, ragen die koordinierenden Thionylchlorid Moleküle in den Raum hinein. Dadurch werden die gewellten Stränge voneinander isoliert. Analog zur Mg-Verbindung, bildet sich eine aus eindimensionalen  $\frac{1}{\infty}[\text{M}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ -Strängen mit  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  aufgebaute Struktur aus. In Abbildung 2.63 ist die Elementarzelle der Struktur von  $[\text{Sr}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  gezeigt. Sehr gut zu erkennen sind die einzelnen Stränge, die entlang der kristallographischen  $c$ -Achse verlaufen.



**Abbildung 2.62** – Die Verknüpfung der einzelnen trigonalen (O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Ca/Sr)-Prismen erfolgt über die jeweiligen Spitzen der [Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Doppeloktaeder. Die Stränge verlaufen entlang der kristallographischen *c*-Achse.



**Abbildung 2.63** – Ansicht der Elementarzelle der Struktur von [Sr(SOCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Die Stränge verlaufen entlang der kristallographischen *c*-Achse.

### 2.5.4 Die Verbindung Ba[MoOCl<sub>5</sub>]

Bei der Umsetzung von MoOCl<sub>3</sub> mit Bariumchlorid in Thionylchlorid im Verhältnis 2:1 konnte schon während des Auftauprozesses eine heftige Reaktion beider Komponenten beobachtet werden. Als Produkt entstand ein grünes kristallines Pulver. Um Einkristalle durch Umkristallisation zu erhalten, wurde die geschlossene Ampulle langsam schrittweise erwärmt. Nach mehreren Tagen bei 33 °C schieden sich hellgrüne quadratische Plättchen an der Lösungsmittelgrenze ab.



**Abbildung 2.64** – Aufgrund der Schichtdicke transparente hellgrüne tafelförmige Kristalle der Bariumverbindung. Durch den tafelförmigen Habitus der Kristalle mit quadratischen Hauptflächen kann auf ein höher symmetrisches Kristallsystem geschlossen werden.

#### 2.5.4.1 Chemische Analyse von Ba[MoOCl<sub>5</sub>]

Einige Kristalle der Bariumverbindung wurden im Handschuhkasten für die Elektronenstrahl-Mikroanalyse präpariert. Da die Substanz hydrolyseempfindlich ist, wurde sie mit einer tragbaren Schleuse zum Spektrometer transportiert und im Hochvakuum vermessen. Beschichtet wurde mit Kohlenstoff und die zu detektierenden Elemente wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 keV zur Emission der charakteristischen Linien angeregt. Eine Zersetzung wie in den zuvor beschriebenen Verbindungen konnte nicht beobachtet werden. Die so ermittelte Zusammensetzung ist in Atomprozent in Tabelle 2.45 angegeben.

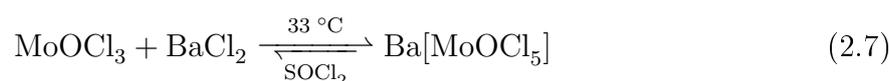
Das Element Schwefel wurde in keinem der vermessenen Kristalle detektiert. Eine Zusammensetzung wie in den zuvor beschriebenen Erdalkalioxochloromolybdat(V)-SOCl<sub>2</sub>-Solvaten konnte somit ausgeschlossen werden. Vielmehr entspricht das Atomverhältnis der gefundenen Elemente der Formel Ba<sub>1.13</sub>[Mo<sub>1.00</sub>O<sub>1.07</sub>Cl<sub>4.95</sub>]

**Tabelle 2.45** – Die berechnete und mittels EDX ermittelte Zusammensetzung von Ba[MoOCl<sub>5</sub>] in Atomprozent. In Klammern sind die detektierten Linien für die jeweiligen Elemente angegeben.

Ba[MoOCl <sub>5</sub> ]	Ba <sup>2+</sup> (L)	Mo(L)	O(K)	Cl(K)
gefunden	14,12	12,48	13,37	61,87
berechnet für				
Ba[MoOCl <sub>5</sub> ]	12,5	12,5	12,5	62,5

Dies entspricht innerhalb der Fehlertoleranzen der Methode in guter Übereinstimmung dem Bariumoxopentachloromolybdat(V) Ba[MoOCl<sub>5</sub>].

Werden die obigen aufgeführten Beobachtungen und Ergebnisse zusammenfassend interpretiert, so kann die folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden.



#### 2.5.4.2 Strukturanalyse von Ba[MoOCl<sub>5</sub>]

Ein plättchenförmiger hellgrüner Einkristall wurde unter dem Stereomikroskop im Handschuhkasten gesäubert und in perfluoriertem Öl auf einem Objektträger zum Diffraktometer transportiert und vermessen.

Der bei 170 K aufgenommene Datensatz umfasste 7081 Reflexe. Diese konnten auf 670 unabhängige Reflexe reduziert werden, wobei der Gütefaktor der Mittelung 4,85 % betrug. Anhand der Lage der Reflexe ergab sich eine tetragonale Elementarzelle. Die Mittelung über die symmetrieunabhängigen Reflexe ergab die Laue-Gruppe 4/m<sup>59</sup>. Durch Verfeinerungsrechnungen zeigte sich, dass die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{4}$  ein sinnvolles Strukturbild ergab.

Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten alle Atome lokalisiert und unter der Annahme einer anisotropen thermischen Bewegung verfeinert werden. Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan wurde die Struktur bis zu einem R-Wert von  $R(|F|) = 4,25\%$ ; bzw. für die Reflexe mit signifikanter Intensität von  $4\sigma(F_0)$  zu einem R-Wert von  $R(|F|) = 3,96\%$  verfeinert. Der Flacksche Parameter ergab einen Wert von

<sup>59</sup>Trotz der gefundenen Pseudosymmetrie mit dem Programm Platon und der daraus resultierenden höher symmetrischen Laue-Klasse 4/mmm konnte keine bessere Strukturverfeinerung als die in der Raumgruppe  $P\bar{4}$  erreicht werden.

$x = 0,54(8)$  und deutete auf einen Inversionszwilling hin. Die Werte der Gütefaktoren änderten sich nur geringfügig mit der Verfeinerung als Inversionszwilling.

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 2.47 und die der Atomparameter in den Tabellen 2.48 und 2.49 zusammengefasst.

**Tabelle 2.46** – Bezeichnung der Symmetrieeoperationen zur Erzeugung symmetrieäquivalenter Atome in der Struktur von Ba[MoOCl<sub>5</sub>], wie sie im Folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieeoperation
I	$x-1, y, z$
II	$x+1, y, z$
III	$-x-1, -y, z$
IV	$-x-1, -y+1, z$
V	$y, -x-1, -z+1$
VI	$y-1, -x, -z+1$

Index	Symmetrieeoperation
VII	$-y, x+1, -z+1$
VIII	$-x, -y, z$
IX	$y, -x, -z+1$
X	$-y, x, -z+1$
XI	$x, y-1, z$
XII	$x, y+1, z$

**Tabelle 2.47** – Die kristallographischen Daten von Ba[MoOCl<sub>5</sub>] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Substanz	Ba[MoOCl <sub>5</sub> ]
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}$ (Nr. 81)
Gitterkonstanten / pm, / °	$a = 693,2(2)$ $c = 850,8(4)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1326,05(1)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2
berechnete Dichte $\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	3,46
Farbe	grasgrün
Kristallgröße / mm <sup>3</sup> ]	0,06 · 0,136 · 0,004
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	7,86
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer Nonius $\kappa$ -CCD
benutzte Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ mit $\lambda = 71,073$ pm
Messtemperatur / K	170
Messbereich	$2,91^\circ < 2\Theta < 30,51^\circ$ $-9 \leq h \leq 9$ $-6 \leq k \leq 6$ $-12 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	7081
Zahl der unabhängigen Reflexe	670
Zahl der verfeinerten Parameter	40
Verhältnis Reflexe / Parameter	16,75
Gütefaktor der Mittelung $R_{int}$	4,85 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
$R( F )$ für $F_0 > 4sig(F_0)$	3,96 %
$R( F )$ für alle Reflexe	4,25 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	10,00 %
$Goof$	1,115
max. / min.	+ 1,58 / - 1,19
Restelektronendichte / $e \cdot 10^{-6}$ pm <sup>-3</sup>	Cl1 / Ba1
Flack-Parameter	0,54(8)

**Tabelle 2.48** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

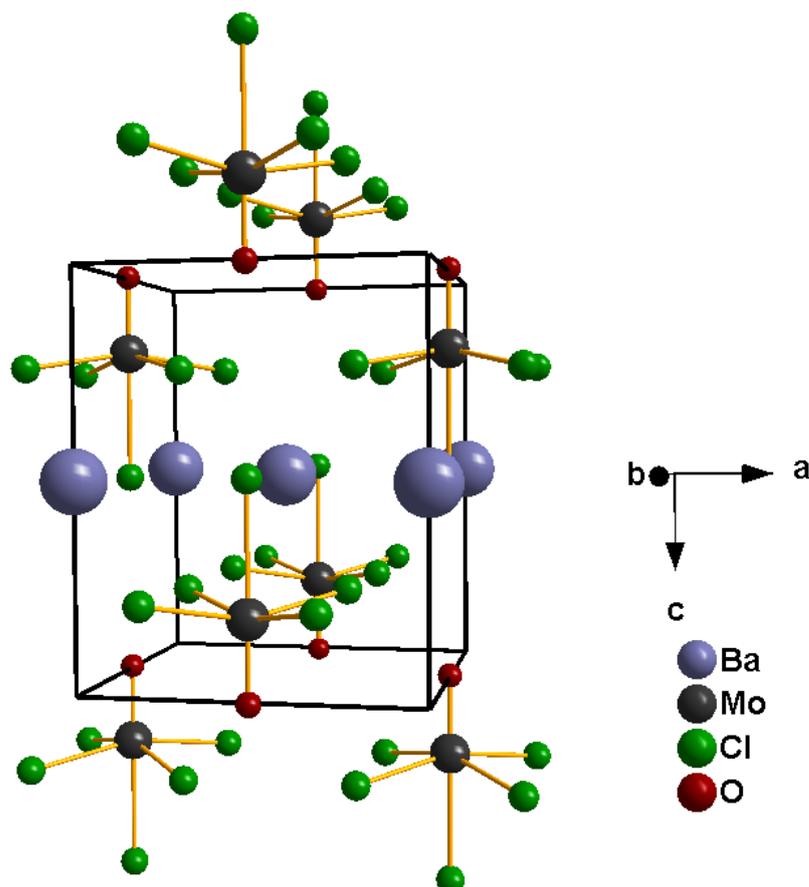
Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	Wyckoff	Lagesymmetrie	$B_{eq}$
Ba(1)	5000	5000	5000	$1d$	$\bar{4}$	12(1)
Ba(2)	0	0000	5000	$1b$	$\bar{4}$	36(1)
Mo(1)	0	5000	1899(1)	$2g$	2..	14(1)
Cl(1)	2462(1)	2593(1)	2320(1)	$4h$	1	24(1)
Cl(2)	2337(1)	7369(1)	2395(1)	$4h$	1	30(1)
Cl(3)	0	5000	5075(1)	$2g$	2..	39(1)
O(1)	0	5000	-42(2)	$2g$	2..	29(1)

**Tabelle 2.49** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ba(1)	11(1)	11(1)	14(1)	0	0	0
Ba(2)	38(1)	38(1)	33(1)	0	0	0
Mo(1)	12(1)	14(1)	18(1)	0	0	0(1)
Cl(1)	13(2)	20(2)	40(3)	-14(3)	-9(3)	9(2)
Cl(2)	16(2)	21(2)	51(4)	17(3)	-17(3)	-5(2)
Cl(3)	88(4)	16(2)	13(1)	0	0	29(4)
O(1)	12(4)	60(8)	14(3)	0	0	-21(11)

2.5.4.3 Diskussion der Struktur von Ba[MoOCl<sub>5</sub>]

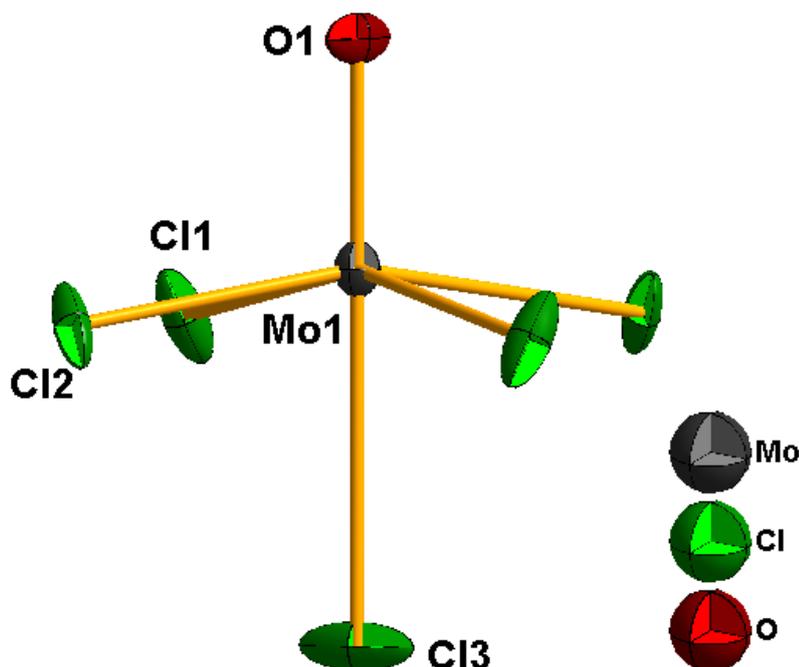
Ba[MoOCl<sub>5</sub>] kristallisiert in der azentrischen tetragonalen Raumgruppe  $P\bar{4}$  und ist aus Ba<sup>2+</sup>-Ionen und verzerrt oktaedrischen zweiwertigen [MoOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen zusammengesetzt. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten und ist in Abbildung 2.65 gezeigt.



**Abbildung 2.65** – Ansicht der Elementarzelle von Ba[MoOCl<sub>5</sub>] in einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Struktur von Ba[MoOCl<sub>5</sub>] besteht aus Ba<sup>2+</sup>-Ionen und verzerrt oktaedrischen [MoOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen.

Die Ba-Atome besetzen auf den vierzähligen Drehinversionsachsen die Lagen  $\bar{4}$  mit den Koordinaten  $1/2, 1/2, 1/2$  und  $0, 1, 1/2$ . Sie sind somit einerseits in der Mitte der Elementarzelle und andererseits auf den Kantenmitten der *c*-Achse lokalisiert. Das Mo(1)-Atom, das O(1)-Atom und das Cl(3)-Atom besetzen eine zweizählige Drehachse. Durch die Cl(1)- und Cl(2)-Atome, welche die allgemeine Lage mit dem Wyckhoffsymbol  $4h$  besetzen, wird das zweifach-negativ geladene Pentachlorooxomolybdat(V)-Ion vervollständigt. Die Ausrichtung der einzelnen [MoOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen bzw. die Polarität der *c*-Achse kommt dadurch in beiden Richtungen zu gleichen Anteilen vor.

In den [MoOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen ist das Mo-Atom verzerrt oktaedrisch von fünf Chloratomen und einem Oxoliganden umgeben. Die *cis*-ständigen Chloratome haben eine Mo-Cl-Bindungslänge von 234,6 pm für Cl(2) und 241,4 pm für Cl(1) und entsprechen damit Einfachbindungen. Die vier Chloratome spannen eine Ebene auf, wobei das Molybdänatom um 39,02 pm aus dieser Ebene hin zum Sauerstoffatom verschoben ist. Der Mo=O-Abstand beträgt 165,1 pm und entspricht dem einer Doppelbindung. In *trans*-Position zum Sauerstoff befindet sich die freie Koordinationsstelle des Molybdäns, welche in diesem Fall mit einem weiteren Chloratom abgesättigt wird. Die Mo-Cl(*trans*)-Bindungslänge beträgt 270,2 pm mit einem O1-Mo-Cl3-Winkel von 180°. Das [MoOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Ion ist in Abbildung 2.66 gezeigt und hat C<sub>2</sub>-Symmetrie. In der Struktur von (AsPh<sub>4</sub>)[MoOCl<sub>4</sub>]<sup>60</sup> sind die Bindungslängen im Anion geringfügig kleiner. Sie betragen 161 pm für die O=Mo-Bindung und 233,3 pm für die Mo-Cl-Bindung.



**Abbildung 2.66** – Das Koordinationspolyeder des Mo-Atoms in der Struktur von Ba[MoOCl<sub>5</sub>] ist ein verzerrtes (OCl<sub>5</sub>Mo)-Oktaeder. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 % skaliert.

Desweiteren besteht der Kristall aus zwei Zwillingskomponenten, deren Anteile nahezu 1:1 sind. Die Bindungslängen der Bariumverbindung sind in der Tabelle 2.50 aufgelistet.

<sup>60</sup>C. D. Garner, L. H. Hill, F. E. Mabbs, D. L. McFadden, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 853.

**Tabelle 2.50** – Ausgewählte interatomare Bindungslängen / pm und Winkel / ° des verzerrt oktaedrischen (OCl<sub>5</sub>Mo)-Polyeders in den Verbindungen Ba[MoOCl<sub>5</sub>] und K<sub>2</sub>[MoOCl<sub>5</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Abstand	Ba[MoOCl <sub>5</sub> ]	K <sub>2</sub> [MoOCl <sub>5</sub> ]
Mo(1)-O(1)	165,1(7)	161,0(4)
Mo(1)-Cl(1)	242,4(4)	239,2(2)
Mo(1)-Cl(2)	234,6(4)	236,9(2)
Mo(1)-Cl(3)	270,2(3)	258,8(2)
Winkel	Ba[MoOCl <sub>5</sub> ]	K <sub>2</sub> [MoOCl <sub>5</sub> ]
O-Mo-Cl(1)	98,5(1)	95,0(1)
O-Mo-Cl(2)	100,3(1)	97,9(1)
O-Mo-Cl(3)	180	178,56

Das Dianion [MoOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> ist in verschiedenen Strukturen gefunden worden. Neben mehreren Ammoniumsalzen<sup>61,62</sup> sind Verbindungen mit kugelsymmetrische Kationen wie K<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup> synthetisiert worden. In der Struktur von Cs[MoOCl<sub>5</sub>]<sup>63</sup> tritt eine Fehlordnung auf, sodaß alle sechs Bindungen zum Mo-Atom mit einer O/Cl-Mischbesetzung verfeinert wurden. Daraus resultiert ein gemittelter Bindungsabstand von 234,6 pm und ein Vergleich zur Bariumverbindung ist nicht möglich.

In der Struktur von K<sub>2</sub>[MoOCl<sub>5</sub>]<sup>64</sup> hingegen sind die einzelnen [MoOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen eindeutig lokalisiert. Eine Polarität bzw. eine Ausrichtung der Anionen entlang einer bevorzugten Achse ist hier nicht gegeben. Die Mo-Cl<sub>(cis)</sub>-Bindungslängen von 236,9 und 239,2 pm sind denen der Bariumverbindung sehr ähnlich. Auffallend ist die kürzere Mo=O-Bindung von 161,0 pm und die wesentlich kürzere Mo-Cl<sub>(trans)</sub>-Bindung von 258,8 pm. Hier besteht eine Differenz von 11,2 pm zur Bariumverbindung. Der O-Mo-Cl<sub>(trans)</sub>-Winkel beträgt 178,5° und weicht damit vom idealen 180°-Winkel signifikant ab.

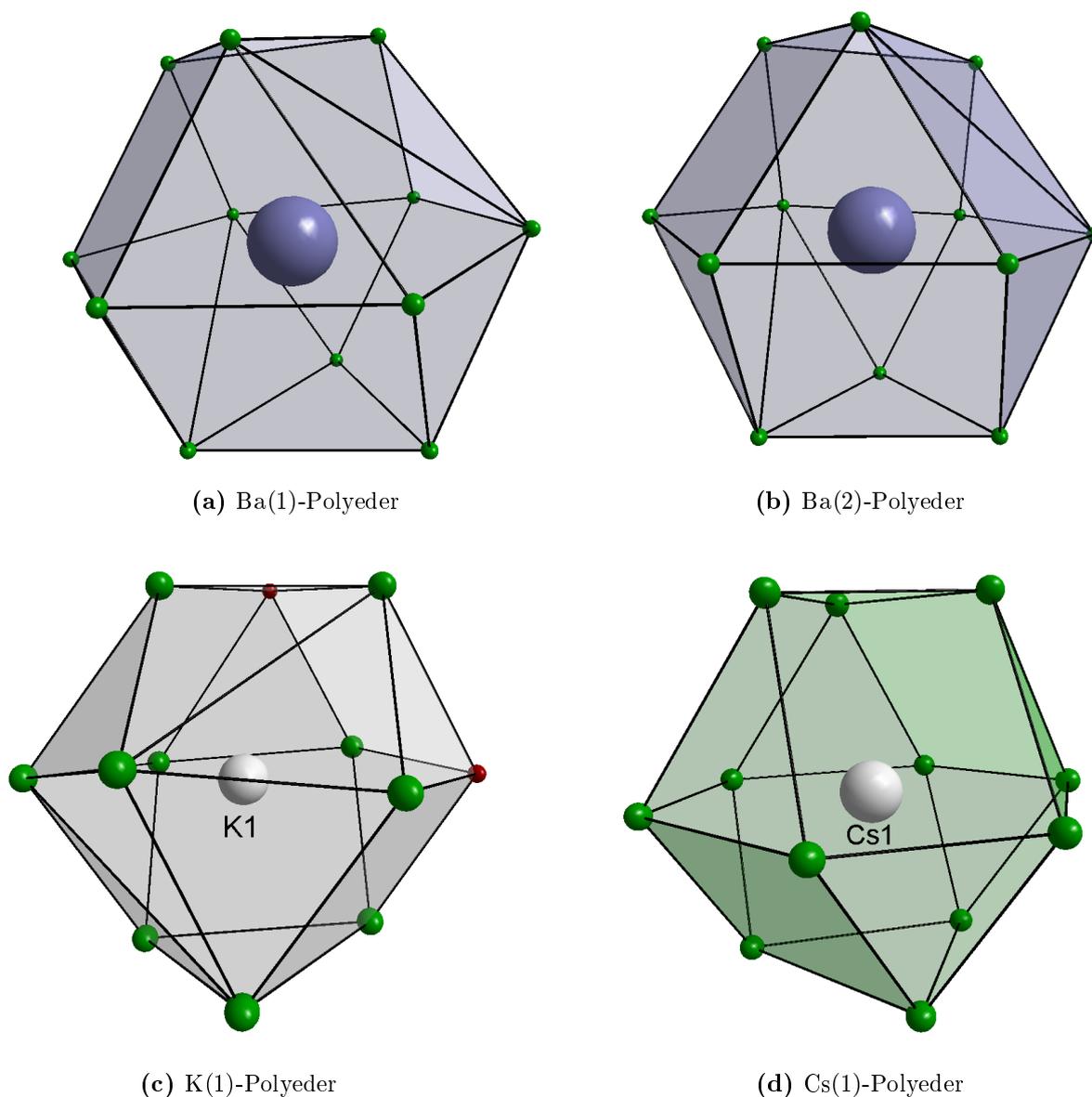
In der Struktur von Ba[MoOCl<sub>5</sub>] sind die beiden kristallographisch unabhängigen Ba<sup>2+</sup>-Ionen von zwölf Chloratomen in Abständen von 329 pm bis 349 pm in annähernd kub-

<sup>61</sup>R. J. Collin, W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Mol. Struct.* **1973**, 19, 531.

<sup>62</sup>S. A. Seyedsadjadi, S. Ghammamy, G. Rezaeibehbahani, *Cryst. Res. Technol.* **2005** 40, 727.

<sup>63</sup>J.-X. Mi, X.-C. Feng, H. Zhang, S.-Y. Mao, J.-T. Zhao, *Z. Kristallogr.* **2003**, 218, 271.

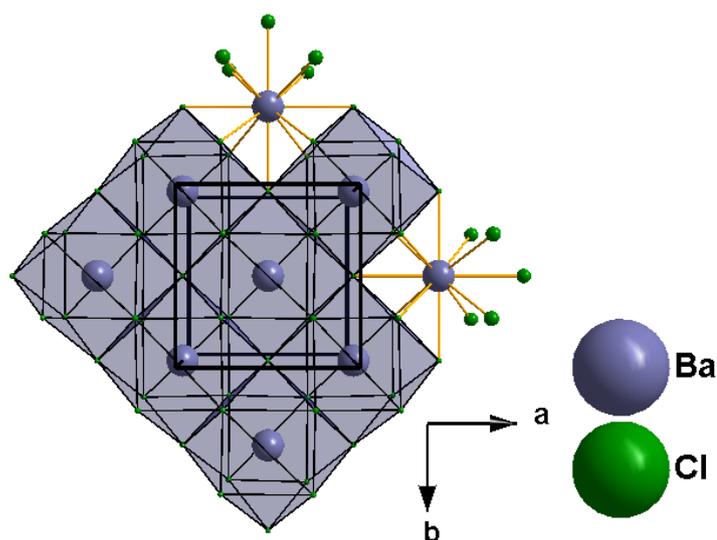
<sup>64</sup>S. S. Eliseev, L. E. Malysheva, E. E. Vozhdeva, *IZV. Akad. Nauk. Tadzh-SSR. Otd. Fiz. Mat. Geol. Khim. Nauk.* **1979**, 4, 39.



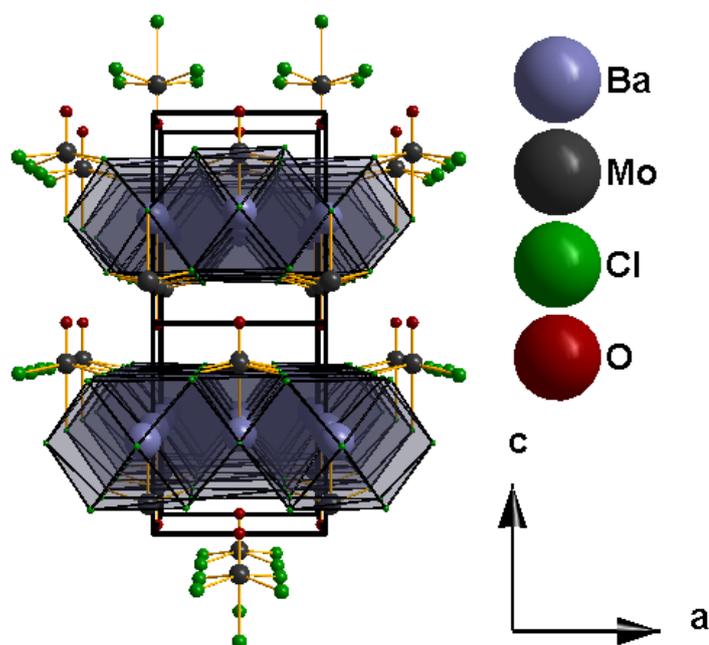
**Abbildung 2.67** – Die Koordinationspolyeder der Kationen in verschiedenen  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ -Verbindungen. a) und b): Polyeder der beiden unabhängigen Ba-Ionen in der Struktur von  $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ . c): Polyeder des K-Ions in der Struktur von  $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ . d): Polyeder des Cs-Ions in der Struktur von  $\text{Cs}_2[\text{MoOCl}_5]$ . Aufgrund einer Fehlordnung liegen in der Cäsiumverbindung gemittelte Cl/O-Bindungen vor.

oktaedrischer Symmetrie umgeben. In Abbildung 2.67 sind die kuboktaedrischen Koordinationspolyeder der Ba-Atome gezeigt, zusammen mit den Polyedern der Kalium- und Cäsiumverbindung. Auch hier sind die Kationen kuboktaedrisch umgeben. Der Kuboktaeder der Cäsiumverbindung ist aufgrund der gemittelten O/Cl-Bindungen nicht verzerrt.

Das Gegenteil ist in der Kaliumverbindung der Fall. Hier werden neben Chloratomen auch zwei Sauerstoffatome in den Polyeder miteingebaut. Diese haben einen Abstand von 367,9 pm und 398,4 pm. Eine Auflistung der einzelnen Abstände in den beiden Bariumpolyedern ist in Tabelle 2.51 auf der nächsten Seite gezeigt.



**Abbildung 2.68** – Die Kuboktaeder bilden in der Struktur von Ba[MoOCl<sub>5</sub>] über die Vierecksflächen eine Schicht aus. Die Schicht erstreckt sich entlang der *a/b*-Ebene



**Abbildung 2.69** – Verdopplung der Elementarzelle von Ba[MoOCl<sub>4</sub>] in Richtung der *c*-Achse. Ba[MoOCl<sub>4</sub>] bildet eine Schichtstruktur aus.

In der Bariumverbindung sind die Kuboktaeder über die Vierecks-Flächen zu einer Schicht verknüpft. Diese Schicht befindet sich in der  $a/b$ -Ebene und läuft in Höhe  $1/2$  entlang der  $c$ -Achse. Zu beiden Seiten der Schicht ragen die verzerrten (OCl<sub>5</sub>Mo)-Baugruppen mit dem apikalem Sauerstoffatom in den Raum hinein und separieren die Schichten voneinander. Die Abbildung 2.69 zeigt die Verdopplung der Elementarzelle von Ba[MoOCl<sub>4</sub>] in Richtung der  $c$ -Achse.

**Tabelle 2.51** – Ausgewählte interatomare Bindungslängen / pm der kuboktaedrischen Ba-Polyeder in der Struktur von Ba[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle. Die römischen Zahlen stehen für die Indices der Symmetrieoperationen, wie sie in Tabelle 2.46 aufgelistet sind.

Abstand	Ba(1)-Polyeder	Abstand	Ba(1)-Polyeder
Ba(1)-Cl(1)	332,9(7)	Ba(2)-Cl(1)	329,6(1)
Ba(1)-Cl(1) <sup>(I)</sup>	332,9(7)	Ba(2)-Cl(1) <sup>(IX)</sup>	329,6(1)
Ba(1)-Cl(1) <sup>(II)</sup>	332,9(7)	Ba(2)-Cl(1) <sup>(X)</sup>	329,6(1)
Ba(1)-Cl(1) <sup>(III)</sup>	332,9(7)	Ba(2)-Cl(1) <sup>(XI)</sup>	329,6(1)
Ba(1)-Cl(2)	331,9(7)	Ba(2)-Cl(2)	336,9(1)
Ba(1)-Cl(2) <sup>(I)</sup>	331,9(7)	Ba(2)-Cl(2) <sup>(XI)</sup>	336,9(1)
Ba(1)-Cl(2) <sup>(II)</sup>	331,9(7)	Ba(2)-Cl(2) <sup>(XII)</sup>	336,9(1)
Ba(1)-Cl(2) <sup>(III)</sup>	331,9(7)	Ba(2)-Cl(2) <sup>(VIII)</sup>	336,9(1)
Ba(1)-Cl(3)	346,7(1)	Ba(2)-Cl(3)	346,7(1)
Ba(1)-Cl(3) <sup>(I)</sup>	346,7(1)	Ba(2)-Cl(3) <sup>(I)</sup>	346,7(1)
Ba(1)-Cl(3) <sup>(IV)</sup>	346,7(1)	Ba(2)-Cl(3) <sup>(VIII)</sup>	346,7(1)
Ba(1)-Cl(3) <sup>(V)</sup>	346,7(1)	Ba(2)-Cl(3) <sup>(X)</sup>	346,7(1)

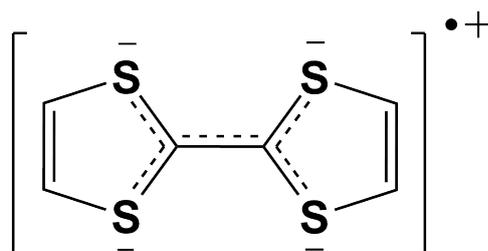
Die Bariumverbindung hat die Zusammensetzung Ba[MoOCl<sub>4</sub>] und bildet somit im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Strukturen der höheren Homologen keine Stränge, sondern Schichten aus. Diese mikroskopische Beschreibung läßt sich auch auf das makroskopische Verhalten übertragen. Es liegen schieferartig aufgewachsene Blättchen vor, die immer wieder entlang der Schichten leicht spaltbar sind.

Eine befriedigende Strukturlösung konnte mit den vorhandenen Datensätzen nicht erreicht werden. Weitere kristallographische Untersuchungen bzw. Lösungsversuche wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

## 2.6 Die Verbindung (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]

Da die Studien über die Alkali- und Erdalkalioxochloromolybdate zeigten, daß diese Verbindungen keine über Sauerstoffatome verknüpften eindimensionalen polymeren Stränge der Zusammensetzung  $\frac{1}{\infty}\{[\text{MoOCl}_4]^{-}\}$  ausbilden, wurde ein organisches Gegenanion, welches zur Stapelbildung neigt, für weitere Versuche ausgesucht.

Durch die Stapelbildung der Kationen kann man erwarten, daß die Anionen dem folgen und die  $[\text{MoOCl}_4]^{-}$ -Ionen durch  $\text{Mo}=\text{O} \cdots \text{Mo}$ -Brückenbindungen eine Kette bilden, die parallel zu den Kationenstapeln verläuft. Diese Überlegungen wird durch die zwischenmolekularen Abstände unterstützt. So betragen die Abstände zwischen den  $(\text{TTF})^{+}$ -Kationen in der Struktur von  $(\text{TTF})\text{Cl}_{0,68}$  etwa 350 pm. In der bekannten Verbindung mit kettenförmig assoziierten  $[\text{MoOCl}_4]^{-}$ -Ionen wie  $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)[\text{MoOCl}_4]^{65}$  betragen die Mo-Mo-Abstände 403 pm. Aus diesen Überlegungen kam das planare Tetrathiofulvalenyl-Ion<sup>66,67,68</sup> als Gegenkation in Frage.



**Abbildung 2.70** – Valenzformel für das einwertige, planare Tetrathiofulvalenyl-Radikalkation. Die gestrichelte Linie deutet die Delokalisation des einzelnen Elektrons über den inneren Molekülteil an.

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieses einwertigen Kations ist, daß es als Radikalkation vorliegt. Durch den Einbau dieses Radikals lassen sich Eigenschaften wie Magnetismus und elektrische Leitfähigkeit der hergestellten organisch-anorganischen Hybridmaterialien stark beeinflussen. Desweiteren ist die einfache Synthese und die Handhabbarkeit des eingesetzten Tetrathiofulvalenchlorids an Luft sehr von Vorteil.

<sup>65</sup>U. Müller, E. Conradi, U. Patt-Siebel, M. Kersting, I. Schmidt, A. Khabou und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 560, 93.

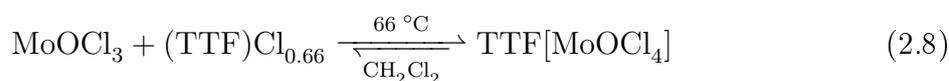
<sup>66</sup>M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **1974**, B 10, 1298.

<sup>67</sup>J. Yamanda, T. Sugimoto (Eds.), *TTF-Chemistry*, **2004**, Springer-Verlag, Heidelberg.

<sup>68</sup>T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito (Eds.), *Organic Superconductors*, 2nd edition, **1998**, Springer-Verlag, Heidelberg.

### 2.6.1 Die Synthese und Isolierung von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]

Unter Inertgasatmosphäre wurden 50 mg (0,229 mmol) MoOCl<sub>3</sub> und 54,92 mg (0,229 mmol) Tetrathiofulvalenchlorid eingewogen, gemörsert und mit 5 ml Dichlormethan im Argongegenstrom versetzt. Nach anschließendem Ausfrieren wurde die Duranglas-Ampulle (Ø 16 mm mit einer Wandstärke von 2 mm) unter Vakuum abgeschmolzen und bei 66 °C in einem horizontalen Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Nach mehreren Tagen entstand (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] in Form von stark verwachsenen nadelförmigen schwarzen Kristallen. Die beiden Komponenten reagieren in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion, wie in der folgenden Gleichung dargestellt, zum gewünschten Produkt.



Im Gegensatz zu den Oxochloromolybdaten(V) der Alkali- und Erdalkalimetalle waren diese Kristalle weniger gegen Hydrolyse empfindlich. Die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung war auf der Buerger-Kamera sehr gering. Desweiteren zerfielen die Kristalle bei der Präparation immer wieder entlang einer Richtung in einzelne feine Stäbchen, was die Messung der Beugungsintensitäten sehr erschwerte.



Abbildung 2.71 – Nadelförmige schwarze Kristalle von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>].

### 2.6.2 Einkristallstrukturanalyse von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]

Ein im Handschuhkasten vorpräparierter Kristall wurde auf einem Objektträger in einem Tropfen perfluoriertem Öl zum Nonius-KappaCCD-Diffraktometer transportiert und röntgenographisch bei 123 K untersucht.

Der aufgenommene Datensatz von 9757 Reflexen konnte auf 2781 unabhängige Reflexe reduziert werden. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 3,86 %. Aus dem Beugungsbild wurde auf eine monokline Elementarzelle mit der Laue-Klasse  $2/m$  geschlossen. Da die Reflexgruppen  $h0l$  mit  $l = 2n+1$  und  $0k0$  mit  $k = 2n+1$  systematisch ausgelöscht waren, wurde die einzig mögliche Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr.14) angenommen.

Mit Hilfe der Direkten Methoden konnte die Lage der Molybdänatome sowie aller Chloratome ermittelt werden. Die Mo-Atome, welche dicht an einem Inversionszentrum liegen, sind fehlgeordnet. Die Lage der Mo-Atome wurde als halbbesetzt angenommen. Aus sukzessiven Differenz-Fouriersynthesen wurde sowohl das fehlende Sauerstoffatom als auch die Schwefel- und Kohlenstoffatome lokalisiert.

Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan wurde die Struktur bis zu einem R-Wert bezüglich der Strukturfaktorbetragswerte von  $R(|F|) = 6,48\%$  verfeinert. Für die Reflexe mit signifikanter Intensität von mehr als  $4\sigma(F_o)$  belief sich der R-Wert zu  $R(|F|) = 5,82\%$ .

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung sind in der Tabelle 2.53 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in den Tabellen 2.54 bis 2.55 angegeben. Die Bezeichnungen der Symmetrieeoperationen zur Erzeugung symmetrieäquivalenter Atome in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] sind in Tabelle 2.52 angegeben.

**Tabelle 2.52** – Bezeichnung der Symmetrieeoperationen zur Erzeugung symmetrieäquivalenter Atome in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>], wie sie im Folgenden verwendet werden.

Index	Symmetrieeoperation
I	$x+1, y, z$
II	$-x-1, -y, -z-1$
III	$-x, -y, -z-1$
IV	$x-1, y, z$
V	$-x-2, -y, -z$

**Tabelle 2.53** – Die kristallographischen Daten von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Substanz	(TTF)[MoOCl <sub>4</sub> ]
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> OS <sub>4</sub> Mo
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten / pm, / °	<i>a</i> = 403,78(1) <i>b</i> = 1441,48(4) <i>c</i> = 1152,53(3) <i>β</i> = 96,46(1)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm	666,56(4)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2
berechnete Dichte <i>ρ</i> / g cm <sup>-3</sup>	2,292
Farbe	schwarz
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,12 · 0,042 · 0,034
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	2,38
Messtemperatur / K	123
Messbereich	2,91° < 2Θ < 34.34° -6 ≤ <i>h</i> ≤ 4 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Zahl der gemessenen Reflexe	9757
Zahl der unabhängigen Reflexe	2781
Zahl der verfeinerten Parameter	90
Verhältnis Reflexe / Parameter	30,09
Gütefaktor der Mittelung <i>R<sub>int</sub></i>	3,86 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
<i>R</i> (  <i>F</i>  ) für <i>F</i> <sub>0</sub> > 4 <i>sig</i> ( <i>F</i> <sub>0</sub> )	5,82 %
<i>R</i> (  <i>F</i>  ) für alle Reflexe	6,48 %
Gütefaktor <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	11,79 %
<i>Goof</i>	1,341
max. / min.	+ 0,71 / - 1,56
Restelektronendichte / e · 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	C1 / Mo1

**Tabelle 2.54** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und die Zähligkeit der Punktlage 2, sodaß das Wyckoff-Symbol  $2i$  lautet.

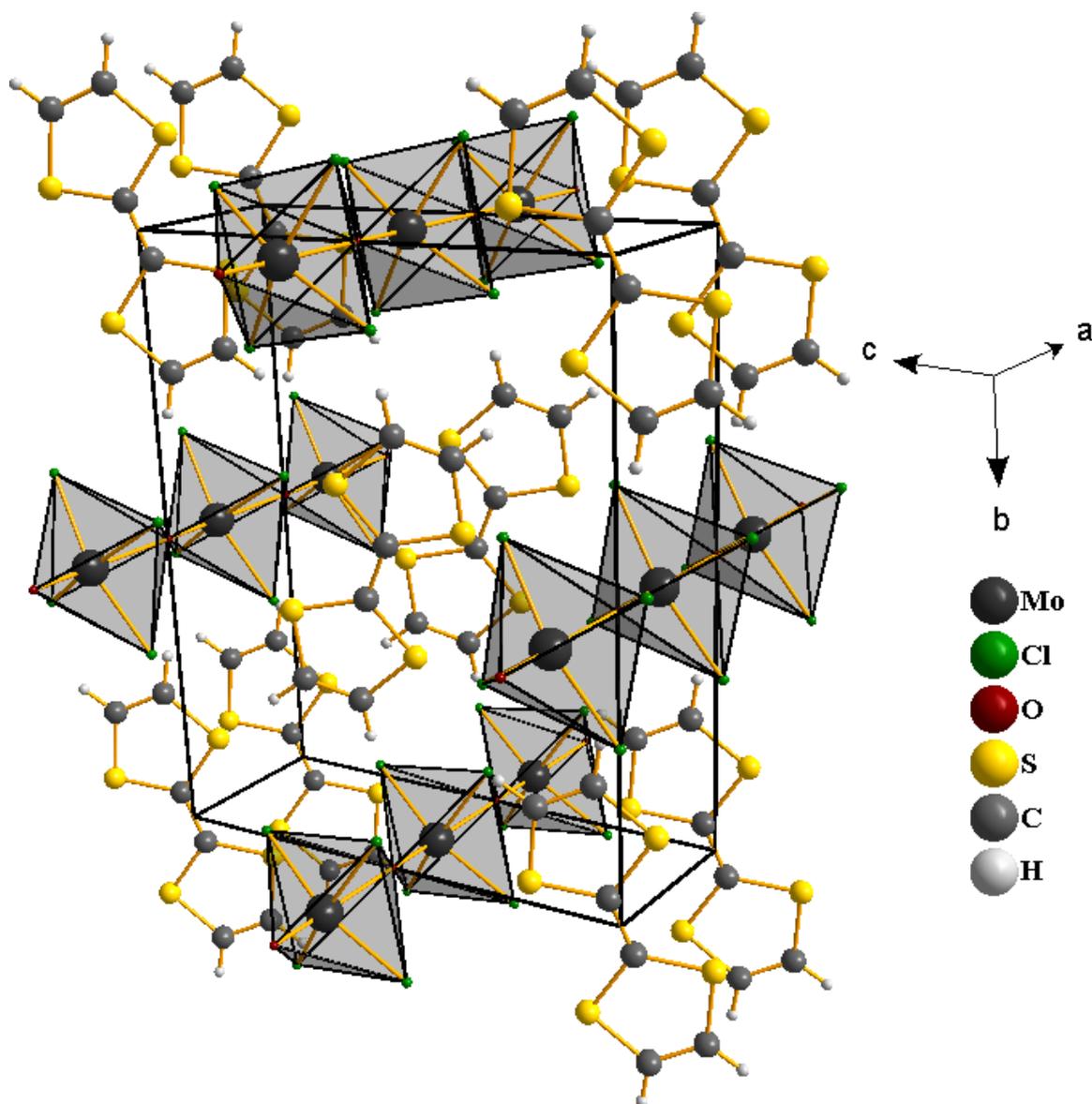
Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Mo(1)	-5936(1)	4(1)	-5002(1)	10(1)
Cl(1)	-4658(2)	1344(1)	-3872(1)	15(1)
Cl(2)	-4446(2)	-893(1)	-3317(1)	16(1)
O(1)	0	0	-5000	14(1)
S(1)	-11092(2)	1418(1)	496(1)	18(1)
S(2)	-8398(3)	654(1)	-1540(1)	20(1)
C(1)	-9877(9)	445(3)	-221(3)	15(1)
C(2)	-10175(10)	2185(3)	-565(4)	18(1)
C(3)	-8912(10)	1832(3)	-1496(3)	18(1)

**Tabelle 2.55** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Mo(1)	8(1)	12(1)	11(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Cl(1)	17(1)	14(1)	14(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
Cl(2)	19(1)	15(1)	13(1)	2(1)	1(1)	1(1)
O(1)	10(1)	15(2)	17(2)	0(1)	2(1)	1(1)
S(1)	22(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	5(1)	2(1)
S(2)	23(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(1)	13(1)	15(2)	16(2)	-3(1)	2(1)	1(1)
C(2)	19(2)	14(2)	21(2)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(3)	21(2)	15(2)	17(2)	0(1)	1(1)	-3(1)

### 2.6.3 Diskussion der Einkristallstruktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]

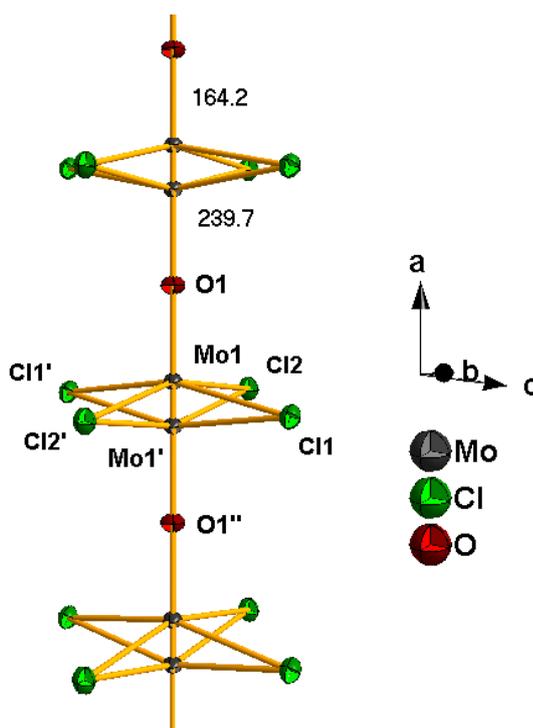
Die Verbindung besteht aus diskreten TTF<sup>•+</sup>-Radikalkationen und polymeren [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anionen. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr. 14). Die Elementarzelle ist in der Abbildung 2.72 dargestellt.



**Abbildung 2.72** – Die Elementarzelle der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Die Anionenstränge sind in Form von eckenverknüpften Oktaedern dargestellt.

Die [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen sind von quadratisch pyramidalen Gestalt, wobei das Sauerstoffatom die apicale Position einnimmt. Das Sauerstoffatom besetzt die spezielle Lage  $0, 0, \frac{1}{2}$  und liegt somit auf den Kantenmitten der  $b/c$ -Ebene. Die einzelnen Monomere sind über lineare Mo(1)-O(1)-Mo(1)-Brücken miteinander verknüpft und bilden polymere

Stränge. Die O-Mo-Abstände alternieren entlang dieser Kette. Die kürzere und formal einer Doppelbindung entsprechende O=Mo-Bindung hat eine Länge von 164,2 pm. *Trans*-ständig zu diesem Oxoliganden ist das O-Atom des benachbarten [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion mit einem Abstand 239,7 pm an das Mo-Atom gebunden. Dies entspricht einer schwächeren gebundenen Einfachbindung. Der Winkel dieser Mo(1)-O(1)-Mo(1)-Brücken ist mit 180° linear.



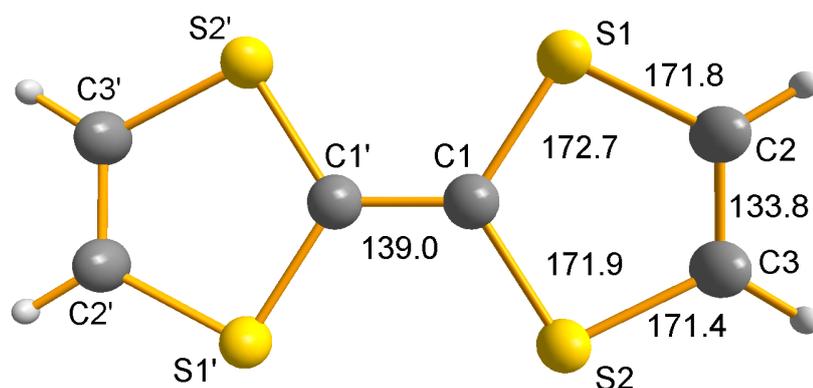
**Abbildung 2.73** – Der fehlgeordnete Strang bestehend aus verschiedenen orientierten [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anionen in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Die Stränge verlaufen entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %. Die Bindungslängen sind in pm angegeben.

Diese Verknüpfung zu polymeren  $\frac{1}{\infty}\{[\text{MoOCl}_4]^{-}\}$ -Strängen entsprechen in ihrem Aufbau den Anionen der Verbindungen (Te<sub>15</sub>X<sub>4</sub>)[MoOCl<sub>4</sub>]<sup>69</sup> und (Cl<sub>3</sub>PNPCL<sub>3</sub>)[MoOCl<sub>4</sub>]<sup>70</sup>. Indem die Pyramidenspitzen aller [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anionen in einem dieser Stränge entweder in die (+*a*)- oder (-*a*)-Richtung zeigen können, sind diese polar. Im Kristall kommen beide Orientierungen der Stränge in ungeordneter Abfolge zu gleichen Anteilen vor. Die terminal gebundenen Chloratome der [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen bilden Quadrate mit (Mo-Cl)-Abständen von 234,2 bis 236,5 pm. Das Molybdän-Atom ist im einzelnen Ion aus der

<sup>69</sup>J. Beck, M. A. Pell, J. Richter und J. A. Ibers, *Z. anorg. all. Chem.*, **1996**, 622, 473.

<sup>70</sup>U. Müller, E. Conradi, U. Patt-Siebel, M. Kersting, I. Schmidt, A. Khabou, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 560, 93.

Ebene der Chloratome um 37,8 pm herausgerückt. Der Bindungswinkel O(1)-Mo(1)-Cl von 99,2° ist kleiner als in [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen, die nicht zu Strängen assoziiert sind. In (AsPh<sub>4</sub>)[MoOCl<sub>4</sub>]<sup>71</sup> beträgt der Winkel 104,6°. Im [MoOCl<sub>4</sub> · CH<sub>3</sub>CN]<sup>-</sup>-Ion<sup>72</sup> entspricht der Bindungswinkel von 99,4° dem in den polymeren Strängen.



**Abbildung 2.74** – Das planare Tetrathiofulvalen-Kation in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] mit Angaben der Bindungslängen in pm. Die thermischen Auslenkungselipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 % skaliert.

Eine Zuordnung der Oxidationsstufe des TTF-Moleküls ist über die Bindungslänge des zentralen C-C-Fragments möglich. Eine Bindungslänge von 134,9 pm findet man im neutralen TTF-Molekül<sup>73</sup>. Eine Bindungslänge des C-C-Fragmentes von 136,9 pm dagegen liegt in den partiell oxidierten TTF-Molekülen in der Struktur von TTF-TCNQ<sup>74,75</sup> vor und entspricht der Oxidationsstufe von 0,5.

Die längere C-C-Bindung von 139 pm in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] weist auf die Oxidationsstufe von +1 hin. Diese wird durch die Struktur von TTF(HgCl<sub>3</sub>)<sup>76</sup> bestätigt. Hier liegt das TTF-Molekül ebenfalls in der Oxidationsstufe +1 vor. Die zentrale C-C-Bindung beträgt 140 pm.

Die planaren Tetrathiofulvalen-Radikalkationen (TTF)<sup>+</sup> liegen schräg gestapelt in

<sup>71</sup>C. D. Garner, L. H. Hill, F. E. Mabbs, D. L. McFadden, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 853.

<sup>72</sup>J. Beck, M. Hengstmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1943

<sup>73</sup>W. F. Cooper, N. C. Kenny, J. W. Edmonds, A. Nagel, F. Wudl, P. Coppens, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 16, 889.

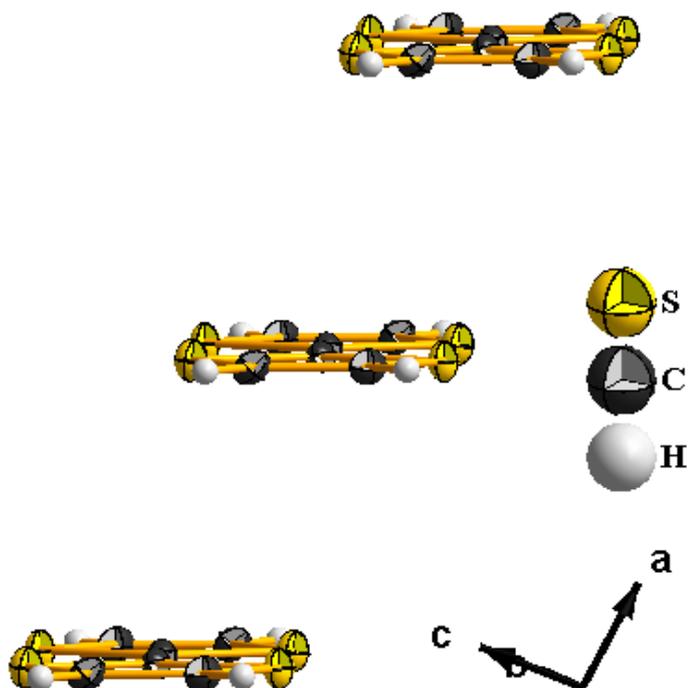
<sup>74</sup>T. J., Kistenmacher, T. E., Phillips, D. O., Cowan, *Acta Cryst. Sec. B* **1974**, 30, 763.

<sup>75</sup>TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethans

<sup>76</sup>T. J. Kistenmacher, M. Rossi, C. C. Chiang, R. P. Van Duyne, T. Cape, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1958.

**Tabelle 2.56** – Einige ausgewählte interatomare Abstände in / pm in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Die römischen Zahlen stehen für die Indices der Symmetrieeoperationen, wie sie in Tabelle 2.52 aufgelistet sind.

[MoOCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> -Ion	Abstand	TTF <sup>•+</sup> -Ion	Abstand
Mo(1)-O(1) <sup>(II)</sup>	164,2(5)	S(1)-C(1)	172,8(4)
Mo(1)-Cl(1) <sup>(I)</sup>	236,5(1)	S(1)-C(2)	171,8(4)
Mo(1)-Cl(2)	235,4(1)	S(2)-C(1)	171,9(4)
Mo(1A) <sup>(IV)</sup> -O(1)	239,7(5)	S(2)-C(3)	171,4(4)
Mo(1A)-Cl(1)	235,5(1)	C(1)-C(1) <sup>(V)</sup>	139,0(7)
Mo(1A)-Cl(2) <sup>(I)</sup>	234,2(1)	C(2)-C(3)	133,8(5)
Mo(1)-Mo(1A) <sup>(I)</sup>	75,5(1)		



**Abbildung 2.75** – Der Kationen-Stapel in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Zwischen den Ebenen benachbarter TTF-Kationen liegt ein Abstand von 403,8 pm. Dies entspricht der Gitterkonstante *a*. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 % skaliert.

**Tabelle 2.57** – Einige ausgewählte Winkel / ° in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle. Die römischen Zahlen stehen für die Indices der Symmetrieeoperationen, wie sie in Tabelle 2.52 aufgelistet sind.

[MoOCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> -Ion	Winkel	TTF <sup>·+</sup> -Ion	Winkel
O(1) <sup>(I)</sup> -Mo(1)-Cl(2) <sup>(I)</sup>	99,29(3)	C(1) <sup>(V)</sup> -C(1)-S(1)	122,7(4)
O(1) <sup>(II)</sup> -Mo(1)-Cl(1)	99,17(3)	C(1) <sup>(V)</sup> -C(1)-S(2)	122,1(4)
Cl(2) <sup>(I)</sup> -Mo(1)-Cl(2)	161,49(3)	C(2)-S(1)-C(1)	95,00(2)
Cl(2)-Mo(1)-Cl(1)	88,65(4)	C(3)-S(2)-C(1)	95,28(2)
Cl(2) <sup>(I)</sup> -Mo(1)-Cl(1) <sup>(I)</sup>	88,67(4)	C(3)-C(2)-S(1)	117,2(3)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(1) <sup>(I)</sup>	161,58(3)	C(2)-C(3)-S(2)	117,3(3)
Mo(1) <sup>(I)</sup> -O(1)-Mo(1) <sup>(III)</sup>	180,0	S(2)-C(1)-S(1)	115,2(2)

Höhe der Sauerstoffatome entlang den Strängen der [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen. Die [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Stränge und die (TTF)<sup>·+</sup>-Stapel verlaufen in Richtung der kristallographischen *a*-Achse. Die Kationen haben einen Abstand von 403,8 pm und sind als weitgehend voneinander isolierte einwertige Kationen zu betrachten. Eine Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen findet nicht statt, da der van der Waals-Radius zweier Schwefelatome 378 pm beträgt. Die Bindungslängen und Winkel entsprechen, wie sie in Tabelle 2.56 und 2.57 aufgelistet sind, denen für das radikalische einwertige (TTF)<sup>·+</sup>-Kation<sup>77</sup>. Das planare (TTF)<sup>·+</sup>-Kation mit seinen typischen Bindungsverhältnissen ist in Abbildung 2.74 dargestellt. Es liegen C-S-Bindungen zwischen 171,4 pm bis 172,8 pm vor, die als Einfachbindungen einzustufen sind. Die Länge der äußeren C=C-Bindung beträgt 133,5 pm, die C-C-Bindungslänge des zentralen R<sub>2</sub>C=CR<sub>2</sub>-Fragmentes 139,0 pm.

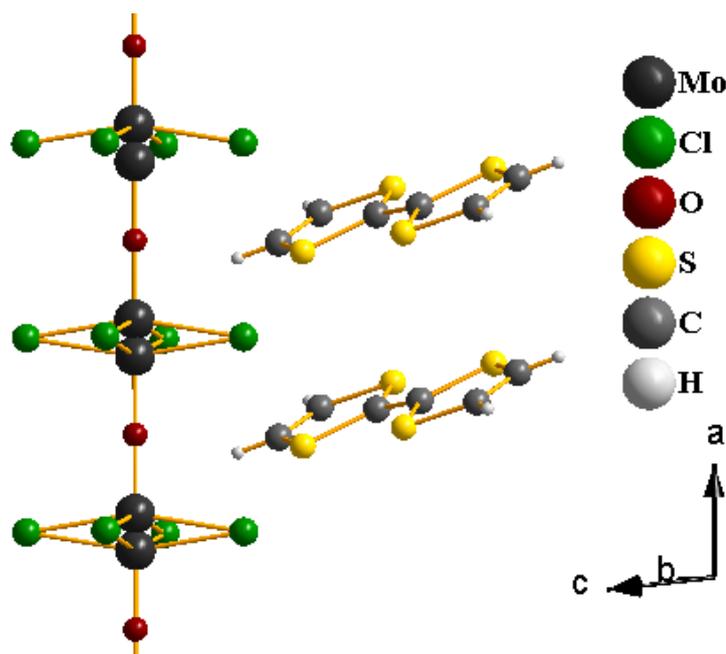
Ein Beispiel für Verbindungen mit den diskreten planaren Radikalkationen ist das Salz des Perchlorates TTF[ClO<sub>4</sub>]<sup>78</sup>. In der Struktur von TTF-TCNQ<sup>79</sup> liegt ein starker Charge-Transfer-Komplex vor. Hier bilden sowohl die Anionen als auch die Kationen separate parallel angeordnete Stapel aus. Der Abstand der Kationen im Stapel beträgt 344 pm<sup>80</sup>. Eine Dimerisierung (TTF)<sub>2</sub><sup>·+</sup> oder eine Trimerisierung (TTF)<sub>3</sub><sup>·+</sup>, wie sie in den Verbindungen

<sup>77</sup>J. Yamanda, T. Sugimoto (Eds.), *TTF-Chemistry*, 2004, Springer-Verlag, Heidelberg.

<sup>78</sup>K. Yakushi, S. Nishimura, T. Sugano, H. Kuroda, I. Ikemoto, *Acta Cryst. Sec. B* **1980**, 36, 358.

<sup>79</sup>T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Cryst. Sec. B* **1974**, 30, 763.

<sup>80</sup>Dieser Feststoff gilt als der erste organische metallische Leiter.



**Abbildung 2.76** – Der Kationen-Stapel und der Anionen-Strang mit Fehlordnung in der Verbindung von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Die schräg gestapelten Kationen liegen auf der Höhe der Sauerstoffatome des Anionenstranges. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 % skaliert.

TTF<sub>14</sub>[CoCl<sub>4</sub>]<sub>4</sub><sup>81</sup> bzw. TTF<sub>7</sub>[FeCl<sub>4</sub>]<sup>82</sup> vorkommen, ist in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] nicht zu beobachten. In diesen Strukturen liegen die S-S-Bindungslängen in einem Bereich von 340 pm bis 350 pm.

Der Abstand von 403,8 pm zwischen zwei O-Atome in der Kette entspricht der Gitterkonstanten *a*. Der Abstand der TTF-Kationen hat dieselbe Translationsperiode. Jedes Anion ist jeweils von vier Kationen umgeben und umgekehrt. Zur Verdeutlichung ist die Elementarzelle der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] entlang der *a*-Achse in Abbildung 2.77 gezeigt.

Zwischen den einzelnen ionischen Baueinheiten liegen Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen des Tetrathiofulvalenyls und den Chlor-Liganden des [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Stranges vor. Sind die Abstände kleiner als 355 pm - dies entspricht der Summe der van der Waals-Radien beider Atome - so kann eine Spinkopplung zwischen dem d<sup>1</sup>-Spin des Molybdänatoms und dem π-Spin des organischen Radikalkations TTF<sup>•+</sup> stattfinden<sup>83</sup>.

<sup>81</sup>V. Briois, R. M. Lequan, M. Lequan, C. Cartier, G. Van der Laan, A. Michalowicz, M. Verdaguer, *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, (2), 484.

<sup>82</sup>M. Umeya, S. Kawata, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, *J. Mater. Chem.* **1998**, (8), 295.

<sup>83</sup>M. Umeya, S. Kawata, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, *J. Mater.*

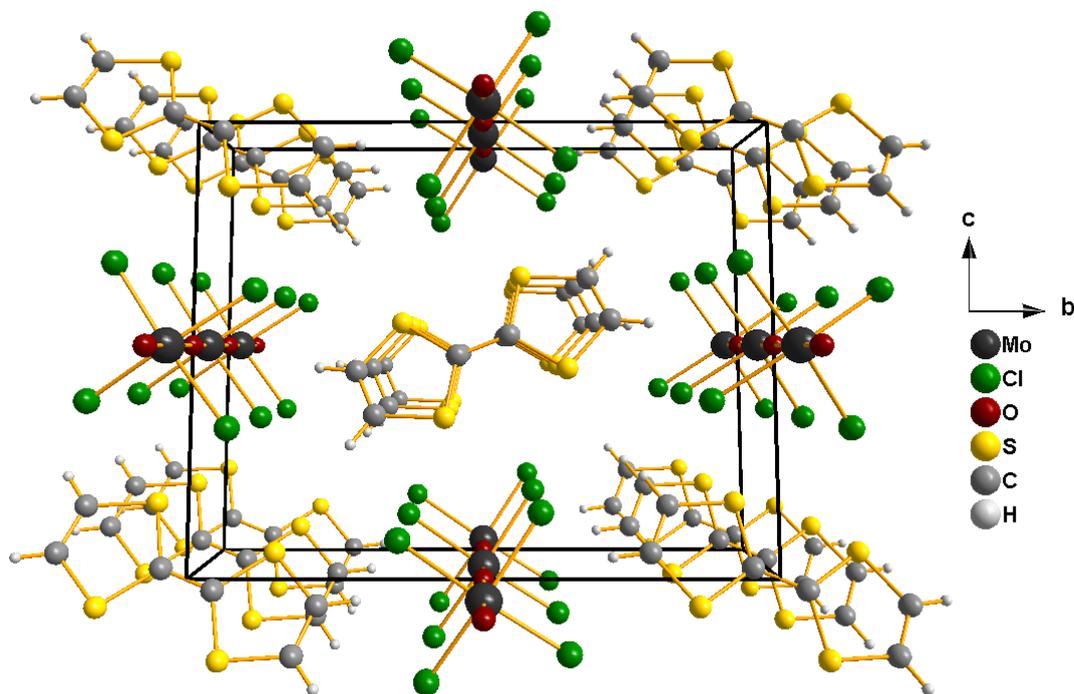


Abbildung 2.77 – Die Elementarzelle von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] im Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse.

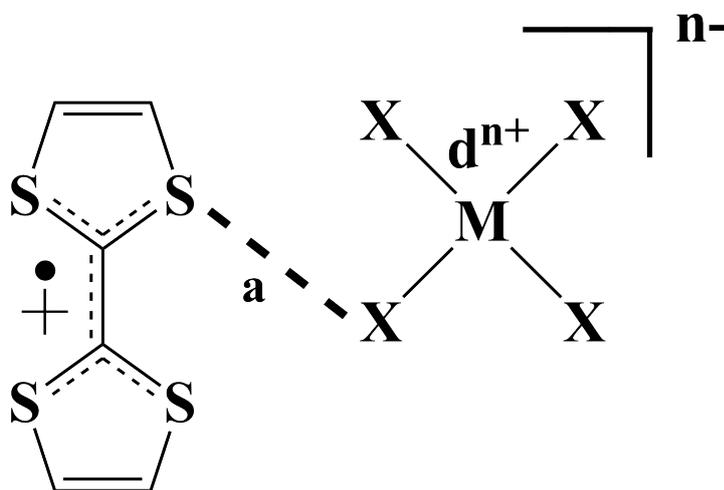


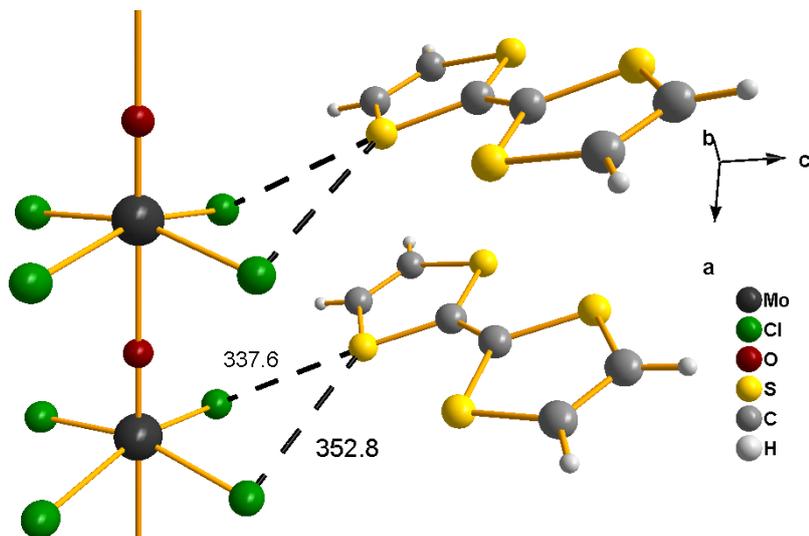
Abbildung 2.78 – Eine Kopplung zwischen den Spins der freien Elektronen des TTF-Radikals und des Übergangsmetall-Ions wird möglich, wenn der Abstand *a* kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von S und X ist.

Die Chlor-Schwefel-Abstände im Kristall sind in Tabelle 2.58 zusammengefasst. In der Verbindung (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] trifft dies auf die S(2)-Cl(1)- und S(2)-Cl(2)-Abstände zu. Sie betragen 337,6 pm und 352,8 pm. Abbildung 2.78 zeigt die mögliche Spinkopplung zwischen dem Tetrathiofulvalenyl-Kation und einem Metallat-Ion. Die Abbildungen 2.79 und 2.80 auf der nächsten Seite zeigen die S-Cl-Abstände zwischen den Ionen in der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Abbildung 2.80 zeigt diese Abstände in der Elementarzelle.

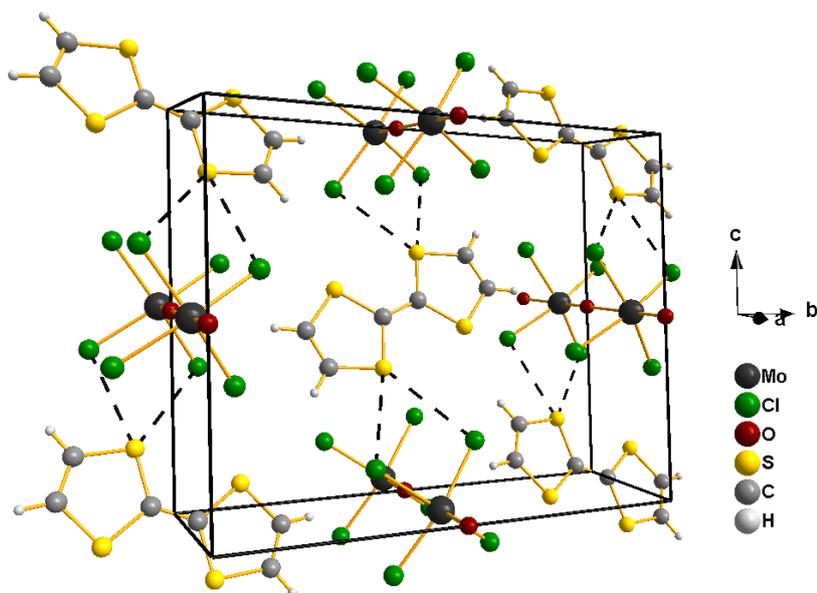
**Tabelle 2.58** – Einige ausgewählte interatomare Abstände in / pm zwischen den ionischen Komponenten in der Struktur (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand
S(1)-Cl(1)	364,1(1)
S(1)-Cl(2)	396,1(1)
S(2)-Cl(1)	337,6(1)
S(2)-Cl(2)	352,8(1)

Weiterführende Untersuchungen über die Eigenschaften von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, der Messung der magnetischen Suszeptibilität sowie der elektrischen Leitfähigkeit werden in den folgenden Abschnitten beschrieben und interpretiert.



**Abbildung 2.79** – Ausschnitt aus der Struktur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] mit Angaben der kürzesten Abstände zwischen den Atomen von Kation und Anion. Die Abstände sind in pm angegeben und durch die schwarz gestrichelten Linien verdeutlicht.



**Abbildung 2.80** – Die kürzesten Abstände zwischen den ionischen Komponenten in der Elementarzelle von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>].

### 2.6.4 Magnetische Eigenschaften von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]

Aus der Einkristallstrukturanalyse ergibt sich die Zuordnung der chemischen Valenz zu (TTF)<sup>+</sup>[Mo<sup>(+V)</sup>OCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Sowohl das radikalische einwertige Tetrathiofulvalen-Kation als auch das Mo-Atom mit der Oxidationsstufe +V tragen beide ein ungepaartes Elektron. Über das paramagnetische Verhalten und eventuell vorkommende magnetische Kopplungsphänomene kann eine Messung der Suszeptibilität mittels der Faraday-Waage bzw. SQUID<sup>84</sup>-Magnetometer<sup>85</sup> Aufschluß geben. Die ElektronenSpinResonanz-Spektroskopie kann ein Aufschluß über die chemische Umgebung der vorhandenen ungepaarten Elektronen geben<sup>86,87</sup>.



**Abbildung 2.81** – (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] in der abgeschmolzenen Quarzglaskapsel, die für die magnetischen Untersuchungen verwendet wurde.

#### 2.6.4.1 Magnetische Messungen von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]

##### Grundlagen

Die Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe läßt sich mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.9)$$

Durch experimentelle Bestimmung der Suszeptibilität  $\chi$  bei verschiedenen Temperaturen lassen sich die Werte für die Curie-Konstante  $C$ , der paramagnetischen Curie-Weiss-Temperatur  $\Theta$  und das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  ermitteln.

$$C = \frac{\mu_{eff}^2}{3 \mu_0 k_B} \quad (2.10)$$

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (2.11)$$

<sup>84</sup>Superconducting QUantum Interference Device (Supraleitende Quanteninterferenz)

<sup>85</sup>H. Lueken: *Magnetochemie*, 1999, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig.

<sup>86</sup>J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, 1994, Wiley, New York.

<sup>87</sup>L. Bergmann, C. Schaefer, R. Kassing, *Festkörper*, 2005, Walter de Gruyter, Berlin.

$\mu_0$  ist die Vakuumpermeabilität,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $g_J$  steht für den Landé-Faktor,  $J$  für den Gesamtdrehimpuls und  $\mu_B$  ist das Bohrsche Magneton.

Wird die reziproke Suszeptibilität  $1/\chi$  gegen die Temperatur aufgetragen, so erhält man bei Curie-Verhalten eines paramagnetischen Stoffes eine Gerade mit der Steigung  $C$ . Damit läßt sich mit der Gleichung 2.10 das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  berechnen. Der extrapolierte Abzissenabschnitt ( $1/\chi = 0$ ) ist die Curie-Temperatur, welche positiv, als auch negativ sein kann. Das Vorzeichen kann Hinweise auf ferromagnetische oder antiferromagnetische Kopplungen im Kristall geben.

### Experimentelle Ergebnisse

Die synthetisierten schwarzen nadelförmigen Kristalle wurden mit einer Umkehrfritte abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. 1,7543 mg der so erhaltenen Substanz wurde unter Argon im Handschuhkasten in ein Quarz-Glasröhrchen<sup>88</sup> mit einem Innendurchmesser von 2 mm befüllt und unter Schutzgasatmosphäre abgeschmolzen (Abb. 2.85).

Eine erste Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mit der Faraday-Waage in einem Temperaturbereich von 5 bis 300 K durchgeführt. Die Messung des Probengewichts im homogenen Magnetfeld erfolgte im Abstand von 10 K bzw. im Abstand von 5 K für den Temperaturbereich von 5 K bis 50 K. Bei jedem Temperaturpunkt wurden fünf verschiedenen Feldstärkengradienten angelegt.

Die Messwerte der molaren magnetischen Suszeptibilität von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] werden nach der Methode der Atom- bzw. Gruppeninkremente<sup>89,90,91</sup> korrigiert. Die diamagnetische Korrektur für das TTF<sup>+</sup>-Kation<sup>92</sup> wurde zu  $41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und für das [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion zu  $128 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bestimmt. Insgesamt beträgt der diamagnetische Anteil  $169 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Abbildung 2.82 zeigt das Verhalten der  $1/\chi = f(T)$ -Funktion von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] in einem Temperaturbereich zwischen 5 K und 300 K. Die Ausgleichsgeraden ohne diamagnetische Korrektur<sup>93</sup> und mit diamagnetische Korrektur<sup>94</sup> verlaufen durch die Daten-

<sup>88</sup>Das Leergewicht des abgeschmolzenen SiO<sub>2</sub>-Glasröhrchen betrug 4,5771 mg.

<sup>89</sup>A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, **1973**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim.

<sup>90</sup>L. N. Murie, E. A. Boudreaux (Hrsg.), *Theory and applications of molecular paramagnetism*, **1976**, Wiley-Interscience, New York.

<sup>91</sup>O. Kahn, *Molekular Magnetism*, **1993**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim.

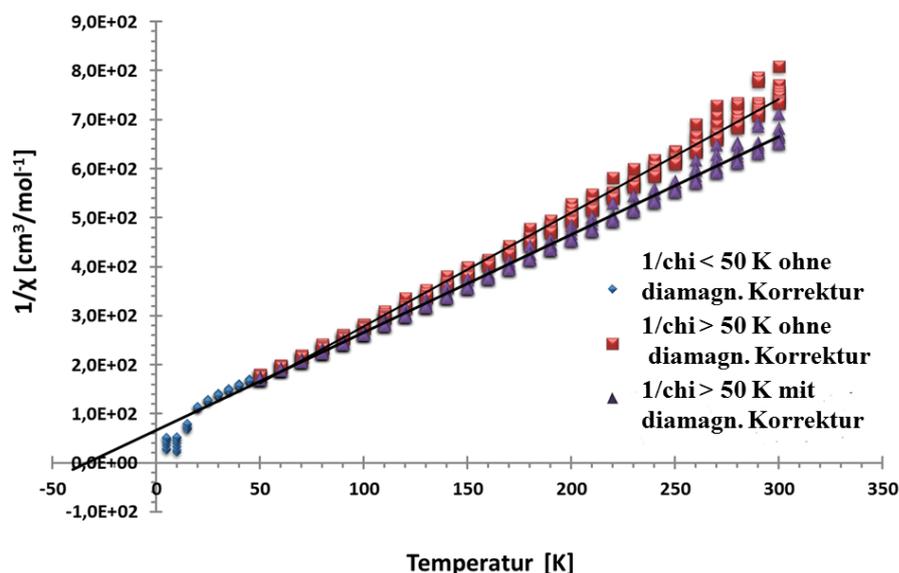
<sup>92</sup>Anstelle der Schwefelatome wurden Sauerstoffatome verwendet, da für die Schwefelatome keine Inkremente in der Literatur gefunden wurden.

<sup>93</sup>Die Ausgleichsgerade ohne diamagnetischer Korrektur lautet  $y = 2,3201x + 45,751$  und hat einen Korrelationskoeffizient von  $R^2 = 0,9929$ .

<sup>94</sup>Die Ausgleichsgerade mit diamagnetischer Korrektur lautet  $y = 2,0006x + 65,5$  und hat einen Korrelationskoeffizient von  $R^2 = 0,9952$ .

punkte zwischen 50 und 300 K. In diesem Bereich zeigt die Messung lineares Curie-Weiss-Verhalten. Durch Extrapolation der Geraden konnte die Curie-Weiß-Temperatur zu -32,74 K bestimmt werden. Der negative Wert läßt auf eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung in der magnetischen Struktur der Verbindung schließen.

**Abbildung 2.82** – Gezeigt ist die  $1/\chi = f(T)$ -Funktion von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 300 K ohne und mit diamagnetischen Korrektur, sowie den zugehörigen Ausgleichsgeraden durch die Datenpunkte zwischen 50 K und 300 K. Die Curie-Weiß-Temperatur von -32,74 K wird durch Extrapolation der Geraden auf  $1/\chi = 0$  bestimmt.

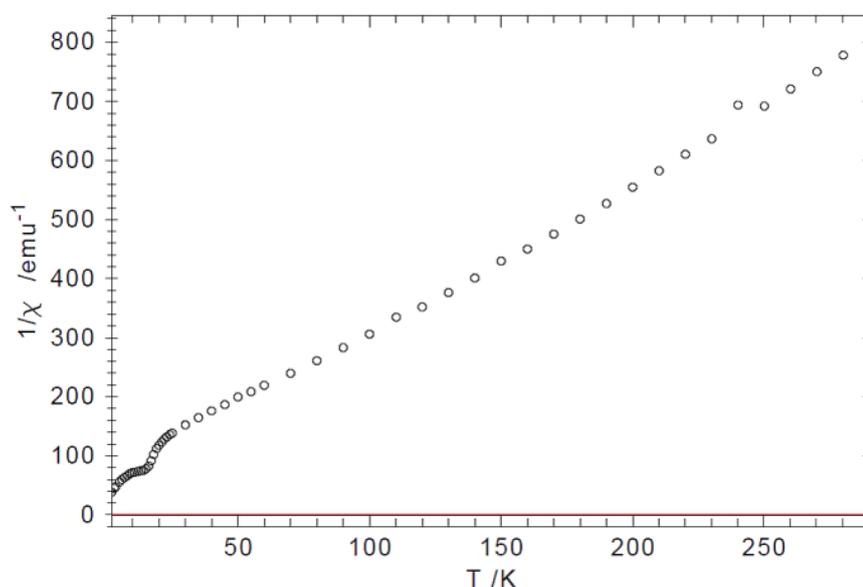


Aus der Steigung der Geraden ergibt sich eine Magnetonzahl des magnetischen Moments von  $\mu_{eff} = 1,85$  ohne diamagnetischer Korrektur bzw. 1,99 mit diamagnetischer Korrektur. Der Erwartungswert für zwei unabhängige Spinmomente beträgt  $\mu_{eff} = 2,83$  ( $\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$  mit  $S = 1$ ). Dies bedeutet, daß (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] nicht das erwartete magnetische Moment für zwei unabhängigen Spins pro Formeleinheit aufweist, sondern ein deutlich geringeres Moment vorhanden ist. Vergleichbare Substanzen wie (Te<sub>15</sub>Cl<sub>4</sub>)[MoOX<sub>4</sub>]<sup>95</sup> mit  $X = Cl^-$  und  $Br^-$ , welche die polymere [MoOX<sub>4</sub>]-Anionenkette enthalten, zeigen ein magnetisches Moment, das nahe dem Idealwert für ein ungepaartes Elektron liegt. Hier wurde die Anzahl an Bohrschen Magnetonen für die Brom-Verbindung zu 1,5 und für die Chlorverbindung zu 1,3 bestimmt. Hier ist nur am Mo-Atom ein unge-

<sup>95</sup>J. Beck, M. A. Pell, J. Richter und J. A. Ibers, *Z. anorg. all. Chem.*, **1996**, 622, 473.

paartes Elektron lokalisiert, welches die Oxidationsstufe (+V) einnimmt. Die berechneten magnetischen Spinmomente für Mo(V) sind  $\mu_{eff} = 1,73 \mu_B$  und für die gekoppelten Bahn- und Spinmomente  $\mu_{eff} = 1,55 \mu_B$ <sup>96</sup>.

**Abbildung 2.83** – Gezeigt ist die Zero-Field-Cooled (kurz ZFC) Messung von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>], aufgenommen mit einem SQUID-Magnetometer. Die Substanz wurde ohne magnetisches Feld abgekühlt und anschließend unter Einwirkung von einem magnetischen Feld unterschiedlicher Flussdichte langsam aufgeheizt.



Um das magnetische Verhalten unterhalb von 50 K besser zu verstehen, wurde dieselbe Probe mit einem SQUID-Magnetometer vermessen. Ein Vorteil des SQUID-Magnetometers ist die in etwa drei bis vier Zehnerpotenzen höhere Empfindlichkeit gegenüber der Messung mit der Faraday-Waage<sup>97</sup>. In Abbildung 2.83 ist der Kehrwert der molaren magnetischen Suszeptibilität  $1/\chi$  in  $\text{emu}^{-1}$  gegen die Temperatur aufgetragen<sup>98</sup>.

Werden die Kurven der Faraday-Messung und dem SQUID-Magnetometer verglichen, so verhalten sich beide gleich. Auch bei der SQUID-Messung knickt die  $1/\chi = f(T)$ -Kurve unterhalb von 25 K deutlich von der Linearität ab. Die Kurve fällt bei 20 K zuerst ab und steigt wieder an. Dies deutet auf zwei verschiedene magnetische Ordnungsphänomene in diesem Temperaturbereich hin.

<sup>96</sup>W. Klemm, H. Steinberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1936**, 227, 139.

<sup>97</sup>S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland, *Pure Appl. Chem.*, **2005**, Vol. 77, No. 2, 497.

<sup>98</sup>Für den molekularen Magnetismus hat sich das SI-System noch nicht durchgesetzt. Es wird in der Literatur ausschließlich das ältere cgs-System verwendet. Hier wird  $H$  und  $B$  in Gauss [G] angegeben, wobei die Umrechnung folgendermaßen ist:  $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ Tesla (SI-System)}$ . Desweiteren ist die Vakuumpermeabilität  $\mu_0 = 1$ . Daraus folgt das im Vakuum  $H = B$  ist.

Eine ferromagnetische Ordnung liegt vor, wenn die Kurve nach unten abknickt, gefolgt von einer antiferromagnetischen Phase, für die ein Anstieg in der  $1/\chi = f(T)$ -Funktion charakteristisch ist. Dadurch verringert sich das magnetische Moment und die Kurve flacht ab. Eine genauere Zuordnung und Interpretation der magnetischen Eigenschaften unterhalb von 30 K ist aufgrund der hier vorliegenden Daten nicht möglich. Auch eine Messung im ZFC-Modus<sup>99</sup> wurde durchgeführt. Hierzu wurde die Probe ohne magnetisches Feld abgekühlt und anschließend unter Einwirkung von einem magnetischen Feld unterschiedlicher Flussdichte langsam aufgeheizt. Eine spontane ferromagnetische Magnetisierung ist in (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] nicht gegeben. Ein weiterer Versuch wäre, die Probe bei 15 K und 10 K mit verschiedenen Feldstärkegradienten zu vermessen. Verhält sich die Probe ferromagnetisch, würde eine Hysteresekurve zu beobachten sein. Diese Versuche sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt worden. Desweiteren könnten Untersuchungen mit Hilfe von Neutronenstreuung zum besseren Verständnis beitragen.

#### 2.6.4.2 ESR-Messungen von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]

Bei Substanzen mit ungepaarten Elektronen können ESR-Signale beobachtet werden. Die Interpretation der ESR-Parameter wie g-Werte, Hyperfeinstruktur und Linienbreite geben Hinweise über die Eigenschaften des elektrischen Zustandes.

#### Grundlagen

Grundvoraussetzung für die ESR-Spektroskopie ist die Aufspaltung der Energieniveaus des Elektronenspins in einem äußeren Magnetfeld  $B^{100}$ . Der Energieunterschied ist wie folgt definiert:

$$\Delta E = g_e \mu_B B_z \quad (2.12)$$

$g_e$ : g-Faktor des ungepaarten Elektrons

$\mu_B$ : Bohrscher Magneton

$B_z$ : Magnetfeld

Dabei haben Elektronen mit paralleler Ausrichtung zum Magnetfeld zwei Möglichkeiten. Elektronen mit dem Spin  $M_S = -\frac{1}{2}$  und paralleler Ausrichtung haben eine niedrigere Energie als Elektronen mit antiparalleler Ausrichtung  $M_S = +\frac{1}{2}$ .

<sup>99</sup>Die Abkürzung steht für zero-field cooling (ZFC) mode.

<sup>100</sup>Dies wird auch als Zeemann-Effekt bezeichnet.

Durch Einstrahlen von elektromagnetischer Strahlung im Mikrowellenbereich werden magnetische Dipolübergänge induziert. Es gilt die Resonanzbedingung:

$$h\nu = \Delta E = g_e \mu_B B_z \quad (2.13)$$

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum

$\nu$ : Frequenz

Zum reinen Spinmoment des Elektrons kommt ein Bahnmoment hinzu. Der  $g$ -Wert weicht ab von dem Wert des freien Elektrons und kann Informationen über die Elektronenstruktur liefern. Auch Kerne mit einer Spinquantenzahl  $I \neq 0$  haben analog zu Elektronen ein magnetisches Moment. Findet eine Wechselwirkung der magnetischen Momente zwischen Kern und ungepaartem Elektron statt, kommt es zu weiteren Aufspaltungen der Energieniveaus, was eine weitere Aufspaltung des ESR-Signals zur Folge hat und auch als Hyperfeinaufspaltung bezeichnet wird.

Diese Hyperfeinaufspaltung setzt sich aus einem isotropen und anisotropen Anteil zusammen. Die anisotrope Komponente beschreibt die relative Lage des magnetischen Moments des Elektron zum magnetischen Moment des Kerns. Die isotope Komponente beschreibt die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung von kernnahen  $s$ -Elektronen mit dem Kern. Der Abstand der einzelnen Linien in einem Multiplett stellt die Kopplungskonstante dar. Diese wird in Gauss [G] angegeben und ist größer je stärker die Wechselwirkung ist. Die Hyperfeinaufspaltung liefert somit Informationen über die chemische Umgebung des ungepaarten Elektrons.

### Experimentelle Ergebnisse

Eine Probe von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] wurde in ein Quarz-Glasröhren mit 2 mm Innendurchmesser befüllt und mit einem Septum verschlossen. Wie in der Praxis üblich wurde bei konstanter Frequenz die Mikrowellenabsorption bei variablen Magnetfeld gemessen. Eine erste Messung erfolgte bei Raumtemperatur und ist in Abbildung 2.84 gezeigt.

Das erhaltene Spektrum zeigt 2 Signale, die relativ strukturlos sind. Die Signalbreite beträgt circa 320 G. Das erste und schwache Signal hat einen  $g$ -Wert von 2,0097 und ist einem Atom mit mehr als einer halbvolle Schale zu zurechnen. Dies ist im radikalischen einwertigen (TTF)<sup>+</sup>-Kation für eines der Schwefelatome der Fall. Das zweite und viel intensivere Signal hat einen  $g$ -Wert von 1,9656. Es ist einem Elektron in einer weniger als einer halb gefüllten Schale zuzuordnen. Dies ist im [MoOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion am Mo-Atom realisiert, welches die Oxidationsstufe (+V) mit einen d<sup>1</sup>-Grundzustand hat.

Abbildung 2.84 – Bei Raumtemperatur an einer Pulverprobe aufgenommenes ESR-Spektrum von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>].

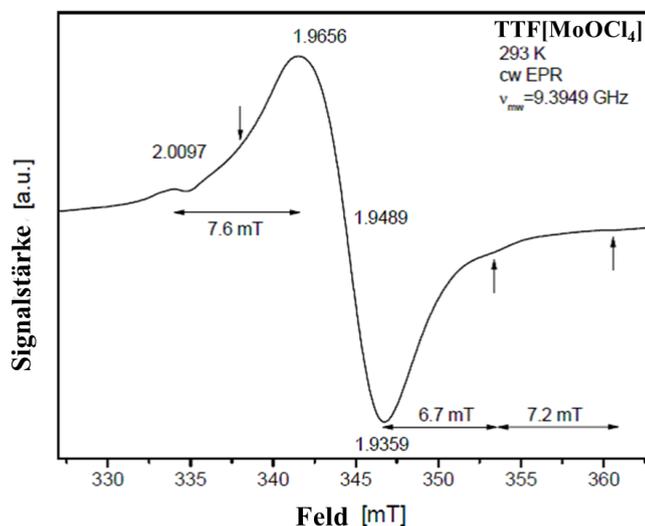
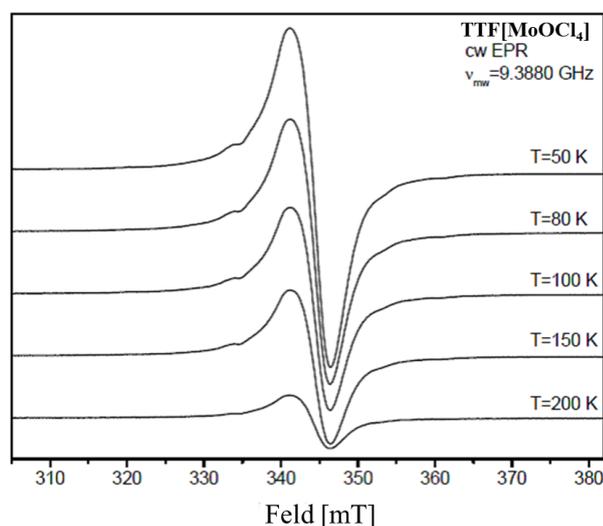


Abbildung 2.85 – Die temperaturabhängigen ESR-Spektren bis 50 K von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>].



Eine Hyperfeinaufspaltung der Signale ist nicht zu beobachten. Vielmehr führen die richtungsabhängigen Kopplungen in einem Festkörper sowie die direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen<sup>101</sup> zwischen ungepaarten Elektronen zu einer Linienverbreiterung bzw. zu einem verringertem Auflösungsvermögen der zu messenden Signale im Spektrum.

Versuche, gepulste EPR Signale nachzuweisen, schlugen fehl. Dies läßt auf sehr schnelle

<sup>101</sup>Im Anion liegen vier Chlor-Atome in direkter Nachbarschaft zum Spinzentrum am Mo-Atom.

Relaxationszeiten in der Substanz schließen. Desweiteren befinden sich in direkter Nähe der paramagnetischen Molybdän-Zentren Chlor-Atome mit freien Elektronenpaaren. Diese freien Elektronen bewirken eine starke Wechselwirkung mit dem freien Elektron am Mo-Atom. Um solche Relaxationseffekte beobachten zu können, müssen Temperaturen von etwa 1-2 K erreicht werden. Diese sind mit der vorhandenen Ausstattung nicht realisierbar gewesen.

Auch eine Umgehung dieser Wechselwirkungen durch Messung in Lösung konnte nicht realisiert werden, da kein geeignetes Lösungsmittel gefunden wurde. Somit lieferte das ESR-Spektrum nur die Information, das es sich um eine paramagnetische Substanz mit zwei ungepaarten Elektronen handelt, die sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden.

### 2.6.5 Leitfähigkeitsmessungen an (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>]

Ein Pressling von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] wurde mit 0,5 V Vorgabespannung in Zwei-Punkt-Technik gemessen. Der Temperaturbereich betrug 300 K bis 410 K und wurde mehrmals durchlaufen. Für das Messen der spezifischen Leitfähigkeit muß eine definierte Probengeometrie vorliegen<sup>102</sup>. Die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  (Dimension:  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ist der Kehrwert des spezifischen Widerstandes. Der spezifische Widerstand  $\rho$  eines Leiters ist definiert als:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (2.14)$$

Hier ist R der elektrische Widerstand<sup>103</sup>,  $\rho$  der spezifische Widerstand, l die Länge und A die Querschnittsfläche des Leiters. Die Querschnittsfläche A einer zylindrischen Probe errechnet sich aus dem Durchmesser d zu:

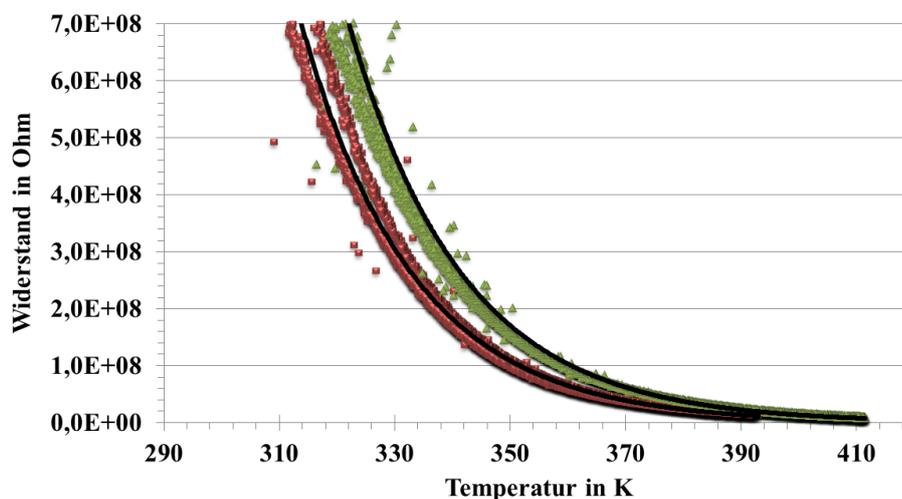
$$A = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \quad (2.15)$$

Die Auftragung des Widerstandes gegen die Temperatur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] zeigt einen exponentiellen Abfall der Kurve und somit das Verhalten eines Halbleiters. In Abbildung 2.86 sind zwei Messzyklen in einem Temperaturbereich von 300 K bis 410 K

<sup>102</sup>Durchmesser und Länge einer zylindrischen Proben muß bestimmt werden.

<sup>103</sup>Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Formel für den elektrischen Widerstand R ist eine konstante Stromdichteverteilung über den Leiterquerschnitt A. Dies ist aber nur näherungsweise gegeben, wenn die Länge des Leiters groß im Vergleich zu den Abmessungen seines Querschnitts ist. Mit den Größen  $l = \text{circa } 3\text{-}4 \text{ mm}$  und  $d = \text{circa } 2 \text{ mm}$  ist dies aber nicht gegeben. Daher ist die berechnete Größe nur ein ungefähre Richtwert.

gezeigt. Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit bei 305 K ergab einen Wert von ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  S/cm und bei 410 K von ca.  $4,2 \cdot 10^{-8}$  S/cm.



**Abbildung 2.86** – Die Auftragung des Widerstandes gegen die Temperatur von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] zeigt einen exponentiellen Abfall der Kurve und somit das Verhalten eines Halbleiters. Die Messung erfolgte unter Erwärmung von 300 K auf 410 K mit anschließender Messung in umgekehrter Richtung. Der Zyklus wurde insgesamt dreimal durchlaufen. Gezeigt sind davon zwei Zyklen.

Das Verhalten von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] ist das eines hochohmigen Halbleiters<sup>104</sup>. Trägt man gemäß der Arrhenius-Beziehung  $-\ln(1/R)$  gegen  $(1/T)$  auf, wie in Abbildung 2.87 dargestellt, so ergeben sich aus den Messdaten parallele Geraden<sup>105</sup>. Aus der Steigung der Geraden und der Boltzmann Konstante  $k$  als Proportionalitätsfaktor ergibt sich die Aktivierungsenergie bzw. die Bandlücke. Die elektrische Bandlücke  $E_g$  wird über folgende Beziehung abgeleitet:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.16)$$

$\sigma$ : elektronischen Leitfähigkeit

$E_a$ : Aktivierungsenergie

$k$ : Boltzmannkonstante

$T$ : Temperatur

Mit  $E_{gap} = 2 E_f$  ( $E_f$  = Fermienergie) für einen intrinsischen Halbleiters ergibt sich für

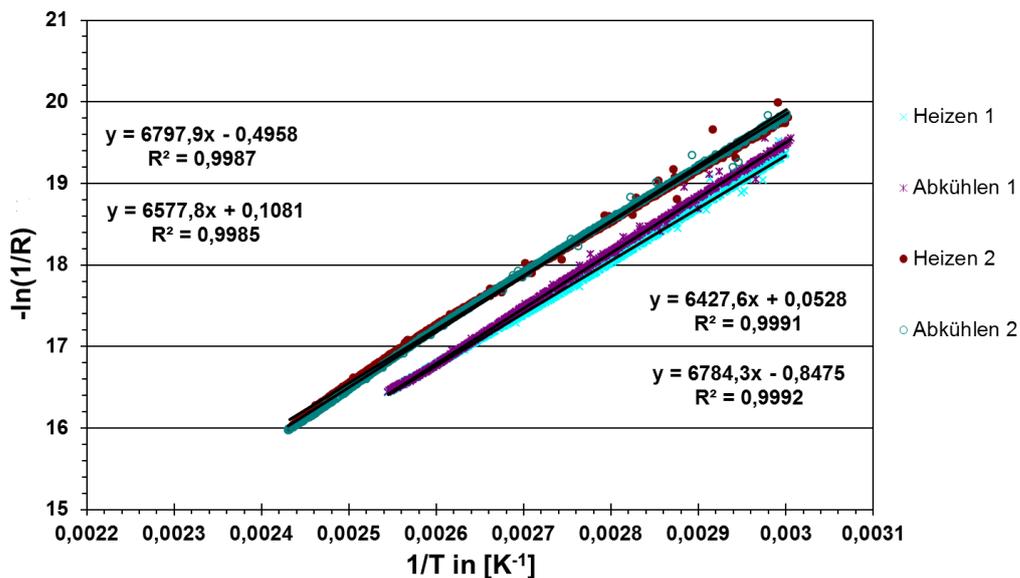
<sup>104</sup>C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 1996, Wiley, Oxford.

<sup>105</sup>Parallele Geraden ergeben sich aus den unterschiedlichen Ausgangswerten der einzelnen Messzyklen.

die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit  $\sigma(T)$ :

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-E_{gap}/2kT} \quad (2.17)$$

Die Aktivierungsenergie für den thermischen Transport für die Heiz- und Abkühlzyklen konnte zu 1,13 eV bis 1,23 eV berechnet werden und liegt im typischen Bereich eines Halbleiters. Die unterschiedlichen Werte kommen durch die Änderung des Übergangswiderstandes zwischen den Kontaktstempeln und dem Pressling zustande.



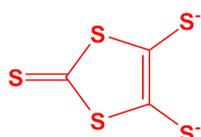
**Abbildung 2.87** – Die Arrhenius-Auftragung der Messdaten  $-\ln(1/R)$  gegen  $f(1/T)$  von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] ergeben parallele Geraden (Zweipunkttechnik, Gleichstrom, Peltier-Kühlung bzw. -Erwärmung). Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wird die Bandlücke berechnet. Die Substanz zeigt Verhalten das eines Halbleiters.

# Kapitel 3

## Dithiolen-Komplexe elektronenreicher Übergangsmetalle

### 3.1 Allgemeines zur Dithiolen-Chemie

Seit der Erstveröffentlichung der Darstellungsmethode für 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (Dimercaptoisotrithion bzw. abgekürzt „dmit“ oder „alpha“) durch Steimecke et al. im Jahre 1979<sup>1</sup> wurden bis heute über 700 wissenschaftliche Artikel veröffentlicht, die sich mit dem Liganden dmit und seinen Chalkogen-Analoga befassen.



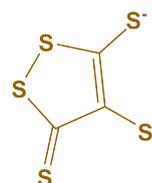
**intensiv rot**

1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat

**dmit**

**Dimercapto-isotrithion**

**alpha-Ligand**



**tiefbraun**

1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat

**dmt**

**Dimercaptotrithion**

**beta-Ligand**

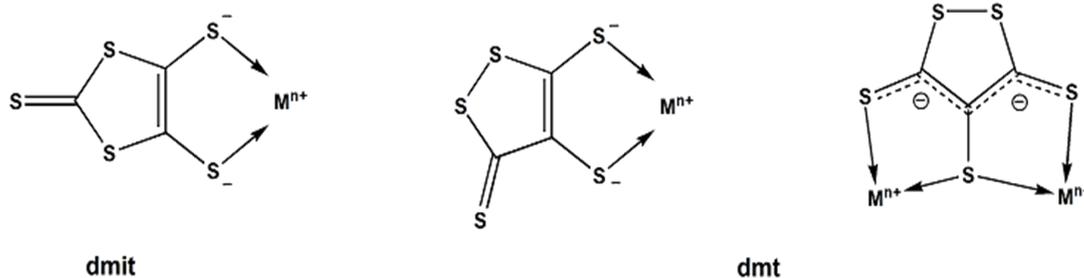
Abbildung 3.1 – Die Nomenklatur der zwei möglichen  $C_3S_5^{2-}$ -Isomere.

<sup>1</sup>G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, **1979**, 7, 49.

Besonderes Interesse fanden dabei vor allem Komplexe der zweiwertigen Kationen der Nickeltriade, in denen das Zentralatom von zwei dmit-Liganden quadratisch-planar umgeben ist. Der Grund hierfür ist die weitgehende Delokalisierung der Elektronendichte in diesen Komplexen. Dies hat zur Folge, daß das Metallatom verschiedene Oxidationsstufen annehmen kann, ohne das sich die Koordinationsgeometrie ändert. Diese elektronische Flexibilität bei planarer Struktur ermöglicht den Zugang zu Materialien, welche Eigenschaften<sup>2</sup> wie molekularen Magnetismus und elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Bisher weniger Beachtung fand der zu Dimercaptotriethion isomere Ligand 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat bzw. Dimercaptotriethion (abgekürzt dmt oder beta), der aufgrund seiner räumlichen Anordnung der Schwefelatome den Zugang zu einer noch größeren strukturellen Vielfalt an Metall-Komplexen ermöglichen sollte (siehe dazu Abbildung 3.2). Für diese Dithiolen-Komplexe sind nur fünf Publikationen bis zum heutigen Tage bekannt. Ziel der hier vorgestellten Arbeit ist es, neue Komplexe mit den Liganden dmit und dmt darzustellen, strukturell zu charakterisieren und auf ihre Eigenschaften hin zu untersuchen.

### 3.1.1 Dmit und Dmt - Ein Vergleich

Die Konstitutionsisomere 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (dmit) und 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat (dmt) weisen hinsichtlich ihres chemikalischen und physikalischen Verhaltens sowohl Gemeinsamkeiten als auch deutliche Unterschiede auf.



**Abbildung 3.2** – Das variable Koordinationsverhalten von dmt gegenüber dem von dmit. Fungiert dmt als dreizähliger Ligand wird deutlich, daß die Elektronendichte in diesem Ligand über das ganze System delokalisiert wird.

<sup>2</sup>K. D. Karlin (Editor), E. I. Stiefel (Editor), Progress in Inorganic Chemistry, Volume 52,

**Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications**, 2004, Wiley-VCH Weinheim.

Kap.8: Solid-State Properties (Electronic, Magnetic, Optical) of Dithiolene Complex-Based Compounds verfasst von C. Faulmann und P. Cassoux

Ein wesentlicher Unterschied der beiden Liganden beruht auf der unterschiedlichen Konstitution der beiden Isomere und ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Für dmit besteht nur eine einzige Koordinationsmöglichkeit, nämlich ein einzelnes Metallzentrum als zweizähliger Ligand zu komplexieren. Dmt jedoch kann aufgrund seiner Anordnung der Schwefelatome zwei Koordinationsmodi realisieren. Erstens kann dieser Ligand, analog zu seinem Isomer, als zweizähliger Ligand fungieren, der ein Metallzentrum komplexiert. Zweitens hat der Ligand die Möglichkeit als dreizähliger Ligand zwei Metallzentren zu komplexieren. Dementsprechend ist die Vielfalt an möglichen Strukturen im Festkörper für dmt wesentlich größer als für dmit und die für ein gegebenes Metallkation zu erwartende Komplexstruktur nicht sicher vorhersagbar<sup>3</sup>.

Ein ebenfalls nicht zu vernachlässigender Unterschied der beiden Liganden betrifft deren Redoxverhalten. Hinsichtlich der in Gleichung 3.1 wiedergegebenen Redoxreaktion wird für die dmt-Komplexe, verglichen mit den entsprechenden dmit-Komplexen, eine Verschiebung zu positiveren Redoxpotentialen beobachtet.



In Tabelle 3.1 sind exemplarisch einige Halbstufenpotentiale von dmit- und dmt-Komplexen mit zweiwertigen elektronenreichen Übergangsmetallen gegenübergestellt.

**Tabelle 3.1** – Halbstufenpotentiale von Chelaten mit dmit und dmt in Acetonitril, gegen eine S.C.E, rotierende Pt-Elektrode.

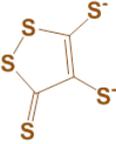
Komplexe	$E_{1/2}(\text{L} = \text{dmit}) / \text{V}$	$E_{1/2}(\text{L} = \text{dmt}) / \text{V}$
$[\text{Ni}(\text{L})_2]^{-/2-}$	- 0,19	- 0,07
$[\text{Pd}(\text{L})_2]^{-/2-}$	- 0,09	+ 0,18
$[\text{Pt}(\text{L})_2]^{-/2-}$	- 0,27	- 0,08
$[\text{Cu}(\text{L})_2]^{-/2-}$	- 0,07	+ 0,09

Dementsprechend sind die dianionischen Chelate von dmt nur mit kräftigeren Oxidationsmitteln in ihre Oxidationsstufe von -1 überführbar als die betreffenden Bis-Chelate von dmit<sup>4</sup>.

<sup>3</sup>Die Verbindungen mit dmt als Ligand neigen oft zur Polymerisierung und sind dadurch schwerer in kristalliner Form zu erhalten.

<sup>4</sup>G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse, W. Dietzsch, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, **1982**, *12*, 237.

Weiterhin sehr unterschiedlich verhalten sich die beiden Liganden hinsichtlich der Löslichkeit und Kristallisierbarkeit ihrer Salze. Salze der dmt-Komplexe sind in den meisten organischen Lösemitteln wesentlich schlechter löslich als die entsprechenden Verbindungen des dmit-Isomeres. Zudem weisen sie eine deutlich schlechtere Tendenz zur Kristallisation auf, so daß sich die Züchtung von Einkristallen häufig als schwierig erweist. Aus diesem Grund sind bisher sehr viel weniger Strukturen bekannt als bei dmit. Eine Übersicht untersuchter dmt-Komplexe ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Eine mittels Einkristallstrukturanalyse durchgeführte Charakterisierung von dmt-Komplexen liegt nur bei den Elementen von Kalium, Vanadium, Nickel, Kupfer und Cadmium vor. Diese Art von Charakterisierung ist aber gerade Grundvoraussetzung um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen besser zu verstehen und erklären zu können.



H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn

	Keine Verbindungen von Dithiolen-Komplexen bekannt
	Kristallstruktur charakterisiert: K <sup>+</sup> , V <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> und Cd <sup>2+</sup>
	Untersucht, aber ohne Kristallstruktur
	Strukturell charakterisiert
	Bisher keine Untersuchungen durchgeführt

**Abbildung 3.3** – Gezeigt ist die Übersicht von untersuchten Dimercaptotritition-Komplexen. Auffällig sind die wenigen Komplexe, die mit dem  $\beta$ -(C<sub>3</sub>S<sub>5</sub><sup>2-</sup>)-Liganden charakterisiert wurden.

### 3.1.2 Strukturell charakterisierte Dimercaptotritition-Komplexe

Durch Einkristallröntgendiffraktometrie konnten lediglich Verbindungen der 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolate von  $K^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{1+/2+}$ ,  $V^{4+}$ , und  $Cd^{2+}$  strukturell vollständig charakterisiert werden. Die Kaliumverbindung<sup>5</sup> von dmt ist einfach ionisch aus  $K^+$ -Kationen und  $\beta$ -( $C_3S_5^{2-}$ )-Anionen aufgebaut. Die Elementarzelle ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

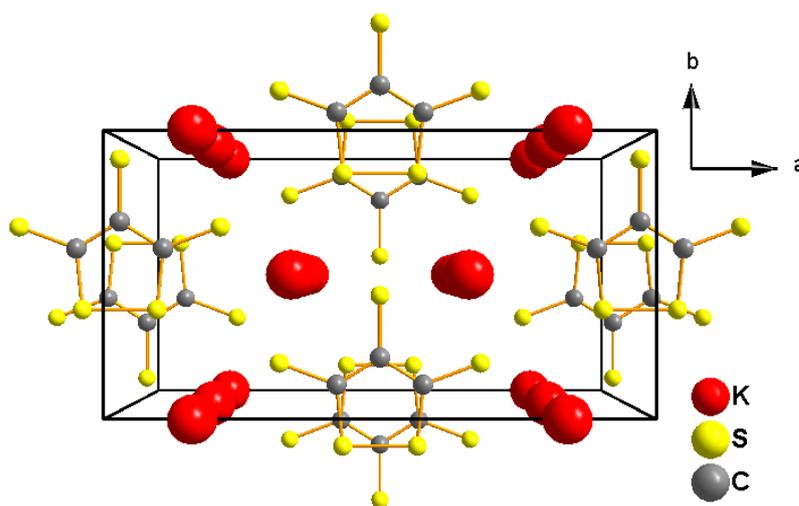


Abbildung 3.4 – Die Packung der Ionen in  $K_2(C_3S_5)$  in Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse.

Einkristalle homoleptischer Komplexe von zweiwertigen Kationen konnten lediglich von  $Ni^{2+}$  in Form von dunkelgrünen Nadeln der Verbindung  $(N(C_4H_9)_4)_2[Ni(dmt)_2]$ <sup>6</sup> realisiert werden. Die  $d^8$ -Konfiguration des zweiwertigen Nickelkations hat zur Folge, dass die Bis-Chelate eine quadratisch-planare Koordination aufweisen, wie sie auch aufgrund von ligandenfeldtheoretischen Überlegungen<sup>7</sup> auch zu erwarten wäre. Die nicht-koordinierenden Schwefelatome stehen in *trans*-Anordnung zueinander. Die anionische Baueinheit ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

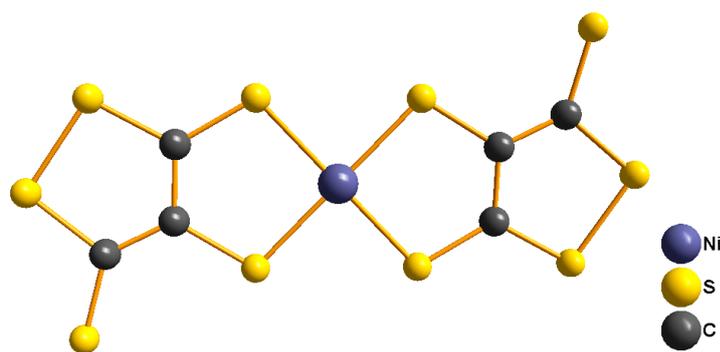
Neben dem Bis-Chelatkomplex des zweiwertigen Nickels wurde auch über die Charakterisierung der Verbindung  $(N(C_4H_9)_4)_2[Cu_4(dmt)_4]$ <sup>8</sup>, welche aus  $(N(C_4H_9)_4)^+$ -Kationen und tetrameren anionischen  $[Cu_4(dmt)_4]^{2-}$ -Einheiten aufgebaut ist. Dieses Tetramer hat einen aus alternierenden Kupfer- und Schwefelatomen annähernd planaren Achtring und besteht aus je zwei Kupferatomen mit der formalen Oxidationsstufe +1 und +2. Das nicht planare Tetramer ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Hier sind jeweils die gegenüberliegenden Liganden einmal unterhalb und einmal oberhalb des zentralen  $Cu_4S_4$ -Rings angeordnet.

<sup>5</sup>J. Sieler, F. Beyer, E. Hoyer, L. Andersen, O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand. A*, **1985**, 39, 153.

<sup>6</sup>O. Lindqvist, L. Sjölin, G. Steimecke, E. Hoyer, *Acta Chem. Scand. A*, **1982**, 36, 853.

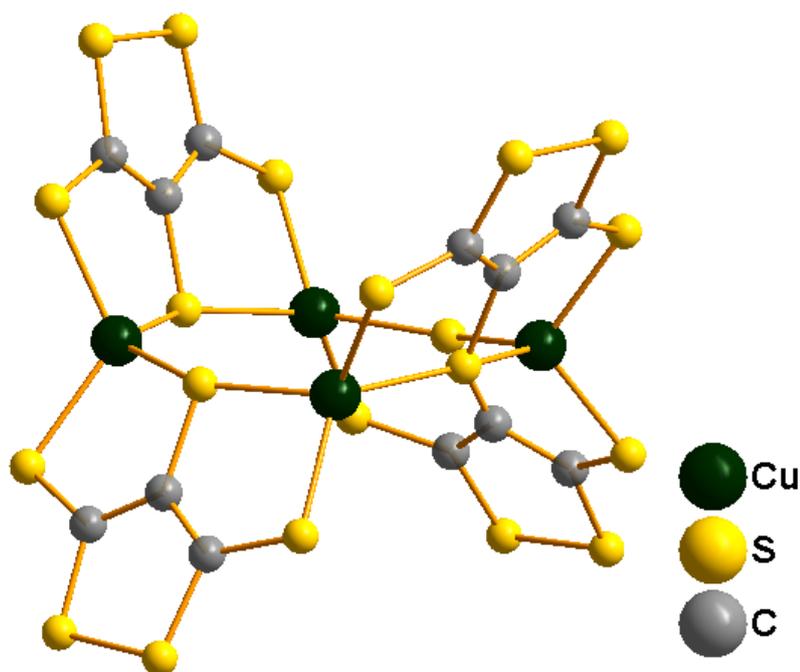
<sup>7</sup>J. A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Theorie der chemischen Bindung*, **1954**, Springer, Berlin.

<sup>8</sup>A. E. Pullen, J. Piotraschke, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 793.



**Abbildung 3.5** – Die quadratisch-planare Koordination des Ni-Atoms im Anion von  $(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Ni}(\text{dmt})_2]$ .

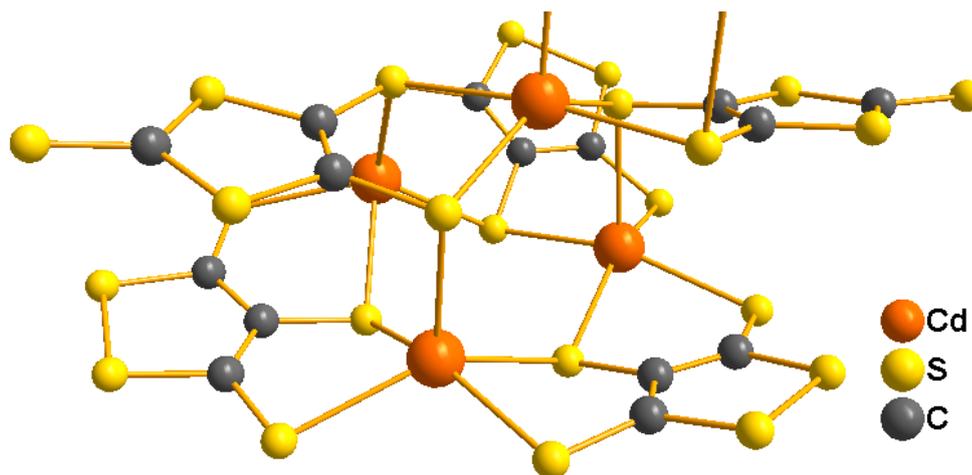
Dargestellt wurden weiterhin die Tris-Chelate von  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$  und  $\text{Tl}^{3+}$ <sup>9</sup>. Von diesen wurde jedoch nur die Vanadiumverbindung bisher durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Komplexen besitzt das Zentralatom hier eine stark verzerrte oktaedrische Umgebung.



**Abbildung 3.6** – Gezeigt ist die anionische tetramere  $[\text{Cu}_4(\text{dmt})_4]^{2-}$ -Einheit in der Struktur von  $(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}_4(\text{dmt})_4]$ .

<sup>9</sup>R.-M. Olk, W. Dietzsch, R. Kirmse, J. Stach, E. Hoyer, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 128, 251.

Neben den zuvor beschriebenen homoleptischen dmt-Komplexen ist auch ein heteroleptischer Komplex der Zusammensetzung  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})](\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cd}_4(\text{dmit})_2(\text{dmt})_3]^{10}$  bekannt. Dieser mehrkernige Komplex enthält zwei trimere  $[\text{Cd}_3(\text{dmt})_3]$ -Baueinheiten, die über zwei weitere Cadmiumatome sowie zwei dmt-Liganden untereinander verbrückt sind. In Abbildung 3.7 ist ein Ausschnitt der gemischt koordinierende kationische Baueinheit dargestellt.



**Abbildung 3.7** – Gezeigt ist der heteroleptische  $[\text{Cd}_4(\text{dmit})_2(\text{dmt})_3]^{2-}$ -Komplex. Das obere Cadmiumatom wird durch Dimerisierung mit einer zweiten tetrameren Baueinheit in seiner Koordinationssphäre abgesättigt.

Aufgrund der hier vorliegenden sehr gut untersuchten Dimercaptotritrithion-Komplexe mit ihren vielfältigen strukturellen Möglichkeiten lag der Wunsch nahe, Synthesen für die Komplexe von Dimercaptotritrithion mit elektronenreichen Übergangsmetallen zu entwickeln und die Verbindungen auf ihre Struktur und Eigenschaften hin zu untersuchen.

<sup>10</sup>Wang Deqi, Dou Jianmin, Niu Meiju, Li Dacheng, Liu Ying *Huaxue Xuebao(Chin.)*, **2003**, *61*, 551.

## 3.2 Homoleptische Dimercaptotrithion-Komplexe

Strukturelle Charakterisierungen von homoleptische Dimercaptotrithion-Komplexen mit zweiwertigen Kationen gelangen bisher lediglich mit  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen<sup>11</sup>. Weitere Einkristallstrukturdaten von Bis-Chelat-Komplexe des 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolates bzw. Dimercaptotrithions sind nicht bekannt. Es konnten jedoch Komplexe mit zweiwertigen Metallatomen wie  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  dargestellt werden<sup>12</sup>.

### 3.2.1 Allgemeine Synthese der Dimercaptotrithion-Komplexe

Das Kaliumsalz des 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat (2 mmol) wurde zu Beginn des Versuches in einem geeigneten Lösemittel (Aceton, Methanol oder Wasser) unter Rühren gelöst und in einem Reagenzglas ( $l = 25 \text{ cm}$ ,  $\varnothing = 3 \text{ cm}$ ) vorgelegt. Zudem erwies es sich für die Löslichkeit als vorteilhaft, einige Tropfen zweimolarer Kaliummethanolatlösung sowie ca. 1 ml deionisiertes Wasser hinzuzufügen. Zu der so erhaltenen Lösung wurde anschließend unter Rühren, tropfenweise eine methanolische Lösung des verwendeten Metallsalzes (1 mmol) gegeben. Zur Kristallisation des Komplexes wurde gemäß der Methode der diffusionskontrollierten Grenzflächenreaktion<sup>13,14</sup> verfahren.

Das erhaltene Gemisch aus Ligand- und Metallsalzlösung wurde zunächst mit einem geeigneten Puffer und anschließend mit einer Lösung des Gegenkations überschichtet. Als Puffer diente ein Gemisch der Lösemittel, in welchen der Edukt-Metall-Komplex und das Gegenkation vorlagen. Als Gegenkation wurde in der Regel Tetrabutylphosphonium verwendet. Dies lag in Form von in Acetonitril gelöstem Tetrabutylphosphoniumbromid (1 mmol) vor. Die so präparierten Ansätze wurden schließlich mit Parafilm verschlossen und zur Kristallisation gebracht. Dies geschah entweder bei Raumtemperatur oder im Kühlschrank bei  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  in aufrechter Stellung.

Die Kristallisation des jeweiligen Komplexes erfolgte an der Glaswand in der Pufferzone. Etwaiges entstandenes mikrokristallines Pulver wurde abfiltriert und in einer Petrischale in einem Acetonitril/Aceton-Gemisch umkristallisiert.

<sup>11</sup>O. Lindqvist, L. Sjölin, G. Steimecke, E. Hoyer, *Acta Chem. Scand. A*, **1982**, *36*, 853-860.

<sup>12</sup>In dieser Arbeit werden nur die Ergebnisse mit Kupfer-Kationen als Zentralatom vorgestellt. Im Anhang B werden die homoleptischen Komplexe mit den Metallkationen  $\text{Pd}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$  kurz dargestellt.

<sup>13</sup>P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, **2006**.

<sup>14</sup>Auf die Methode der diffusionskontrollierten Grenzflächenreaktion wird in dieser Arbeit in Anhang A 2.2 noch näher eingegangen.

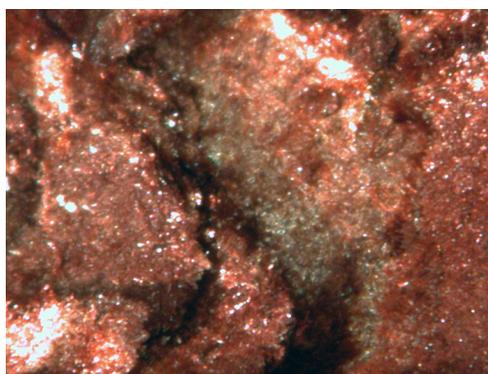


**Abbildung 3.8** – Syntheseroute für homoleptische 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat-Komplexe mit zweiwertigen elektronenreichen Übergangsmetallen.

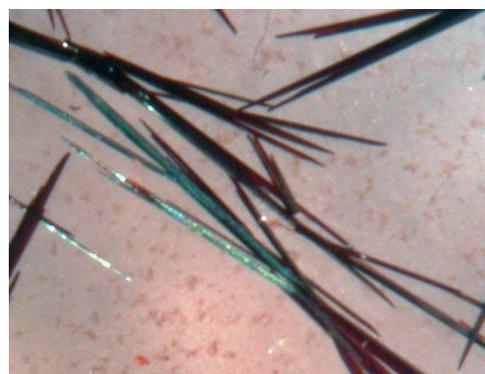
### 3.3 Kupfer-Dimercaptotritition-Komplexe

#### 3.3.1 Die Verbindung $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$

Mikrokristallines, braun-rötlich schimmerndes Pulver von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$  entstand nach der zuvor beschriebenen Synthese nach Steimecke et al. mit Kupferdichlorid als Metallsalz. Durch Umkristallisieren aus diversen gängigen organischen Lösungsmitteln konnte mit einem Gemisch aus Acetonitril/Aceton im Verhältnis 4:1 die besten Einkristalle erhalten werden.



(a)



(b)

**Abbildung 3.9** – Kristallaufnahmen von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$ .

- a) Direkt nach der Fällung filtriertes braunrotes Pulver
- b) Durch Umkristallisation erhaltene nadelförmige Kristalle

##### 3.3.1.1 Strukturanalyse von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$

Ein zuvor unter dem Stereomikroskop ausgesuchter und im Öl gereinigter Kristall wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit Hilfe eines Enraf-Nonius Kappa-CCD Einkristalldiffraktometers vermessen. Das monokline Kristallsystem mit der Laue-Klasse

$2/m$  ergab sich aus der Symmetrie des Beugungsbildes. Die Reflexgruppen  $h0l$  mit  $l = 2n+1$  und  $0k0$  mit  $k = 2n+1$  waren systematisch ausgelöscht, was zur einzig möglichen Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr.14) führt.

Der Datensatz umfasste 104217 gemessene Reflexe, die bei einer Mittelung der symmetrieunabhängigen Reflexe zu 14361 Reflexe reduziert wurden. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 14,91 %. Alle Schweratomlagen wurden mit Hilfe der Patterson-Methode lokalisiert und unter Annahme einer anisotropen thermischen Bewegung verfeinert. Aus den Differenzfourier-Peaks ließen sich die C-Atome lokalisieren. Die Wasserstoffatome wurden nach dem Riding-Modell behandelt und an die jeweiligen aliphatischen Kohlenstoffatome fixiert und verfeinert.

Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan konnte die Struktur bis zu einem Restwert von  $R(|F|) = 5,80$  % verfeinert werden. Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung ist in der Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 angegeben.

**Tabelle 3.2** – Die kristallographischen Daten von  $(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$  und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	$(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$
Summenformel	$C_{38}H_{72}P_2CuS_{10}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten / pm, / °	$a = 2142,3(4)$ $b = 859,8(2)$ $c = 2805,1(5)$ $\beta = 107,46(1)$
Zellvolumen / $10^6$ pm <sup>3</sup>	4929,24(2)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	4
berechnete Dichte $\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	1,31
Farbe	dunkelbraun
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,12 · 0,15 · 0,13
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,958
Diffraktometer	Nonius $\kappa$ -CCD
benutzte Röntgenstrahlung	Mo-K $_{\alpha}$ mit $\lambda = 71,073$ pm

Fortsetzung

Substanz	(P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Cu(dmt) <sub>2</sub> ]
Messtemperatur / K	123
Messbereich	2,91° < 2Θ < 30,02°
	-30 ≤ h ≤ 30
	-12 ≤ k ≤ 12
	-39 ≤ l ≤ 39
Zahl der gemessenen Reflexe	104217
Zahl der unabhängigen Reflexe	14361
Zahl der verfeinerten Parameter	464
Verhältnis Reflexe / Parameter	30,95
Gütefaktor der Mittelung $R_{int}$	14,91 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
$R( F )$ für $F_0 > 4sig(F_0)$	5,80 %
$R( F )$ für alle Reflexe	11,29 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	13,06 %
$GooF$	1,041
max. / min.	+ 1,23 / - 0,61
Restelektronendichte / e 10 <sup>-6</sup> pm <sup>-3</sup>	Cu1 / Cu1

**Tabelle 3.3** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von (P(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Cu(dmt)<sub>2</sub>]. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und die Zähligkeit der Punktlage ist 4, sodaß das Wyckoff-Symbol 4e lautet.

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
P(1)	1932(1)	8687(1)	3790(1)	20(1)
C(7)	2384(2)	8464(4)	3346(1)	26(1)
C(8)	2975(2)	9576(5)	3440(1)	41(1)
C(9)	3238(2)	9767(5)	3022(2)	59(1)
C(10)	3814(2)	10793(5)	3111(1)	43(1)
C(11)	1542(2)	10572(3)	3706(1)	22(1)
C(12)	1031(2)	10770(4)	3195(1)	28(1)
C(13)	711(2)	12367(4)	3126(1)	26(1)
C(14)	203(2)	12525(4)	2613(1)	33(1)

*Fortsetzung*

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
C(15)	1326(2)	7172(4)	3696(1)	24(1)
C(16)	915(2)	7275(4)	4058(1)	27(1)
C(17)	392(2)	6027(4)	3962(1)	35(1)
C(18)	-8(2)	6121(5)	4331(1)	41(1)
C(19)	2474(2)	8550(4)	4415(1)	23(1)
C(20)	2774(2)	6928(4)	4545(1)	29(1)
C(21)	3377(2)	6949(4)	5006(1)	27(1)
C(22)	3952(2)	7799(5)	4921(2)	43(1)
P(2)	2993(1)	1243(1)	1201(1)	21(1)
C(23)	3497(2)	2955(4)	1256(1)	24(1)
C(24)	4032(2)	2831(4)	1001(1)	28(1)
C(25)	4391(2)	4368(4)	1015(1)	32(1)
C(26)	4929(2)	4256(5)	762(1)	40(1)
C(27)	3484(2)	-495(4)	1338(1)	23(1)
C(28)	3972(2)	-550(4)	1864(1)	29(1)
C(29)	4418(2)	-1957(4)	1945(1)	35(1)
C(30)	4919(2)	-1952(5)	2467(1)	45(1)
C(31)	2513(2)	1476(4)	1624(1)	23(1)
C(32)	2032(2)	147(3)	1610(1)	23(1)
C(33)	530(2)	588(4)	1875(1)	29(1)
C(34)	1083(2)	-769(4)	1896(1)	32(1)
C(35)	2453(2)	1022(4)	574(1)	23(1)
C(36)	1895(2)	2210(4)	412(1)	28(1)
C(37)	1445(2)	1855(4)	-111(1)	30(1)
C(38)	868(2)	2985(5)	-270(1)	37(1)
Cu(1)	2637(1)	5010(1)	2657(1)	24(1)
S(1)	1518(1)	4873(1)	2352(1)	30(1)
S(2)	4623(1)	4730(1)	4026(1)	36(1)
S(3)	2709(1)	5840(1)	1907(1)	25(1)
S(4)	604(1)	5280(1)	1344(1)	33(1)
S(5)	2543(1)	3937(1)	3371(1)	26(1)
S(6)	4351(1)	3630(1)	4591(1)	31(1)
S(7)	860(1)	6018(1)	722(1)	35(1)

Fortsetzung

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
S(8)	2160(1)	6655(1)	656(1)	31(1)
S(9)	3736(1)	5463(1)	3024(1)	39(1)
S(10)	3053(1)	2552(1)	4557(1)	27(1)
C(1)	3839(2)	4702(4)	3604(1)	28(1)
C(2)	3348(2)	4040(4)	3768(1)	24(1)
C(3)	3524(2)	3432(4)	4257(1)	23(1)
C(4)	1403(2)	5324(4)	1738(1)	26(1)
C(5)	1894(2)	5748(3)	1536(1)	23(1)
C(6)	1699(2)	6122(4)	1018(1)	26(1)

**Tabelle 3.4** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}(\text{dmt})_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

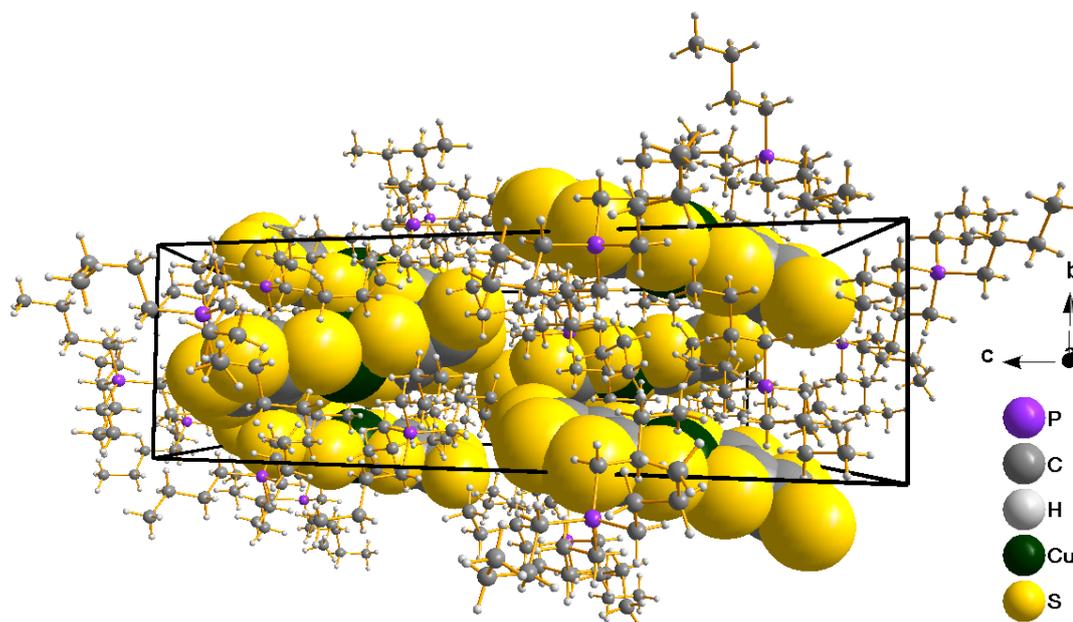
Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P(1)	22(1)	19(1)	17(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(7)	31(2)	25(2)	23(2)	1(1)	11(1)	4(1)
C(8)	50(2)	45(2)	34(2)	-6(2)	23(2)	-7(2)
C(9)	88(4)	57(3)	47(2)	-20(2)	45(2)	-36(3)
C(10)	44(2)	45(2)	43(2)	-11(2)	22(2)	-10(2)
C(11)	25(2)	21(2)	20(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
C(12)	31(2)	27(2)	22(2)	-1(1)	3(1)	6(1)
C(13)	28(2)	25(2)	26(2)	2(1)	9(1)	0(1)
C(14)	29(2)	35(2)	34(2)	7(2)	7(2)	10(2)
C(15)	26(2)	22(2)	24(2)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(16)	25(2)	26(2)	29(2)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(17)	32(2)	39(2)	33(2)	3(2)	10(2)	-9(2)
C(18)	35(2)	49(2)	42(2)	7(2)	14(2)	-4(2)
C(19)	22(2)	25(2)	20(1)	0(1)	4(1)	-3(1)
C(20)	35(2)	23(2)	26(2)	5(1)	5(1)	1(1)
C(21)	27(2)	31(2)	23(2)	2(1)	6(1)	8(1)
C(22)	26(2)	42(2)	59(2)	0(2)	11(2)	2(2)
P(2)	22(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	6(1)	1(1)

*Fortsetzung*

Atom	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)	25(2)	23(2)	25(2)	-3(1)	9(1)	-1(1)
C(24)	27(2)	28(2)	28(2)	-4(1)	10(1)	-4(1)
C(25)	33(2)	26(2)	39(2)	-3(2)	15(2)	-3(2)
C(26)	38(2)	40(2)	48(2)	-3(2)	21(2)	-8(2)
C(27)	26(2)	21(2)	22(2)	-3(1)	7(1)	1(1)
C(28)	34(2)	26(2)	23(2)	-1(1)	3(1)	6(1)
C(29)	37(2)	37(2)	34(2)	9(2)	14(2)	16(2)
C(30)	39(2)	54(2)	39(2)	19(2)	8(2)	19(2)
C(31)	26(2)	23(2)	20(1)	-3(1)	8(1)	1(1)
C(32)	28(2)	19(2)	25(2)	-2(1)	10(1)	0(1)
C(33)	34(2)	25(2)	31(2)	-3(1)	15(2)	-1(1)
C(34)	35(2)	30(2)	35(2)	2(2)	18(2)	-2(2)
C(35)	23(2)	27(2)	18(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(36)	27(2)	30(2)	26(2)	2(1)	7(1)	2(1)
C(37)	27(2)	34(2)	27(2)	2(1)	6(1)	3(2)
C(38)	30(2)	53(2)	28(2)	7(2)	7(2)	11(2)
Cu(1)	27(1)	22(1)	26(1)	1(1)	13(1)	1(1)
S(1)	28(1)	35(1)	30(1)	5(1)	14(1)	0(1)
S(2)	22(1)	47(1)	41(1)	5(1)	11(1)	-2(1)
S(3)	27(1)	25(1)	27(1)	1(1)	13(1)	-1(1)
S(4)	28(1)	42(1)	31(1)	-4(1)	10(1)	-6(1)
S(5)	23(1)	30(1)	26(1)	3(1)	9(1)	-2(1)
S(6)	23(1)	36(1)	33(1)	2(1)	6(1)	2(1)
S(7)	33(1)	45(1)	26(1)	-4(1)	8(1)	-5(1)
S(8)	40(1)	32(1)	26(1)	-3(1)	15(1)	-8(1)
S(9)	29(1)	53(1)	37(1)	13(1)	14(1)	-5(1)
S(10)	30(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	10(1)	-4(1)
C(1)	23(2)	30(2)	32(2)	2(1)	9(1)	0(1)
C(2)	21(2)	20(2)	31(2)	-1(1)	10(1)	2(1)
C(3)	24(2)	21(2)	25(2)	-4(1)	8(1)	0(1)
C(4)	28(2)	22(2)	28(2)	-4(1)	9(1)	-1(1)
C(5)	29(2)	17(1)	25(2)	-4(1)	12(1)	-1(1)
C(6)	32(2)	21(2)	27(2)	-5(1)	11(1)	-2(1)

### 3.3.1.2 Diskussion der Struktur von $(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$

Die Verbindung  $(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr. 14). Alle Atome liegen auf der allgemeinen Lage mit dem Wyckoff-Symbol  $4e$ . Die Struktur ist aus zwei verschiedenen Ionen aufgebaut; dem dianionischen Kupferchelate *Bis*-(1,2-dithiol-3-thion-4,5-dithiolato)-Cuprat(II) und zwei Tetrabutylphosphonium-Kationen. Die Elementarzelle in einem Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Zur besseren Übersicht ist das Anion mit dem CPK-Modell<sup>15,16</sup> dargestellt. Die Anionen werden von den großen kugelförmigen Kationen eingebettet.



**Abbildung 3.10** – Die Elementarzelle der Verbindung  $(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$  entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Das Anion ist mit dem Space-filling-Modell dargestellt.

Das dianionische Bis-Chelat des Kupfers weist im Gegensatz zu den  $d^8$ -Chelaten der Nickeltriade<sup>17</sup> keine vollkommene Planarität auf.

<sup>15</sup>T. K. Porter, *Comput. Graphics (SIGGRAPH)*, **1979**, *13*, 234.

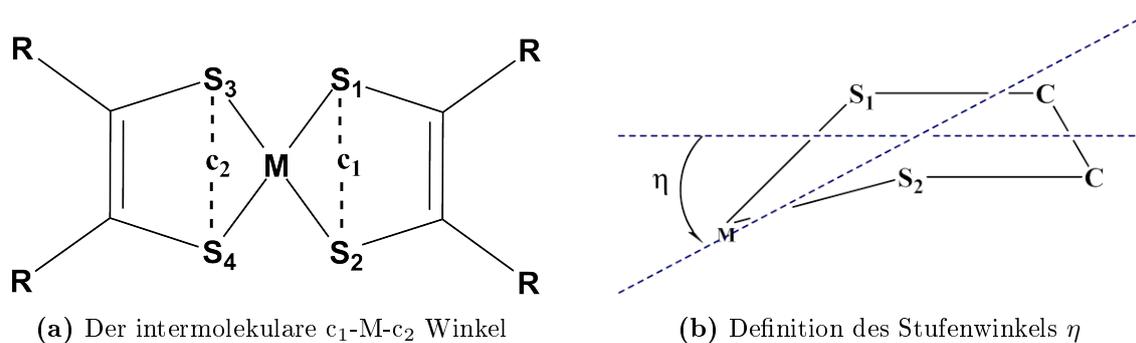
<sup>16</sup>Durch das von Corey, Pauling und Koltun entwickelte Space-filling-Modell werden die Atome in Form von Kugeln dargestellt. Hierbei entsprechen die Kugelradien den korrespondierenden van der Waals-Radien. Dadurch läßt sich ein erster Eindruck von den räumlichen Ausmaßen einer Struktur vermitteln.

<sup>17</sup>Neben dem bereits bekannten  $(P(C_4H_9)_4)[Ni(dmt)_2]$  konnten zwei weitere homoleptische Komplexe der Zusammensetzung  $(P(C_4H_9)_4)[Pd(dmt)_2]$  und  $(P(C_4H_9)_4)[Pt(dmt)_2]$  charakterisiert werden. Allen drei gemeinsam ist aufgrund der  $d^8$ -Konfiguration am zentralen Metallatom die Planarität der anionischen  $[M(dmt)_2]^{2-}$ -Einheit. In diesen Bis-Chelat-Komplexen findet man Werte für den  $c_1$ -M- $c_2$ -Winkel von  $180^\circ$ . Der dihedrale Winkel  $\lambda$  und der Stufenwinkel  $\eta$  betragen  $0^\circ$ . Siehe Anhang B.1.

### Strukturelle Aspekte der Dithiolen-Komplexe

Für die Mehrheit der homoleptischen Bisdithiolen-Komplexe gilt die quadratisch-planare oder tetraedrische Koordination. Für die Geometrie der beiden Grenzfälle und deren Abweichung gibt es verschiedene zu bestimmende Parameter<sup>18</sup>. In der Abbildung 3.11 sind die Parameter, welche die Bis-Dithiolen-Komplexen definieren in Form zweier Zeichnungen dargestellt.

Als eine Größe wird der Interplanarwinkel<sup>19</sup>  $\lambda$  eingeführt. Er ist definiert als der Winkel zwischen den zwei Ebenen, die einerseits durch S1-M-S2 und andererseits durch S3-M-S4 aufgespannt werden. Ist der Winkel  $\lambda = 0$  heißt dies, es liegt eine quadratisch planare Koordination vor. Bei  $\lambda = 90^\circ$  hat der Bis-Chelat-Komplex eine tetraedische Koordination bezüglich der Dithiolen-Liganden. Weicht  $\lambda$  um  $1^\circ$  bis zu  $10^\circ$  ab, wird in der Literatur von nahezu planaren Komplexen gesprochen.



**Abbildung 3.11** – Darstellung der geometrischen Größen für die Planarität von Bisdithiolen-Komplexen

Die Verzerrung zweier Dithiolen-Liganden kann aber auch durch den Winkel  $c_1$ -M- $c_2$  definiert werden, wobei  $c_1$  und  $c_2$  die Mittelpunkte der Strecken zwischen den einzelnen Schwefelatomen eines jeden Dithiolen-Liganden darstellen. Ist dieser Winkel  $180^\circ$  spricht man von perfekter Planarität des Systems. Nahezu planar oder leicht verzerrte Systeme können eine Abweichung von bis zu  $174^\circ$  aufweisen.

Eine weitere charakteristische Größe für die Abweichung von der Planarität von Bisdithiolen-Komplexen ist der Winkel zwischen der S1-M-S2-Ebene und der S1-C1-C2-S2-Ebene des jeweiligen Liganden. Dieser Winkel  $\nu$  wird als Stufenwinkel bezeichnet und

<sup>18</sup>K. D. Karlin (Editor), E. I. Stiefel (Editor), Progress in Inorganic Chemistry, Volume 52,

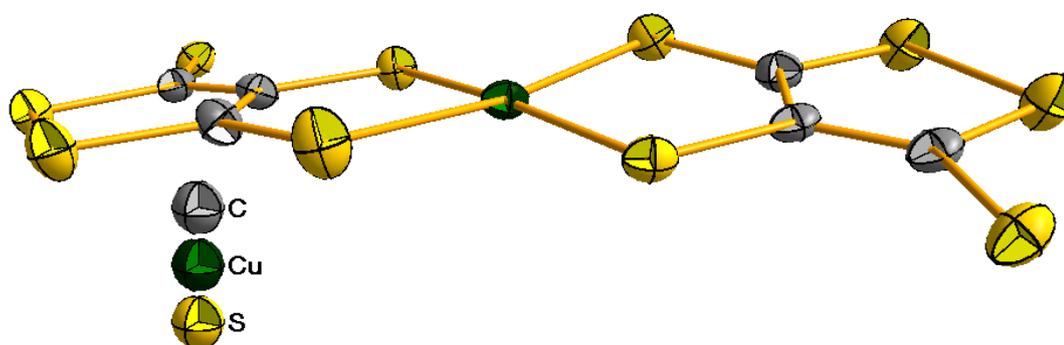
**Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications**, 2004, Wiley-VCH Weinheim.

Kap.2: Structures and Structural Trends in Homoleptic Dithiolene Complexes verfasst von Colin L. Biswick, S. 60.

<sup>19</sup>Im anglo-amerikanischen Raum auch als dihedral bezeichnet.

darf  $6^\circ$ , um den Bisdithiolen-Komplexen als planar anzunehmen, nicht überschreiten.

Aufgrund der  $d^9$ -Konfiguration des zweiwertigen Kupferatoms liegt eine signifikante Verzerrung vor. Im Fall der Kupferverbindung  $(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$  beträgt der interplanare Winkel  $\lambda = 9,63^\circ$ , der  $c_1$ -M- $c_2$ -Winkel  $= 177,44^\circ$ . Durch die kristallographisch unterscheidbaren *beta*-Liganden hat dieser Komplex zwei verschiedene Stufenwinkel. Der Stufenwinkel für den ersten Liganden liegt bei  $\nu = 1,48^\circ$ , der für den zweiten Liganden bei  $4,95^\circ$ . Trotz der Abweichung dieser Größen von der Planarität, nimmt man hier einem nahezu planaren dianionischen Bis-Chelat-Komplex des Kupfers an. Die Molekülstruktur dieses Komplex-Anions ist in Abbildung 3.12 gezeigt.



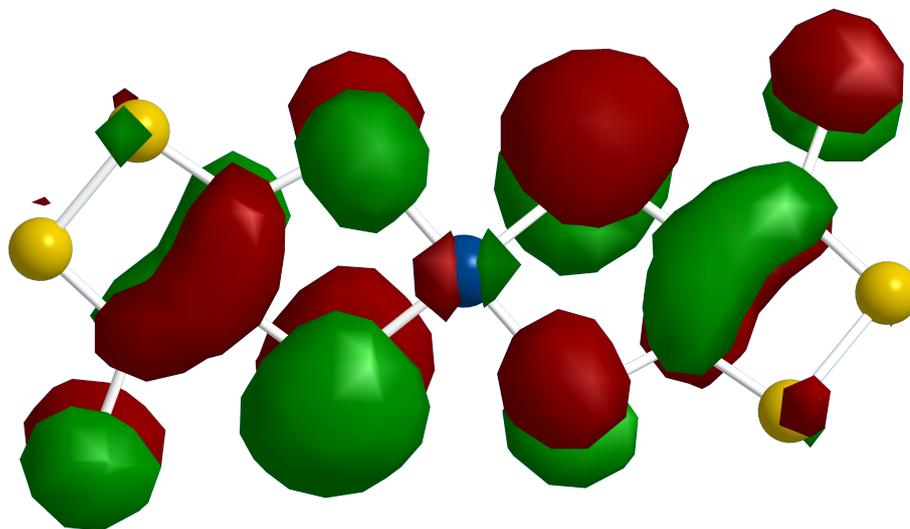
**Abbildung 3.12** – Aufgrund der  $d^9$ -Konfiguration des  $Cu^{2+}$ -Zentralatoms ist der quadratisch-planare Komplex  $[Cu(dmt)_2]^{2-}$  leicht verzerrt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Ansonsten entsprechen die einzelnen Bindungen und Winkel den zu erwartenden Werten. Die (Cu-S)-Bindungsabstände von 226,8 pm bis 230,3 pm sind als gleich zu betrachten. Die zwei Thiocarbonylgruppen haben im Mittel mit einem Atomabstand von 167,7 pm Doppelbindungscharakter. Beide funktionelle Gruppen stehen, wie in allen bekannten homoleptischen Bischelaten mit Dimercaptotriithion (dmt) als Ligand, *trans*-ständig zueinander<sup>20</sup>. Die (C-S)-Bindungslängen von 170,8 pm bis 175,3 pm liegen alle im aromatischen Bereich. Die (C-C)-Abstände haben eine Länge von 138,6 pm und 138,8 pm und liegen im Bereich einer Doppelbindung, während der (S-S)-Abstand mit 207,3 pm und 207,7 pm einer Einfachbindung entspricht. Die Bindungsabstände und Winkel sind in der Tabelle 3.11 aufgelistet.

Im dianionischen Komplex wird eine starke Delokalisierung der Elektronenspinndichte vorgefunden. Die Abbildung 3.13 zeigt die Isooberflächendarstellung des höchsten einfach

<sup>20</sup>Siehe auch Anhang B.1

besetzten Molekülorbitals (SOMO) im dianionischen  $[\text{Cu}(\text{dmt})_2]^{2-}$ -Komplex. Die Elektronenspinndichte ist wie zu erwarten vorwiegend an den peripheren Schwefelatome und dem zentrale RC=CR-Fragment des 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat-Liganden lokalisiert.



**Abbildung 3.13** – Isooberflächendarstellung ( $I = 0.02 \text{ e Bohr}^{-3}$ ) des höchsten einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO) ( $E = + 0.417 \text{ eV}$ ). Gut zu sehen ist die Delokalisierung der Elektronendichte über die beiden dmt-Liganden.

Versuche die dianionischen Komplexe analog zu den Dimercaptotritrithion-Komplexen zu oxidieren schlugen fehl. Hierzu wurden die Oxidationsmittel, wie z.B. Jod oder Brom eingesetzt. Es konnten keine phasenreine Pulver bzw. Einkristalle für weitergehende Untersuchungen erhalten werden.

**Tabelle 3.5** – Ausgewählte interatomare Abstände / pm und Winkel / ° in der Verbindung  $(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome [Ligand A]	Abstände	Atome [Ligand B]	Abstände
Cu(1)-S(1)	230,3(1)	Cu(1)-S(6)	229,4(9)
Cu(1)-S(2)	226,8(9)	Cu(1)-S(7)	227,0(8)
S(1)-C(1)	170,8(3)	S(6)-C(4)	170,9(3)
S(2)-C(2)	175,3(3)	S(7)-C(5)	174,7(3)
S(3)-C(1)	174,0(3)	S(8)-C(4)	173,7(3)
S(4)-C(3)	174,5(3)	S(9)-C(6)	174,2(3)
S(5)-C(3)	167,4(3)	S(10)-C(6)	167,9(3)
C(1)-C(2)	138,8(4)	C(4)-C(5)	138,6(4)
C(2)-C(3)	141,1(4)	C(5)-C(6)	142,2(4)
S(3)-S(4)	207,3(1)	S(8)-S(7)	207,7(1)
Atome [Ligand A]	Winkel	Atome [Ligand B]	Winkel
S(2)-Cu(1)-S(1)	91,4(3)	S(7)-Cu(1)-S(1)	90,9(3)
S(2)-Cu(1)-S(6)	87,1(3)	S(7)-Cu(1)-S(6)	91,4(3)
C(1)-S(3)-S(4)	94,4(1)	C(4)-S(8)-S(9)	94,1(1)
C(1)-C(2)-S(2)	120,7(2)	C(4)-C(5)-S(7)	121,0(2)
C(2)-C(1)-S(1)	125,3(3)	C(5)-C(4)-S(6)	125,1(3)
C(2)-C(1)-S(3)	117,0(2)	C(5)-C(4)-S(8)	118,0(2)
C(2)-C(3)-S(5)	129,1(2)	C(5)-C(6)-S(10)	129,3(3)
C(2)-C(3)-S(4)	114,6(2)	C(5)-C(6)-S(9)	114,8(2)
C(3)-C(2)-S(2)	121,6(2)	C(6)-C(5)-S(7)	122,2(2)
C(3)-S(4)-S(3)	96,2(1)	C(6)-S(9)-S(8)	96,3(1)
S(1)-C(1)-S(3)	117,6(2)	S(6)-C(4)-S(8)	116,9(2)
S(5)-C(3)-S(4)	116,2(2)	S(10)-C(6)-S(9)	115,8(2)
C(1)-C(2)-C(3)	117,7(3)	C(4)-C(5)-C(6)	116,8(3)

### 3.3.2 Die Verbindung $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$

#### 3.3.2.1 Synthese und Isolierung von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$

Bei der Umkristallisation der Verbindung  $(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$  in Dichlormethan entstanden stäbchenförmige, schwarz metallisch glänzende Kristalle der Zusammensetzung  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . Um die Verbindung in ausreichender Menge und reiner Form zu synthetisieren, wurde auf das Trennverfahren der Chromatographie zurückgegriffen.

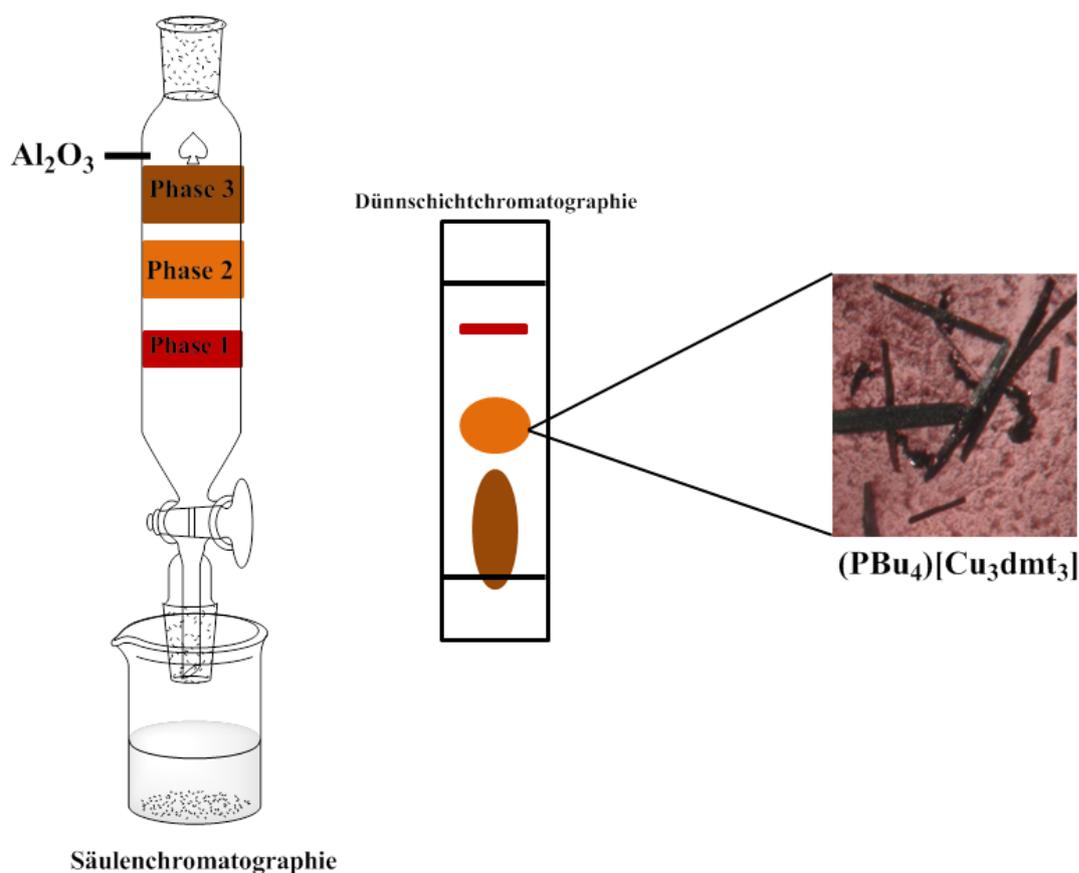


Abbildung 3.14 – Gezeigt ist die Aufreinigung von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ .

Hierzu wurde die Lösung mittels Dünnschichtchromatographie untersucht und ein Gemisch von Dichlormethan und Acetonitril im Verhältnis 8 zu 1 als Laufmittel gewählt. Die drei entdeckten Probenkomponenten konnten durch Säulenchromatographie<sup>21</sup> getrennt und im Anschluß durch Verdampfen des Lösungsmittel isoliert werden. Als erste Probenkomponente konnte eine rötlich-orange Substanz isoliert werden, die aufgrund der schlechten Kristallisation nicht weiter kristallographisch charakterisiert werden konnte. Die zweite Phase kristallisierte in stäbchenförmigen schwarzen Kristallen aus, die sich

<sup>21</sup>Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Firma Merck) verwendet.

später als das gewünschte Produkt herausstellte. Die dritte Phase war ein Gemisch von nicht umgesetztem Edukt und dem Produkt. Die Ausbeute der zweiten Phase betrug zwischen 38 - 47 %.

### 3.3.2.2 Chemische Analyse von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$

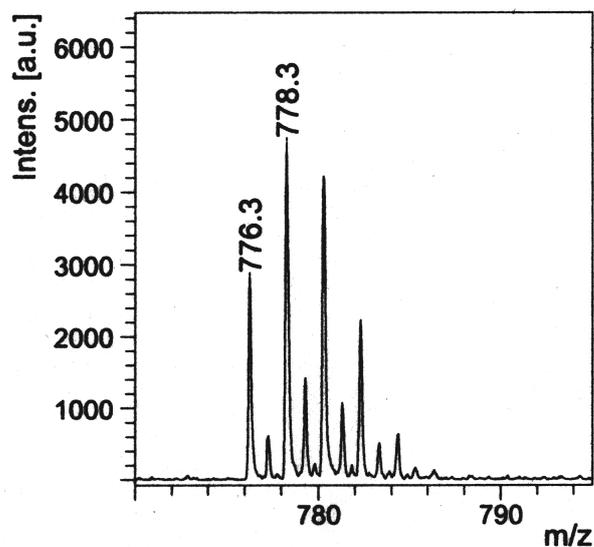
Die CHNS-Verbrennungsanalytik eignete sich zur quantitativen chemischen Analyse. Dazu wurden zwei Proben zu je 0,9080 mg und 0,9130 mg abgewogen, bei 1800 °C verbrannt und die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Schwefel über den Gehalt der Verbrennungsgase an CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> bestimmt. Die so ermittelten Werte stimmen mit der berechneten Zusammensetzung sehr gut überein.

**Tabelle 3.6** – Die experimentell gemessene und berechnete prozentuale Zusammensetzung von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  in Molprozent mittels CHNS-Verbrennungsanalytik.

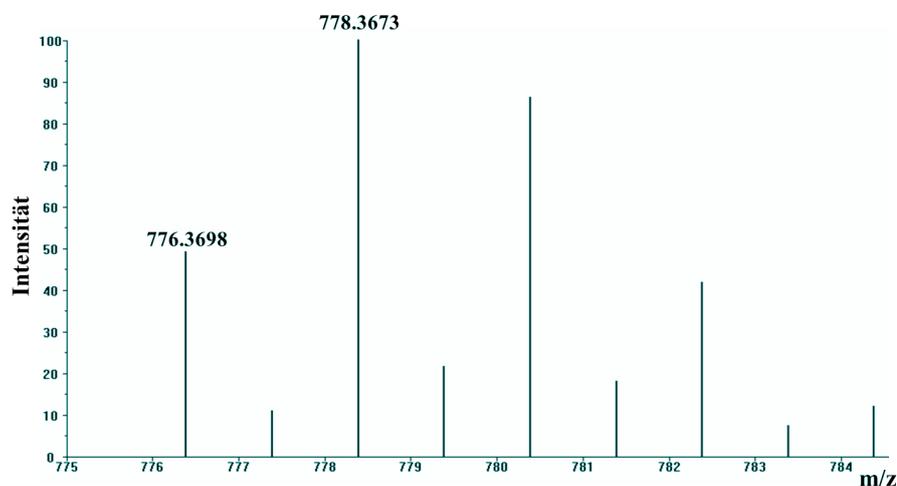
	C	H	S
gemessen	28,90	3,49	46,29
berechnet	29,20	3,64	46,64

Desweiteren konnte aufgrund der guten Lösungseigenschaften in diversen organischen Lösungsmitteln eine massenspektroskopische Untersuchung vorgenommen werden. Hierzu wurden wenige Milligramm der zu bestimmenden Substanz in ein Masseröhrchen befüllt und im negativen Modus gemessen.

Es wurden unterschiedliche Ionisationsmethoden gewählt. Aufgrund der Molekülgröße wurde einerseits die Elektrospray-Ionisation (ESI) andererseits die Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) verwendet. Beide Methoden kamen zum selben Ergebnis. Der Molekülpeak des einwertigen Anion der Zusammensetzung  $[C_9S_{15}Cu_3]^-$  mit einer exakten Masse von 776,37 ist in Abbildung 3.15 gezeigt. Der dazugehörige Basispeak liegt bei 778,3. Das Isotopenmuster und deren Intensitäten des gemessenen Anions stimmen sehr gut mit dem berechneten Spektrum überein. Das berechnete Massen-Spektrum und dessen Isotopenmuster ist in Abbildung 3.16 gezeigt.



**Abbildung 3.15** – Gezeigt ist das hochaufgelöste Massenspektrum (HRMS) von  $[\text{Cu}_3(\beta\text{-C}_3\text{S}_5)_3]^-$  als einfach negativ geladene Spezies  $[\text{M}^-]$ . Aufgenommen wurde das Spektrum mittels MALDI-TOF-Verfahren. Gut zu erkennen ist die Feinaufspaltung durch die Isotope der Kupferatome.



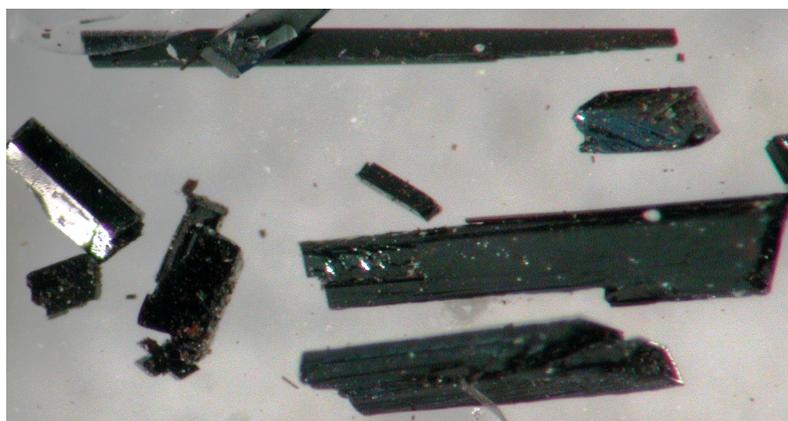
**Abbildung 3.16** – Gezeigt ist das berechnete Massenspektrum von  $[\text{Cu}_3(\beta\text{-C}_3\text{S}_5)_3]^-$  als einfach negativ geladene Spezies  $[\text{M}^-]$ . Gut zu erkennen ist die sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum in Abbildung 3.15.

### 3.3.2.3 Einkristallstrukturanalyse von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$

Ein schwarzer stäbchenförmiger Kristall wurde an Luft mit etwas Kel-F-Fett an einem abgebrochenem Ende eines Markröhrchen fixiert und auf das Vierkreisdiffraktometer Nonius KappaCCD gebracht und röntgenographisch untersucht. Von 133160 bei 123 K gemessenen Reflexen verblieben nach der Mittelung 18891 unabhängige Reflexe. Der Gütefaktor der Mittelung betrug 6,20 %.

Aufgrund von fehlenden Auslöschungsbedingungen wurde auf die triklone Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) geschlossen. Mit Hilfe der Patterson-Methode (SHELXS-97) konnten die zwei kristallographisch unabhängigen, trimeren, anionischen Baueinheiten identifiziert werden. Die fehlenden Phosphor- und Kohlenstoffatome ergaben sich sukzessiv aus den Differenz-fourier-Peaks (SHELXL-97). Die Wasserstoffatome wurden nach dem Riding-Modell behandelt und an die jeweiligen aliphatischen Kohlenstoffatome fixiert und verfeinert. Nach der numerischen Absorptionskorrektur verbesserten sich die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung nur sehr geringfügig.

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in den Tabellen 3.8 und 3.9 angegeben. In Abbildung 3.17 sind die bis zu mehreren Millimeter großen, pinakoiden, schwarzen und luftstabilen Kristalle von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  gezeigt.



**Abbildung 3.17** – Gezeigt sind die mehrere Millimeter großen, schwarzen Kristalle der Verbindung  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ .

**Tabelle 3.7** – Die kristallographischen Daten von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	$(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$
Summenformel	$C_{25}H_{36}P_1S_{15}Cu_3$
Molare Masse / $g\ mol^{-1}$	1039,1626
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten / pm, / °	$a = 1338,24(2)$ $b = 1529,06(2)$ $c = 2276,82(2)$ $\alpha = 89,62(1)$ $\beta = 79,46(1)$ $\gamma = 64,69(1)$
Zellvolumen / $10^6\ pm^3$	4127,44(3)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	4
berechnete Dichte $\rho$ / $g\ cm^{-3}$	1,67
Kristallgröße / $mm^3$	$0,056 \cdot 0,05 \cdot 0,24$
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $mm^{-1}$	3,54
Vierkreisdiffraktometer	Nonius KappaCCD
benutzte Röntgenstrahlung	Mo- $K_\alpha$ mit $\lambda = 71,073$
Messbereich	$2,91^\circ < 2\Theta < 27,53^\circ$ $-17 \leq h \leq 17$ $-19 \leq k \leq 19$ $-29 \leq l \leq 29$
Zahl der gemessenen Reflexe	133160
Zahl der unabhängigen Reflexe	18891
Zahl der verfeinerten Parameter	802
Verhältnis Reflexe / Parameter	23,55
Gütefaktor der Mittelung $R_{int}$	6,20 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
$R( F )$ für $F_0 > 4sig(F_0)$	7,03 %
$R( F )$ für alle Reflexe	12,11 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	13,22 %
$Goof$	1,079

**Tabelle 3.8** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle. Alle Atome haben die Lagesymmetrie 1 und die Zähligkeit der Punktlage ist 2, sodaß das Wyckoff-Symbol  $2i$  lautet.

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
P(1)	1498(2)	2285(1)	5097(1)	69(1)
C(19)	1534(9)	3176(7)	5570(4)	113(3)
C(20)	2549(7)	3336(7)	5509(3)	97(3)
C(21)	2550(13)	4191(10)	5743(5)	182(6)
C(22)	3467(10)	4378(9)	5734(5)	158(5)
C(23)	2698(8)	1161(7)	5139(4)	113(3)
C(24)	2749(7)	275(6)	4870(4)	92(2)
C(25)	3775(11)	-635(7)	4839(4)	158(5)
C(26)	3806(11)	-1515(7)	4674(5)	156(5)
C(27)	281(8)	2115(8)	5314(4)	125(3)
C(28)	-846(8)	3001(7)	5423(4)	120(3)
C(29)	-1876(9)	2843(12)	5571(5)	179(6)
C(30)	-2966(8)	3696(10)	5673(5)	175(6)
C(31)	1616(7)	2617(5)	4332(3)	84(2)
C(32)	887(9)	3645(7)	4233(4)	142(4)
C(33)	813(10)	3883(9)	3580(5)	165(5)
C(34)	1745(10)	3653(11)	3220(6)	181(6)
P(2)	7313(2)	3113(2)	332(1)	76(1)
C(35)	6068(6)	2936(6)	565(4)	89(2)
C(36)	6042(7)	2062(6)	270(4)	96(2)
C(37)	4848(8)	2113(7)	377(4)	111(3)
C(38)	4835(10)	1228(9)	114(5)	162(5)
C(39)	8521(6)	2000(6)	335(3)	88(2)
C(40)	9640(6)	2051(6)	276(3)	88(2)
C(41)	10634(7)	1067(7)	180(4)	104(3)
C(42)	11750(7)	1097(8)	152(4)	138(4)
C(43)	7255(6)	4035(5)	841(3)	84(2)
C(44)	6090(7)	4970(6)	917(4)	96(2)

*Fortsetzung*

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
C(45)	6139(8)	5863(6)	1176(4)	105(3)
C(46)	4988(7)	6736(6)	1268(4)	116(3)
C(47)	7278(7)	3544(6)	-408(3)	95(2)
C(48)	7772(10)	4261(7)	-553(4)	140(4)
C(49)	7559(10)	4736(8)	-1147(4)	147(5)
C(50)	8146(12)	5411(9)	-1289(6)	189(6)
Cu(1)	3306(1)	241(1)	6724(1)	49(1)
Cu(2)	785(1)	-920(1)	6554(1)	51(1)
Cu(3)	-441(1)	2243(1)	7151(1)	51(1)
S(1)	1518(1)	1551(1)	6900(1)	47(1)
S(2)	4043(1)	1298(1)	6884(1)	69(1)
S(3)	3028(1)	3396(1)	7301(1)	63(1)
S(4)	1326(1)	4309(1)	7459(1)	60(1)
S(5)	-467(1)	3733(1)	7292(1)	61(1)
S(6)	-222(1)	724(1)	6845(1)	56(1)
S(7)	-2346(1)	2766(1)	7352(1)	64(1)
S(8)	-3831(1)	1817(1)	7189(1)	65(1)
S(9)	-3258(1)	388(1)	6888(1)	60(1)
S(10)	-855(1)	-1020(1)	6532(1)	63(1)
S(11)	1910(1)	-2503(1)	6216(1)	66(1)
S(12)	4393(1)	-3684(1)	5989(1)	65(1)
S(13)	5541(1)	-3169(1)	6105(1)	64(1)
S(14)	4984(1)	-1124(1)	6470(1)	68(1)
S(15)	2360(1)	-654(1)	6529(1)	51(1)
C(1)	926(5)	3427(4)	7269(2)	48(1)
C(2)	1787(4)	2512(4)	7103(2)	45(1)
C(3)	2871(4)	2376(4)	7092(3)	49(1)
C(4)	4549(4)	-1977(4)	6302(2)	48(1)
C(5)	3449(4)	-1812(3)	6325(2)	45(1)
C(6)	3224(5)	-2574(4)	6187(3)	52(1)
C(7)	-1844(4)	117(4)	6788(3)	48(1)
C(8)	-1603(4)	885(4)	6930(3)	47(1)
C(9)	-2493(4)	1763(4)	7145(3)	52(1)

*Fortsetzung*

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
Cu(4)	6157(1)	1440(1)	1986(1)	55(1)
Cu(5)	8581(1)	2690(1)	2258(1)	54(1)
Cu(6)	9913(1)	-487(1)	1668(1)	56(1)
S(16)	7980(1)	197(1)	1747(1)	59(1)
S(17)	5485(2)	381(1)	1743(1)	82(1)
S(18)	6568(2)	-1736(1)	1389(1)	84(1)
S(19)	8266(2)	-2626(1)	1283(1)	77(1)
S(20)	10000(2)	-1977(1)	1448(1)	68(1)
S(21)	9633(1)	1074(1)	1930(1)	58(1)
S(22)	11814(1)	-961(1)	1419(1)	66(1)
S(23)	13228(1)	56(1)	1530(1)	72(1)
S(24)	12629(1)	1495(1)	1822(1)	79(1)
S(25)	10202(1)	2878(1)	2160(1)	77(1)
S(26)	7046(1)	2395(1)	2163(1)	53(1)
S(27)	7366(1)	4275(1)	2554(1)	64(1)
S(28)	4886(1)	5405(1)	2712(1)	62(1)
S(29)	3793(1)	4845(1)	2558(1)	65(1)
S(30)	4457(1)	2792(1)	2165(1)	65(1)
C(10)	8641(5)	-1714(4)	1449(3)	58(2)
C(11)	7751(5)	-797(4)	1578(3)	53(1)
C(12)	6679(5)	-682(4)	1571(3)	59(2)
C(13)	4830(5)	3668(4)	2354(3)	55(1)
C(14)	5911(5)	3533(4)	2360(3)	49(1)
C(15)	6086(4)	4320(4)	2525(2)	49(1)
C(16)	11220(5)	1732(4)	1931(3)	59(2)
C(17)	11014(5)	942(4)	1819(3)	53(1)
C(18)	11919(5)	66(4)	1606(3)	56(1)

**Tabelle 3.9** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzten angegebenen Stellen.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P(1)	85(1)	73(1)	57(1)	5(1)	-13(1)	-41(1)
C(19)	152(9)	150(9)	71(6)	18(5)	-28(6)	-95(8)
C(20)	115(7)	129(7)	68(5)	-7(5)	-5(5)	-77(6)
C(21)	320(20)	229(14)	104(8)	10(8)	-42(10)	-222(1)
C(22)	196(12)	212(13)	133(9)	-32(8)	-1(8)	-162(1)
C(23)	122(7)	128(8)	91(6)	7(6)	-18(5)	-58(6)
C(24)	103(6)	78(5)	85(6)	-2(4)	-22(5)	-30(5)
C(25)	242(15)	92(7)	82(7)	12(6)	-9(8)	-28(9)
C(26)	244(15)	89(7)	105(8)	11(6)	-17(8)	-52(8)
C(27)	122(8)	172(10)	104(7)	32(7)	-31(6)	-81(8)
C(28)	104(7)	105(7)	114(8)	12(6)	7(6)	-22(6)
C(29)	96(8)	330(20)	117(9)	30(10)	-9(7)	-104(1)
C(30)	80(7)	236(15)	139(10)	-5(9)	10(7)	-16(8)
C(31)	117(6)	89(5)	55(4)	-2(4)	-17(4)	-53(5)
C(32)	167(10)	128(8)	77(6)	38(6)	-14(6)	-19(7)
C(33)	133(10)	157(11)	133(10)	45(8)	-4(8)	-5(8)
C(34)	104(9)	241(16)	158(12)	62(11)	1(8)	-48(1)
P(2)	77(1)	81(1)	61(1)	5(1)	-7(1)	-28(1)
C(35)	80(5)	105(6)	80(5)	2(4)	-6(4)	-42(5)
C(36)	93(6)	115(7)	83(6)	1(5)	-12(5)	-49(5)
C(37)	112(7)	138(8)	93(6)	-2(6)	-8(5)	-69(7)
C(38)	153(11)	199(13)	158(11)	-34(9)	-18(8)	-103(1)
C(39)	79(5)	94(6)	77(5)	6(4)	-13(4)	-25(4)
C(40)	70(5)	106(6)	73(5)	14(4)	-13(4)	-25(4)
C(41)	94(6)	127(8)	77(6)	20(5)	-17(5)	-36(6)
C(42)	83(6)	197(11)	112(8)	52(7)	-28(6)	-37(7)
C(43)	90(5)	92(5)	69(5)	10(4)	-19(4)	-36(5)
C(44)	96(6)	94(6)	91(6)	0(5)	-6(5)	-41(5)
C(45)	109(7)	104(7)	109(7)	-4(5)	-8(5)	-57(6)

*Fortsetzung*

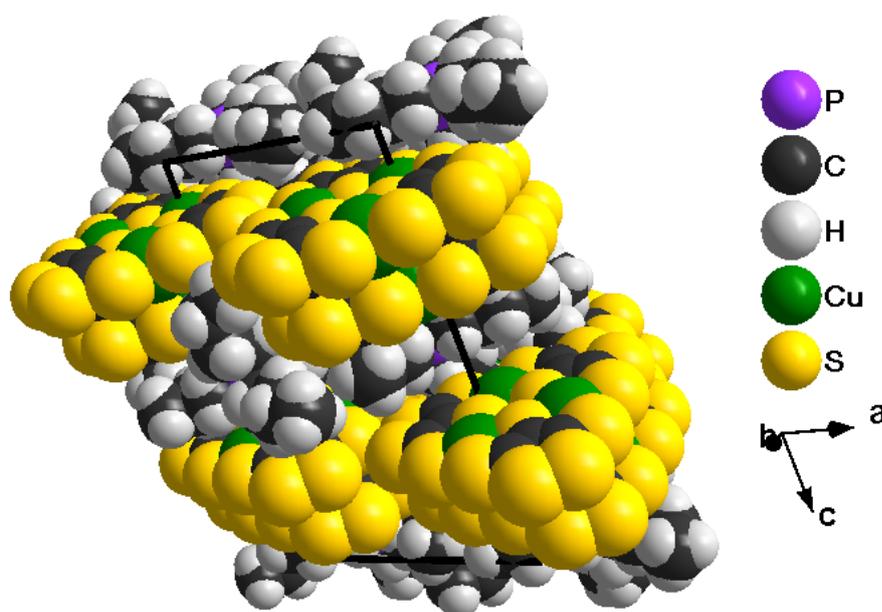
Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(46)	105(7)	86(6)	128(8)	-2(5)	7(6)	-28(5)
C(47)	116(7)	121(7)	62(5)	10(4)	-8(4)	-68(6)
C(48)	188(11)	118(8)	75(6)	10(6)	0(7)	-39(8)
C(49)	176(11)	120(8)	87(7)	30(6)	-10(7)	-16(8)
C(50)	260(17)	135(10)	152(11)	27(9)	15(11)	-88(1)
Cu(1)	43(1)	39(1)	63(1)	-5(1)	-7(1)	-16(1)
Cu(2)	43(1)	38(1)	69(1)	-6(1)	-8(1)	-16(1)
Cu(3)	39(1)	36(1)	75(1)	-2(1)	-3(1)	-16(1)
S(1)	39(1)	36(1)	66(1)	-6(1)	-4(1)	-18(1)
S(2)	38(1)	49(1)	117(2)	-13(1)	-14(1)	-17(1)
S(3)	55(1)	45(1)	97(1)	-3(1)	-22(1)	-26(1)
S(4)	59(1)	36(1)	87(1)	-5(1)	-17(1)	-22(1)
S(5)	44(1)	37(1)	97(1)	-6(1)	-7(1)	-15(1)
S(6)	34(1)	37(1)	92(1)	-7(1)	-4(1)	-14(1)
S(7)	38(1)	37(1)	111(1)	-9(1)	-6(1)	-14(1)
S(8)	37(1)	55(1)	98(1)	-11(1)	-8(1)	-18(1)
S(9)	43(1)	58(1)	83(1)	-10(1)	-12(1)	-25(1)
S(10)	50(1)	46(1)	92(1)	-16(1)	-16(1)	-19(1)
S(11)	51(1)	42(1)	100(1)	-14(1)	-13(1)	-17(1)
S(12)	56(1)	39(1)	85(1)	-13(1)	-4(1)	-11(1)
S(13)	45(1)	46(1)	85(1)	-9(1)	-3(1)	-7(1)
S(14)	43(1)	50(1)	104(1)	-9(1)	-14(1)	-15(1)
S(15)	40(1)	35(1)	70(1)	-8(1)	-3(1)	-11(1)
C(1)	55(3)	39(3)	52(3)	1(2)	-9(3)	-23(3)
C(2)	47(3)	38(3)	51(3)	1(2)	-7(2)	-20(2)
C(3)	44(3)	36(3)	67(4)	-5(2)	-8(3)	-17(2)
C(4)	46(3)	41(3)	51(3)	-3(2)	-1(2)	-15(2)
C(5)	42(3)	36(3)	49(3)	-7(2)	2(2)	-13(2)
C(6)	47(3)	40(3)	55(3)	-6(2)	-1(3)	-9(3)
C(7)	38(3)	48(3)	60(4)	0(3)	-11(3)	-20(2)
C(8)	36(3)	40(3)	63(4)	2(2)	-10(2)	-16(2)
C(9)	32(3)	47(3)	72(4)	-1(3)	-8(3)	-15(2)
Cu(4)	53(1)	40(1)	72(1)	-1(1)	-15(1)	-20(1)

*Fortsetzung*

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cu(5)	46(1)	38(1)	76(1)	-1(1)	-15(1)	-16(1)
Cu(6)	54(1)	41(1)	64(1)	-4(1)	-8(1)	-13(1)
S(16)	58(1)	37(1)	83(1)	-7(1)	-21(1)	-18(1)
S(17)	62(1)	53(1)	135(2)	-6(1)	-27(1)	-27(1)
S(18)	100(1)	60(1)	108(2)	-7(1)	-20(1)	-50(1)
S(19)	105(1)	45(1)	81(1)	-7(1)	-8(1)	-36(1)
S(20)	71(1)	41(1)	76(1)	-7(1)	-3(1)	-13(1)
S(21)	44(1)	41(1)	82(1)	-5(1)	-11(1)	-13(1)
S(22)	54(1)	52(1)	76(1)	-13(1)	-7(1)	-11(1)
S(23)	44(1)	73(1)	86(1)	-11(1)	-5(1)	-17(1)
S(24)	48(1)	72(1)	114(2)	-9(1)	-8(1)	-27(1)
S(25)	54(1)	47(1)	130(2)	-7(1)	-14(1)	-22(1)
S(26)	45(1)	34(1)	75(1)	-4(1)	-13(1)	-12(1)
S(27)	54(1)	38(1)	99(1)	-7(1)	-17(1)	-19(1)
S(28)	53(1)	34(1)	89(1)	-6(1)	-7(1)	-13(1)
S(29)	46(1)	42(1)	95(1)	-4(1)	-4(1)	-12(1)
S(30)	48(1)	48(1)	95(1)	-6(1)	-10(1)	-21(1)
C(10)	81(4)	46(3)	48(3)	2(3)	-8(3)	-31(3)
C(11)	66(4)	42(3)	54(4)	-2(2)	-14(3)	-26(3)
C(12)	74(4)	44(3)	67(4)	-1(3)	-17(3)	-32(3)
C(13)	50(3)	41(3)	65(4)	6(3)	-4(3)	-16(3)
C(14)	48(3)	34(3)	60(4)	4(2)	-12(3)	-13(2)
C(15)	48(3)	37(3)	58(3)	2(2)	-7(3)	-17(2)
C(16)	49(3)	55(3)	72(4)	1(3)	-9(3)	-24(3)
C(17)	45(3)	53(3)	60(4)	2(3)	-10(3)	-21(3)
C(18)	48(3)	57(4)	56(4)	-1(3)	-7(3)	-18(3)

### 3.3.2.4 Diskussion der Strukturen von $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$

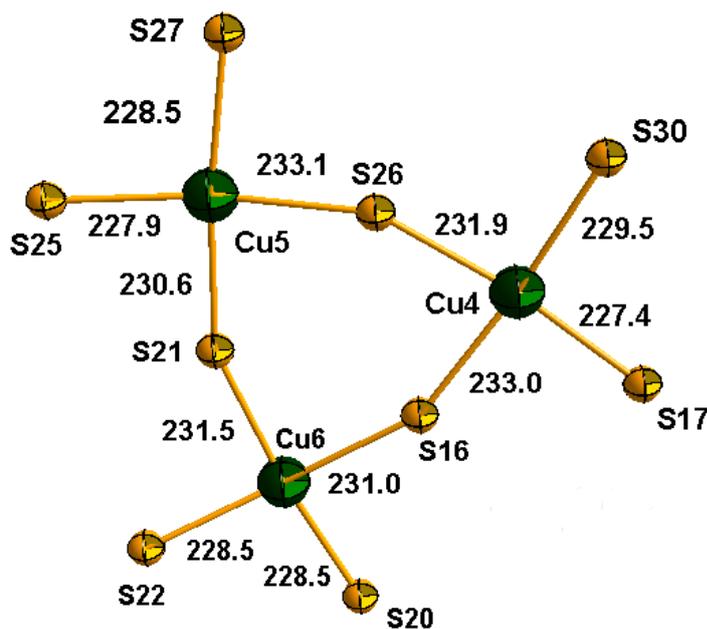
Aus der in Abbildung 3.18 gezeigten Elementarzelle wird deutlich, daß die Verbindung  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  aus diskreten Molekül-Ionen aufgebaut ist, einerseits aus annähernd kugelförmigen Tetrabutylphosphonium-Kationen und andererseits aus nahezu planaren trimeren einwertigen  $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Anionen. Die Zelle mit der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) enthält vier Formeleinheiten.



**Abbildung 3.18** – Ansicht der Elementarzelle von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Die anionischen  $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Einheiten bilden Schichten entlang der  $a/b$ -Ebene aus.

Die zwei kristallographisch unabhängigen, jedoch strukturell sehr ähnlichen, nahezu planaren Anionen bestehen aus je drei zweiwertigen Dimercaptotriithion-Liganden und drei Kupferatomen. Diese bilden alternierend aus den Kupfer- und einzelnen Schwefelatomen einen planaren, stark verzerrten Sechsring aus, wobei die Dimercaptotriithion-Anionen als dreizählige Liganden fungieren. Die Schwefelatome im Sechsring sind an zwei Kupferatome in einem Abstand zwischen 230,6 pm und 233,6 pm gebunden. Die äußeren koordinierenden Schwefelatome zeigen einen etwas kürzeren Abstand zu den Kupferatomen. Diese liegen zwischen 227,4 pm und 229,6 pm. Alle Bindungen sind als Einfachbindungen einzustufen. Die zentrale Cu-S-Einheit im  $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Anion ist in Abbildung 3.19 gezeigt.

Im  $Cu_3S_3$ -Ring liegen die S-Cu-S-Bindungswinkel in einem Bereich von  $84,3^\circ$  bis  $85,2^\circ$ ,

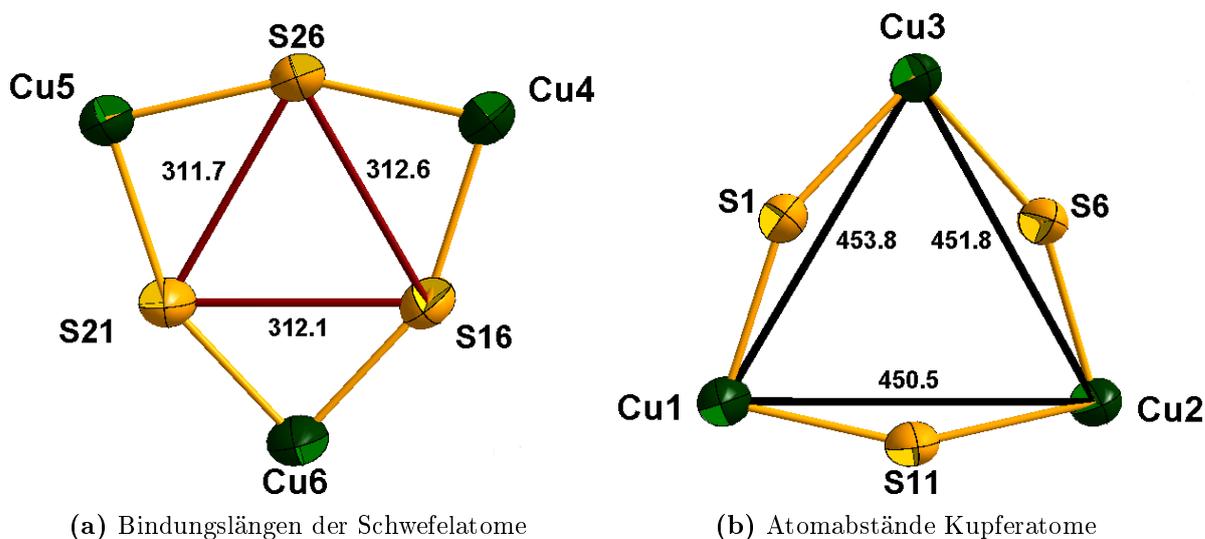


**Abbildung 3.19** – Gezeigt ist die Umgebung der Cu-Atome durch S-Atome im  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^{1-}$ -Anion in der Struktur von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Die Bindungslängen sind in pm angegeben.

die der Cu-S-Cu Bindungswinkel zwischen  $153,5^\circ$  und  $155,4^\circ$ . Eine andere Betrachtungsweise zeigt, dass sowohl die Kupferatome als auch die Schwefelatome ein gleichseitiges Dreieck ausbilden. Hier betragen die Bindungswinkel derselben Atomsorte zwischen  $59,8^\circ$  und  $60,2^\circ$ . Die Atomabstände zwischen den Cu-Atome liegen in einem Bereich von 451,6 pm bis 454,1 pm. Die Abstände zwischen den Schwefelatomen liegen in einem Bereich von 310,9 pm bis 313,0 pm und somit im Bereich der van der Waals-Wechselwirkung zweier Schwefelatome<sup>22</sup> und in Abbildung 3.20 gezeigt.

Die Bindungen der koordinierenden Schwefelatome zu den Kohlenstoffatomen im Ringsystem verhalten sich ähnlich wie die Cu-S-Bindungen. Die Bindung des mittleren Schwefelatoms liegt im Bereich von 173,2 pm bis 174,3 pm; die der beiden äußeren Bindungen sind etwas verkürzt und betragen zwischen 168,6 pm und 170,6 pm. Im Fünfring haben die C-C-Bindungen einen Abstand zwischen 137,1 pm bis 139,6 pm und liegen im aromatischen Bereich. Die C-S-Bindungen im Fünfring liegen im Bereich von 172,1 pm bis 174,1 pm. Die S-S-Bindungen mit einer Bindungslänge von 205,7 pm bis 206,4 pm sind als Einfachbindungen einzustufen. Die Bindungen im dreizähligen Liganden sind in Abbildung 3.22 dargestellt. Die verschiedenen dihedralen Winkel sind in der Tabelle 3.10 aufgelistet. Die einzelnen Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den folgenden Tabellen 3.11

<sup>22</sup>Pauling, L., *Nature of the Chemical Bond* **1960**, Cornell University Press; Ithaca, New York.



**Abbildung 3.20** – Dargestellt sind die beiden planaren alternierenden Cu-S-Sechsringe in der Struktur von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . Die Bindungslängen sind in pm angegeben.

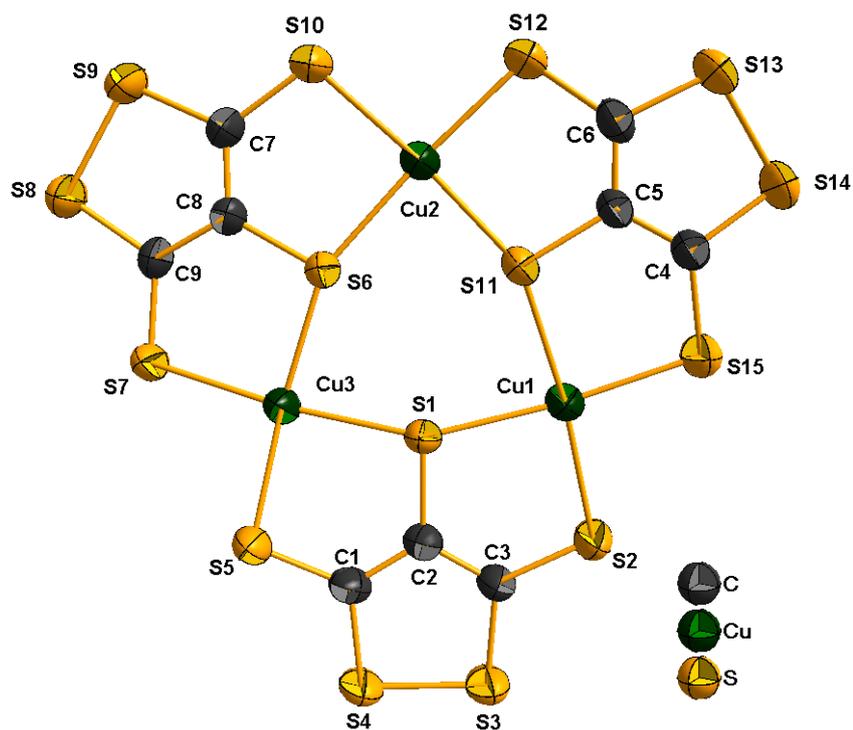
und 3.12 aufgelistet.

Die Interplanarwinkel weichen mit einem mittleren Wert von  $171,3^\circ$  für das Komplexanion A und  $170,5^\circ$  für das Komplexanion B erheblich von den quadratisch planaren Komplexen mit einem idealen Wert von  $180^\circ$  ab und zeigen die Verzerrung der nahezu planaren, einwertigen  $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Komplexanionen.

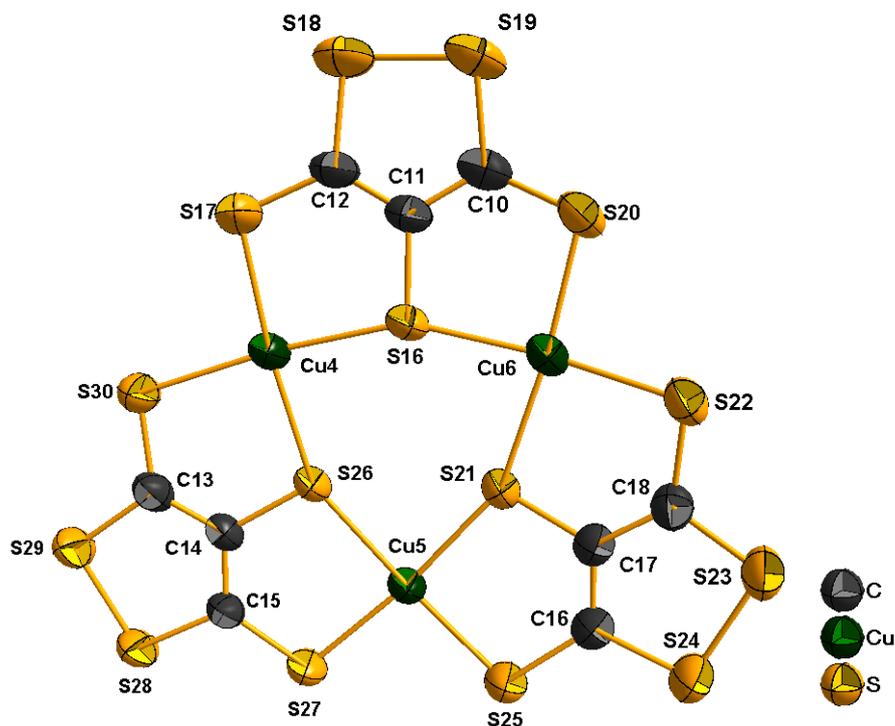
**Tabelle 3.10** – Der interplanare  $c_1$ -M- $c_2$ -Winkel / ° bzw.  $\lambda$  in  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	$\lambda$	Atome	$\lambda$
$c_1$ -Cu(1)- $c_2$	171,2(1)	$c_1$ -Cu(4)- $c_2$	171,3(1)
$c_1$ -Cu(2)- $c_2$	172,4(1)	$c_1$ -Cu(5)- $c_2$	169,5(1)
$c_1$ -Cu(3)- $c_2$	170,4(1)	$c_1$ -Cu(6)- $c_2$	170,6(1)

Die Lokalisierung einer Thiocarbonylgruppe, wie sie in den zuvor beschriebenen *Bis*-Chelaten zu finden ist, kann in den dreikernigen  $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Komplexanionen nicht beobachtet werden. Vielmehr fungieren die zweifach geladenen  $\beta$ - $(C_3S_5)^{2-}$ -Liganden als dreizählige Liganden, was mit einer Delokalisierung der Elektronendichte nahezu über das gesamte planare Molekül einhergeht. Eine Ausnahme bildet die S-S-Einfachbindung im Fünfring (Abb. 3.21).

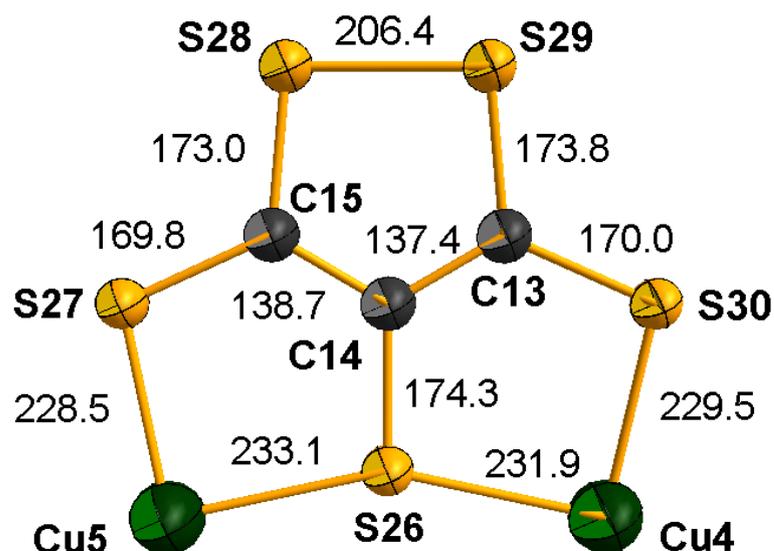


(a) Das kristallographisch unabhängige, dreikernige Komplexion A.



(b) Das kristallographisch unabhängige, dreikernige Komplexion B.

**Abbildung 3.21** – Die zwei kristallographisch unabhängigen  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ -Anionen in der Struktur von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.



**Abbildung 3.22** – Gezeigt ist die Koordination von einem der sechs unabhängigen  $\beta$ - $(\text{C}_3\text{S}_5)^{2-}$ -Liganden in der Struktur von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Die Bindungslängen sind in pm angegeben. Fungiert dmt als dreizähliger Ligand, wird deutlich, daß die Elektronendichte über weite Teile des Moleküls delokalisiert ist. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

**Tabelle 3.11** – Ausgewählte interatomare Abstände in / pm der Verbindung  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome Komplexanion A	Abstände	Atome Komplexanion B	Abstände
Cu(1)-S(2)	228,3(2)	Cu(4)-S(17)	227,4(2)
Cu(1)-S(14)	229,4(2)	Cu(4)-S(30)	229,4(2)
Cu(1)-S(15)	231,7(2)	Cu(4)-S(26)	231,8(2)
Cu(1)-S(1)	233,6(1)	Cu(4)-S(16)	232,9(2)
Cu(2)-S(10)	227,3(2)	Cu(5)-S(25)	227,8(2)
Cu(2)-S(11)	228,1(2)	Cu(5)-S(27)	228,4(2)
Cu(2)-S(15)	230,2(2)	Cu(5)-S(21)	230,5(2)
Cu(2)-S(6)	231,7(2)	Cu(5)-S(26)	233,1(2)
Cu(3)-S(7)	227,6(2)	Cu(6)-S(20)	228,4(2)
Cu(3)-S(5)	228,7(2)	Cu(6)-S(22)	228,5(2)
Cu(3)-S(6)	230,9(2)	Cu(6)-S(16)	231,0(2)
Cu(3)-S(1)	232,5(1)	Cu(6)-S(21)	231,5(2)

*Fortsetzung*

Atome Komplexanion A	Abstände	Atome Komplexanion B	Abstände
S(1)-C(2)	173,9(5)	S(16)-C(11)	173,2(5)
S(2)-C(3)	171,2(5)	S(17)-C(12)	170,5(6)
S(3)-C(3)	174,0(5)	S(18)-C(12)	174,1(5)
S(4)-C(1)	173,3(5)	S(19)-C(10)	173,6(6)
S(5)-C(1)	170,7(6)	S(20)-C(10)	168,6(7)
S(6)-C(8)	173,1(5)	S(21)-C(17)	174,2(6)
S(7)-C(9)	170,7(6)	S(22)-C(18)	170,1(6)
S(8)-C(9)	174,0(5)	S(23)-C(18)	172,1(6)
S(9)-C(7)	172,6(5)	S(24)-C(16)	173,1(6)
S(10)-C(7)	169,6(5)	S(25)-C(16)	170,6(6)
S(11)-C(6)	170,3(6)	S(26)-C(14)	174,3(5)
S(12)-C(6)	173,6(5)	S(27)-C(15)	169,8(6)
S(13)-C(4)	173,6(5)	S(28)-C(15)	173,0(5)
S(14)-C(4)	170,9(6)	S(29)-C(13)	173,8(5)
S(15)-C(5)	174,1(5)	S(30)-C(13)	170,0(6)
S(3)-S(4)	206,2(2)	S(18)-S(19)	205,7(3)
S(8)-S(9)	205,7(2)	S(23)-S(24)	206,0(2)
S(12)-S(13)	205,9(2)	S(28)-S(29)	206,4(2)
C(1)-C(2)	137,7(7)	C(10)-C(11)	138,6(8)
C(2)-C(3)	137,1(7)	C(11)-C(12)	137,1(8)
C(4)-C(5)	137,5(7)	C(13)-C(14)	137,4(8)
C(5)-C(6)	137,3(7)	C(14)-C(15)	138,7(7)
C(7)-C(8)	139,7(7)	C(16)-C(17)	138,3(8)
C(8)-C(9)	137,5(7)	C(17)-C(18)	138,0(8)

**Tabelle 3.12** – Ausgewählte Winkel in / ° in  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

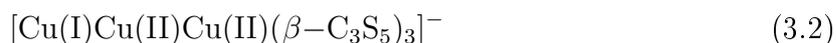
Atome Komplexanion A	Winkel	Atome Komplexanion B	Winkel
S(2)-Cu(1)-S(1)	88,5(5)	S(17)-Cu(4)-S(16)	89,1(6)
S(2)-Cu(1)-S(14)	97,3(6)	S(17)-Cu(4)-S(30)	96,5(6)
S(14)-Cu(1)-S(15)	89,4(5)	S(26)-Cu(4)-S(16)	84,5(5)
S(15)-Cu(1)-S(1)	84,5(5)	S(30)-Cu(4)-S(26)	89,5(6)
S(10)-Cu(2)-S(6)	89,8(5)	S(21)-Cu(5)-S(26)	84,4(5)
S(10)-Cu(2)-S(11)	94,7(6)	S(25)-Cu(5)-S(21)	89,5(6)
S(11)-Cu(2)-S(15)	89,9(6)	S(25)-Cu(5)-S(27)	96,6(6)
S(15)-Cu(2)-S(6)	85,2(5)	S(27)-Cu(5)-S(26)	88,9(5)
S(5)-Cu(3)-S(1)	89,6(5)	S(16)-Cu(6)-S(21)	84,8(5)
S(6)-Cu(3)-S(1)	84,2(5)	S(20)-Cu(6)-S(16)	89,6(6)
S(7)-Cu(3)-S(5)	96,4(6)	S(20)-Cu(6)-S(22)	95,6(6)
S(7)-Cu(3)-S(6)	89,4(5)	S(22)-Cu(6)-S(21)	90,1(6)
C(2)-S(1)-Cu(1)	102,9(2)	C(11)-S(16)-Cu(4)	102,6(2)
C(3)-S(2)-Cu(1)	103,1(2)	C(12)-S(17)-Cu(4)	102,6(2)
C(4)-S(14)-Cu(1)	102,0(2)	C(13)-S(30)-Cu(4)	102,1(2)
C(5)-S(15)-Cu(1)	102,7(2)	C(14)-S(26)-Cu(4)	102,1(2)
C(5)-S(15)-Cu(2)	102,1(2)	C(14)-S(26)-Cu(5)	102,6(2)
C(6)-S(11)-Cu(2)	102,0(2)	C(15)-S(27)-Cu(5)	103,3(2)
C(7)-S(10)-Cu(2)	102,6(2)	C(16)-S(25)-Cu(5)	102,6(2)
C(8)-S(6)-Cu(2)	102,1(2)	C(17)-S(21)-Cu(5)	102,9(2)
C(1)-S(5)-Cu(3)	101,5(2)	C(10)-S(20)-Cu(6)	102,4(2)
C(2)-S(1)-Cu(3)	101,1(2)	C(11)-S(16)-Cu(6)	102,2(2)
C(8)-S(6)-Cu(3)	102,4(1)	C(17)-S(21)-Cu(6)	101,6(2)
C(9)-S(7)-Cu(3)	102,8(2)	C(18)-S(22)-Cu(6)	102,1(2)
Cu(2)-S(15)-Cu(1)	154,3(6)	Cu(4)-S(26)-Cu(5)	155,1(7)
Cu(3)-S(1)-Cu(1)	153,5(6)	Cu(6)-S(16)-Cu(4)	154,9(7)
Cu(3)-S(6)-Cu(2)	155,1(7)	Cu(5)-S(21)-Cu(6)	155,4(8)

*Fortsetzung*

Atome Komplexanion A	Winkel	Atome Komplexanion B	Winkel
C(1)-S(4)-S(3)	94,9(2)	C(10)-S(19)-S(18)	95,5(2)
C(3)-S(3)-S(4)	94,8(2)	C(12)-S(18)-S(19)	95,1(2)
C(4)-S(13)-S(12)	95,3(2)	C(13)-S(29)-S(28)	95,3(2)
C(6)-S(12)-S(13)	94,9(2)	C(15)-S(28)-S(29)	95,0(2)
C(7)-S(9)-S(8)	95,5(2)	C(16)-S(24)-S(23)	95,1(2)
C(9)-S(8)-S(9)	95,0(2)	C(18)-S(23)-S(24)	95,4(2)
C(1)-C(2)-S(1)	121,3(4)	C(10)-C(11)-S(16)	120,7(5)
C(2)-C(1)-S(5)	124,7(4)	C(11)-C(10)-S(19)	114,8(5)
C(2)-C(1)-S(4)	115,9(4)	C(11)-C(10)-S(20)	125,0(5)
C(2)-C(3)-S(2)	124,8(4)	C(11)-C(12)-S(17)	125,5(4)
C(2)-C(3)-S(3)	115,8(4)	C(11)-C(12)-S(18)	115,4(4)
C(3)-C(2)-S(1)	120,3(4)	C(12)-C(11)-S(16)	120,0(4)
C(4)-C(5)-S(15)	120,2(4)	C(13)-C(14)-S(26)	120,7(4)
C(5)-C(4)-S(13)	115,2(4)	C(14)-C(13)-S(30)	125,3(4)
C(5)-C(4)-S(14)	125,5(4)	C(14)-C(13)-S(29)	115,3(4)
C(5)-C(6)-S(11)	124,9(4)	C(14)-C(15)-S(27)	124,6(4)
C(5)-C(6)-S(12)	115,6(4)	C(14)-C(15)-S(28)	115,6(4)
C(6)-C(5)-S(15)	120,7(4)	C(15)-C(14)-S(26)	120,5(4)
C(7)-C(8)-S(6)	120,7(4)	C(16)-C(17)-S(21)	120,0(4)
C(8)-C(7)-S(9)	115,5(4)	C(17)-C(16)-S(24)	115,3(4)
C(8)-C(7)-S(10)	124,5(4)	C(17)-C(16)-S(25)	124,8(4)
C(8)-C(9)-S(7)	124,0(4)	C(17)-C(18)-S(22)	124,7(5)
C(8)-C(9)-S(8)	115,8(4)	C(17)-C(18)-S(23)	115,0(5)
C(9)-C(8)-S(6)	121,3(4)	C(18)-C(17)-S(21)	121,3(4)
S(2)-C(3)-S(3)	119,4(3)	S(17)-C(12)-S(18)	119,1(4)
S(5)-C(1)-S(4)	119,4(3)	S(20)-C(10)-S(19)	120,2(3)
S(7)-C(9)-S(8)	120,2(3)	S(22)-C(18)-S(23)	119,8(3)
S(10)-C(7)-S(9)	120,0(3)	S(25)-C(16)-S(24)	119,9(3)
S(11)-C(6)-S(12)	119,5(3)	S(27)-C(15)-S(28)	119,8(3)
S(14)-C(4)-S(13)	119,3(3)	S(30)-C(13)-S(29)	119,4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118,4(5)	C(12)-C(11)-C(10)	119,2(5)
C(6)-C(5)-C(4)	119,0(5)	C(13)-C(14)-C(15)	118,8(5)
C(9)-C(8)-C(7)	118,1(5)	C(18)-C(17)-C(16)	118,6(5)

Vergleicht man die Bindungslängen mit der bereits in Abschnitt 3.1 beschriebenen anionischen tetrameren  $[\text{Cu}_4(\text{dmt})_4]^{2-}$ -Einheit in der Verbindung  $(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}_4(\text{dmt})_4]^{2-}$ , so sind diese im Rahmen der Standardabweichung identisch. Ein Unterschied besteht in den zwei verschiedenen S-Cu-S- bzw. Cu-S-Cu-Bindungswinkeln. Diese liegen in einem Bereich von  $114,5^\circ$  bis  $121,7^\circ$  für die S-Cu-S-Winkel und  $147,3^\circ$  bis  $155,9^\circ$  für die Cu-S-Cu-Winkel. Dies läßt sich durch die verzerrt tetraedische Koordination der Kupferatome im  $[\text{Cu}_4(\text{dmt})_4]^{2-}$ -Anion erklären.

Die Ladung der planaren anionischen Baueinheit ergibt sich einerseits aus der Anzahl der in der Elementarzelle vorliegenden Tetrabutylphosphonium-Kationen und andererseits aus der Zusammensetzung des anionischen Moleküls. Die zweifach geladenen  $\beta\text{-}(\text{C}_3\text{S}_5)^{2-}$ -Liganden ergeben eine negative Gesamtladung von -6, sodaß formal zwei Kupfer(II)atome neben einem Kupfer(I)atom vorliegen. Desweiteren liegen Anionen und Kationen in der Elementarzelle in einem Verhältnis von 1 zu 1 vor. Daraus kann folgende Formel der chemischen Valenz postuliert werden:

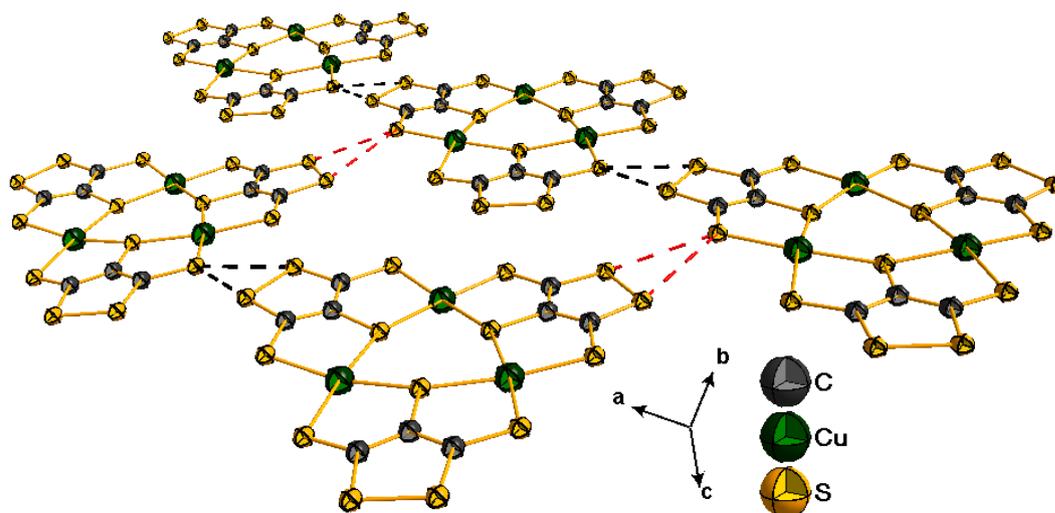


Die einzelnen dreikernigen Komplexionen bilden über Schwefelatome assoziierte Stränge entlang der kristallographischen *a*-Achse. Innerhalb eines Stranges werden die Anionen A über intermolekulare S-S-Wechselwirkungen, welche kürzer sind, als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Schwefelatome<sup>24</sup>, verbrückt. Hier ist jeweils das Schwefelatom S(2) über die Schwefelatome S(8) und S(9) mit einem weiteren Komplex A verbrückt. Der Abstand zwischen S(2) und S(9) beträgt 327,1 pm und ist somit die stärkste intermolekulare S-S-Wechselwirkung innerhalb dieser Struktur. Der zweite Abstand zwischen S(2) und S(8) beträgt 344,6 pm und ist damit die schwächste intermolekulare S-S-Wechselwirkung innerhalb dieser Struktur. Die Verbrückung zwischen den Komplex B sind ähnlich ausgebildet. Hier gibt es intermolekulare Wechselwirkungen einerseits zwischen S(17) und S(23) mit einem Abstand von 338,1 pm und andererseits zwischen S(17) und S(24) mit einem Abstand von 342,5 pm. Die Verknüpfung der einzelnen Komplexe miteinander und untereinander ist in Abbildung 3.23 dargestellt.

Die einzelnen Stränge verlaufen parallel zur kristallographischen *a*-Achse und sind wiederum über intermolekulare S-S-Wechselwirkungen in Form eines in der *a/b*-Ebene liegenden Doppelstrang miteinander verknüpft. Hier wird die Vernetzung über das Schwefelatom S(7) vom Komplex A zu den Schwefelatomen S(28) und S(29) des Komplexions

<sup>23</sup>A. E. Pullen, J. Piotraschke, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 793.

<sup>24</sup>Ist der Abstand zweier Schwefelatome kleiner als 370 pm so findet eine Wechselwirkung statt.



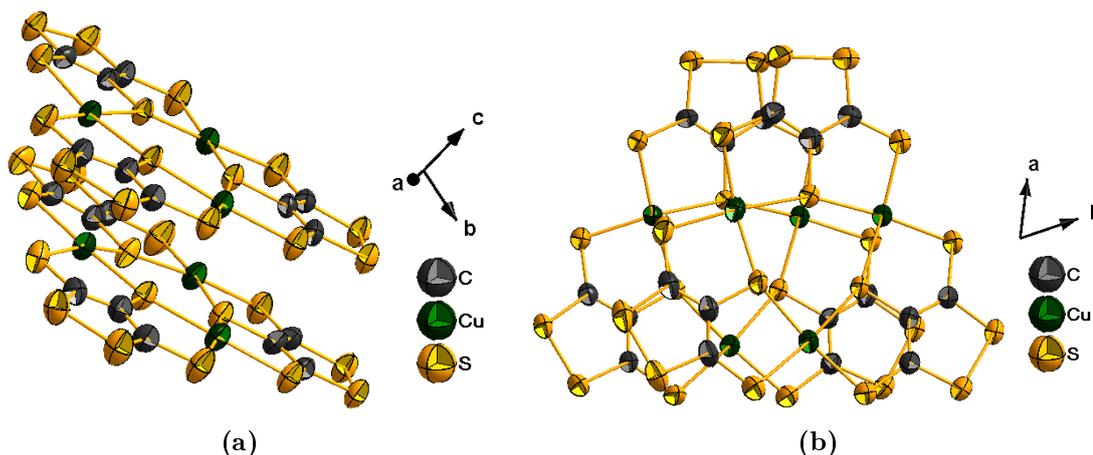
**Abbildung 3.23** – Gezeigt ist der Doppelstrang, bestehend aus parallel verlaufenden anionischen  $[\text{Cu(I)Cu(II)Cu(II)}(\beta\text{-C}_3\text{S}_5)_3]^-$ -Einheiten der Komplexionen A und B entlang der  $a$ -Achse. Die schwarz gestrichelten Linien stehen für die Wechselwirkungen der einzelnen Anionen untereinander; dagegen zeigen die rot gestrichelten Linien die Wechselwirkung zwischen dem Komplex A und dem Komplex B.

B ausgebildet. Die Schwefelatome S(3) und S(4) des Komplexions A sind wiederum mit dem Schwefelatom S(27) vom Komplexion B vernetzt. Die Bindungslängen sind bei beiden Verknüpfungen so gut wie gleich lang und betragen im Mittel 331,1 pm und 338,1 pm. Zur Übersicht sind die einzelnen intermolekularen S-S-Wechselwirkungen in der Struktur von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$  in der Tabelle 3.13 aufgelistet.

**Tabelle 3.13** – Die S-S-Abstände / pm zwischen den Komplexionen A und B in  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
Komplex A → A S(2)-S(8)	327,1(1)	Komplex A → B S(7)-S(28)	338,4(1)
Komplex A → A S(2)-S(9)	344,6(1)	Komplex A → B S(7)-S(29)	331,0(1)
Komplex B → B S(17)-S(23)	338,1(1)	Komplex B → A S(27)-S(3)	338,0(1)
Komplex B → B S(17)-S(24)	342,5(1)	Komplex B → A S(27)-S(4)	331,3(1)

Die Struktur von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  zeigt einen bemerkenswerten Aufbau in der Anordnung von Kationen und Anionen. Der Unterschied in der Gestalt der Ionen - nahezu kugelförmig für  $(P(C_4H_9)_4)^+$  und scheibenförmig für  $[Cu_3(dmt)_3]^-$  - bedingt eine Anordnung, die von einer einfachen Ionenpackung weit abweicht. Die Kationen und Anionen sind vielmehr in einer Schichtstruktur angeordnet, wobei die Stapelfolge Kation-Anion-Anion-Kation entlang der kristallographischen  $c$ -Achse verwirklicht wird (Abbildung 3.25).



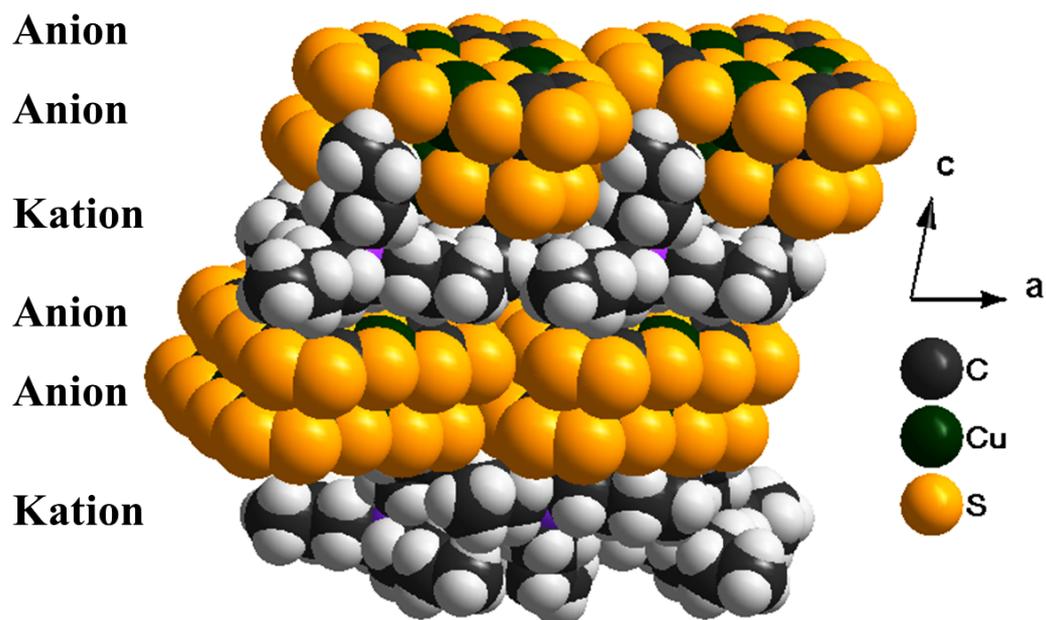
**Abbildung 3.24** – Gezeigt ist die Anordnung der beiden Komplexionen A und B in der Verbindung  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  aus zwei verschiedenen Perspektiven. Die Abstände der Schwefelatome liegen knapp über dem gemeinsamen van-der-Waals-Abstand zweier Schwefelatome von 370 pm.

Zwischen den einzelnen Schichten, welche in der  $a/b$ -Ebene liegen, befinden sich die Tetrabutylphosphonium-Kationen. Diese isolieren die einzelnen Schichten voneinander, so daß von einer zweidimensionalen Struktur ausgegangen werden kann. Die Überlappung der beiden Komplexionen A und B ist in Abbildung 3.24 gezeigt und die daraus entstehende Schicht in der Elementarzelle in Abbildung 3.25.

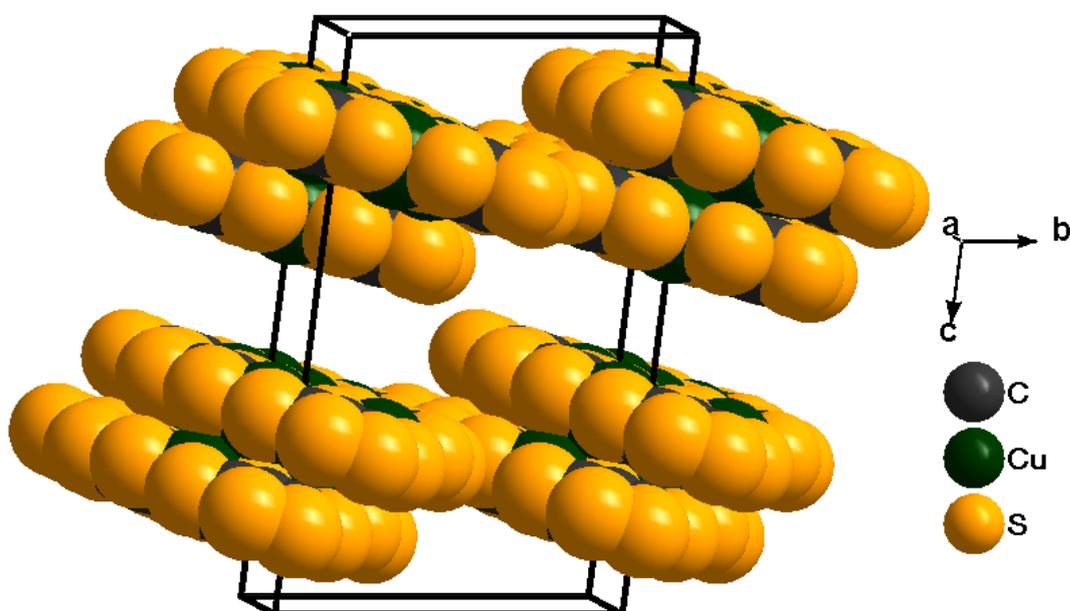
In der Struktur von  $(N(C_4H_9)_4)_2[Cu_4(dmt)_4]$ <sup>25</sup> sind S-S-Wechselwirkungen zwischen den Anionen ebenfalls vorhanden. Hier sind die Schwefelatome der S-S-Einfachbindung über die S-S-Einfachbindungen der Nachbarmoleküle zu einer Kolumnarstruktur assoziiert. Weitergehende Untersuchungen der Leitfähigkeit bzw. des magnetischen Verhaltens sind allerdings nicht publiziert worden.

Durch die Synthese von phasenreinen  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  konnten weiterführende Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften und der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

<sup>25</sup>A. E. Pullen, J. Piotraschke, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 793.



**Abbildung 3.25** – Gezeigt ist die Stapelfolge der Ionen in der Struktur von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Die  $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ -Kationen und  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ -Anionen sind mit dem CPK-Modell dargestellt.

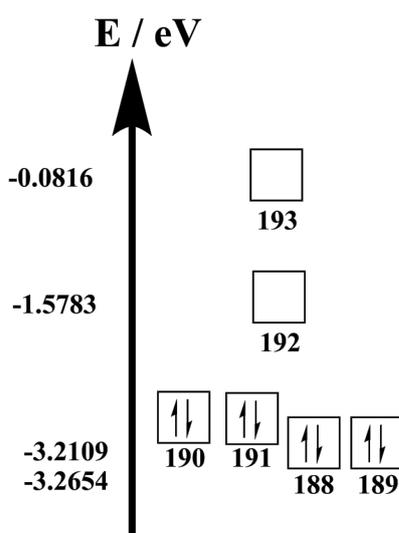


**Abbildung 3.26** – Gezeigt sind die Schichten bestehend aus den  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ -Anionen in der Elementarzelle von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Die  $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ -Kationen sind weggelassen.

3.3.2.5 Physikalischen Eigenschaften von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ 

## Magnetische Messungen

Durch die schon zuvor ausgeführte genauere Betrachtung der Ladungsverteilung zwischen Kationen und Anionen in der Elementarzelle und der Zusammensetzung der anionischen gemischtvalenten Komplexverbindung wurde dem Anion die einwertige, negative Ladung zugeordnet. Dies hat zur Folge das formal zwei Kupfer(II)atome mit einer  $d^9$ -Konfiguration und ein Kupfer(I)atom mit einer  $d^{10}$ -Konfiguration im Anion vorliegen. Aus dieser Annahme resultieren zwei verschiedene magnetische Zustände. Einerseits ist in einem Triplett-Zustand davon auszugehen, das zwei ungepaarte Elektronen in den jeweiligen SOMOs<sup>26</sup> vorhanden sein können und somit paramagnetisches Verhalten auftritt, andererseits könnten in einem Singulett-Zustand die zwei ungepaarten Elektronen in einem gemeinsamen HOMO<sup>27</sup> lokalisiert sein. Dieser Zustand hätte diamagnetisches Verhalten zur Folge. Das berechnete MO-Diagramm des Singulett-Zustands ist in Abbildung 3.27 dargestellt.



**Abbildung 3.27** – Das berechnete MO-Diagramm des Singulett-Zustandes der Verbindung  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$ . Hierzu wurde die Berechnung der Elektronendichte auf dem B3LYP/6-311-G\*-Niveau durchgeführt. Die beiden höchsten besetzten Molekülorbitale 190/191 sind entartet. Nur energetisch wenig darunterliegend befinden sich die beiden nächsten entarteten Molekülorbitale 188/189.

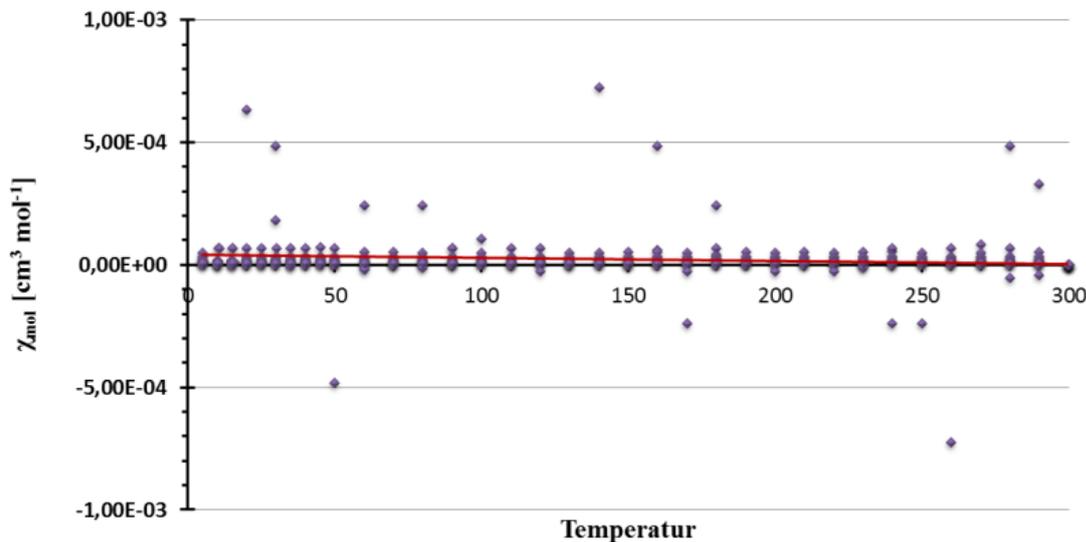
Gut zu erkennen ist die Entartung der Molekülorbitale 188 und 189 mit einer Energie von -3,2654 eV und der Molekülorbitale 190 und 191 mit einer Energie von -3,2109 eV.

<sup>26</sup>SOMO steht als Abkürzung für **S**ingly **O**ccupied **M**olecular **O**rbital

<sup>27</sup>HOMO steht als Abkürzung für **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital

Der Energieunterschied zwischen den entarteten Molekülorbitalen 188/189 und 190/191 beträgt 0,0545 eV bzw. 0,002 Hartree; diese Zustände sind im Rahmen der Fehlergenauigkeit dieser Berechnung als energiegleich anzusehen. Eine vorher durchgeführte Symmetrieoptimierung für das Komplexanion in der Punktgruppe  $C_{3h}$  und anschließender Berechnung der einzelnen Molekülorbitale brachte keine Änderung in der energetischen Reihenfolge der Molekülorbitale mit sich. Im Rahmen der Methodengenauigkeit wurde das  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ -Anion als  $C_{3h}$  symmetrisch bestätigt. Der energetische Unterschied zwischen ohne Symmetriebeschränkungen und mit  $C_{3h}$ -Symmetriebeschränkungen optimierter Struktur beträgt  $\Delta E = 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ist unter der Methodengenauigkeit als energiegleich zu betrachten.

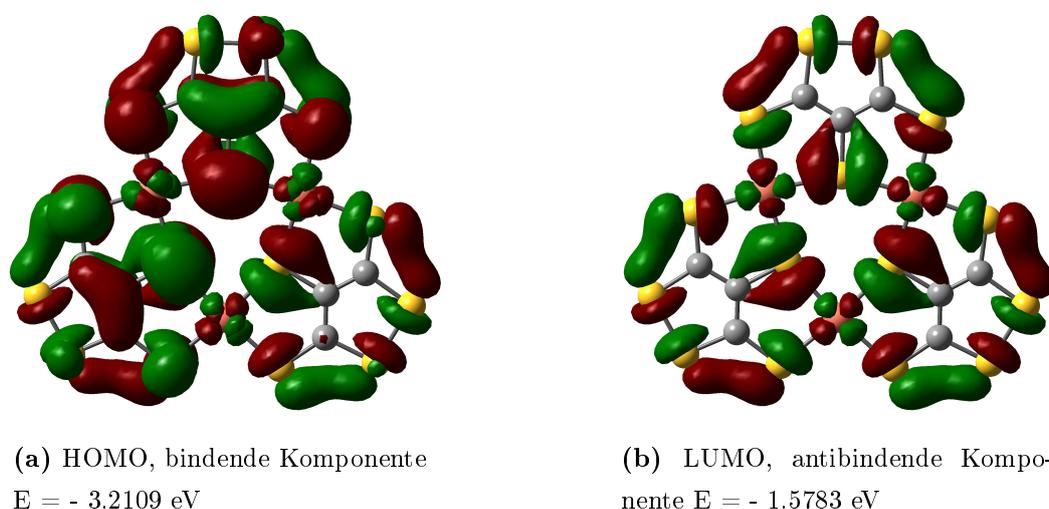
Für eine Messung der molaren Suszeptibilität wurde eine Probe von 7,8819 mg in ein Quarzglasröhrchen mit 2 mm Innendurchmesser gefüllt und das Röhrchen unter Schutzgasatmosphäre mit einem Knallgasbrenner zugeschmolzen ( $m_{\text{SiO}_2} = 6,7382 \text{ mg}$ ). Dabei wurde unter dem Mikroskop kontrolliert, ob die Substanz durch das Abschmelzen in Mitteleidenschaft gezogen wurde. Die Messung erfolgte bei Temperaturen zwischen 300 K und 30 K in Schritten von  $\Delta T = 10 \text{ K}$  bei verschiedenen Feldstärkengradienten. Abbildung 3.28 zeigt die magnetische Messung, die mittels einer Faraday-Waage durchgeführt wurde.



**Abbildung 3.28** – Verlauf der molaren Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ . Aufgetragen ist die magnetische Molsuszeptibilität  $\chi_{mol}$  [ $\text{cm}^3/\text{mol}^{-1}$ ] gegen die Temperatur  $T$  [K]. Die Ausgleichsgerade verläuft parallel entlang der x-Achse und zeigt somit diamagnetisches Verhalten.

Die Ausgleichsgerade verläuft parallel zur X-Achse. Die Messung zeigt das Verhalten einer diamagnetischen Substanz und somit das Vorliegen der Singulett-Zustands.

Durch die Berechnung des Singulett-Zustands als globales Minimum der Verbindung  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$  mittels der DFT-Methode<sup>28</sup> konnte das experimentelle Ergebnis bestätigt werden. Die zwei entarteten höchsten besetzten Molekülorbitale des Moleküls sind jeweils mit zwei Elektronen gefüllt. Das Komplexion liegt im Singulett-Zustand vor. Nach dieser Berechnung ist der Singulett-Zustand nur um  $4,28 \text{ kJ mol}^{-1}$  energetisch günstiger als der Triplett-Zustand und somit im Rahmen der Fehlertoleranzen energetisch als gleich zu betrachten. In Abbildung 3.29 ist das höchste besetzte und das niedrigste nichtbesetzte Molekülorbital für das Komplexanion  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$  im Singulett-Zustand dargestellt.



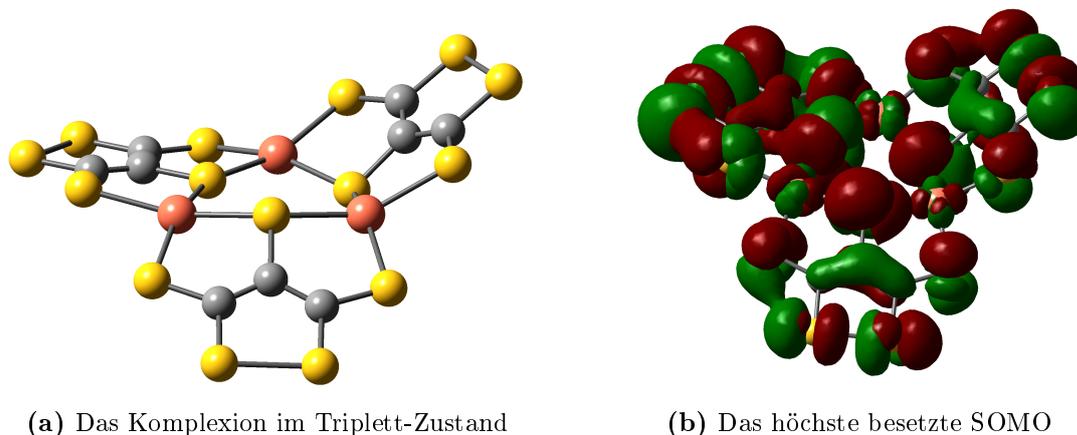
**Abbildung 3.29** – Die Isooberflächendarstellung ( $I = 0.02 \text{ e Bohr}^{-3}$ ) des höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals in  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$  im Singulett-Zustand. Den Berechnungen liegt eine  $C_1$ -Symmetrie des Moleküls zugrunde.

Gut zu erkennen in der qualitativen Betrachtung der Molekülorbitale ist die Delokalisierung der  $\pi$ -bindenden Komponenten der Elektronendichte im HOMO über das planare System. Im LUMO sind entsprechend die  $\pi$ -antibindenden Komponenten zu sehen<sup>29</sup>.

Desweiteren wurden Berechnungen für den Triplett-Zustand des Komplexaniones durchgeführt. Auch hier wird von einer  $C_1$ -Symmetrie des Moleküles ausgegangen. Im Gegensatz zum nahezu planaren Komplexanion im Singulett-Zustand ist nach den Berechnungen das Komplexanion im Triplettzustand verzerrt. Hier sind zwei der drei Dimercaptotriithion-

<sup>28</sup>DFT steht für Dichtefunktionaltheorie

<sup>29</sup>Die Berechnungen wurde ohne Symmetrie-Einschränkung durchgeführt. Vielmehr wurden die Strukturparameter der Kristallstrukturaufklärung entnommen und dem Molekül die vorhandene Symmetrie  $C_1$  zugeordnet.



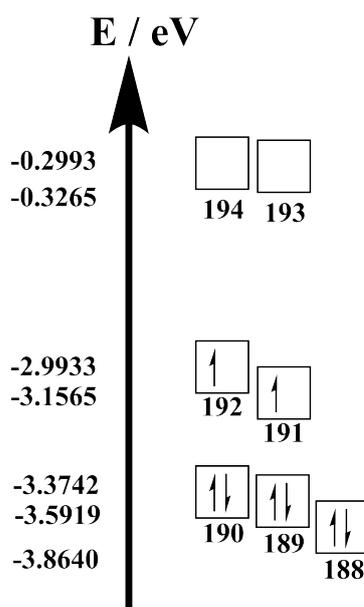
**Abbildung 3.30** – Dargestellt ist links die berechnete Struktur des  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ -Ion im Triplett-Zustand, rechts die Isooberflächendarstellung ( $I = 0.02 \text{ e Bohr}^{-3}$ ) des höchsten besetzten SOMOs. Den Berechnungen liegt eine  $C_1$ -Symmetrie des Moleküls zugrunde.

Liganden einmal unterhalb des Cu-S-Sechsrings und einmal oberhalb des Sechsrings<sup>30</sup> angeordnet. Der dritte Ligand befindet sich in der Ebene des Sechsrings. In Abbildung 3.30 ist das berechnete Komplexanion  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$  im Triplett-Zustand dargestellt, sowie eines der besetzten SOMOs. Auch hier ist die Delokalisierung der  $\pi$ -bindenden Komponenten der Elektronendichte gut zu erkennen. In Abbildung 3.31 ist das berechnete MO-Diagramm des Triplett-Zustandes von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$  gezeigt. Hier liegen im Gegensatz zum Singulett-Zustand keine entarteten Molekülorbitale vor. Allerdings liegen die zwei einfach besetzten Molekülorbitale 191 und 192 energetisch nur 0,1632 eV auseinander. Obwohl die berechneten Energien beider Spin-Zustände nahezu energiegelich sind, wird in der Kristallstruktur nur das planare Komplexanion bzw. der Singulett-Zustand vorgefunden. Eine Population in den Triplett-Zustand wird trotz der sehr geringen energetischen Unterschiede<sup>31</sup> nicht gefunden. Dies wird durch den Diamagnetismus der Substanz experimentell bewiesen. Desweiteren könnte dies die ungewöhnliche Kristallpackung in der Struktur von  $(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}_4(\text{dmt})_4]$ , wie sie zuvor beschrieben worden ist, erklären.

<sup>30</sup>Vergleich siehe  $(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Cu}_4(\text{dmt})_4]$  Kapitel 3.1. Hier sind jeweils zwei der vier Liganden einmal unterhalb bzw. oberhalb des Cu-S-Achtrings angeordnet.

<sup>31</sup>Der energetische Unterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand beträgt nur 4,28 kJ/mol. Somit sind beide Zustände als energetisch gleich zu betrachten. Im Triplett-Zustand wäre eine Verzerrung der Struktur sichtbar. Wird der Triplett-Zustand in der Singulett-optimierten Struktur gerechnet, d.h. das Molekül weist Planarität auf und hat die Punktgruppe  $C_{3h}$ , ist der energetische Unterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand 14,7 kJ/mol. Daraus würde sich eine Population des Triplett-Zustandes ableiten. Dies wird aber nicht beobachtet.

Die Spins der Cu-Atome können in Mehrkernkomplexen über verbrückende Liganden oder direkt aufgrund ihrer direkter Nähe wechselwirken. Da die Abstände der Cu-Atome zwischen 450,3 pm und 453,8 pm betragen, kann die direkte Spinkopplung ausgeschlossen werden. In Mehrkernkomplexen in denen die magnetischen Zentren über Brückenliganden verknüpft sind, ist die häufigste Wechselwirkung die antiferromagnetische Kopplung. Hierbei richtet sich der Spin der beiden benachbarten Zentren im Grundzustand antiparallel aus, bzw. der diamagnetische Zustand mit  $S = 0$  ist bevorzugt.

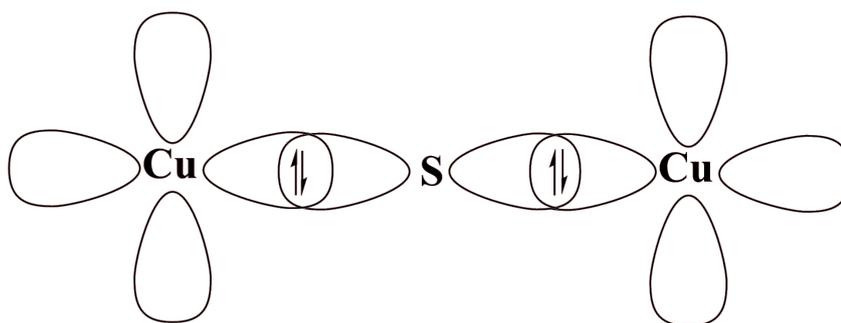


**Abbildung 3.31** – Das berechnete MO-Diagramm des Triplett-Zustandes des Anions  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ . Hier liegen im Gegensatz zum Singulett-Zustand keine entarteten Molekülorbitale vor. Allerdings liegen die zwei einfach besetzten Molekülorbitale energetisch nur 0,1632 eV auseinander.

Der Weg dieser Kopplung ist der Superaustausch entlang des Pfades Cu(A)-S-Cu(B), wobei das S-Atom als  $\mu$ -verbrückender Ligand fungiert. Zwei jeweils einfach besetzte  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der annähernd quadratisch-planar koordinierten Cu-Atome werden durch ein doppelt besetztes p-Orbital des Schwefels miteinander verbunden. Die bindende Wechselwirkung zwischen dem Metallatomorbital A und dem p-Orbital des Schwefels, induziert eine Spin-Paarung im Überlappungsbereich des Metallorbitals B und dem p-Orbital des Schwefels und ist in Abbildung 3.32 dargestellt. Durch die Spin-Paarung der beiden Metallzentren wird eine antiferromagnetische Kopplung<sup>32</sup> induziert.

Je stumpfer der Cu-S-Cu-Winkel ist, desto größer die Kopplungskonstante  $J$ .  $J$  ist ein

<sup>32</sup>Die Goodenough-Kanamori-Regeln beschreiben solche Beziehungen zueinander.



**Abbildung 3.32** – Modell für die antiferromagnetische Kopplung der Elektronenspins der Cu(II)-Ionen entlang des Kupfer-Schwefel-Kupfer-Pfades im  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ -Ion. Jeweils das einfach besetzte d-Orbitale zweier Metallzentren überlappen mit dem zweifach besetzten p-Orbital eines Brückenligandes. Die bindende Wechselwirkung zwischen dem Metallorbital A und dem p-Orbital des Schwefels, induziert eine Spin-Paarung im Überlappungsbereich des Metallorbitals B und dem p-Orbital des Schwefels.

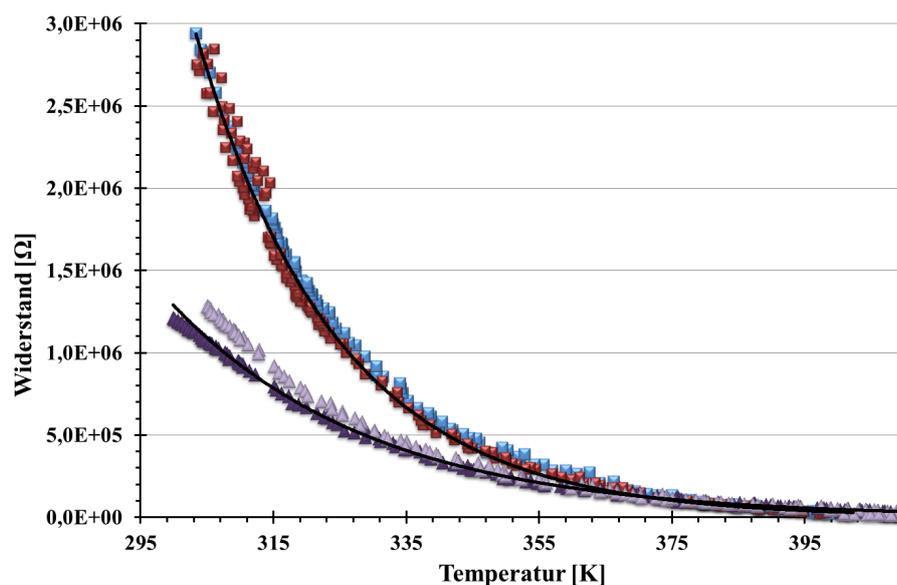
Ausmaß der Kopplung, das die Energie für die Entkopplung der Spins an den jeweiligen Spin-Zentren A und B beschreibt<sup>33,34</sup>. Die Cu-S-Cu-Winkel liegen in den dreikernigen Anionen zwischen  $153,5^\circ$  bis  $155,4^\circ$ . Bei diesen Winkeln wird eine so große Kopplungskonstante erwartet, daß der angeregte Triplettzustand auch bei Raumtemperatur so gut wie nicht populiert ist. Diese Annahmen wird durch das diamagnetische Verhalten dieser Substanz unterstützt.

#### Leitfähigkeitsmessungen von $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$

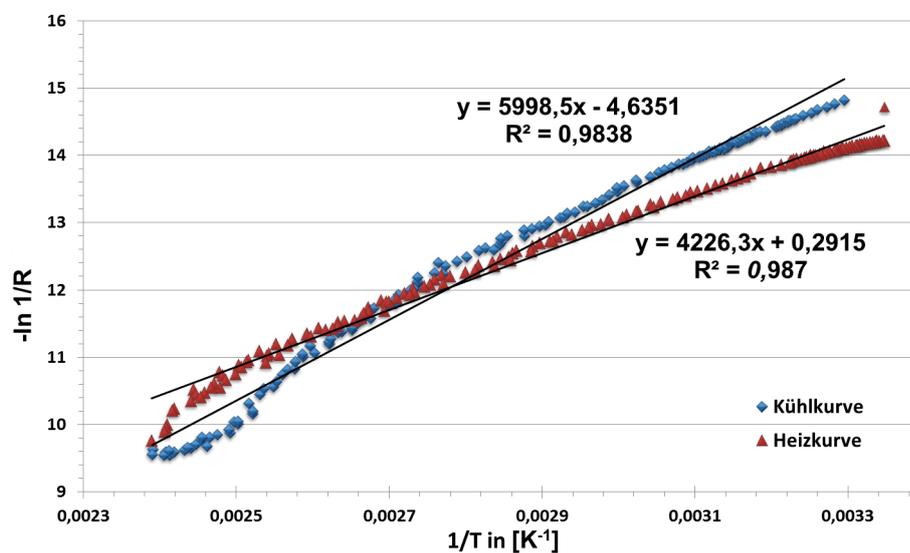
Die Wechselwirkungen entlang der zuvor beschriebenen Doppelstränge begründen eine elektrische Leitfähigkeit der Substanz. Um dies zu überprüfen, wurden die hergestellten Kristalle zermörsert und mit einer Handpresse zu einem Pressling mit einem Durchmesser von 6 mm gepresst. Die Probe wurde mittels Gleichstrom und mit Hilfe der Zwei-Punkt-Technik im Temperaturbereich zwischen 300 K und 400 K auf seine Leitfähigkeit hin untersucht. Die Probe wurde während der Heizphase und der Abkühlphase bei verschiedenen Spannungen vermessen. Die Auftragung des elektrischen Widerstands als Funktion der Temperatur von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$  ist in Abbildung 3.32 gezeigt. In Abbildung 3.33 ist die Arrhenius-Auftragung der Messdaten  $-\ln(1/R)$  gegen  $f(1/T)$  dargestellt.

<sup>33</sup>A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1971**, 5, 45.

<sup>34</sup>O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 62, 3.



**Abbildung 3.33** – Der Pressling von zermörserten Kristallen der Verbindung  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  zeigt das Verhalten eines Halbleiters. Die gezeigten Kurven fallen exponentiell ab. Gezeigt sind zwei Zyklen der Messung.



**Abbildung 3.34** – Die Arrhenius-Auftragung der Messdaten  $-\ln(1/R)$  gegen  $f(1/T)$  von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  ergeben Geraden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wird die Bandlücke berechnet. Die Substanz zeigt Verhalten das eines Halbleiters. Die rot gefärbten Dreiecke stellen die Messdaten der Aufheiz- und die blau gefärbten Vierecke stellen die Messdaten der Abkühlgeraden dar.

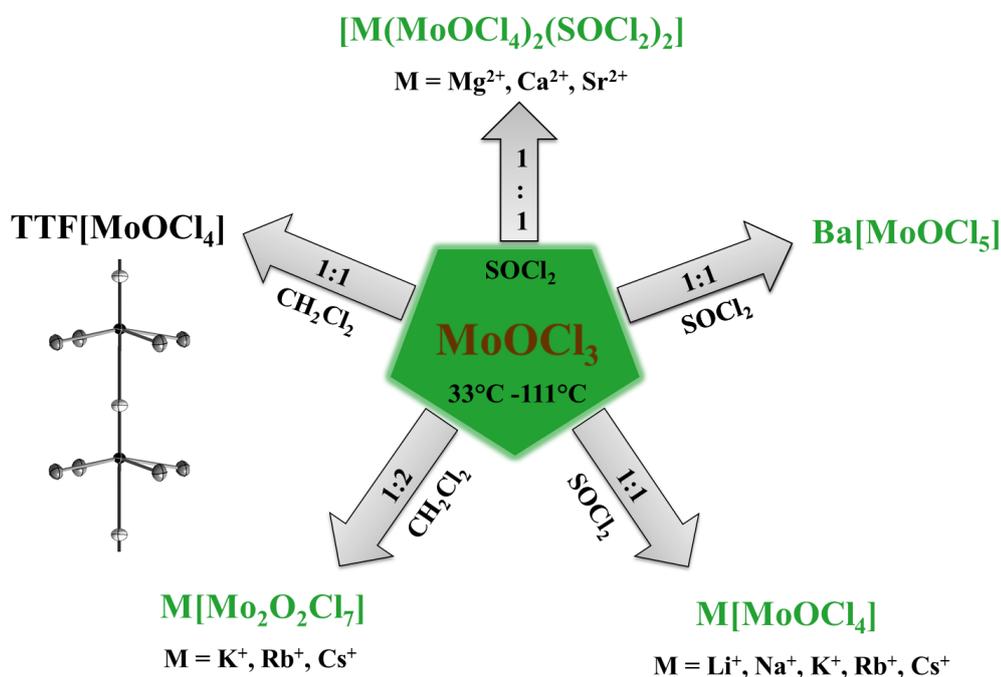
Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden im Arrhenius-Diagramm  $-\ln(1/R)$  gegen  $(1/T)$  konnte die Aktivierungsenergie für den thermischen Transport für die Heiz- und Abkühlzyklen zu 0,35 eV bis 0,52 eV berechnet werden.  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  zeigt somit das Verhalten eines Halbleiters mit einer geringen Bandlücke.

Die relativ große Differenz der einzelnen Werte für die Aktivierungsenergie ist der Zweipunktmessmethode geschuldet. Bei dieser zyklischen Messung ändert sich der Übergangswiderstand zwischen den Kontaktstempeln und dem Pressling, auch sind Reaktionen der Kontaktstifte mit dem Pressling nicht auszuschließen.

# Kapitel 4

## Zusammenfassung und Ausblick

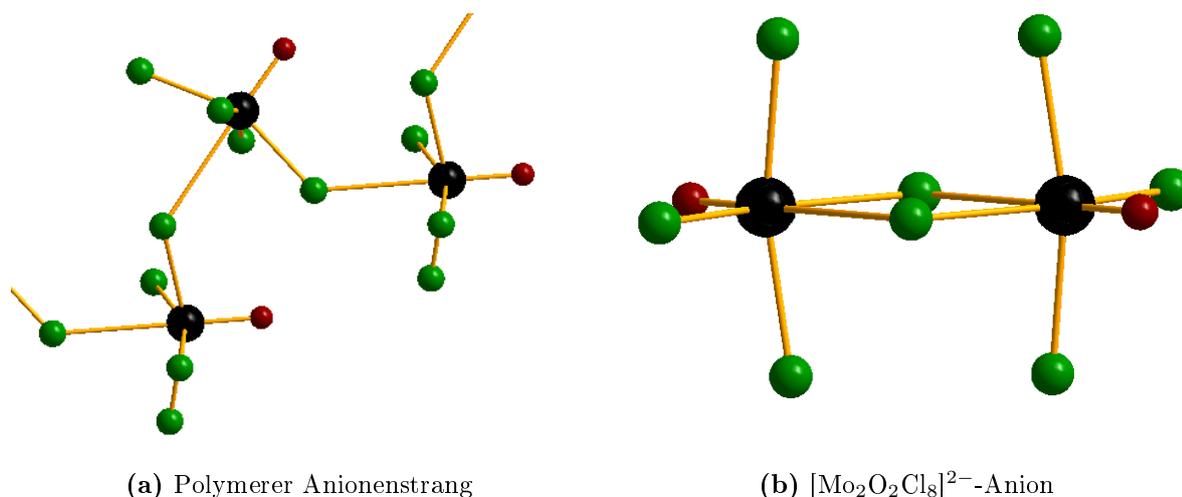
Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine Synthese für eindimensionale, polymere Stränge der Zusammensetzung  $\frac{1}{\infty} \{[\text{MoOCl}_4]^{-}\}$  zu entwickeln und entstehende Produkte zu charakterisieren. Hierzu kamen neben den kugelförmigen Kationen der Alkali- und Erdalkalichloride auch das planare, organische Radikal-Kation Tetrathiofulvalenyl zum Einsatz. Die Synthese der Oxochloromolybdate(V) gelingt auf unterschiedlicher Weise. Allen Syntheserouten gemeinsam ist die Solvothermalsynthese und der Ausschluß von Feuchtigkeit.



**Abbildung 4.1** – Die möglichen Syntheserouten der in dieser Arbeit vorgestellten Oxochloromolybdate(V). Die Umsetzung von  $\text{TTFCl}_{0,66}$  mit  $\text{MoOCl}_3$  in Dichlormethan führt zu den gewünschten eindimensionalen polymeren  $\frac{1}{\infty} \{[\text{MoOCl}_4]^{-}\}$  Strängen.

Durch das vorherige Ausfrieren des Lösungsmittels mit einem Ethanol/Trockeneis-Gemisch wurden die Solvothermalsynthese in evakuierten Glasampullen mit extra dicken Glaswänden durchgeführt. In der hier vorliegenden Arbeit kamen Dichlormethan und Thionylchlorid als Lösungsmittel zum Einsatz. Die Reaktionstemperatur lag zwischen 33 °C und 111 °C. Hierbei reagierten die Edukte in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion miteinander ab. Eine Übersicht der einzelnen Synthesen zeigt Abbildung 4.1.

Ausgehend von der bereits bekannten Kaliumverbindung konnten alle Vertreter der Verbindungsklasse der Alkalioxochloromolybdate(V) mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M^+[MoOCl_4]$  mit  $M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$  und  $Cs^+$  synthetisiert werden. Allen smaragdgrünen Alkalitetrachlorooxomolybdaten(V) gemeinsam ist der ionische Aufbau aus einwertigen Alkali-Kationen und den quadratisch-pyramidalen  $[MoOCl_4]^-$ -Anionen. Die Verknüpfungsmuster der Anionen zeigen zwei unterschiedliche Möglichkeiten (Abbildung 4.2).

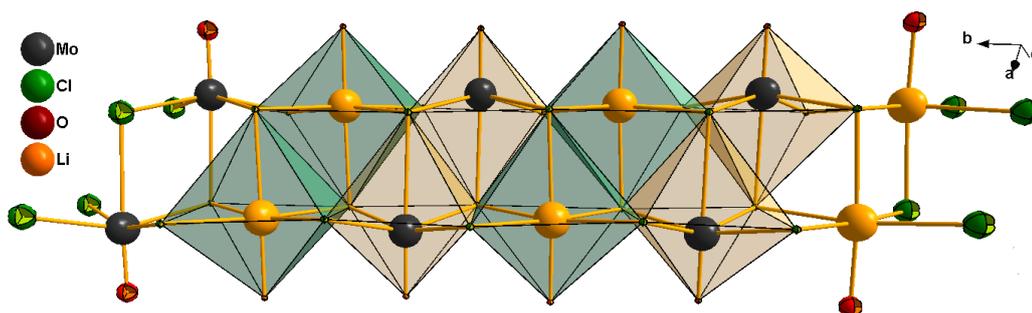


**Abbildung 4.2** – Strukturmerkmale der Alkalioxochloromolybdate(V). In den Strukturen  $K[MoOCl_4]$ ,  $Rb[MoOCl_4]$  und  $Cs[MoOCl_4]$  liegen die Anionen als eindimensionale polymere Anionenstränge vor. In den beiden Homologen  $Li[MoOCl_4]$  und  $Na[MoOCl_4]$  liegen dimere  $[Mo_2O_2Cl_8]^{2-}$ -Ionen vor.

In den isotypen Strukturen  $K[MoOCl_4]$ ,  $Rb[MoOCl_4]$  und  $Cs[MoOCl_4]$  liegen die Anionen in Form von quadratisch-pyramidalen  $[MoOCl_4]^-$ -Ionen vor, welche über  $Mo \cdots Cl$ -Kontakte zu unendlichen Zickzack-Ketten assoziiert sind. Die Kationen sind zwischen diesen Ketten lokalisiert. Wird der Radius der Kationen verkleinert, dimerisieren dagegen zwei quadratisch-pyramidale  $[MoOCl_4]^-$ -Ionen über zwei verschieden lange Chlo-

robrücken zum zentrosymmetrischen dimeren  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anion. Dieses Koordinationsmuster liegt in den Strukturen von  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  und  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$  vor.

Die Strukturen unterscheiden sich darüber hinaus durch die Koordination der Alkali-Kationen. In  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  bilden die Li-Kationen wie die Mo-Atome  $[\text{O}_2\text{Cl}_8\text{M}_2]$  Doppeloktaeder aus. Beide Doppeloktaeder sind über gemeinsame Kanten zu eindimensionalen unendlichen Strängen angeordnet (Abb. 4.3), die wiederum zu einer Schicht verbunden sind. Parallel zu dieser Schicht befinden sich weitere Schichten.



**Abbildung 4.3** – Das Strukturmerkmal bei  $\text{Li}[\text{MoOCl}_4]$  ist der aus alternierenden  $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Mo}_2)$ - und  $(\text{Cl}_8\text{O}_2\text{Li}_2)$ -Doppeloktaedern bestehende Strang.

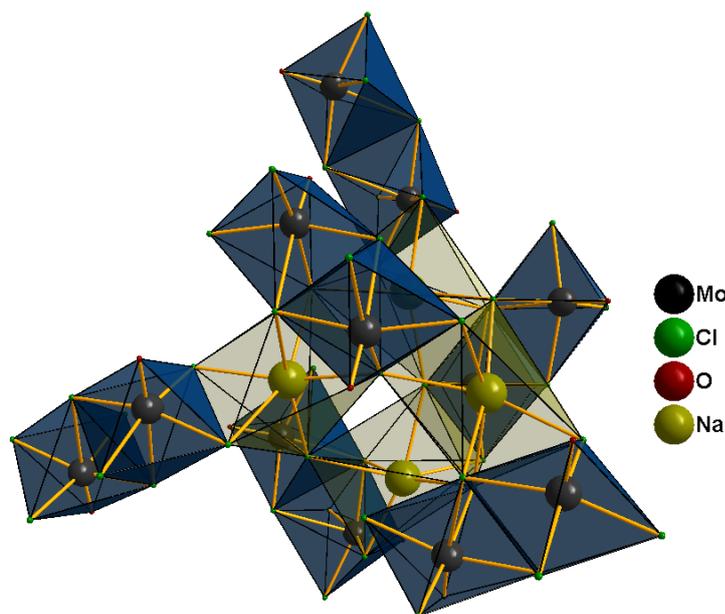
Abstrahiert man die Struktur, indem nur die Inversionszentren beider Doppeloktaeder in der Elementarzelle dargestellt werden, so zeigt sich, daß die Packung der einzelnen Koordinationspolyeder dem Motiv der  $\text{NaCl}$ -Struktur entspricht.

In  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$  liegen dagegen verzerrt oktaedrische  $(\text{Cl}_6\text{Na})$ -Polyeder vor. Vier dieser Oktaeder sind über eckenverknüpfte Chloratome zu einem verzerrten Adamantan-Käfig bzw. Vierfachpolyeder verknüpft. Über gemeinsame Ecken bilden die Vierfachpolyeder Schichten aus, die durch die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen miteinander verknüpft sind (Abb. 4.4).

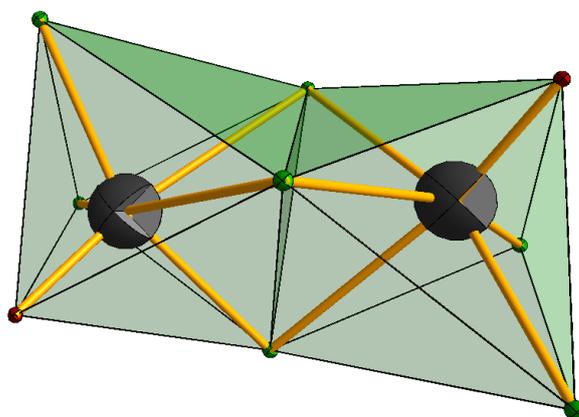
Werden die Alkalichloride mit  $\text{MoOCl}_3$  in einem Verhältnis von 1 : 2 in Dichlormethan umgesetzt, werden braun-gelbe Kristalle der Zusammensetzung  $\text{M}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  mit  $\text{M}^+ = \text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  als Nebenprodukt erhalten. Beide Strukturen sind dem Aufbau der bekannten Verbindungen  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  und  $\text{Tl}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  sehr ähnlich. Allen Strukturen ist gemeinsam, das sie aus zweikernigen einfach geladenen Tri- $\mu$ -chloro-bis-(dichlorooxomolybdat(V))-Anionen und Alkali-Kationen bestehen (Abbildung 4.5).

Der Unterschied zwischen den einzelnen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen besteht in der räumlichen Anordnung der Sauerstoffatome zueinander. Ausgehend von der Newman-Projektion gibt es verschiedene Konformere der  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen.

In der bekannten  $\text{Tl}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ -Struktur stehen die Sauerstoffatome syn-periplanar zueinander, der dihedrale O-Mo-O-Winkel beträgt  $0^\circ$ . In den  $\text{M}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ -Strukturen

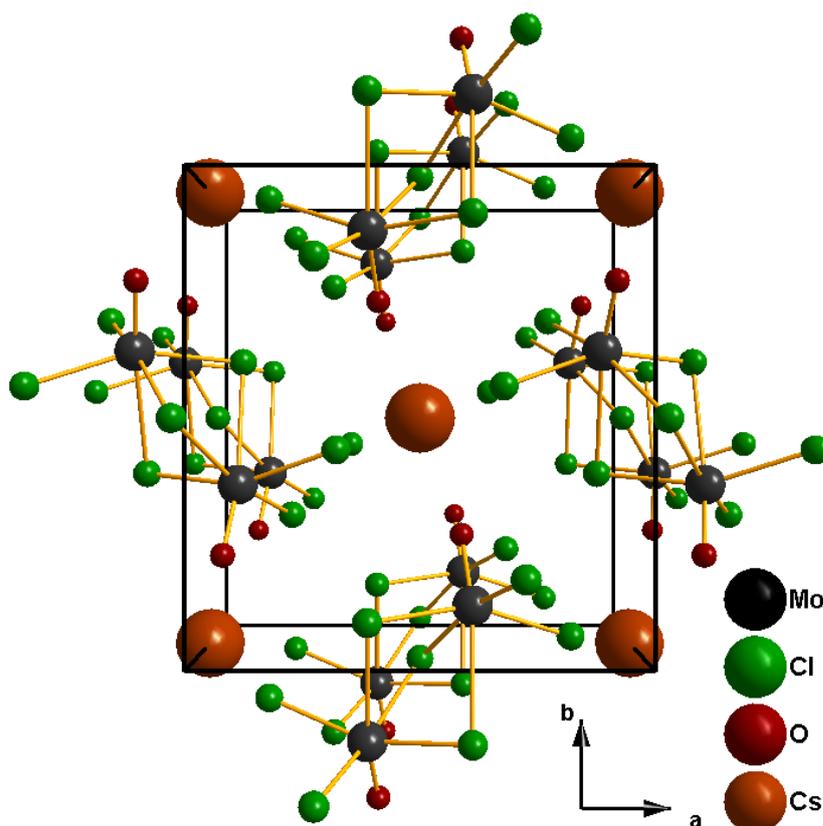


**Abbildung 4.4** – Die Verknüpfung der  $(\text{Cl}_6\text{Na})$ -Polyeder mit den  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen in der Struktur von  $\text{Na}[\text{MoOCl}_4]$ .



**Abbildung 4.5** – Der flächenverknüpfte Doppeloktaeder des  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anions in der Struktur von  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ .

mit  $\text{M} = \text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  hingegen nehmen die Sauerstoffatome eine antiklinale Stellung ein. Hier beträgt der dihedrale O-Mo-Mo-O-Winkel in  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  und  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$   $240^\circ$  und  $120^\circ$  in  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . Beide Anordnungen verhalten sich enantiomorph zueinander. In den Strukturen von  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  und  $\text{Rb}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  kristallisieren beide Enantiomere aus. Nur für  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  findet eine spontane Racematspaltung bei der Kristallisation statt.



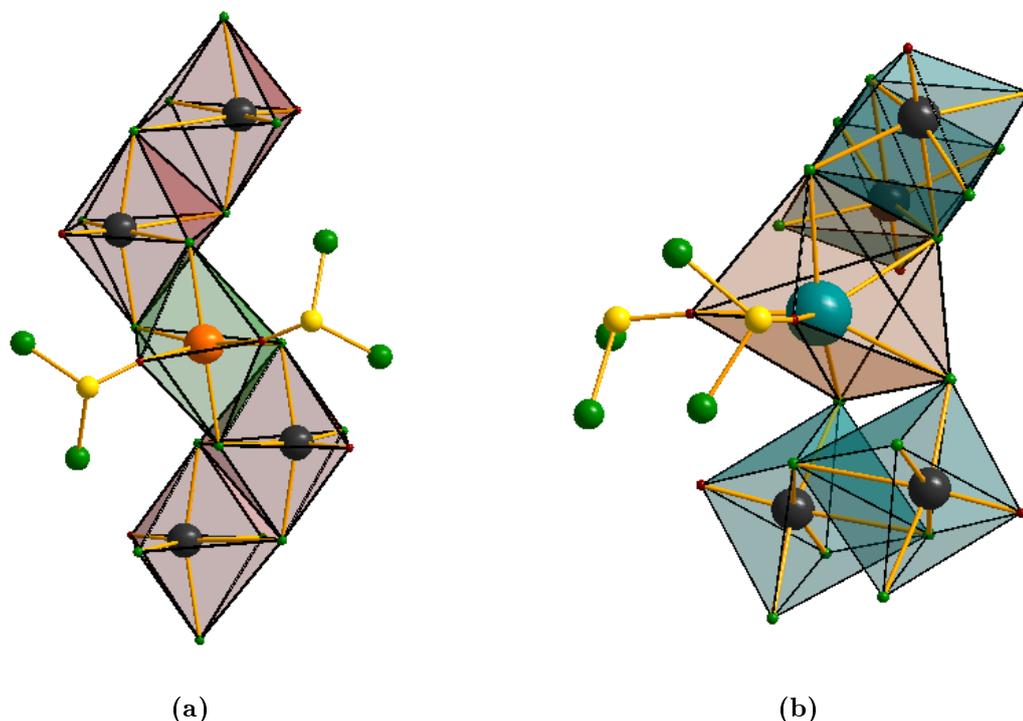
**Abbildung 4.6** – Die Elementarzelle von  $\text{Cs}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$  in einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Nur eines der beiden möglichen Enantiomere des  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anions kommt im Kristall vor. Die Verbindung kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $P 2_12_12$ .

Anhand der Struktur des Kaliumheptachlorodioxodimolybdates(V) konnte über die Kristallpackung eine Verwandtschaft zum  $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ -Typ abgeleitet werden. Wird in der Kaliumverbindung die hexagonale Schichtbildung noch aufrecht erhalten, so kommt es in den schwereren Homologen zu einer Verzerrung und Ausdünnung dieser Schicht. Neben den Lücken und den typischen Dreiecksverknüpfungen treten hier trapezförmige Vernetzungen innerhalb der pseudohexagonalen Schicht auf. Hier ist eine Verwandtschaft zum  $\text{Rb}[\text{NiCl}_3]$ -Typ nicht mehr gegeben.

Setzt man die Erdalkalichloride mit  $\text{MoOCl}_3$  in Thionylchlorid um, konnten die ersten Vertreter der Substanzklasse der Erdalkalioxochloromolybdat(V)- $\text{SOCl}_2$ -Solvate hergestellt werden. Die Strukturen bestehen aus Erdalkali-Kationen, zweikernigen  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen und Thionylchlorid. Man erhält smaragdgrüne, spröde, blockartige Einkristalle der Zusammensetzung  $[\text{M}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  mit  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$ .

Im Gegensatz zu den Alkalioxochloromolybdate(V) werden in den Erdalkaliverbindun-

gen die zweiwertigen Kationen nicht allein durch die  $[\text{MoOCl}_4]_2^{2-}$ -Anionen koordiniert. Zur Absättigung der Koordinationssphäre der zweiwertigen Kationen werden in die Strukturen Solvatmoleküle eingebaut. Hier sind zwei sehr ähnliche Verknüpfungsmuster charakteristisch, deren Unterschied in der Verknüpfung der Koordinationspolyeder der zweiwertigen Kationen besteht.

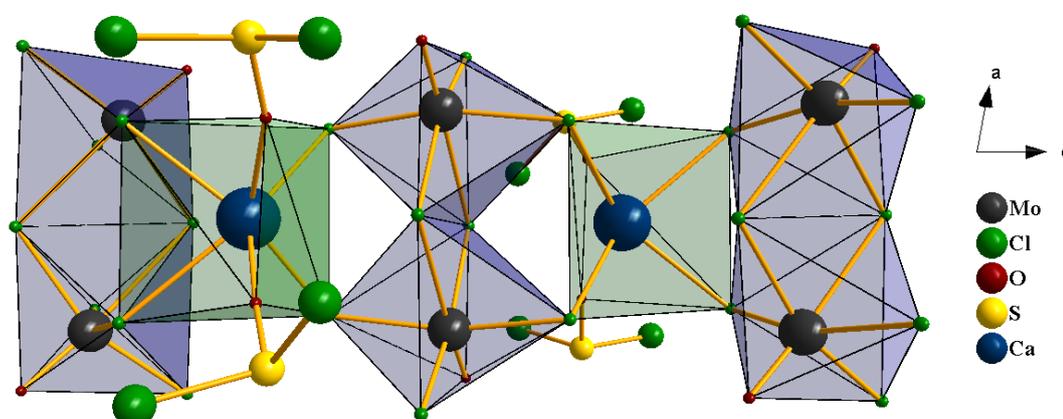


**Abbildung 4.7** – Strukturmerkmale der Erdalkalioxochloromolybdat(V)- $\text{SOCl}_2$ -Solvate der allgemeinen Zusammensetzung von  $[\text{M}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$ . Allen Strukturen gemeinsam ist die Ausbildung von eindimensionalen Strängen. Allerdings sind die Koordinationpolyeder der Kationen unterschiedlich und dadurch die Art der Verknüpfung zwischen den Koordinationpolyedern. a) Verknüpfung der Koordinationspolyeder in der Mg-Verbindung. b) Verknüpfung der Koordinationspolyeder in den isotypen Ca- und Sr-Verbindungen.

Jedes  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion ist von zwei  $[\text{MoOCl}_4]^-$ -Ionen über zwei Chloratome und zwei Thionylchlorid-Moleküle über die Sauerstoffatome verzerrt oktaedrisch umgeben. Die so gebildeten verzerrten  $(\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Mg})$ -Oktaeder werden durch die  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Doppeloktaeder über gemeinsame Kanten zu eindimensionalen Strängen verknüpft. Die über die O-Atome koordinierenden  $\text{SOCl}_2$ -Moleküle ragen entlang dieser Stränge in den Raum hinein und isolieren die Stränge voneinander. Es bildet sich eine eindimensionale Kolumnarstruktur der allgemeinen Zusammensetzung  ${}^1_\infty[\text{Mg}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  aus.

In den isotypen Strukturen mit  $M = \text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  sind die zweiwertigen Kationen von vier Chlor- und zwei Sauerstoffatomen verzerrt trigonal-prismatisch umgeben. Analog zu der Magnesiumverbindung werden durch die beidseitige Koordination der dimeren  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Ionen mit den Erdalkali-Kationen eindimensionale Stränge ausgebildet. Die zwei freien Koordinationsstellen werden durch die Sauerstoffatome zweier Thionylchlorid-Moleküle besetzt. In der Abbildung 4.7 ist die erweiterte Koordinationssphäre der Erdalkalioxochloromolybdat(V)- $\text{SOCl}_2$ -Solvate bzw. die Verknüpfung der einzelnen Polyeder untereinander gezeigt.

Die Substanzklasse der Erdalkalioxochloromolybdat(V)- $\text{SOCl}_2$ -Solvate hat somit die allgemeine Formel  $\frac{1}{\infty}[\text{M}(\text{SOCl}_2)_2(\text{MoOCl}_4)_2]$  mit  $M = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$ .



**Abbildung 4.8** – Die Verknüpfung der einzelnen trigonalen ( $\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Ca/Sr}$ )-Prismen erfolgt über die jeweiligen Spitzen der ( $\text{O}_2\text{Cl}_8\text{Mo}_2$ )-Doppeloktaeder. Die Stränge verlaufen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse.

Bei der Umsetzung von  $\text{MoOCl}_3$  mit Bariumchlorid in Thionylchlorid entsteht nicht das entsprechende Bariumoxochloromolybdat(V)- $\text{SOCl}_2$ -Solvat, sondern die solvatfreie ionische Verbindung **Ba[MoOCl<sub>5</sub>]**. Hier liegen neben  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen, zweiwertige verzerrt oktaedrische Oxopentachloromolybdat(V)-Anionen vor. Eine zufriedenstellende Strukturlösung konnte mit den aufgenommenen Datensätze nicht erreicht werden, so daß nur die Zusammensetzung der Verbindung als gesichert gelten kann (Abbildung 4.9).

Versuche die entsprechenden Verbindungen mit Berylliumchlorid oder den Übergangsmetallchloride der ersten Langperiode mit ihren unterschiedlichen Oxidationszahlen zu synthetisieren, schlugen aufgrund der fehlenden Löslichkeit der Chloride in Thionylchlorid und Dichlormethan fehl. Ein geeignetes nicht koordinierendes Lösungsmittel für diese Umsetzungen konnte noch nicht gefunden werden.

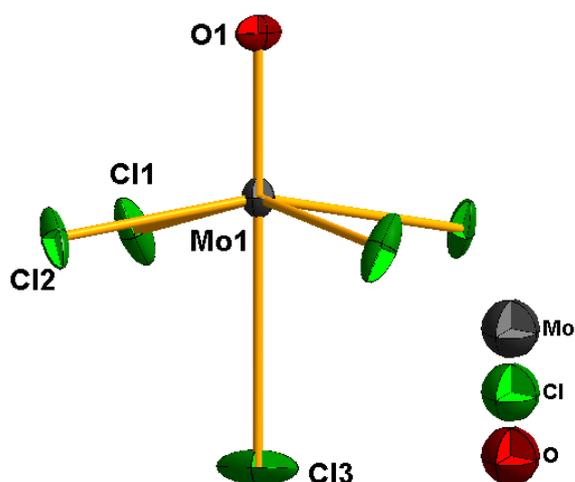


Abbildung 4.9 – Das Oxopentachloromolybdat(V)-Anion in der Struktur von  $\text{Ba}[\text{MoOCl}_5]$ .

Bei der Umsetzung von  $\text{MoOCl}_3$  mit Tetrathiofulvalenchlorid in Dichlormethan wurden schwarze, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung  $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$  erhalten. Die Strukturanalyse ergab eine einfach aufgebaute Kristallstruktur bestehend aus  $\text{TTF}^{\cdot+}$ -Radikalkationen und polymeren  ${}^1_{\infty}\{[\text{MoOCl}_4]^{-}\}$ -Strängen (Abbildung 4.10).

Die Kationen bilden eine stapelförmige Anordnung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die zwischenmolekularen C-S- und S-S-Abständen sind zu groß für die wirksame Überlappung der  $\pi$ -Systeme untereinander. Die  $[\text{MoOCl}_4]^{-}$ -Anionen bilden Ketten aus asymmetrischen, abwechselnd langen und kurzen Sauerstoff-Molybän-Bindungen. Die Kette besteht somit aus quadratisch-pyramidalen  $[\text{MoOCl}_4]^{-}$ -Ionen in denen das Molybdänatom die Oxidationsstufe +V einnimmt. Diese Form des eindimensionalen Anionenstrangs entspricht in ihrem Aufbau den Anionen der bekannten Verbindungen  $(\text{Te}_{15}\text{X}_4)[\text{MoOCl}_4]$  und  $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)[\text{MoOCl}_4]$ . Der Abstand zweier Mo-Atome im eindimensionalen Strang, sowie der Abstand der  $\text{TTF}^{\cdot+}$ -Moleküle im Kationenstapel entspricht mit 403,8 pm der Gitterkonstante  $a$ . Die Zuordnung der chemischen Valenz ergibt  $(\text{TTF})^{\cdot+}[\text{Mo}^{(+V)}\text{OCl}_4]^{-}$ .

Sowohl das Anion als auch das Kation tragen beide ein ungepaartes Elektron, sodaß Untersuchungen der Eigenschaften die Erkenntnis der Wechselwirkungen beider Spinzentren zum Ziel hatte. Hierzu wurden neben magnetischen Messungen auch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt.

Die magnetische Messung zeigt paramagnetisches Verhalten der Substanz in einem Temperaturbereich von 25 K bis 300 K. Durch Extrapolation der Ausgleichsgeraden konnte die Curie-Weiß-Temperatur zu -32,74 K bestimmt werden, was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung in der magnetischen Struktur schließen läßt. Das gesamte magnetische Moment pro Formeleinheit ergibt sich zu 1,99 B.M, was deutlich vom Erwartungswert

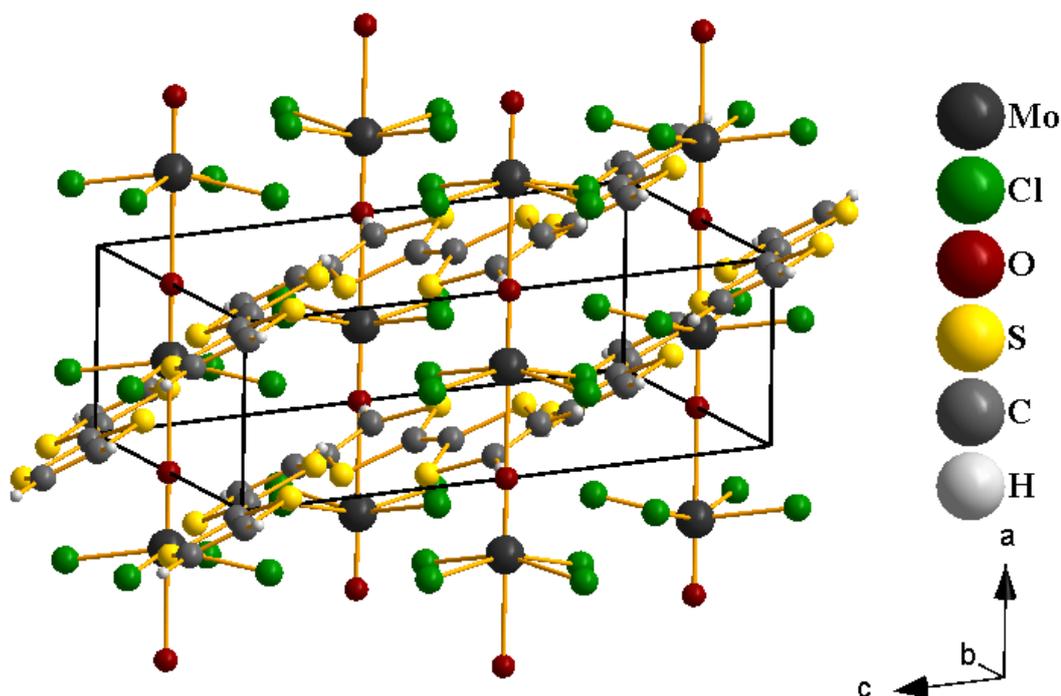


Abbildung 4.10 – Gezeigt ist die Elementarzelle von  $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$ .

für zwei unabhängige Spins pro Formeleinheit abweicht.

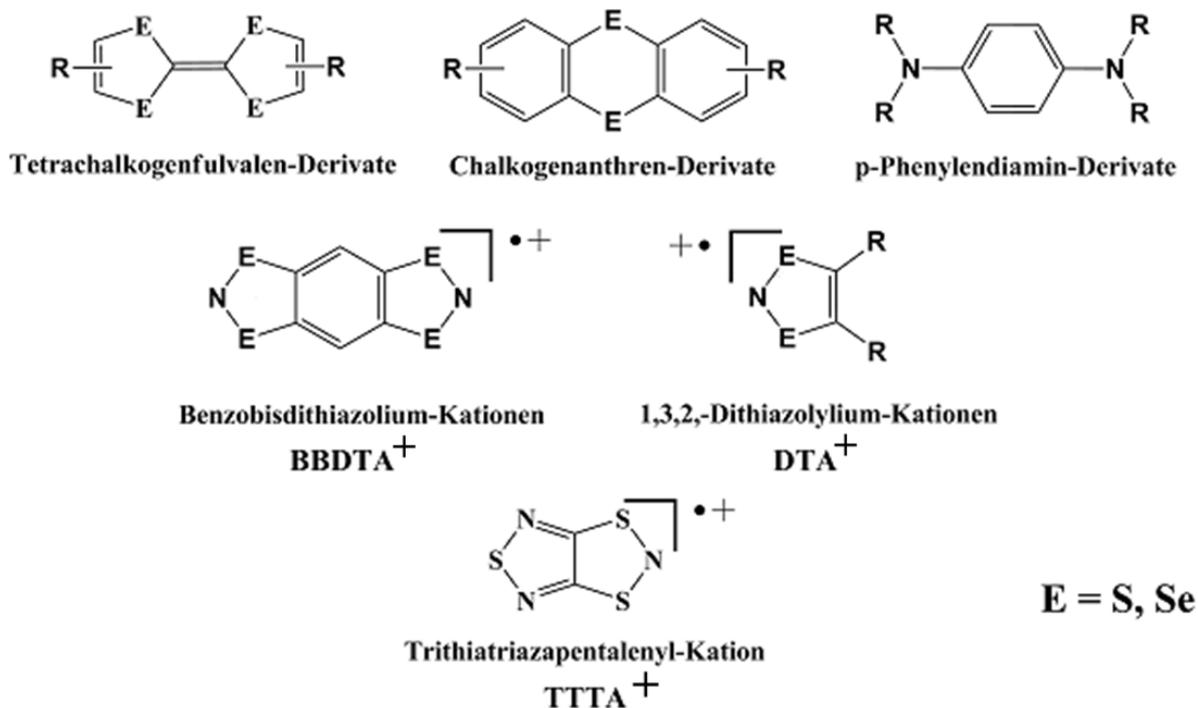
Unterstützt wird diese Beobachtung durch die Messung der ESR-Spektren. Hier liegen zwei Signale mit unterschiedlicher Intensität vor. Das starke Signal läßt sich den Elektron am Mo-Atomen zuordnen, das wesentlich schwächere Signal dem ungepaarten Elektron der TTF-Radikalkationen.

Unterhalb von 25 K weicht die  $1/\chi = f(T)$ -Funktion stark von dem linearen Verhalten ab. Dies läßt auf zwei magnetische Ordnungszustände in diesem Temperaturbereich schließen. Versuch, die Probe bei 15 K mit verschiedenen Feldstärkegradienten zu vermessen, stehen noch aus. Um das magnetische Verhalten besser zu verstehen, müßten weitere Untersuchungen mittels Neutronenstreuung durchgeführt werden. Dieses konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr in Angriff genommen werden.

Die Zweipunktmessung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit 0,5 V Vorgabespannung zwischen Raumtemperatur und 410 K durchgeführt. Aus der Arrhenius-Auftragung ergaben sich aus den Aufheiz- und Abkühlkurven parallele Geraden.  $(\text{TTF})[\text{MoOCl}_4]$  zeigt somit das Verhalten eines Halbleiters mit einer Aktivierungsenergie für den thermischen Transport von 1,13 bis 1,23 eV.

Weitere Synthesen mit verschiedenen Radikalen wurden bereits durchgeführt, die pro-

dukte aber noch nicht charakterisiert. In Abbildung 4.11 sind geeignete organische Substanzklassen und einzelne Radikalkationen für weitere Umsetzungen dargestellt.



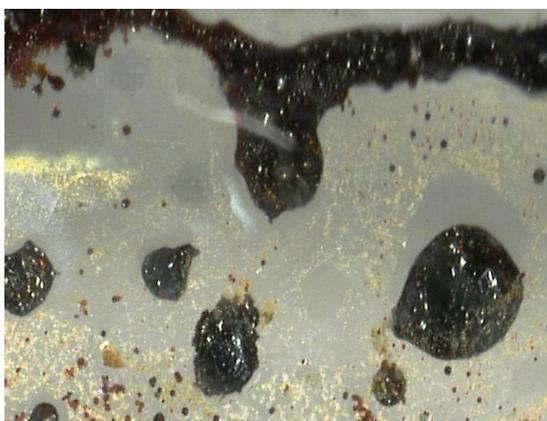
**Abbildung 4.11** – Beispiele für Substanzklassen und einzelne Radikale für die Umsetzung mit den Oxohalogenometallaten. Durch die Variation der Reste können aus den Derivaten eine Vielzahl von verschiedenen Radikalkationen synthetisiert werden.

Beispielsweise bildeten sich bei der Umsetzung von MoOCl<sub>3</sub> mit dem Radikalsalz des Wusters-Rot<sup>1</sup> in Dichlormethan ein schwarzes mikrokristallines Pulver, in welchem sich wenige stäbchenförmige Kristalle befinden. Desweiteren wurden Versuche mit Tetrathiofulvalenchlorid und NbOCl<sub>3</sub> in Dichlormethan durchgeführt. Auch hier wurde, neben schwarz, metallisch glänzenden Kristallen, ein mikrokristallines Pulver erhalten. In Abbildung 4.12 sind beide synthetisierte Substanzen, fotografiert durch die Wand einer Glasampulle, gezeigt.

Beide Verbindungen könnten zur Aufklärung des magnetischen Verhaltens von (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] im Bereich von 5 K bis 25 K beitragen. DMPD[MoOCl<sub>4</sub>] ist ebenfalls aus zwei Radikalen aufgebaut. Für das hypothetische (TTF)[NbOCl<sub>4</sub>] könnte überprüft werden, ob ein ähnliches magnetisches Verhalten wie bei (TTF)[MoOCl<sub>4</sub>] auftritt, da in TTF[NbOCl<sub>4</sub>] liegt

<sup>1</sup>Auch besser als N,N-Dimethyl-1,4-phenyldiamin bekannt. Durch die Abgabe eines Elektrons entsteht das stabile, farbige Semichinondiimin-Radikal-Kation, welches als Chlorid isoliert werden kann.

nur das Tetrathiofulvalen-Kation als Radikal vorliegt. Das Niob-Kation in der Oxidationszahl  $+(\text{V})$  hat im Gegensatz zum Mo-Atom kein ungepaartes Elektron, bildet aber ebenfalls häufig eindimensionale Stränge der Zusammensetzung  $^1_{\infty}\{[\text{NbOCl}_4]^{-}\}$ .

(a) DMPD[MoOCl<sub>4</sub>](b) TTF[NbOCl<sub>4</sub>]

**Abbildung 4.12** – Zwei weitere unter solvothermalen Bedingungen hergestellten kristalline Proben. a) Kristallines Pulver aus der Umsetzung des Radikal-Chlorids von Wusters-Rot, auch als DMPD = N,N-Dimethyl-1,4-phenylendiamin abgekürzt, mit MoOCl<sub>3</sub>. b) Aus der Umsetzung von TTF-Cl und NbOCl<sub>3</sub> gebildete Kristalle von TTF[NbOCl<sub>4</sub>].

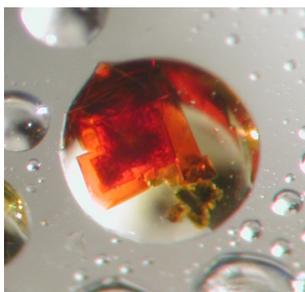
Auch die Variation des Zentralatoms wäre denkbar. Hier kommt man zu den verschiedenen Oxochlorometallat-Anionen der Zusammensetzung  $[\text{M}^{(+\text{V})}\text{OCl}_4]^{-}$  mit  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \text{Nb}$  und  $\text{Ta}$ <sup>2</sup>. All diesen Anionen gemeinsam ist die quadratisch-pyramidale Gestalt. Ob eine lineare Verknüpfung zu polymeren Anionensträngen realisiert wird, hängt offensichtlich vom Reaktionsmedium und den eingesetzten Kationen und deren Größe bzw. Gestalt und Ladungsdichte der Kationen ab.

Substituiert man die Chlor-Liganden durch Brom oder Iod, so sind die anorganischen Salze der Tetrabromooxometallate(V) und Tetraiodooxometallate(V) zugänglich. Erste Erfolge konnten mit TlBr und MoOBr<sub>3</sub> in Br<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> erzielt werden. Hier entstanden orangefarbene, transparente Kristalle, die noch nicht charakterisiert werden konnten. Die Farbe weist aber auf eine ionisch aufgebaute Struktur dieser Kristalle hin.

Der viel größere und weichere Brom- bzw. Iod-Ligand sollte zu ähnlichen Koordinationsumgebungen und somit zu ähnlichen Produkten führen. Eine Voraussage der Koordinationsmuster<sup>3</sup> ist zum heutigen Zeitpunkt nicht möglich, da zu wenige Verbindun-

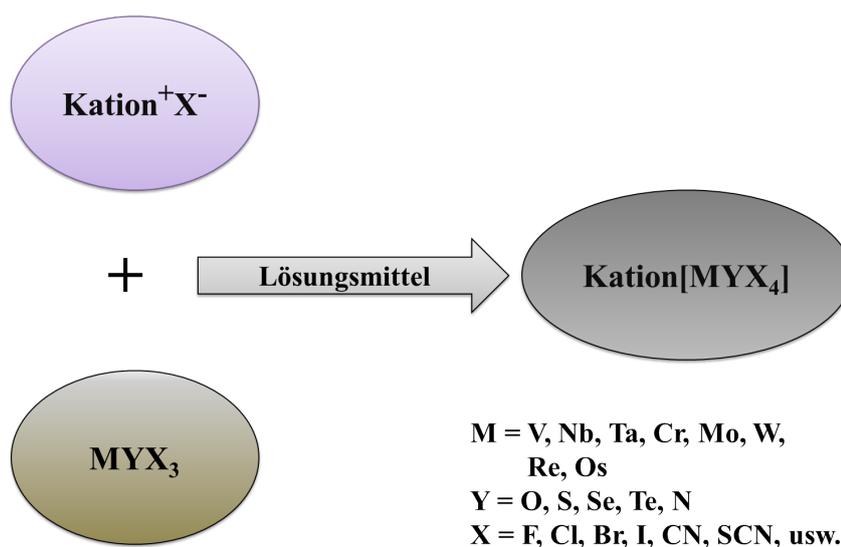
<sup>2</sup>Auch mit den Elementen der vierten Hauptgruppe sind diese bekannt. Hier entstehen zum Beispiel mit Titan folgende Anionen:  $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$  bzw.  $[\text{TiOCl}_5]^{3-}$

<sup>3</sup>Hier sind bisher nur Verbindungen aus großen kugelförmigen Kationen und diskreten  $[\text{M}^{(+\text{V})}\text{OBr}/\text{I}_4]^{-}$ -



**Abbildung 4.13** – Orangerote transparente Kristalle entehen bei der Umsetzung von  $TlBr$  und  $MoOBr_3$  in  $Br_2CH_2CH_2Br_2$ .

gen eindeutig kristallographisch charakterisiert werden konnten. Auch die Substitution des Sauerstoffatoms durch seine schwereren Homologen bzw. einem Stickstoffatom wäre denkbar. Hier sind Edukte wie  $MoSCl_3$ ,  $MoSeCl_3$ ,  $MoTeCl_3$  oder  $MoNCl_3$  als Ausgangssubstanzen denkbar.



**Abbildung 4.14** – Schema für den solvothermalen Zugang zu Verbindungen der Zusammensetzung  $Kation[MYX_4]$ . M steht für Elemente der vierten bis achten Nebengruppe. Y steht für die Chalkogene oder Stickstoff, sowie X für die Gruppe der Halogene bzw. diverser einwertiger anionischer Liganden. Werden Radikal-Kationen zur Synthese eingesetzt, können die magnetischen Eigenschaften der Produkte beeinflusst werden.

Eine erste Aufgabe wäre sicherlich, ein geeignetes Lösungsmittel für die Edukte zu finden. Hier käme neben solvothermalen Bedingungen auch der Einsatz von ungewöhnlichen Lösungsmitteln in Frage. Beispiele hierfür wären  $SiCl_4$  oder  $SnCl_4$  sowie ionischen Flüss-

---

Anionen bekannt.

sigkeiten. Die organischen ionischen Flüssigkeiten sind vom besonderem Interesse, da hier durch die Variation der Kationen und Anionen maßgeschneiderte Lösungsmittel hergestellt werden können. Eine Übersicht über das Prinzip des solvothermalen Zugang zu den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Kation}^+[\text{MXY}_4]$  ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Dithiolen-Komplexe und die Charakterisierung der Eigenschaften. Hier konnten verschiedene homoleptische Dimercaptotri-thion-Komplexe (1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat, dmt,  $\beta\text{-(C}_3\text{S}_5\text{)}^{2-}$ ) synthetisiert werden. Als Darstellungsmethode wurde die diffusionsgesteuerte Grenzflächenreaktion gewählt und die entstandenen Produkte in verschiedenen Lösungsmittelgemische nach Bedarf umkristallisiert. Es konnten Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{M}(\text{dmt})_2]$  mit  $\text{M} = \text{Pd}^{2+}$ -,  $\text{Pt}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen isoliert werden.

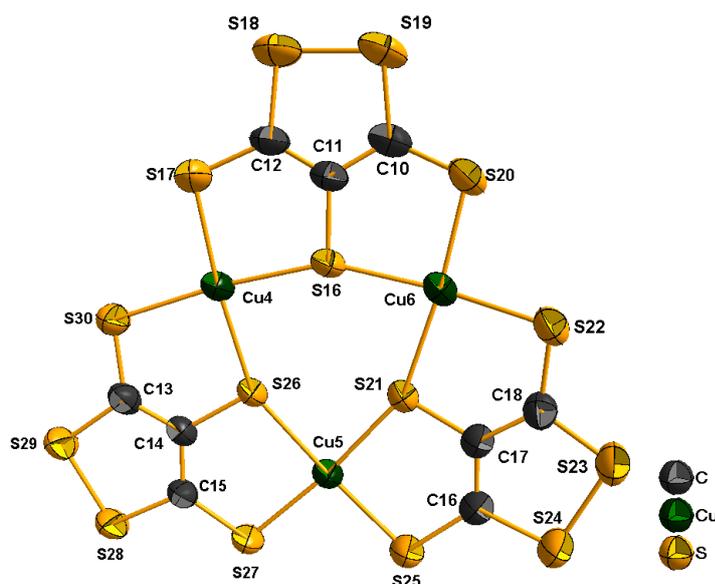
Allen diesen Verbindungen gemeinsam ist der ionische Aufbau aus zwei Tetrabutylphosphonium-Kationen und dem dianionischen *Bis*-Chelat bzw. *Bis*-(1,2-dithiol-3-thion-4,5-dithiolato)-Metallat(II). Der Cu-Komplex zeigt eine abweichende Struktur aufgrund der  $d^9$ -Konfiguration des Kupferatoms. Hier ist die quadratisch-planare Gestalt des Komplex im Gegensatz zu den Komplexen der Nickeltriade leicht verzerrt. Durch verschiedene zuvor definierte geometrischen Parameter wurde die Verzerrung beschrieben.

Versuche, die dianionischen Dimercaptotri-thion-Komplexe der Nickeltriade und des Kupfers, analog zu den Dmt-Komplexen zu oxidieren, schlugen fehl. Hierbei konnten keine phasenreine Pulver bzw. Einkristalle für die Strukturanalyse erhalten werden. Vielmehr konnte durch das Trennverfahren der Chromatographie ein neuer Kupfer-Dimercaptotri-thion-Komplex der Zusammensetzung  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_3[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$  isoliert werden. Neben dem kugelförmigen Tetrabutylphosphonium-Kationen besteht die Struktur aus zwei kristallographisch unabhängigen, planaren, trimeren und einwertigen  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ -Anionen (Abbildung 4.15).

Die nahezu planaren Anionen bestehen aus je drei Kupferatomen und drei zweiwertigen Dimercaptotri-thion-Liganden. Eine Lokalisierung der Thiocarbonylgruppe, wie sie in den *Bis*-Chelaten zu finden ist, kann in den Trimeren nicht beobachtet werden. Vielmehr fungieren die zweifach geladenen  $\beta\text{-(C}_3\text{S}_5\text{)}^{2-}$ -Liganden als dreizählige Liganden. Die Delokalisierung der Elektronendichte findet über das gesamte planare Molekül statt. Dies konnte durch DFT-Berechnungen bestätigt werden.

Durch Untersuchungen der magnetischen Eigenschaft konnte das diamagnetische Verhalten der Substanz nachgewiesen werden. Daraus läßt sich der Singulett-Zustand des trimeren  $[\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})(\beta\text{-C}_3\text{S}_5)_3]^-$ -Anions ableiten. In der hier postulierten For-

mel liegen zwei Kupferatome formal in der Oxidationsstufe +2 und ein Kupferatom in der Oxidationsstufe +1 vor. Eine Zuordnung der Oxidationszahlen zu den Zentralatomen ist in solchen Verbindungen nicht mehr vorzunehmen. Vielmehr greift hier die Vorstellung der von C.K. Jørgenson entwickelten Theorie des „Non-innocent Ligand“<sup>4</sup>. In diesen Komplexen haben die Orbitale des Metallatoms und des Liganden nur sehr geringe energetische Unterschiede, so daß eine eindeutige Zuordnung der formalen Oxidationsstufen der Kupferatome im trimeren Komplex nicht mehr möglich wird.

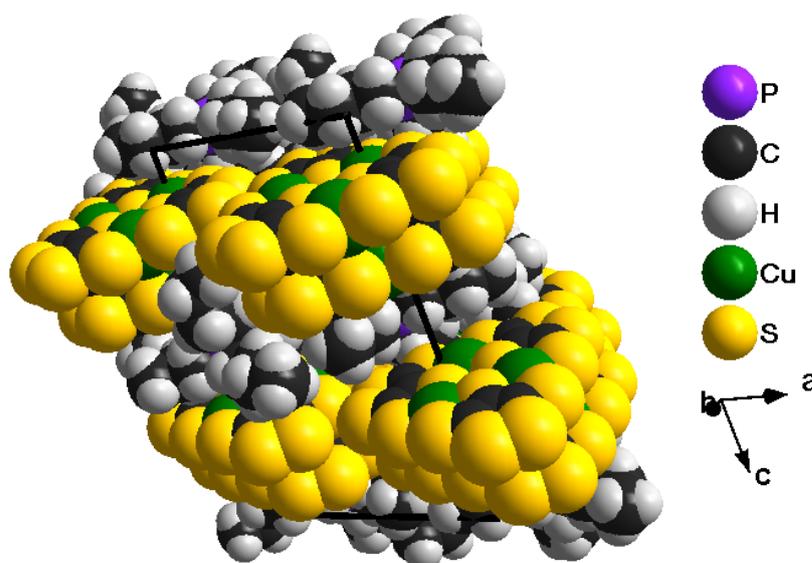


**Abbildung 4.15** – Dargestellt ist eines der beiden unabhängigen planaren, trimeren  $[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]^-$ -Anionen in der Struktur von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$ .

Desweiteren zeigt  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Cu}_3(\text{dmt})_3]$  das Verhalten eines schmalbandigen Halbleiters mit einer Aktivierungsenergie für den Ladungstransport von 0,35 eV bis 0,52 eV. Dieses Verhalten beruht auf den Wechselwirkungen der Schwefelatome der anionischen trimeren Komplexen untereinander.

Durch die Variation der Zentralatome, insbesondere durch Übergangsmetallkationen, kann die Vielfalt an Verbindungen, die das Dimercaptotritrithion-Anion enthalten, enorm erweitert werden. So wären Komplexe mit den Übergangsmetallkationen wie  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{2+}$ -Kationen von besonderem Interesse, da unterschiedliche magnetische Grundzustände vorliegen. Auch die Möglichkeit der flexiblen Einstellung der Oxidationsstufe bei gleichbleibender Gestalt der Komplexe macht diese Verbindungsklasse besonders interessant.

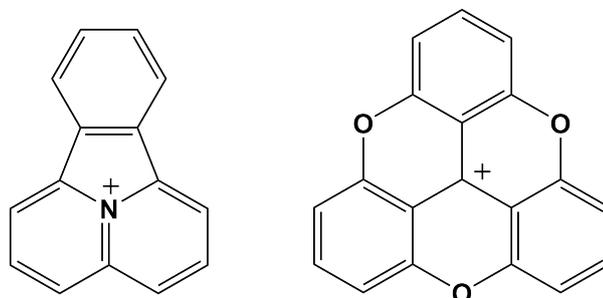
<sup>4</sup>C. K. Jørgensen, *Coordination Chemistry Reviews* **1966**, 1, 164.



**Abbildung 4.16** – Ansicht der Elementarzelle von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Die anionischen  $[Cu_3(dmt)_3]^-$ -Einheiten bilden dimere Schichten entlang der  $a/b$ -Ebene aus.

Das variable Koordinationsverhalten von dmt gegenüber dmit bietet die Möglichkeit zu einem Zugang von Komplexen mit einer viel höheren struktureller Vielfalt. Dies konnte mit dem zweiwertigen Kupferkation als Zentralatom demonstriert werden. Dagegen sprechen die oft sehr schnell ausfallenden Produkte und deren Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln. Dies läßt auf die Bildung von Koordinationspolymeren des dmt-Liganden mit den Metallionen schließen.

Versuche die zuvor chromatographisch aufgereinigte Lösung von  $(P(C_4H_9)_4)[Cu_3(dmt)_3]$  mit großen planaren Kationen, wie sie in Abbildung 4.17 gezeigt sind, umzusetzen schlugen fehl. Hier entstanden schwarze, unlösliche und nicht zu definierende Pulver.



**Abbildung 4.17** – Die beiden verwendeten großen planaren Kationen. Rechts das 10c-Azionafluoranthanium-Kation, abgekürzt AZONIA, links das Trioxadibenzo-pyrenylium-Kation, abgekürzt TDOBP.

Weiterhin führten Umsetzungen von Dimercaptotriithion-Komplexen mit Metallkationen der ersten Langperiode und diversen organischen Kationen zu keinen einkristallinen Proben. Mit dem konstitutionsisomeren Dimercaptoisotriithion-Ligand konnten allerdings Erfolge erzielt werden.

Hier wurden schwarze Kristalle eines einwertigen Nickelkomplexes der Zusammensetzung (TDOBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] und eines mehrkernigen Kupferkomplexes der Zusammensetzung (AZONIA)[Cu<sub>4</sub>(dmit)<sub>3</sub>]<sup>5</sup> erhalten. Der Dimercaptoisotriithion-Ligand fungiert wie zu erwarten als zweizähligen Ligand. Die anionischen Teilstrukturen sind nach einer Literaturrecherche bereits bekannt und untersucht worden, sodaß auf eine ausführliche Beschreibung in dieser Arbeit verzichtet wurde. Allerdings konnte nur von (TDOBP)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] ausreichend Substanz erhalten werden, das eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit an einem Pressling durchgeführt werden konnte. Die Probe zeigte das Verhalten eines schmalbandigen Halbleiters mit eine Bandlücke von 0,36 eV<sup>6</sup>.

Die hier aufgeführten Ergebnisse legen die Vermutung nahe, neue Dimercaptotriithion-Komplexe mit einer besonders hoher strukturellen Vielfalt isolieren zu können. Diese Komplexe würden ebenso wie die Dimercaptoisotriithion-Komplexe interessante magnetische und leitfähige Eigenschaften aufweisen. Erste Ergebnisse mit elektronenreichen Übergangsmetallen konnten in dieser Arbeit bereits präsentiert werden.

Durch Modifikation der bereits bekannten Synthesen beziehungsweise der Entwicklung neuer Syntheserouten für die hier vorgestellten Substanzklassen, z.B. durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als maßgeschneiderte Lösungsmittel, lassen sich weitere Substanzen mit interessanten materialspezifischen Eigenschaften darstellen. Ein wichtiges Ziel wird dabei die Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung bleiben.

---

<sup>5</sup>A. Yokozawa, G. Matsubayashi, *Inorganica Chimica Acta* **1991**, 2, 165.

<sup>6</sup>Beide hier nur sehr kurz vorgestellten Substanzen wurden im Rahmen eines AC-Kolloquiums am 08.07.2010 bereits einem größeren Fachpublikum vorgestellt. Der Vortrag lautete: *Dithiolen-Komplexe elektronenreicher Übergangsmetalle mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -(C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>)<sup>2-</sup>-Liganden: Das Isomer macht den Unterschied!*

# Anhang A

## Allgemeiner Teil

### A.1 Arbeiten unter Inertgasatmosphäre

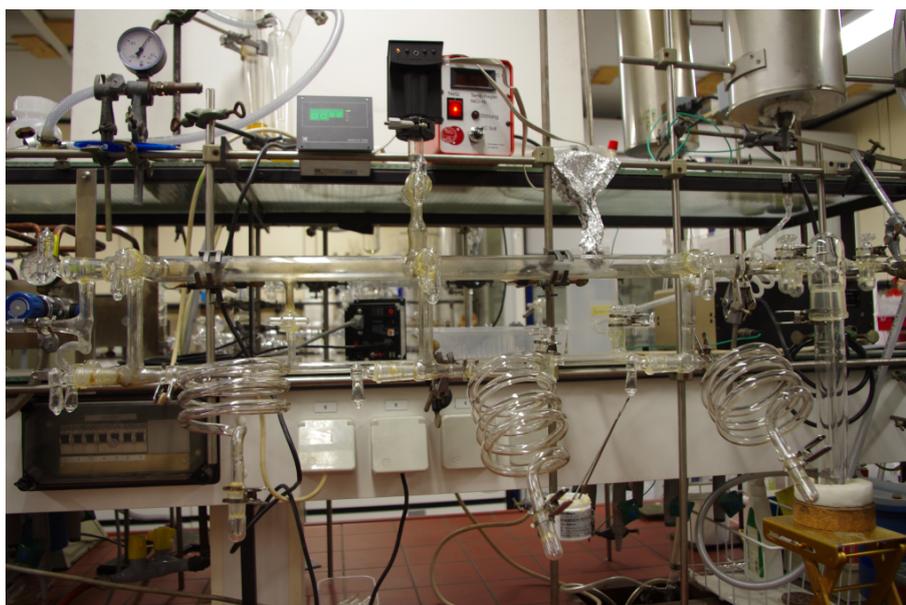
Viele der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Substanzen sind feuchtigkeits- und oxidationsempfindlich. Daher war es notwendig unter einer hochreinen Schutzgasatmosphäre und im Hochvakuum zu arbeiten. Die hierzu benötigte, fest am Arbeitsplatz installierte Vakuumanlage besteht aus zwei Verteilersträngen, die den wahlweisen Vakuum- oder Schutzgasabgriff ermöglichen.

#### A.1.1 Schutzgasanlage

In Abbildung A.1 ist die aus Duranglas bestehende Vakuumanlage mit den beiden Verteilersträngen für das Vakuum bzw. Argon dargestellt. Über drei Abgriffe können mit flexiblen Glasspiralen die verschiedenen Reaktionsgefäße angeschlossen werden.

Eine zweistufige Drehschieberölpumpe Labovac PK 8 D (Fa. Saskia Hochvakuum- und Labortechnik GmbH, Ilmenau, GER), die über einen Metallschlauch mit der Anlage verbunden ist, erzeugt das Feinvakuum von 1 bis  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar. Die Druckanzeige erfolgte über ein Pirani-Druckmessgerät (Fa. Leybold Vakuum GmbH, Köln, GER).

Mit Hilfe eines Hochfrequenz-Vakuumprüfers (Typ VP 202, Fa. Leybold Vakuum GmbH, Köln, GER) kann der Druck im Innern der Vakuumanlage und der angeschlossenen Reaktionsgefäße qualitativ überprüft werden. Durch die erzeugte hochfrequente Wechselspannung von 55 kV und 440 kHz wird bei Annäherung an die Anlage eine Entladung hervorgerufen, deren Färbung und Intensität die Vakuum- und Schutzgasgüte anzeigt. Zwischen Schutzgasanlage und Vakuumpumpe ist eine mit flüssigem Stickstoff eingekühlte Kühlfalle geschaltet, um flüchtige Substanzen auszufrieren.



**Abbildung A.1** – Gezeigt ist die Vakuumanlage mit den beiden Verteilersträngen, die in dieser Arbeit verwendet wurde.

Um die Entfernung von Restverunreinigungen im Schutzgas zu gewährleisten, wurde das verwendete Argon (Fa. Linde, Reinheitsstufe von 4.6, entspricht 99,996 %) über Silicagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb 300 pm und Sicapent sowie abschließend über 700 °C heißen Titanschwamm geleitet. Schliffverbindungen wurden mit Ramsayfett (mittelviskos, Dampfdruck  $10^{-4}$  mbar bei 20 °C, Fa. Leybold Vakuum GmbH, Köln, GER) gedichtet. Um auch letzte Feuchtigkeitsspuren zu entfernen, wurden die Reaktionsgefäße unter gleichzeitigem Evakuieren mit der Flamme des Bunsenbrenners ausgeheizt und anschließend mit Argon gespült.

Arbeiten wie das Trocknen von Edukten, das Portionieren von Reaktionsprodukten oder Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln wurden in Standardschlenkrohren durchgeführt, die über Schliffverbindungen an die entsprechenden Schutzgasanlagen angeschlossen wurden. Durch die Verwendung von Duran-Glasampullen konnte der Reaktionsverlauf visuell verfolgt werden.

### A.1.2 Handschuhkästen

Das Einwiegen hygroscopischer Substanzen bzw. das Erstellen von Presslingen sowie die Suche nach Einkristallen erfolgte in argongefüllten Handschuhkästen (Fa. M. Braun, Garching, GER). Durch ständiges Umwälzen über Molekularsieb 400 pm sowie BTS-

Katalysator<sup>1</sup> konnte das verwendete Argon gereinigt werden. Die Reinheit wurde mittels Wasser- und Sauerstoffsensoren permanent kontrolliert ( $O_2$ : < 1 ppm,  $H_2O$ : < 0.1 ppm).

## A.2 Synthese

### A.2.1 Solvothermalsynthese

Unter einer solvothermalen Synthese versteht man die chemische Reaktionen in abgeschlossenen Systemen in einem Lösungsmittel. Die zwei bis heute wichtigsten solvothermalen Reaktionsmedien sind Wasser (Hydrothermalsynthese) und Ammoniak (Ammonothermalsynthese). Die für diese Arbeit verwendeten Lösungsmittel waren Thionylchlorid und diverse organische Lösungsmittel, insbesondere Dichlormethan. Die Reaktionsgefäße können leicht aus Glasröhren hergestellt werden, deren Durchmesser je nach Ansatzgröße variiert wurde. Die Reaktionstemperatur liegt über dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels. Die dabei gebildeten Drücke innerhalb der Systeme haben einen großen Einfluss auf die Reaktionen, und machen diese oftmals überhaupt erst möglich.



**Abbildung A.2** – Die für die Solvothermalsynthese verwendeten Halbbampullen mit aufgesetztem T-Stück.

Die Synthese der Oxochloromolybdate(V) erfolgte in evakuierten Duran<sup>®</sup>-Glasampullen mit einer Wanddicke von mindestens zwei Millimetern und einem Durchmesser von 12 bis 20 mm. Die vorher ausgeheizten, einseitig zugeschmolzenen Halbbampullen waren mit einem T-Übergangsstück aus Glas verbunden. Zum Befüllen der Ampullen wurden die Edukte im Handschuhkasten gewägt, innigst verrieben und mit Hilfe eines langen Glastrichters eingefüllt. Dadurch konnte eine Verunreinigung der Schiffe verhindert werden. Nach dem Transport unter Schutzgas zur kombinierten Schutzgas-Vakuumanlage wurde die Ampulle im Argongegenstrom mit dem entsprechenden Lösungsmittel befüllt. Die Ampulle wurde, nachdem das Lösungsmittel mit einem Ethanol/Trockeneis-Gemisch eingefro-

<sup>1</sup>Dies ist feinverteilt Kupfer auf einem silikatischen Träger.

ren wurde, unter Feinvakuum von etwa  $2$  bis  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar mit einem Erdgas-Handbrenner zugeschmolzen. Zum Auftauen auf Raumtemperatur ließ man das Ethanol/Trockeneis-Gemisch zusammen mit der abgeschmolzenen Ampulle im Abzug einige Zeit stehen. Die Verwendung von dickwandigen Glasampullen hat im Gegensatz zu anderen Reaktionsgefäßen den Vorteil, daß der Verlauf der Reaktion beobachtet werden kann. Desweiteren ist die einfache Herstellung und den Ansätzen entsprechende Größenanpassung des Reaktionsgefäßes sehr von Vorteil.

### A.2.2 Methode der diffusionsgesteuerten Grenzflächenreaktion

Für die Herstellung einkristalliner Dithiolen-Komplexe ist es nicht einfach möglich, die beiden Komponenten direkt zusammenzugeben. Hierbei würden mikrokristalline Pulver entstehen. Um für die Einkristallstrukturanalyse verwendbare Kristalle zu erhalten, muss die Keimbildungsgeschwindigkeit verringert werden. Hierfür ist eine ausreichend langsame Reaktionsgeschwindigkeit nötig und die Konzentration der Reaktanden darf nicht zu hoch sein. Desweiteren ist zu beachten, dass sich die verwendeten Anionen und Kationen oft unterschiedlich gut in den gleichen Lösungsmitteln lösen. Die verwendeten Kationen weisen eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril auf, die Bichelat-Komplexe können dagegen besser in Dimethylformamid oder Dichlormethan gelöst werden. Daher werden der Chelatkomplex und das Kation in einer diffusionsgesteuerten Grenzflächenreaktion<sup>2</sup> umgesetzt.

Hierfür kann ein System aus zwei Lösungsmitteln genutzt werden, die miteinander mischbar sein müssen. Die verwendeten Komponenten werden im jeweils geeigneten Lösungsmittel gelöst und diese in einem Reagenzglas übereinander geschichtet. Dazwischen befindet sich ein Puffer, bestehend aus beiden Lösungsmitteln zu gleichen Teilen. Dadurch entsteht für beide Komponenten jeweils ein Konzentrationsgradient  $\frac{dc}{dx}$ . Dieser bewirkt die Diffusion der Moleküle in den Puffer.

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} = \frac{dn}{A \cdot dt} \quad (\text{A.1})$$

J: Teilchenfluss senkrecht zur Fläche A [ $\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$ ]

A: Fläche senkrecht zur Flussrichtung [ $\text{m}^2$ ]

D: Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

n: Teilchenzahl

<sup>2</sup>P. W. Atkins, C. A. Trapp, M. P. Cady, C. Giunta, *Physikalische Chemie*, 2007, Wiley-VCH Weinheim.

Hierbei ist zu beachten, dass sich das erste Ficksche Gesetz aus der kinetischen Gastheorie ableitet. Bei Flüssigkeiten liegt jedoch eine Nahordnung der Moleküle vor. Für die Diffusion sind hier entsprechend die Platzwechsel entscheidend. Diese erfordern eine Aktivierungsenergie, so dass die Diffusion in Flüssigkeiten von der Temperatur abhängig wird. Dies lässt sich nach einem Ansatz von Arrhenius folgendermaßen beschreiben:

$$D = D_0 e^{-E_A/RT} \quad (\text{A.2})$$

Das zweite Fick'sche Gesetz gibt Auskunft über die gegenseitige Abhängigkeit von räumlicher und zeitlicher Konzentrationsänderung. Es kann durch folgende Differentialgleichung ausgedrückt werden:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{A.3})$$

Die Veränderung der Konzentration mit der Zeit ist entsprechend proportional zur zweiten Ableitung der Konzentration nach dem Ort. Durch Lösung dieser Differentialgleichung kann sowohl die Konzentration an einem beliebigen Ort vorhergesagt werden, als auch die Strecke, die von einem Teilchen in einer bestimmten Zeit zurückgelegt wird. Letztere lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\langle x \rangle = 2 \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^2 \quad (\text{A.4})$$

Nach dieser Zeit ist der mittlere quadratische Abstand des Teilchens vom Ausgangsort:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (\text{A.5})$$

Anhand dieser beiden Formeln ist eine Abschätzung der Verteilung von Teilchen, die von einem Punkt ausgehend in beide Richtungen diffundieren, möglich. Nimmt man für Flüssigkeiten einen typischen Diffusionskoeffizienten von  $D = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  an, so sind die Diffusionszeiten für eine bestimmte Strecke bestimmbar. In dem Zeitintervall eines Tages legen die Teilchen eine Strecke von ca. 1 cm zurück.

Anhand des zweiten Fick'schen Diffusionsgesetzes ist ersichtlich, dass die Diffusion ein langsamer Prozess ist, wie es für die durchgeführten Reaktionen von Bedeutung ist. Anhand der Gleichungen A1 und A2 ist andererseits erkennbar, dass die diffusionsgesteuerte

Grenzflächenreaktion über drei Parameter steuerbar ist: die Konzentration, den Querschnitt der Grenzfläche und die Temperatur. Zur Beschleunigung der Diffusion müssen die Konzentration (bzw. der Konzentrationsgradient) und die Temperatur erhöht, sowie die Querschnittsfläche  $A$  vergrößert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reagenzgläser mit 2,5 cm Durchmesser als Reaktionsgefäße genutzt. Das Lösungsmittel mit der höchsten Dichte und der darin enthaltenen Komponente (hier immer der verwendete Chelatkomplex) wurde zuerst eingefüllt. Es wurde langsam mit dem Puffer überschichtet, um durchmischung zu vermeiden. Das Lösungsmittel mit der geringeren Dichte und die darin gelöste zweite Komponente (hier immer das jeweilige Kation) stellen die oberste Schicht dar. Im Reagenzglas bildete sich somit ein Dreiphasensystem aus, welches verschlossen bei Raumtemperatur stehen gelassen wurde. Da die diffusionsgesteuerte Grenzflächenreaktion sehr viel Zeit benötigt, sind bei dieser Methode oft erst nach mehreren Tagen, manchmal auch Wochen, Kristalle erkennbar.

## A.3 Röntgenbeugungsuntersuchungen

### A.3.1 Einkristallmethoden

Vor der Aufnahme von Datensätzen wurden die Einkristalle auf einem Präzessions-Goniometer (Fa. Huber, Rimsting, GER) durch Laue- und Schichtaufnahmen bezüglich ihrer Qualität hin untersucht. Die im Anschluß erfolgten Datensammlungen erfolgten auf verschiedensten Diffraktometern unter Verwendung der dazu gehörigen Steuerungssoftware. Folgende Diffraktometer kamen zum Einsatz:

- Vierkreisdiffraktometer CAD4 und Nonius KappaCCD unter Verwendung der Oxford-Cryostream 600 Serie (beide Fa. Enraf-Nonius, Delft, NL)
- IPDS-2T unter Verwendung der Oxford-Cryostream 700 Serie (Fa. STOE & Cie., Darmstadt, GER)
- X8-KappaApexII unter Verwendung des Bruker Kryoflex (Fa. Bruker AXS, Karlsruhe, GER).

Grundsätzlich, außer beim CAD4-Diffraktometer (hier wurde bei Raumtemperatur in einer Glaskapillare gemessen), wurden Tieftemperatureinkristallmessungen im Stickstoffkaltgasstrom unter Verwendung von diversen Kryostaten standardmäßig bei einer Temperatur von 123 K durchgeführt. Die Absorptionskorrekturen erfolgten teils numerisch oder

(semi)empirisch. Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte mit dem Programm XPREP. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97<sup>3</sup>, während die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL-97<sup>4</sup> durchgeführt wurde. Die Überprüfung der Ergebnisse auf ihre Richtigkeit konnte mit dem Programm Platon<sup>5</sup> kontrolliert werden. Die hier aufgeführten Programme sind im Programmpaket WINGX v1.80.05<sup>6</sup> implementiert. Zur Visualisierung der Ergebnisse wurde das Programm DIAMOND v3.0d<sup>7</sup> eingesetzt.

## A.4 Elementanalytik

Abhängig von den enthaltenen Elementen können verschiedene Methoden für eine qualitative und quantitative Bestimmung von Festkörpern herangezogen werden.

### A.4.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Ein wichtiges Instrument zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung von Festkörpern ist die elektronenmikroskopische Untersuchung. Für die Betrachtung von Oberflächen wird ein Rasterelektronenmikroskop DSM 940 (Fa. Zeiss, Oberkochen, GER) verwendet. Es wird ein Auflösungsvermögen von 50 - 100 bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV - 30 kV erreicht. Zu diesem Zweck wird im Kopf des Mikroskopes ein Elektronenstrahl erzeugt. Der Elektronenstrahl tritt aus einer beheizbaren, zu einer Haarnadel gebogenen Wolframglühkathode aus und wird zur ringförmigen Anode beschleunigt. Dazwischen befindet sich ein Wehnelt-Zylinder mit einer Lochblende, an der gegenüber der Kathode eine negative Hilfsspannung anliegt. Dadurch wird der Elektronenstrahl gebündelt. Magnetische Linsen, sogenannte Kondensatorlinsen, sorgen für eine immer weiterführende Bündelung des Elektronenstrahles, der letztendlich auf die Probe trifft. Magnetspulen sorgen für eine zeilenweise und zum Strahl der Bildröhre synchrone Abtastung der Probe. Die Intensität der erzeugten Sekundär- bzw. der Rückstrahlelektronen wandelt ein Detektor um und steuert dadurch die Helligkeit der Bildröhre. Durch die Abblendspulen kann der Abbildungsmaßstab eingestellt werden.

Um eine Aussage über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Proben tätigen

<sup>3</sup>G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.

<sup>4</sup>G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen, **1997**.

<sup>5</sup>A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.

<sup>6</sup>L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*, 837.

<sup>7</sup>K. Brandenburg, *DIAMOND, Program for Crystal and Molecular Structure Visualization, Ver. 3.0d*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2005**.

zu können, wurde das Rasterelektronenmikroskop mit einem energiedispersiven Röntgensystem (System PV9800, Fa. EDAX Business Unit AMETEK GmbH, Wiesbaden, GER) versehen. Beim Auftreffen des Elektronenstrahles auf die Oberfläche der Probe werden neben Sekundär- und Rückstrahlelektronen auch für die Elementanalyse wichtige Röntgenquanten erzeugt. Diese emittierte charakteristische Röntgenstrahlung wird mittels eines durch Stickstoff gekühlten lithiumgedrifteten Siliciumhalbleiterdetektors zur qualitativen und halbquantitativen Elementanalyse herangezogen. Dieser Detektor weist neben einem hohen spektralen Auflösungsvermögen auch eine hohe Quantenausbeute auf. Die Gesamtzahl der durch diese Ionisierung erzeugten Elektronen wird durch den Detektor registriert und einem Verstärker zugeleitet. Hierbei ist die Amplitude des Spannungsimpulses streng proportional der Zahl der Elektronen pro Ionisierungsvorgang und damit der jeweiligen Energie des Röntgenquants und kann digitalisiert einem Vielkanalanalysator zugeführt werden. Die ankommenden Impulse werden auf die einzelnen Kanäle verteilt und das Spektrum kann auf einem Bildschirm visualisiert und analysiert werden.

Der Vorteil dieser Art der qualitativen energiedispersiven Mikroanalyse ist, neben der einfachen Probenpräparation und dem geringen Zeitaufwand, die sehr hohe Empfindlichkeit. Problematischer zeigt sich die quantitative Analyse von Oberflächen. Hier müßte man, um Fehler zu vermeiden, Planschliffe der jeweiligen zu untersuchenden Probe anfertigen. Jedoch kann hierbei eine Zerstörung der Oberflächenstruktur nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Desweiteren muß das standardmäßig eingebaute Berylliumfenster, welches den Detektor vor Kontamination schützt, entfernt werden. Dieses absorbiert niedrige Quantenenergien, sodaß die Elemente der Ordnungszahlen 5 - 10 nur qualitativ messbar sind. Desweiteren sind schwere Elemente neben leichten Elementen aufgrund ihrer großen Differenz ihrer Ionisierungsenergien nur schlecht quantitativ bestimmbar.

#### A.4.2 Elementaranalyse CHNS

Für die Elemente C, H, N, S und O steht eine andere quantitative Mikroanalyse zur Verfügung, die sogenannte Elementaranalyse. Hierzu werden für die C-, H-, N- und S-Bestimmung wenige mg der Probe eingewogen und bei einer Temperatur von 1000 °C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$  werden mit Helium als Trägergas durch ein Reduktionsrohr zur Umwandlung der Stickoxide  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  und der Bindung des freien Sauerstoffs geleitet. Die Messung der Verbrennungsgase von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  erfolgt durch selektive IR-Detektoren. Nach der entsprechenden Absorption dieser Gase wird der Gehalt des verbleibenden Stickstoffes mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektion ermittelt.

## A.5 Massenspektroskopische Untersuchungen

Ein Verfahren zur Massenanalyse von chemischen Verbindungen ist das MALDI-TOF. Es ist eine Kombination aus zwei Verfahren, der Matrix unterstützten Laser-Desorption und Ionisations-Verfahren (MALDI) und der Flugzeitanalyse (time of flight, TOF).

Ein in einer Matrix eingebetteter Analyt wird mittels Laserbeschuß (UV-Strahlung bei 337 nm) ionisiert. Dabei verdampft die Matrix explosionsartig und die zu untersuchenden Analytmoleküle werden mitgerissen. Üblicherweise findet eine gleichzeitige Ionisierung des Analyten statt. Die entstandenen Ionen werden in einem elektrischen Feld (Beschleunigungsspannung 10-30 kV) beschleunigt und anschließend im TOF-Analysator detektiert. Hierbei gilt für die Flugzeit in Abhängigkeit von Masse ( $m$ ) und Ladungszahl ( $z$ ) folgender Zusammenhang:

$$tof \propto \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (\text{A.6})$$

Ein Vorteil gegenüber anderen Methoden ist die schonende Ionisierung des Analyten und die Möglichkeit zur Detektion sehr großer Moleküle.

## A.6 Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie

Hierzu wurden mit einem VARIAN X-Band-Spektrometer E101 (9,3949 GHz) mit einer 100 kHz Modulationsfrequenz Absorptionsspektren in der ersten Ableitung aufgezeichnet. Das Magnetfeld wurde mit einer Hall-Sonde gemessen und anhand dieser Messwerte geregelt. Die Probe befand sich in einem Quarzglasröhrchen unter Argonatmosphäre.

## A.7 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die Messungen wurden mit Hilfe einer Faraday-Waage und einem Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer<sup>8</sup> der Firma Quantum Design mit der Software MultiVu durchgeführt. Zur Auswertung der Daten kam die Software julX<sup>9</sup> zum Einsatz. Hierzu wurde die zu untersuchende Substanz in ein Quarzglasröhrchen unter Argonatmosphäre befüllt, abgeschmolzen und vermessen.

---

<sup>8</sup>Die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. M. Gastel am Max-Planck-Institut für Bioorganische Chemie in Mühlheim a. d. Ruhr durchgeführt.

<sup>9</sup>[http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX\\_en.php](http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX_en.php)

## A.8 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Mit Hilfe der Zwei- bzw. Vier-Punkt-Methode ist man in der Lage, das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen und Halbleitern zu bestimmen. Hierzu wird der elektrische Widerstand einer Probe als Funktion der Temperatur gemessen. Die hergestellten Presslinge wurden nach der Zweipunkt-Methode vermessen. Hier wird an den beiden Kontakten eine Gleichspannung angelegt und der resultierende Strom gemessen. Zusammen mit der Probenform (Querschnitt, Länge) ergibt sich der spezifische Widerstand bzw. die dazu inverse spezifische Gleichstromleitfähigkeit. Der Nachteil dieser Methode ist, daß die Widerstände der Zuleitungen und der Durchtrittswiderstand zwischen Kontakt und Probe mitgemessen werden. Sollen diese Probleme vermieden werden, muß die 4-Punkt-Methode eingesetzt werden.

## A.9 Dichtefunktional-Methode

Ein alternativer Zugang zur Berechnung von molekularen Eigenschaften bietet neben den auf der Hartree-Fock basierenden Methoden die Dichtefunktionaltheorie (abgekürzt als DFT)<sup>10</sup>. Diese basiert auf den Hohenberg-Kohn-Theoremen<sup>11</sup>, wobei die zentrale Größe der DFT-Methode die Elektronendichte  $\rho$  ist.

Da die Atomkerne an den Maxima der Elektronendichte lokalisiert sind, kann daraus die Struktur der Moleküle abgeleitet werden. Die elektronische Grundzustandsenergie ist unabhängig von der Zahl der Elektronen und kann als Funktion von drei Ortsvariablen und gegebenenfalls einer Spinkoordinate abhängigen Elektronendichteverteilung bestimmt werden. Die Operatoren in den zu lösenden Gleichungen sind nicht alle hinreichend bekannt, so daß eine teilweise Näherung notwendig ist. Ein Vorteil der DFT-Methode ist die mit weniger Rechenaufwand vergleichbare Genauigkeit der erhaltenen molekularen Daten gegenüber anderen *Ab-initio*-Methoden.

Die ursprüngliche von Kohn und Sham entwickelte Vorgehensweise geht davon aus, die lokale Dichte als einheitliches Elektronengas zu behandeln. Der Korrelations-Austauschterm wird in zwei Teile aufgespalten. Diese Methode wird auch als Lokale Dichtenäherung (*local(spín) density approximation*, abgekürzt als LDA) bezeichnet<sup>12</sup>. LDA-Rechnungen stellen eine gute Näherung dar, führen aber zu einer Überschätzung der Bindungsstärken.

Eine verbesserte LDA-Methode geht davon aus, daß der Austauschterm und der Kor-

<sup>10</sup>F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* **1999**, Wiley, Chicester.

<sup>11</sup>P. Hohenberg, W. Kohn, *Physikal Reviews* **1964**, *136*, 3B, B864.

<sup>12</sup>W. Kohn, L. J. Sham, *Physikal Reviews* **1965**, *140*, 4A, A1133.

relationsterm nicht mehr nur von der Elektronendichte, sondern ebenfalls auch von einem Gradienten, d.h. der Ableitung nach dem Ort, abhängig ist. Diese Methode ist auch als gradientenkorrigierte Dichtefunktionalmethode oder Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*, abgekürzt als GGA) bekannt<sup>13</sup>. Ein häufig eingesetztes GGA-Funktional ist BP86.

Bei der in dieser Arbeit verwendete Hybrid-Methode wird nur ein Teil des Austausch-Korrelations-Potenzials entsprechend der Dichtefunktionaltheorie mittels GGA berechnet. Vielmehr wird ein Teil der Austausch-Energie wie in der Hartree-Fock-Methode berechnet. Das am weitest verbreitetste Hybrid-Verfahren ist B3LYP, wobei B3LYP für Beckes (B) 3-Parameter-Austauschfunktional<sup>14</sup> in Kombination mit dem Korrelationsfunktional LYP von Lee, Yang und Parr<sup>15</sup> steht.

Als Basissatzkombination für die Berechnungen der Elektronendichteverteilungen in den Kupfer-Dimercaptotritition-Komplexen wurde 6-311-G\* verwendet. Die hier vorgestellten Berechnungen der Elektronenspindichte der Anionen beruhen, ausgehend von den Kristallstrukturen, auf dem B3LYP/6-311-G\*-Niveau. Eine Vorooptimierung wurde mit dem Basissatz BP86/LANL2DZ vorgenommen.

Für die Berechnungen wurde das Programmpaket Gaussian03 verwendet. Die Visualisierung der Molekülorbitale erfolgte mit dem Programm Gaussian View 3.07<sup>16</sup>.

## A.10 Verwendete Chemikalien

### A.10.1 Synthese von MoCl<sub>5</sub>

Molybdänpulver, welches sich in einem Korundschiffchen in einem Reaktionsrohr aus Quarzglas befand, wurde in einem sauerstofffreien Chlorgasstrom zur Reaktion gebracht. Das so entstandene MoCl<sub>5</sub><sup>17</sup> schied sich an der kälteren Zone des Reaktionsrohres ab und wurde durch mehrmalige Sublimation gereinigt.



<sup>13</sup>A. D. Becke, *Physikal Reviews A* **1988**, *38*, 6, 3098.

<sup>14</sup>A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.

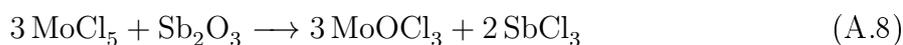
<sup>15</sup>C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

<sup>16</sup>Näheres zu den hier erwähnten Programmen siehe Tabelle A11.

<sup>17</sup>G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Hrsg.; Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, **1981**, 3. Auflage, Band 1-3.

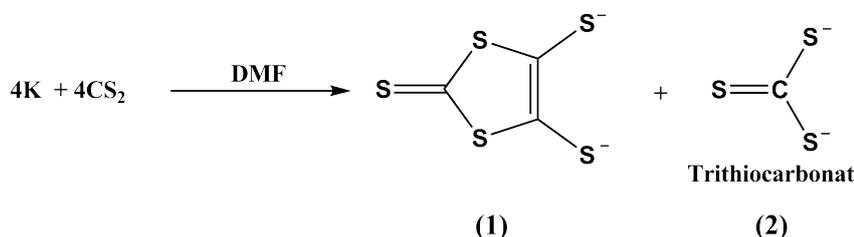
### A.10.2 Synthese von $\text{MoOCl}_3$

Stöchiometrische Mengen von  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wurden unter Vakuum in eine Glasampulle eingeschmolzen. Anschließend wurde in einem schräg nach unten aufgebauten Zonenofen 4 Stunden auf 80 °C, 3 Stunden auf 120 °C und mehrere Stunden auf 150 °C erhitzt. Das entstandene  $\text{SbCl}_3$  floß in Form einer tiefroten Flüssigkeit zur kälteren Zone der Ampulle und erstarrte. Das in der heißeren Zone befindliche  $\text{MoOCl}_3$ <sup>18</sup> wurde im Handschuhkasten in eine neue Ampulle umbefüllt und anschließend bei 240 °C im Vakuum sublimiert.



### A.10.3 Synthese der dmit- und dmt-Präkursoren

Die Darstellung von  $\text{K}_2\text{dmit}$  erfolgte nach Steimecke et al.<sup>19</sup>. Durch Umsetzung eines Überschusses Schwefelkohlenstoff mit Kalium in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF) entstehen in äquimolaren Mengen 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (1) und Trithiocarbonat (2):

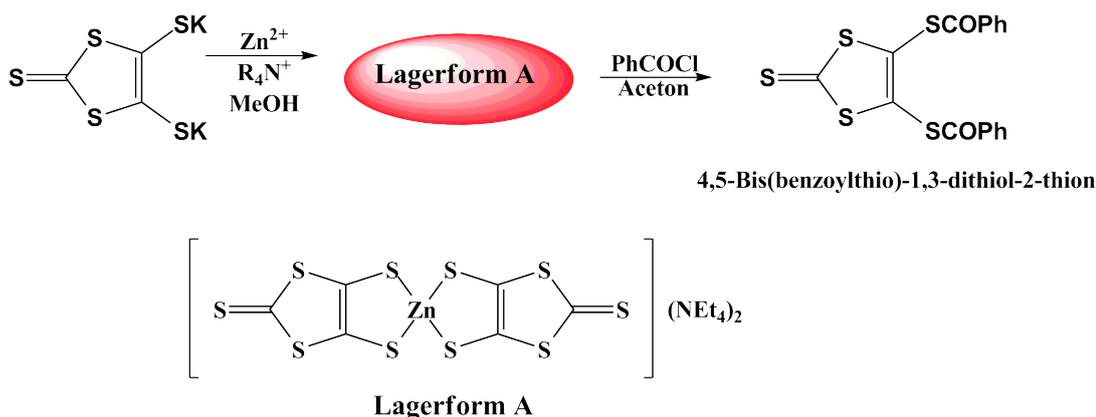


Überschüssiger Schwefelkohlenstoff wird anschließend durch Verdampfen im Vakuum entfernt. Die Abtrennung von (1) vom Trithiocarbonat (2) erfolgt leicht durch Extraktion mit Methanol. 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (1) geht in Lösung; Dikaliumtrithiocarbonat verbleibt als schwerlöslicher Rückstand. Durch Zugabe von Benzol und Ether wird Dikalium-1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat in Form roter hygroskopischer Kristalle erhalten. Da die Alkalisalze von (1), sowohl in Lösung als auch in kristallinem Zustand nur wenig stabil sind, wird (1) in die stabilere Lagerungsform wie Tetraalkylammonium-Zinkchelate oder 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion überführt.

Hierzu versetzt man die tiefrote 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat-Lösung mit Wasser und gibt ammoniakalische Zink(II)chlorid-Lösung hinzu. Anschließend gibt man tropfenweise eine wässrige Tetraalkylammoniumbromidlösung als Fällungsreagenz hinzu und es

<sup>18</sup>P. Crouch, G. Fowler, I. Tomkins, R. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1996**, 2412.

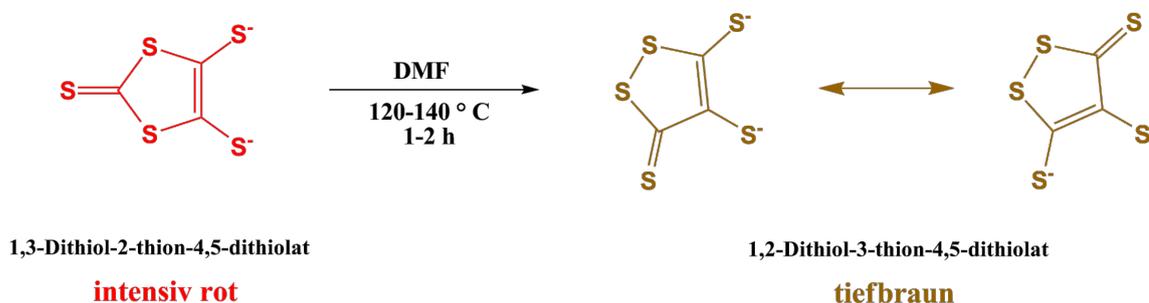
<sup>19</sup>G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus and Sulfur*, **1979**, 7, 49.



**Abbildung A.3** – Die hier gezeigte Synthese zeigt den Zugang zu den beiden luftstabilen Präkursoren 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion und Bis(Tetraethylammonium)-bis(1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolato)-zinkat(II).

scheidet sich der tiefrote Zinkchelate-Komplex ab. Dieser stellt die erste luftstabile Lagerform A des Dmt-Präkursors dar. Der Zink-Komplex wird in Aceton gelöst, filtriert und rasch mit Benzoylchlorid versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt nach einiger Zeit von rot nach braun-orange um. Es scheidet sich 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion ab, welches abgesaugt und durch Lösen in siedendem Chloroform und Versetzen mit dem gleichen Volumen Methanol in Form von orangefarbenen filzigen Nadel auskristallisiert. Diese Verbindung stellt die zweite luftstabile Lagerform B dar.

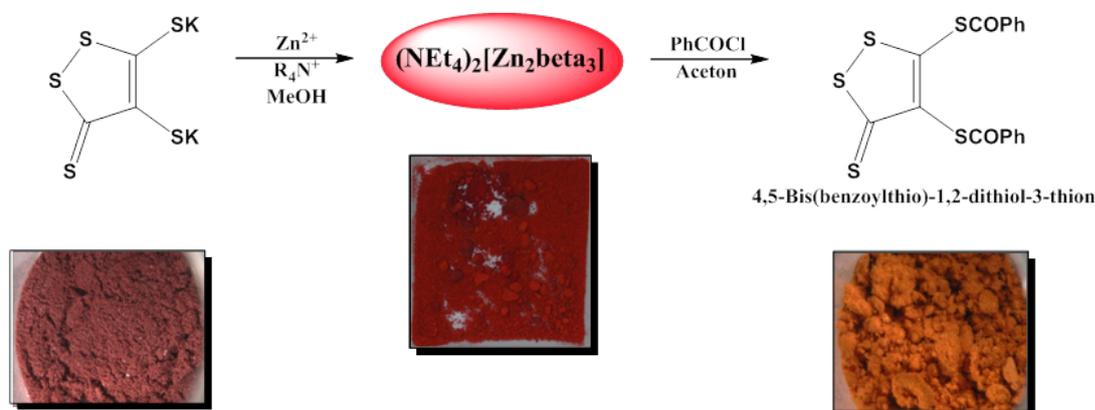
Zur Synthetese des Dmt-Präkursors verfährt man ähnlich. Hier fällt ein weiterer Zwischenschritt an. Nach der Bildung von äquimolaren Mengen 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (1) und Trithiocarbonat (2) wird diese tiefrote Lösung, nachdem der überschüssige Schwefelkohlenstoff im Vakuum vollständig entfernt wurde, zwei Stunden in Dimethylformamid auf 120-140 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung wird braun.



**Abbildung A.4** – Der hier gezeigte Teilschritt wird in der Literatur auch als Steimecke-Umlagerung bezeichnet. Unter den beiden Konstitutionsisomere ist die Nomenklatur gezeigt.

Das zuvor gebildete 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (dmit) (1) lagert sich thermisch

in das begünstigte 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat (dmt) um. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu dem Konstitutionsisomer (1).



**Abbildung A.5** – Gezeigt ist die Synthese für die beiden Lagerformen A und B des beta-Liganden. Unter der Reaktionsgleichung sind Bilder von den erhaltenen Substanzen in Form ihrer mikrokristallinen, luftstabilen Pulver gezeigt.

Luft- und feuchtigkeitsstabil sind beide Lagerformen A und B des jeweiligen Liganden. Im Gegensatz zum  $\text{K}_2\text{Dmit}$  ist das Kaliumsalz des beta-Liganden ebenfalls luftstabil. Es ist dadurch leicht handhabbar und stellt das Edukt zur Synthese von Chelaten der Übergangsmetalle dar.

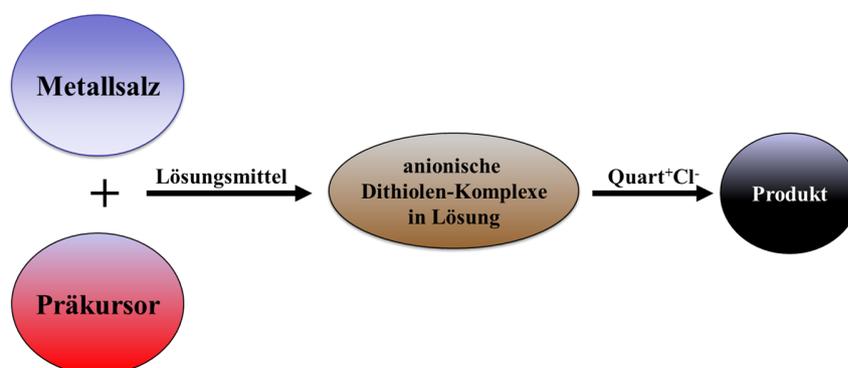
### A.10.3.1 Arbeitsvorschrift: 4,5-Bis(benzoylthio)-1,2-dithiol-3-thion

In einem 2 l Kolben werden 180 ml Kohlenstoffdisulfid und 23 g Kalium vorgelegt. Unter langsamen Rühren versetzt man vorsichtig mit 200 ml Dimethylformamid, wobei die Temperatur stark ansteigt und die Lösung eine intensive Rotfärbung annimmt. Nun wird unter Rückfluß 2-3 Stunden erhitzt, bis alles Kalium-Metall sich umgesetzt hat. Anschließend werden die Reste des Kaliummetalls und der überschüssige Schwefelkohlenstoff im Vakuum entfernt. Das zurückgebliebene Reaktionsgemisch wird weiter 2-3 Stunden auf 140 °C erhitzt. Während des Abkühlens scheidet sich bereits 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat ab. Nach dem Erkalten versetzt man mit 500 ml Wasser und gibt 20 g Zink(II)chlorid in 1000 ml Ammoniak dazu. Beim Zutropfen einer Lösung von 53 g Tetraethylammoniumbromid in 250 ml Wasser scheidet sich der dunkelbraune Zinkkomplex in Form eines Öles ab. Nun wird mehrmals mit Aceton versetzt und ausgeschüttelt. Die einzelnen Fraktionen werden vereinigt und filtriert. Zum Filtrat gibt man 150 ml Benzoylchlorid dazu, bis die Färbung der Lösung von rot nach braun-orange umschlägt. Es scheidet sich das Produkt ab, welches abgesaugt und in heißem Chloroform gelöst wird. Bei Zugabe der

gleichen Menge Methanol kristallisiert 4,5-Bis(benzoyl)-1,2-Dithiol-3-thion aus. Man erhält orange-braune verfilzte Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 171-173 °C haben. Die Ausbeute betrug zwischen 68 - 78 %.

#### A.10.4 Synthese der Bis-Chelate

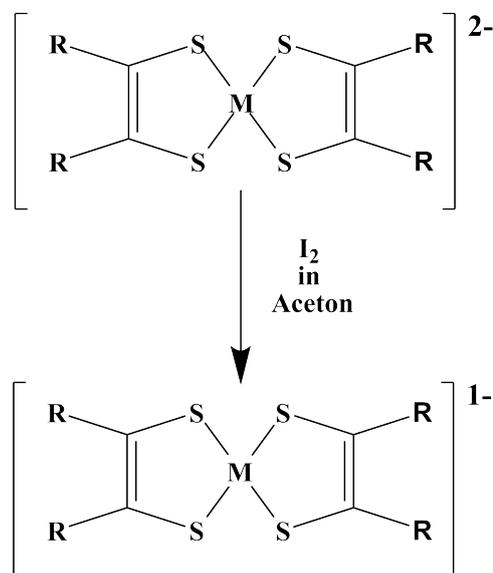
1,2-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (dmt) reagiert analog zu seinem strukturisomeren 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (dmit) in diversen Lösungsmittel mit Übergangsmetallionen zu anionischen, löslichen Bichelaten.



**Abbildung A.6** – Stark vereinfacht ist die allgemeine Darstellung von Bis-Chelaten gezeigt. Durch die Zugabe von großen quartären Ammonium- bzw. Phosphonium-Salzen wird eine Verbesserung der Kristallisation erreicht.

Die farbigen, intensiv gefärbten Bichelate können mit den in dieser Arbeit verwendeten organischen Kationen direkt umgesetzt werden. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der entstandenen Salze war eine anschließende Umkristallisierung oft nicht möglich. Hier wurde eine andere Strategie verfolgt. Dazu wird der Bichelatkomplex zuerst durch Zugabe von großen Tetraalkylammonium- bzw. Tetraalkylphosphonium-Kationen auskristallisiert. Hierbei wird der entstandene Komplex aufgereinigt. Durch anschließendes Lösen in diversen organischen Lösungsmitteln und der Umsetzung mit den entsprechenden Kationen nach der Methode der diffusionsgesteuerten Grenzflächenreaktion, konnten einkristalline Proben erhalten werden. Hier wurde beobachtet, daß die entstandenen Produkte des Dimercaptotritition-Liganden (dmt) aufgrund der Schwerlöslichkeit wesentlich schwerer bis gar nicht mehr handhabbar waren. Näheres dazu findet sich bei den Synthesen der einzelnen dargestellten Verbindungen. Eine weitere Möglichkeit, verschiedene Bichelate herzustellen, ist die flexible Einstellung der Oxidationsstufe der in Lösung befindlichen Komplexe der Nickeltriade. Hierzu versetzt man die zweifach-negativ geladenen

Bis-Chelate mit Iod oder Brom, sodaß die Komplexe beider Konstitutionsisomere oxidiert werden. Dadurch bilden sich einfach-negativ geladene Bis-Chelate.



**Abbildung A.7** – Dargestellt ist die flexible Einstellung der Oxidationszahl der Bis-Chelat-Komplexe der Nickeltriade bei gleichbleibender Planarität dieser Komplexe.

Die Umsetzung und Kristallisation der einzelnen Produkte wird wie bei den zweifach-negativ geladenen Bis-Chelaten vorgenommen.

#### A.10.4.1 Arbeitsvorschrift für Bischelate

1 mmol der Dibenzoyl-Verbindung werden in 5 ml Methanol suspendiert und mit wenigen Tropfen einer zweimolaren methanolischen Natriummethylat-Lösung versetzt und einige Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Als Alternative kann auch 1 mmol des jeweiligen Kalium-Salzes in Methanol oder Wasser vorgelegt werden. Hierbei geht das Edukt in Lösung, welche sich intensiv verfärbt. Anschließend wird mit 2 ml einer konzentrierten Ammoniaklösung, 15 ml Aceton und 10 ml Methanol versetzt. Unter Rühren wird eine Lösung von 0,5 mmol Metallsalz, gelöst in 10 ml Methanol und 20 ml Aceton, dazugegeben. Zur Kristallisation wird die Lösung mit 1 mmol eines organischen Kationes, gelöst in 20 ml Methanol, versetzt und mehrere Stunden im Kühlschrank bei 5 °C gelagert. Zur Züchtung von Einkristallen werden die Produkte in unterschiedlichen organischen Lösungsmittel gelöst und umkristallisiert.

## A.10.5 Weitere verwendete Chemikalien

**Tabelle A.1** – Verwendete Chemikalien. Alle Lösungsmittel wurden, wenn nötig, vor dem Gebrauch über dem entsprechenden Trocknungsmittel getrocknet und mehrmals destilliert.

Substanz	Firma und Reinheit
Aceton	Riedel de Haën, p.a.
Acetonitril	Riedel de Haën, p.a.
Dichlormethan	Riedel de Haën, p.a.
Dimethylformamid	Riedel de Haën, p.a.
Dimethylsulfoxid	Riedel de Haën, p.a.
Ethanol	Merck, p.a.
Methanol	Merck, p.a.
n-Heptan	Merck, p.a.
TTFCl <sub>0,66</sub>	Laborbestand
CS <sub>2</sub>	Riedel de Haën, p.a.
Na	Laborbestand, keine Angaben
NaOH	Merck, p.a.
Mo-Pulver	Laborbestand, keine Angaben
Cl <sub>2</sub> -Gas	Air Products, > 99 %
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Laborbestand, keine Angaben
LiCl	Merck, > 99 %
NaCl	Laborbestand, keine Angaben
KCl	Laborbestand, keine Angaben
RbCl	Merck, > 99 %
CsCl	Merck, > 99 %
MgCl <sub>2</sub>	Merck, > 99 %
CaCl <sub>2</sub>	Laborbestand, keine Angaben
SrCl <sub>2</sub>	Laborbestand, keine Angaben
BaCl <sub>2</sub>	Fluka, > 99 %

## A.11 Verwendete Programme

Tabelle A.2 – Verwendete Programme

Programme	
Windows XP	Microsoft, <b>2002</b>
Office 2007	Microsoft, <b>2007</b>
WinGX 1.80.05	L. J. Farrugia, <b>2002</b>
Platon	A. Spek Utrecht, <b>1998</b>
SHELX97-2	G. M. Sheldrick, <b>1998</b>
Diamond 3.0d	Crystal Impact, <b>2005</b>
ChemDraw Office Ultra 11.0	CambridgeSoft, <b>2008</b>
Origin 8.0	Microcal, <b>2000</b>
Gaussian03 Revision C. 02	Gaussian Inc. Wallingford CT, <b>2004</b>
Gaussian View 3.07	Gaussian Inc. Pittsburg PA, <b>2004</b>
julX 1.41	E. Bill, <b>2008</b>
L <sup>A</sup> T <sub>E</sub> X <sub>2</sub> e	L. Lamport, <b>1995</b>
JabRef 2.7.2	M. O. Alver, <b>2011</b>
BibTeX 0.99d	O. Patashnik, <b>2011</b>
gnuplot version 4.4.0	T. Matsuoka, <b>2010</b>
TeXnicCenter2.0 Alpha 3	S. Wiegand, <b>2010</b>
DissOnlineTutor 2.0	G. Törner, <b>2010</b>
Adobe Reader 9.0	Adobe Systems, <b>2010</b>

## A.12 Posterbeiträge und Vorträge

- I.-A. Hentschel, J. Beck, A. Eich, „Alte und neue Polykationen aus Chloridogallatschmelzen“, (Poster), 15. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, 20.-22. September, 2010, Berlin, Germany, Preis der Fachgruppe für den besten Beitrag.
- I.-A. Hentschel, „Dithiolen-Komplexe elektronenreicher Übergangsmetalle mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -C<sub>3</sub>S<sub>3</sub><sup>2-</sup>: Das Isomer macht den Unterschied!“, (Vortrag), Kolloquium des Ortsverbandes GDCh, 8. Juli 2010, Bonn, Germany.
- I.-A. Hentschel, „Ein neuer dreikerniger Dimercaptotritition-Komplex: (P(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)[Cu<sub>3</sub>(dmt)<sub>3</sub>]“, (Vortrag), Hirschegg-Seminar, Kleinwalsertal, 11.-14. Juni 2009, Österreich.
- I.-A. Hentschel, J. Beck, „New Oxochloromolybdate(V)“, (Poster), European Conference on Solid State Chemistry, 20.-23. September 2009, Münster, Germany.
- I.-A. Hentschel, „Charakterisierung neuer Dithiolen-Komplexe“, (Vortrag), Hirschegg-Seminar, Kleinwalsertal, 7.-10. Juni 2007, Österreich.
- Ingo-Alexander Hentschel, J. Beck, „Halbleitende Salze: Dithiolen-Metallkomplexe mit planaren Kationen“, (Poster), GDCh-Wissenschaftsforum, 16.-19. September, 2007, Ulm, Germany.
- I.-A. Hentschel, J. Beck, „Dithiolen-Komplexe mit planaren Kationen“, (Poster), 13. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, September, 2006, Aachen, Germany.

## A.13 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt,

- dass ich die Arbeit ohne fremde Hilfe angefertigt und andere Hilfsmittel als die in der Dissertation angegebenen nicht benutzt habe; insbesondere, dass wörtlich oder sinngemäß aus 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.

Ingo-Alexander Hentschel

# Anhang B

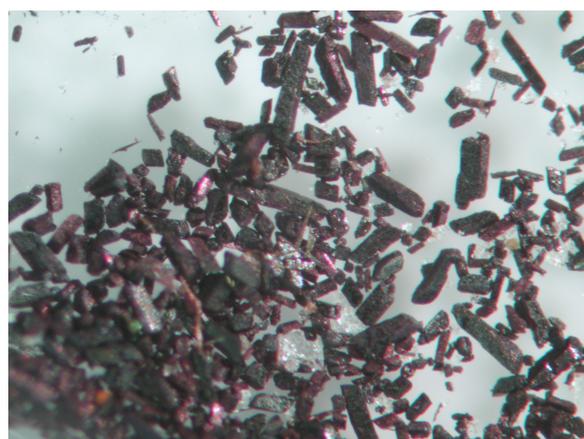
## Weitere Einkristallstrukturdaten

### B.1 Dimercaptotritrithion-Komplexe der Nickeltriade

Nach der leicht modifizierten Synthese für homoleptische Dimercaptotritrithion-Komplexe der Nickeltriade nach G. Steimecke wurden für Palladium tiefrote und für Platin dunkelviolette mikrokristalline Pulver erhalten. Nach mehreren Versuchen die Produkte umzukristallisieren, gelang es mit einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril/Dichlormethan im Verhältnis 3 : 2 Kristalle für die Einkristalldiffraktometrie herzustellen.



(a)  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$ .



(b)  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pt}(\text{dmt})_2]$ .

**Abbildung B.1** – Kristallaufnahmen der Dimercaptotritrithion-Komplexen der beiden schweren Homologen der Nickeltriade.

### B.1.1 Strukturanalyse von

#### $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$ und $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pt}(\text{dmt})_2]$

Geeignete Kristalle beider Verbindungen wurden im Gegenlicht unter einem Stereomikroskop separiert. Anschließend wurde mit einem Glasfaden, an dem wenig Kel-F-Fett angebracht war, jeweils ein geeigneter Kristall in eine Glaskapillare gebracht und durch Zuschmelzen verschlossen. Die Messung der Datensammlung erfolgte an verschiedenen Diffraktometern.

Für die Palladiumverbindung, welche an einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer bei 123 K vermessen wurde, konnten die 54960 detektierten Reflexe nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe zu 5397 unabhängigen Reflexen reduziert werden. Durch die Symmetrie des Beugungsbildes wurde die monokline Laue-Klasse  $2/m$  ermittelt. Die systematisch ausgelöschten Reflexgruppen  $h0l$  mit  $l = 2n+1$  und  $0k0$  mit  $k = 2n+1$  definieren die Punktgruppe  $2/m$ , und führen zur einzig möglichen Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr.14).

Für die Platinverbindung, welche an einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur vermessen wurde, konnten die 20167 einzeln gesammelten Reflexe nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe zu 2019 unabhängigen Reflexen reduziert werden. Aufgrund von fehlenden Auslöschungsbedingungen wurde auf die triklone zentrosymmetrische Raumgruppe  $P \bar{1}$  (Nr. 2) geschlossen.

Bei den Strukturlösungen mit Hilfe der Patterson-Methode konnten neben den Schweratomen alle Schwefelatome gefunden werden. Aus den Differenzfourier-Peaks wurden die fehlenden Kohlenstoff- und Phosphoratome lokalisiert. Die Wasserstoffatome in beiden Strukturen wurden nach dem Riding-Modell behandelt und an die jeweiligen aliphatischen Kohlenstoffatome fixiert verfeinert.

Nach der semiempirischen Absorptionskorrektur mittels Multiscan konnten beide Strukturen bis zu einem Restwert  $R_1 = 4,71 \%$  für  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$  und  $R_1 = 5,80 \%$  für  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Pt}(\text{dmt})_2]$  verfeinert werden.

Die kristallographischen Daten der Strukturverfeinerung ist in der Tabelle B.1 zusammengefasst. Die Atomparameter sind in den Tabellen B.2 bis B.5 angegeben.

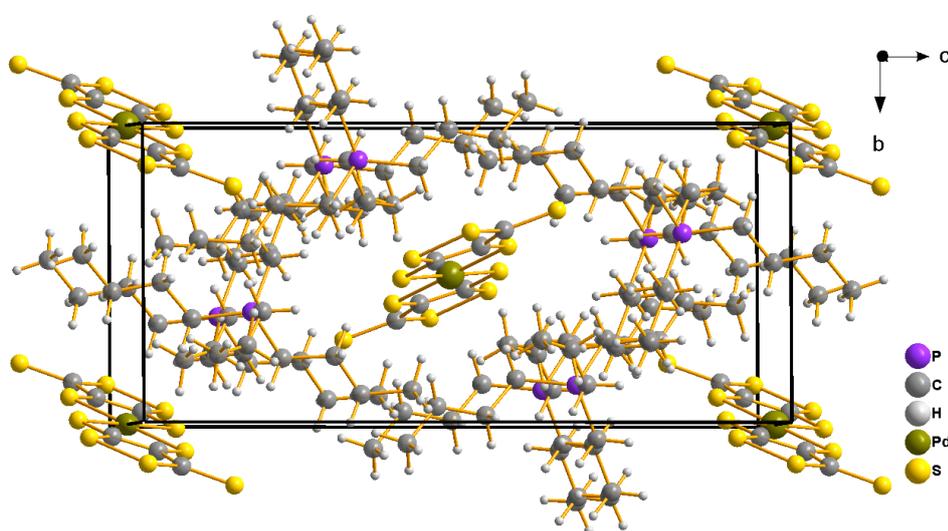
### B.1.2 Diskussion der Strukturen von

#### $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$ und $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Pt}(\text{dmt})_2]$

Alle Bis-Chelate von 1,2-Dithiol-3-thion-4,5-dithiolat der Nickeltriade sind aus je einem zweiwertigen  $[\text{M}(\text{dmt})_2]^{2-}$ -Anion und zwei Tetrabutylphosphonium-Kationen aufgebaut.

Während die  $\beta\text{-C}_3\text{S}_5^{2-}$ -Komplexe von Nickel und Palladium in den monoklinen Raumgruppen  $P 2_1/n$  bzw.  $P 2_1/c$  kristallisieren, verhält sich die Platinverbindung anders. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P \bar{1}$  (Nr. 2). Die Elementarzellen sind in den Abbildungen B.1 und B.2 dargestellt.

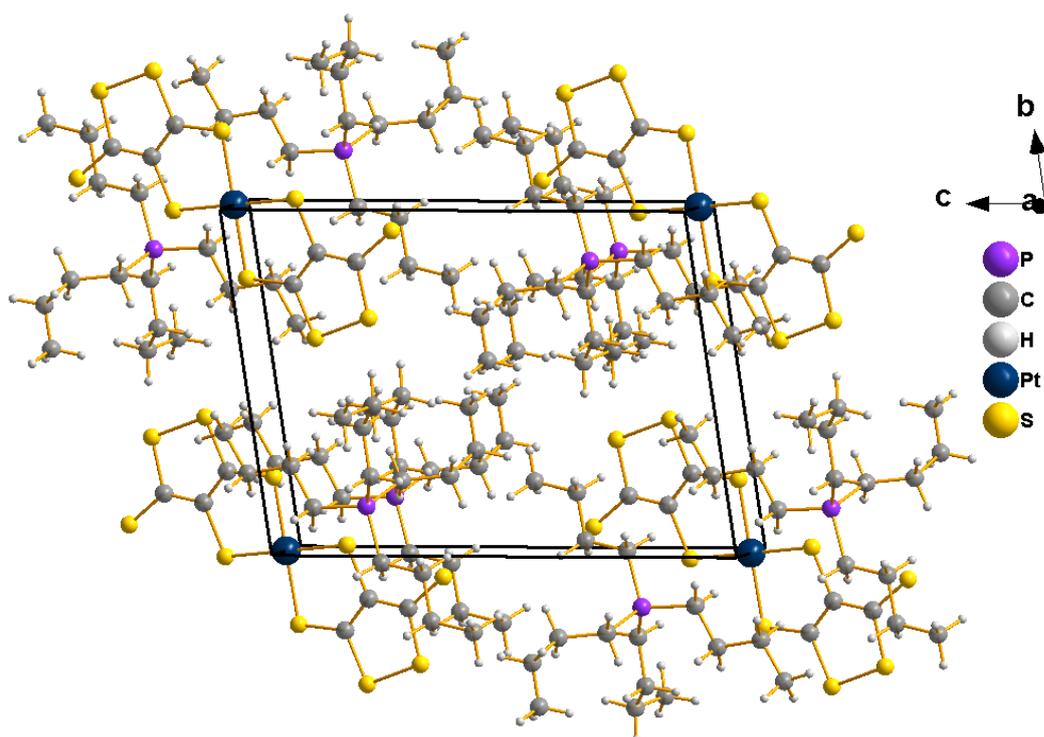
Beide Metallatome liegen in ihrer Elementarzelle auf der speziellen Lage  $1/2, 0, 0$  und somit auf einem Inversionszentrum. Das Palladiumatom liegt damit einerseits auf den Kantenmitten der  $a$ -Achse und andererseits innenzentriert. Das Platinatom hingegen befindet sich nur auf den Kantenmitten der  $a$ -Achse. Beide anionischen Dithiolen-Einheiten sind von den großen Phosphonium-Kationen eingebettet, sodaß es zu keinen Wechselwirkungen zwischen den Anionen kommt.



**Abbildung B.2** – Ansicht der Elementarzelle  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$  entlang der  $a$ -Achse.

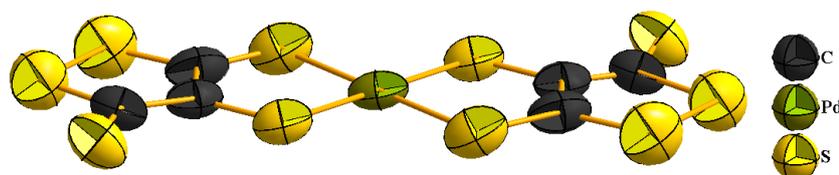
Neben den sehr großen, kugelförmigen Phosphoniumkationen, eingesetzt zur besseren Kristallisation, liegen Dianionen der allgemeinen Formel  $[\text{M}(\text{dmt})_2]^{2-}$  vor. Alle anionischen Komplexe der Nickeltriade sind planar, wobei die Thiocarbonyl-Gruppen immer *trans*-ständig zueinander liegen. Die Planarität ist auch nach ligandenfeldtheoretischen Überlegungen aufgrund der  $d^8$ -Konfiguration der Zentralatome erfüllt. Ein Beispiel hierfür ist die in Abbildung B.3 gezeigte Palladiumverbindung.

Werden die Abstände der einzelnen Atome verglichen, so verhalten sich alle Bis-Chelate ähnlich. Die Metall-Schwefel-Abstände von 217,9 und 219,7 pm in der Nickelverbindung sind, wie auch in den beiden höheren Homologen, als gleich zu betrachten. Hier liegen sie bei 228,9 pm und 231,3 pm für die Palladiumverbindung bzw. bei 229,5 pm und 230,9 pm für die Platinverbindung.



**Abbildung B.3** – Ansicht der Elementarzelle  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pt}(\text{dmt})_2]$  entlang der  $a$ -Achse.

Die  $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ -Bindungsabstände betragen 142 pm in der Nickelverbindung und 140,3 pm bzw. 136,2 pm in den beiden höheren Homologen. Desweiteren entsprechen die Bindungsabstände von  $\text{C}(3)=\text{S}(5)$  die einer Thiocarbonylgruppe und verkürzen sich von 167 pm im Nickelchelat zu 159,7 pm in der Platinverbindung. Die Isovalenz der  $\text{S}(1)$ - und  $\text{S}(5)$ -Atome, wie sie im freien Liganden gegeben ist, wird durch die Metallkoordination in allen drei Verbindungen aufgehoben. Der  $\text{S}(3)-\text{S}(4)$ -Bindungsabstand ist bei allen drei Verbindungen mit Werten zwischen 206,1 und 206,8 pm nahezu identisch. Dieser Abstand entspricht einer S-S-Einfachbindung, wie sie in der Elementarstruktur des Schwefels ( $\text{S}_8$ , 206 pm) zu finden ist.



**Abbildung B.4** – Stellvertretend für die planaren  $[\text{M}(\text{dmt})_2]^{2-}$ -Systeme ist die anionische Komplexeinheit der Verbindung  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)[\text{Pt}(\text{dmt})_2]$  dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %.

Werden die planaren Bis-Chelat-Komplexe der Nickeltriade, welche eine  $d^8$ -Konfiguration aufweisen, mit dem Kupfer-Komplex der Zusammensetzung  $(P(C_4H_9)_4)_2[Cu(dmt)_2]$  verglichen, so wird festgestellt, dass dieser eine Verzerrung der Planarität aufweist. Dies lässt sich anhand der  $d^9$ -Konfiguration des Zentralatoms erklären. Aufgrund des Vorhandenseins eines ungepaarten Elektrons im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital wird in diesem Fall eine Abweichung der quadratisch-planaren Koordination beobachtet. Versuche die Bis-Chelat-Komplexe der Nickeltriade zu oxidieren, schlugen fehl. Hier ergab die Umsetzung in einer elektrochemischen Zelle in einem geeigneten Lösungsmittel keine zufriedenstellende Kristallisation der möglichen Produkte.

**Tabelle B.1** – Die kristallographischen Daten von  $(P(C_4H_9)_4)_2[Pd(dmt)_2]$  und  $(P(C_4H_9)_4)_2[Pt(dmt)_2]$  und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern angegebenen Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Substanz	$C_{38}H_{72}P_2PdS_{10}$	$C_{38}H_{72}P_2PtS_{10}$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)	$P \bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten / pm, / °	$a = 1499,94(2)$ $b = 873,46(2)$ $c = 2181,54(2)$ $\alpha = 90$ $\beta = 116,68(4)$ $\gamma = 90$	$a = 835,55(1)$ $b = 1126,09(1)$ $c = 1411,84(2)$ $\alpha = 81,26 (3)$ $\beta = 82,69 (2)$ $\gamma = 73,06 (3)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2553,8(3)	1251,84(2)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2	1
berechnete Dichte $\rho$ / $\text{g cm}^{-3}$	1,324	1,457
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0,2 \cdot 0,1 \cdot 0,13$	$0,4 \cdot 0,35 \cdot 0,37$
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	0,86	9,86
Vierkreisdiffraktometer	Nonius $\kappa$ -CCD	Bruker CAD4
benutzte Röntgenstrahlung	Mo- $K_\alpha$ , $\lambda = 71,073 \text{ pm}$	Cu- $K_\alpha$ , $\lambda = 154,184 \text{ pm}$
Messtemperatur / K	-123	293
Messbereich	$2,91^\circ < 2\Theta < 27,48^\circ$ $-18 \leq h \leq 18$ $-11 \leq k \leq 11$ $-27 \leq l \leq 27$	$2,91^\circ < 2\Theta < 27,5^\circ$ $-7 \leq h \leq 7$ $-10 \leq k \leq 10$ $-12 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	54960	4038
Zahl der unabhängigen Reflexe	5397	2019
Zahl der verfeinerten Parameter	236	236
Verhältnis Reflexe / Parameter	22,86	8,55
Gütefaktor der Mittelung $R_{int}$	14,91 %	7,41 %
Absorptionskorrektur	Multiscan	Multiscan
$R( F )$ für $F_0 > 4\text{sig}(F_0)$	4,71 %	5,80 %
$R( F )$ für alle Reflexe	17,00 %	8,01 %
Gütefaktor $wR(F^2)$	13,43 %	14,63 %
$GooF$	0,975	1,053
max. / min.	+ 0,49 / - 0,35	+ 1,91 / - 1,50
Restelektronendichte / $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	C11 / C11	S2 / S4

**Tabelle B.2** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle. Alle Nichtmetallatome haben die Lagesymmetrie 1 mit der Zähligkeit der Punktlage 4, sodaß das Wyckoff-Symbol  $4e$  lautet. Das Palladiumatom hingegen liegt auf der speziellen Lage  $1/2, 0, 0$  mit der Lagesymmetrie  $\bar{1}$  und der Zähligkeit der Punktlage 2. Hier lautet das Wyckoff-Symbol  $2b$ .

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
P(1)	-2475(1)	-1276(1)	-3196(1)	63(1)
C(4)	-2646(4)	-2821(5)	-2726(3)	78(2)
C(5)	-1941(4)	-2762(6)	-1944(3)	95(2)
C(6)	-2049(5)	-4045(8)	-1541(4)	124(2)
C(7)	-1360(5)	-3917(8)	-785(3)	141(3)
C(8)	-1223(3)	-1285(5)	-3103(3)	74(1)
C(9)	-966(4)	-2665(7)	-3409(3)	114(2)
C(10)	53(5)	-2433(11)	-3405(4)	173(4)
C(11)	216(9)	-2736(19)	-3858(5)	321(10)
C(12)	-3343(3)	-1493(5)	-4079(2)	70(1)
C(13)	-3246(4)	-276(5)	-4553(3)	87(2)
C(14)	-3799(5)	-589(7)	-5280(3)	112(2)
C(15)	-3750(5)	653(7)	-5742(3)	108(2)
C(16)	-2653(4)	526(5)	-2872(2)	68(1)
C(17)	-3655(4)	725(5)	-2870(3)	75(1)
C(18)	-3767(4)	2276(5)	-2590(3)	84(2)
C(19)	-4749(4)	2414(7)	-2566(3)	107(2)
Pd(1)	5000	0	0	71(1)
S(1)	4383(1)	132(2)	787(1)	90(1)
S(2)	3485(1)	-938(1)	-810(1)	75(1)
S(3)	2412(1)	-490(2)	719(1)	114(1)
S(4)	1203(1)	-1382(2)	-123(1)	111(1)
S(5)	1087(1)	-2105(2)	-1449(1)	96(1)
C(1)	3194(5)	-437(5)	325(3)	82(2)
C(2)	2771(4)	-926(5)	-360(3)	73(1)
C(3)	1768(4)	-1450(5)	-667(3)	76(2)

**Tabelle B.3** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P(1)	59(1)	59(1)	69(1)	-3(1)	27(1)	-2(1)
C(4)	82(4)	69(3)	90(4)	-1(3)	44(3)	-3(3)
C(5)	104(5)	90(4)	86(4)	13(3)	40(4)	-7(3)
C(6)	115(5)	127(5)	118(6)	40(5)	43(5)	-10(4)
C(7)	141(7)	161(7)	101(6)	42(5)	35(5)	-2(5)
C(8)	60(3)	78(3)	77(4)	1(3)	25(3)	4(3)
C(9)	75(4)	139(5)	121(5)	-32(4)	38(4)	31(4)
C(10)	104(6)	326(2)	84(6)	-46(7)	38(5)	77(7)
C(11)	276(1)	590(3)	136(9)	-136(2)	128(1)	-240(2)
C(12)	59(3)	64(3)	75(4)	-13(3)	18(3)	-2(2)
C(13)	98(4)	70(3)	69(4)	1(3)	16(3)	-1(3)
C(14)	129(6)	93(4)	85(5)	-6(3)	21(4)	-19(4)
C(15)	122(5)	110(4)	83(4)	-4(4)	37(4)	-16(4)
C(16)	73(4)	61(3)	72(3)	-9(2)	34(3)	-2(2)
C(17)	67(4)	74(3)	87(4)	-17(3)	36(3)	-1(3)
C(18)	104(5)	79(4)	77(4)	1(3)	48(4)	15(3)
C(19)	124(6)	116(5)	102(5)	9(4)	69(5)	31(4)
Pd(1)	99(1)	48(1)	55(1)	3(1)	25(1)	-2(1)
S(1)	117(1)	87(1)	58(1)	-10(1)	32(1)	-16(1)
S(2)	101(1)	62(1)	58(1)	-3(1)	31(1)	-3(1)
S(3)	131(2)	141(1)	80(1)	-10(1)	56(1)	3(1)
S(4)	107(1)	136(1)	92(1)	1(1)	49(1)	8(1)
S(5)	84(1)	102(1)	81(1)	-11(1)	20(1)	15(1)
C(1)	120(5)	66(3)	61(4)	7(2)	43(4)	9(3)
C(2)	99(4)	50(2)	72(4)	9(2)	39(3)	11(3)
C(3)	79(4)	67(3)	70(4)	5(3)	22(3)	15(3)

**Tabelle B.4** – Ortskoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten  $B / 10^4 \text{ pm}^2$  von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pd}(\text{dmt})_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle. Alle Nichtmetallatome haben die Lagesymmetrie 1 und die Zähligkeit der Punktlage 2, sodaß das Wyckoff-Symbol  $2i$  lautet. Das Platinatom hingegen liegt auf der speziellen Lage  $1/2, 0, 0$  mit der Lagesymmetrie  $\bar{1}$  und der Zähligkeit der Punktlage 1. Hier lautet das Wyckoff-Symbol  $1d$ .

Atom	$a/x \cdot 10^4$	$b/y \cdot 10^4$	$c/z \cdot 10^4$	$B_{eq}$
P(1)	1416(5)	1482(3)	7709(3)	55(1)
C(4)	2922(17)	2376(13)	7439(11)	66(4)
C(5)	2270(19)	3785(13)	7480(12)	75(5)
C(6)	3610(20)	4456(16)	7104(14)	90(6)
C(7)	5040(20)	4145(17)	7694(15)	111(7)
C(8)	-297(16)	2183(13)	6985(10)	59(4)
C(9)	59(19)	2342(16)	5903(11)	90(6)
C(10)	-1590(30)	3020(20)	5367(14)	136(9)
C(11)	-2040(40)	4280(30)	5412(19)	206(14)
C(12)	623(19)	1409(13)	8924(10)	67(5)
C(13)	-469(19)	2579(14)	9329(10)	70(5)
C(14)	-1170(20)	2331(16)	10343(11)	82(5)
C(15)	-2250(20)	3504(17)	10774(12)	102(6)
C(16)	2446(19)	-125(11)	7513(11)	65(5)
C(17)	3513(19)	-379(15)	6583(13)	84(5)
C(18)	4140(20)	-1764(13)	6507(11)	75(5)
C(19)	5200(20)	-2046(17)	5567(14)	106(6)
Pt(1)	5000	0	0	59(1)
S(1)	3382(5)	-222(4)	1435(3)	70(1)
S(2)	4362(5)	2109(4)	72(3)	74(1)
S(3)	2367(7)	3777(4)	1483(4)	103(2)
S(4)	1211(6)	3157(4)	2771(4)	101(2)
S(5)	1262(6)	631(5)	3540(4)	100(2)
C(1)	3150(20)	2244(16)	1137(13)	75(5)
C(2)	2750(20)	1309(15)	1766(13)	69(5)
C(3)	1770(20)	1554(15)	2659(13)	71(5)

**Tabelle B.5** – Koeffizienten  $U^{ij} / 10 \text{ pm}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von  $(\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_2[\text{Pt}(\text{dmt})_2]$ . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P(1)	52(3)	52(3)	54(3)	-8(2)	-6(2)	-2(2)
C(4)	66(10)	60(11)	68(11)	-3(8)	-18(9)	-7(9)
C(5)	76(12)	42(10)	91(13)	-7(9)	-13(10)	7(9)
C(6)	85(14)	69(12)	113(16)	-15(11)	18(13)	-26(11)
C(7)	91(15)	105(16)	141(19)	-21(13)	5(14)	-39(13)
C(8)	44(9)	68(10)	51(11)	-2(8)	-1(7)	2(7)
C(9)	71(12)	104(14)	59(13)	4(10)	-16(10)	28(10)
C(10)	190(20)	116(18)	57(14)	-8(13)	0(14)	28(18)
C(11)	250(40)	190(30)	140(30)	30(20)	-60(20)	-10(30)
C(12)	78(11)	49(10)	68(12)	-12(9)	-13(9)	0(9)
C(13)	75(11)	85(13)	47(11)	-19(9)	5(9)	-18(10)
C(14)	96(13)	90(13)	60(13)	-15(10)	-6(10)	-24(11)
C(15)	126(16)	100(15)	85(14)	-43(12)	20(12)	-37(13)
C(16)	79(11)	25(8)	89(13)	-9(8)	-21(10)	-6(8)
C(17)	61(11)	69(12)	112(16)	-30(11)	8(11)	-2(9)
C(18)	80(12)	64(12)	75(13)	-22(10)	14(10)	-12(9)
C(19)	104(15)	91(15)	117(17)	-28(12)	7(13)	-16(12)
Pt(1)	52(1)	48(1)	73(1)	-11(1)	-19(1)	0(1)
S(1)	73(3)	55(3)	78(3)	-14(2)	-13(2)	-5(2)
S(2)	87(3)	53(3)	83(3)	-11(2)	-17(3)	-15(2)
S(3)	124(4)	61(3)	113(4)	-21(3)	-11(3)	-6(3)
S(4)	111(4)	72(3)	106(4)	-37(3)	-1(3)	4(3)
S(5)	107(4)	91(4)	108(4)	-29(3)	5(3)	-33(3)
C(1)	86(12)	55(11)	72(13)	-32(10)	-21(10)	16(9)
C(2)	84(13)	59(12)	67(13)	-9(10)	-25(11)	-17(10)
C(3)	70(11)	70(12)	68(13)	-19(10)	-20(10)	-1(9)

# Literaturverzeichnis

- [1] ALLEN, E. A. ; BRISDON, B. J. ; EDWARDS, D. A. ; FOWLES, G. W. A. ; WILLIAMS, R. G.: Halide and oxyhalide complexes of molybdenum and tungsten. In: *J. Chem. Soc.* 25 (1963), 4649-4657. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9630004649>
- [2] ASMUSSEN, R. W. ; LARSEN, T. ; KINDT, D. ; SOLING, H.: The Crystal Structure of RbNiCl<sub>3</sub> and RbNiBr<sub>3</sub>. The Weiss Constant in Relation to the Crystal Structure of some Double Halides of the Type ANiX<sub>3</sub>. In: *Acta Chem. Scand.* 23 (1969), 2055-2060. <http://actachemscand.dk/author.php?aid=719>
- [3] BÄRNIGHAUSEN, H.: Group-subgroup relations between space groups: A useful tool in crystal chemistry. In: *MATCH Commun. in Math. Chem.* 9 (1980), 139-176. <http://www.pmf.kg.ac.rs/match/>
- [4] BECK, J.: Synthese, Struktur und Phasenumwandlung von Se<sub>4</sub>(MoOCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 621 (1995), Nr. 1, 131-136. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19956210124>
- [5] BECK, J. ; HENGSTMANN, M.: Über Thallium(I)-chlorooxomolybdate: Synthese und Kristallstrukturen von Tl[MoOCl<sub>4</sub>(NCCH<sub>3</sub>)], Tl[Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] und Tl<sub>2</sub>[Mo<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>14</sub>] und die Struktur von Tl<sub>2</sub>[MoCl<sub>6</sub>]. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 624 (1998), Nr. 12, 1943-1950. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(1998120\)624:12<1943::AID-ZAAC1943>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(1998120)624:12<1943::AID-ZAAC1943>3.0.CO;2-6)
- [6] BECK, J. ; KOCH, M.: Benzodithazolium-Chlorooxomolybdate(V): Darstellung und Kristallstruktur von (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>)[MoOCl<sub>4</sub>] und (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>)[MoOCl<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O]. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 632 (2006), Nr. 5, 756-762. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200500393>
- [7] BECK, J. ; RICHTER, J. ; PELL, M. A. ; IBERS, J. A.: Modified Tellurium Subhalides in the New Structure Type [Te<sub>15</sub>X<sub>4</sub>]<sub>n</sub>[MOX<sub>4</sub>]<sub>2n</sub> (M = Mo, W; X = Cl, Br). In:

- Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 622 (1996), Nr. 3, 473-478. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19966220315>
- [8] BECKE, A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), 3098–3100. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [9] BECKE, A. D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993), Nr. 7, 5648-5652. <http://link.aip.org/link/?JCP/98/5648/1>
- [10] BERGMANN, L. ; SCHAEFER, C. ; KASSING, R.: *Festkörper. 2. überarb.* A. Berlin : Walter de Gruyter, 2005. – ISBN 3110174855
- [11] BOORMAN, P. M. ; GARNER, C. D. ; MABBS, F. E.: Formation of and equilibria between some five- and six-coordinate chloro-oxomolybdenum(V) complexes in dichloromethane. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 13 (1975), 1299-1306. <http://dx.doi.org/10.1039/DT9750001299>
- [12] BRAUER, G.: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* -. 3. umgearb. Auflage. F. Enke, 1981. – ISBN 3432878230
- [13] BRIOIS, V. ; LEQUAN, R. M. ; LEQUAN, M. ; CARTIER, C. ; LAAN, G. Van d. ; MICHALOWICZ, A. ; VERDAGUER, M.: X-ray absorption spectroscopy of manganese, cobalt, copper and zinc inorganic salts of tetrathiafulvalene and bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene. In: *Chemistry of Materials* 4 (1992), Nr. 2, 484-493. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00020a045>
- [14] CLAYDEN, J. ; GREEVES, N. ; WARREN, S. ; WOTHERS, P.: *Organic Chemistry.* 1. Oxford University Press, USA, 2000. – ISBN 9780198503460
- [15] COHEN, M. J. ; COLEMAN, L. B. ; GARITO, A. F. ; HEEGER, A. J.: Electrical conductivity of tetrathiofulvalinium tetracyanoquinodimethan (TTF)(TCNQ). In: *Phys. Rev. B* 10 (1974), 1298–1307. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.10.1298>
- [16] COOPER, W. F. ; KENNY, N. C. ; EDMONDS, J. W. ; NAGEL, A. ; WUDL, F. ; COPPENS, P.: Crystal and molecular structure of the aromatic sulphur compound 2,2[prime or minute]-bi-1,3-dithiole. Evidence for d-orbital participation in bonding. In: *J. Chem. Soc. D* (1971), 889-890. <http://dx.doi.org/10.1039/C29710000889>

- [17] COTTON, F. A. ; WING, R. M.: Properties of Metal-to-Oxygen Multiple Bonds, Especially Molybdenum-to-Oxygen Bonds. In: *Inorganic Chemistry* 4 (1965), Nr. 6, 867-873. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50028a022>
- [18] CROUCH, P. C. ; FOWLES, G. W. A. ; TOMKINS, I. B. ; WALTON, R. A.: Tungsten(V) oxytrichloride and oxytribromide. Part III. Thermal disproportionation studies, including the isolation of tungsten(IV) oxydichloride, and an improved preparative procedure for the oxytrihalides. In: *J. Chem. Soc. A* (1969), 2412-2415. <http://dx.doi.org/10.1039/J19690002412>
- [19] DEHNICKE, K. ; KRÜGER, N. ; KUJANEK, R. ; WELLER, F.:  $\text{PPh}_4[\text{MoNBr}_4]$ ; Darstellung, IR-Spektrum und Kristallstruktur. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 153 (1980), Nr. 2, 181-187. <http://www.oldenbourg-link.com/doi/abs/10.1524/zkri.1980.153.3-4.181>
- [20] DEHNICKE, K. ; WELLER, F. ; STRAHLE, J.: Nitrido bridges between transition metals and main group elements illustrated by the series  $[\text{M}]\text{NNa}$  to  $[\text{M}]\text{NCl}$ . In: *Chem. Soc. Rev.* 30 (2001), 125-135. <http://dx.doi.org/10.1039/A802635A>
- [21] EDWARDS, A. J. ; SLIM, D. R.: The crystal structure of nonachlorodimolybdenum(V) heptachlorodioxodimolybdate(V). In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2 (1988), 485-487. <http://dx.doi.org/10.1039/DT9880000485>
- [22] FARRUGIA, L. J.: WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. In: *Journal of Applied Crystallography* 32 (1999), 837-838. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889899006020>
- [23] FETTINGER, J. C. ; MATTAMANA, S. P. ; POLI, R.: Two Tetrahalooxomolybdate(V) Structures,  $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3][\text{MoOBr}_4]$  and  $[\text{PPh}_4][\text{MoOI}_4(\text{H}_2\text{O})]$ . In: *Acta Crystallographica Section C* 54 (1998), Feb, Nr. 2, 184-187. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270197010718>. – DOI 10.1107/S0108270197010718
- [24] FOURMIGUÉ, M. ; BOUBEKEUR, K. ; BATAIL, P. ; BECHGAARD, K.: Azonia Derivatives of Arenes: Synthesis and Properties of 10c-Azoniafluoranthene. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 28 (1989), Nr. 5, 588-590. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.198905881>
- [25] GARNER, C. D. ; HILL, L. H. ; MABBS, F. E. ; MCFADDEN, D. L. ; MCPHAIL, A. T.: Crystal and molecular structure, electron spin resonance, and electronic spectrum

- of tetraphenylarsonium tetrachloro-oxomolybdenum(V). In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 9 (1977), 853-858. <http://dx.doi.org/10.1039/DT9770000853>
- [26] GODEMEYER, T. ; WELLER, F. ; DEHNICKE, K. ; FENSKE, D.: Synthese und Kristallstruktur von  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{NCl}_9]_2$ , einem  $\mu$ -Nitridokomplex mit Molybdän(V), und Molybdän(VI). In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 554 (1987), Nr. 11, 92-100. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19875541111>
- [27] GORDON, J. C. ; MATTAMANA, S. P. ; POLI, R. ; FANWICK, P. E.: Crystal structure of base-free  $[\text{MoOI}_4]$ . In: *Polyhedron* 14 (1995), Nr. 10, 1339 - 1342. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/027753879400397W>
- [28] HATSCHER, S. ; SCHILDER, H. ; LUEKEN, H. ; URLAND, W.: Practical guide to measurement and interpretation of magnetic properties (IUPAC Technical Report). In: *Pure Appl. Chem.* 77 (2005), 497-511. <http://iupac.org/publications/pac/pdf/2005/pdf/7702x0497.pdf>
- [29] HENTSCHEL, I.-A. ; HILCHENBACH, B. ; VÖLLMER, B. ; FISCHER, A.: Neminem time, neminem laede! In: *GL! Teutonia zu Bonn* (1844). <http://www.teutonia-bonn.de>
- [30] ISHIGURO, T. ; YAMAJI, K. ; SAITO, G.: *Organic Superconductors (Springer Series in Solid-State Sciences)*. 2nd. Springer, 2001. – ISBN 3540630252
- [31] JØRGENSEN, C. K.: Differences between the four halide ligands, and discussion remarks on trigonal-bipyramidal complexes, on oxidation states, and on diagonal elements of one-electron energy. In: *Coordination Chemistry Reviews* 1 (1966), Nr. 12, 164 - 178. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854500801708>
- [32] KAHN, O.: *Magnetism - a supramolecular function*. 1. Aufl. Berlin : Springer, 1996. – ISBN 0792341538
- [33] KEPERT, C. J. ; TRUTER, M. R. ; KURMOO, M. ; DAY, P.: Novel BEDT-TTF salts with magnetic anions  $[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$  and  $[\text{Re}_2(\text{NCS})_{10}]^{3-}$ . In: *Synthetic Metals* 70 (1995), Nr. 1-3, 781 - 782. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037967799402648I>
- [34] KHANNA, S. K. ; GARITO, A. F. ; HEEGER, A. J. ; JAKLEVIC, R. C.: Anisotropic dielectric constant of TTF-TCNQ observed by dielectric resonance. In: *Solid State*

- Communications* 16 (1975), Nr. 5, 667 - 670. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109875904482>
- [35] KISTENMACHER, T. J. ; PHILLIPS, T. E. ; COWAN, D. O.: The crystal structure of the 1:1 radical cation–radical anion salt of 2,2'-bis-1,3-dithiole (TTF) and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ). In: *Acta Crystallographica Section B* 30 (1974), Nr. 3, 763–768. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740874003669>
- [36] KITTEL, C.: *Introduction to solid state physics*. 7. Sub. Oxford : Wiley, 1996. – ISBN 0471111813
- [37] KLEMM, W. ; STEINBERG, H.: Magnetochemische Untersuchungen. XXI. Molybdän- und Wolframhalogenide. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 227 (1936), Nr. 2, 193–213. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19362270208>
- [38] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nov, A1133–A1138. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [39] KREBS, F. C. ; LAURSEN, B. W. ; JOHANNSEN, I. ; FALDT, A. ; BECHGAARD, K. ; JACOBSEN, C. S. ; THORUP, N. ; BOUBEKEUR, K.: The geometry and structural properties of the 4,8,12-trioxa-4,8,12,12c-tetrahydrodibenzo[*cd,mn*]pyrene system in the cationic state. Structures of a planar organic cation with various monovalent and divalent anions. In: *Acta Crystallographica Section B* 55 (1999), Nr. 3, 410–423. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108768198016140>
- [40] KROGMANN, K. ; HAUSEN, H.-D.: Strukturen mit Pt-Ketten, I. Kaliumtetracyanoplatinat,  $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3} \cdot 2,5 H_2O$  (X = Cl, Br). In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 358 (1968), Nr. 1-2, 67–81. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19683580108>
- [41] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R. G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), Jan, 785–789. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [42] LINDQVIST, O. ; ANDERSEN, L. ; SIELER, J. ; STEIMECKE, G. ; HOYER, E.: Nickel Chelates of Trithione- and Isotrithionedithiolate - a New Class of 1,2-Dithiolates. Part III. The Crystal Structure of Tetrabutylammonium Bis(isotrithionedithiolato)nickelate(III). In: *Acta Chem. Scand. A* 36 (1982), 855–856. <http://actachemsand.dk/pdf/>

- [43] LINDQVIST, O. ; SJÖLIN, L. ; SIELER, J. ; STEIMECKE, G. ; HOYER, E.: Nickel Chelates of Trithione- and Isotrithionedithiolate - a New Class of 1,2-Dithiolates. Part II. The Crystal Structure of Tetramethylammonium Bis(isotrithionedithiolato)nickelate(II). In: *Acta Chem. Scand. A* 36 (1982), 853-854. [http://actachemscand.dk/pdf/acta\\_vol\\_36a\\_p0853-0854.pdf](http://actachemscand.dk/pdf/acta_vol_36a_p0853-0854.pdf)
- [44] LUEKEN, H.: *Magnetochemie - eine Einführung in Theorie und Anwendung*. 1. Aufl. Vieweg + Teubner, 1999. – ISBN 3519035308
- [45] LUEKEN, H.: Praktische Anleitung zur Messung und Interpretation magnetischer Eigenschaften. In: *Angewandte Chemie* 118 (2006), Nr. 47, 8233-8240. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200603275>
- [46] MILLER, J. S.: *Extended linear chain compounds*. 1. Aufl. Plenum Press, 1983. – ISBN 0306407124
- [47] MILLER, J. S. ; EPSTEIN, A. J.: *One-Dimensional Inorganic Complexes*. John Wiley & Sons, Inc., 2007. – ISBN 9780470166215
- [48] MÜLLER, U.: *Anorganische Strukturchemie*. 6, akt. Aufl. 2008. Vieweg + Teubner, 2008. – ISBN 3834806269
- [49] MÜLLER, U. ; CONRADI, E. ; PATT-SIEBEL, U. ; KERSTING, M. ; SCHMIDT, I. ; KHABOU, A. ; DEHNICKE, K.: Spektroskopische und kristallographische Charakterisierung von  $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3][\text{MoOCl}_4]$  und die Kristallstruktur von  $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3][\text{MoCl}_6]$ . In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 560 (1988), Nr. 1, 93-104. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19885600111>
- [50] NEWMAN, M. S.: A notation for the study of certain stereochemical problems. In: *J. Chem. Educ.* 32 (1955), 344-347. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed032p344>
- [51] OLK, R.-M. ; DIETZSCH, W. ; KIRMSE, R. ; STACH, J. ; HOYER, E. ; GOLI, L.: In(III), Tl(III) and V(IV) tris-chelates of the heterocyclic dithiolene and diselenolene ligands 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (dmit), 1,2-dithiole-3-thione-4,5-dithiolate (dmt) and 1,3-diselenole-2-selone-4,5-diselenolate (dsis). Crystal and molecular structure of  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{V}(\text{dmt})_3]$ . In: *Inorganica Chimica Acta* 128 (1987), Nr. 2, 251-259. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169300865536>
- [52] PASTEUR, M. L.: In: *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* Bd. 46 (1858), 615–618 S.

- [53] PATT-SIEBEL, U. ; KHABOU, A. ; MÜLLER, U. ; DEHNICKE, K.:  $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3][\text{MoNCl}_4]$ , eine Verbindung mit strangartig assoziierten Anionen. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 569 (1989), Nr. 1, 91–96. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19895690108>
- [54] PAULING, L.: *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals - an introduction to modern structural chemistry*. 3. Aufl. New York : Cornell University Press, 1960. – ISBN 0801403332
- [55] PEIERLS, R. ; PEIERLS, R. E.: *Quantum theory of solids*. New Ed. New York : Oxford University Press, 1955. – ISBN 019850781X
- [56] PIOVESANA, O. ; FURLANI, C.: New oxotetrachloromolybdates(V). In: *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* 3 (1967), Nr. 12, 535–538. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0020165067800217>
- [57] PULLEN, A. E. ; PIOTRASCHKE, J. ; ABOUD, K. A. ; REYNOLDS, J. R.: Preparation, Structure, and Properties of an Anionic Tetrameric Copper Complex Containing a Planar, Eight-Membered Ring Core. In: *Inorganic Chemistry* 35 (1996), Nr. 3, 793–796. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic950879x>
- [58] R., Zeller H. ; BECK, A.: Anisotropy of the electrical conductivity in the one-dimensional conductor  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 35 (1974), Nr. 1, 77 - 80. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369774900146>
- [59] RABE, S. ; MÜLLER, U.: Kaliumtetrachlorooxomolybdat(V),  $\text{K}[\text{MoOCl}_4]$ . In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 625 (1999), Nr. 6, 842–844. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199906\)625:6<842::AID-ZAAC842>3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199906)625:6<842::AID-ZAAC842>3.0.CO;2-R)
- [60] RABE, S. ; MÜLLER, U.: Kaliumheptachlorodioxodimolybdat(V),  $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_7]$ . In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 626 (2000), Nr. 1, 12–131. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(200001\)626:1<12::AID-ZAAC12>3.0.CO;2-U](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(200001)626:1<12::AID-ZAAC12>3.0.CO;2-U)
- [61] RIEDEL, E. ; ALSFASSER, R. ; JANIAC, C. ; KLAPÖTKE, T. M.: *Moderne Anorganische Chemie*. 3. A. Berlin : Walter de Gruyter, 2007. – ISBN 3110190605

- [62] RIEDEL, E. ; JANIAC, C.: *Anorganische Chemie*. 8. Auflage. Berlin : Walter de Gruyter, 2011. – ISBN 3110225662
- [63] RÖMPP, H. ; FALBE, J. ; REGITZ, M.: *Römpp Basislexikon Chemie. Kompaktausgabe*. Thieme Verlag, Stuttgart, 1999. – ISBN 3131157119
- [64] ROUXEL, J.: *Crystal chemistry and properties of materials with quasi-one-dimensional structures - a chemical and physical synthetic approach*. 1. Aufl. D. Reidel Pub. Co., 1986. – ISBN 9027720576
- [65] SCHRÖDER, F. A.: Contributions to the chemistry of Mo and W. XIV. The Mo–O bond length/bond order relationship. A systematical treatment. In: *Acta Crystallographica Section B* 31 (1975), Nr. 9, 2294-2309. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740875007431>
- [66] SEYEDSADJADI, S. A. ; GHAMMAMY, S. ; REZAEIBEHBAHANI, G.: The crystal and molecular structure of bis(tetramethylammonium)pentachlorooxomolybdate(V)-acetonitrile(1:1). In: *Crystal Research and Technology* 40 (2005), Nr. 7, 727–730. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.200410417>
- [67] SIELER, J. ; BEYER, F. ; HOYER, E. ; ANDERSEN, L. ; LINDQVIST, O.: Trithione- and Isotrithionedithiolate. A New Class of Unsaturated 1,2-Dithiolates. IV. The Crystal Structure of Dipotassium 1,2-Dithiole-3-thion-4,5-Dithiolate. In: *Acta Chem. Scand. A* 39 (1985), 153-156. [http://actachemscand.dk/pdf/acta\\_vol\\_39a\\_p0153-0156.pdf](http://actachemscand.dk/pdf/acta_vol_39a_p0153-0156.pdf)
- [68] STEIMECKE, G. ; SIELER, H.-J. ; KIRMSE, R. ; DIETZSCH, W. ; HOYER, E.: 1,2-Dithiol-3-Thion-4,5-Dithiolat aus Schwefelkohlenstoff und Alkalimetall. In: *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* 12 (1982), Nr. 2, 237-247. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03086648208077452>
- [69] STEIMECKE, G. ; SIELER, H.-J. ; KIRMSE, R. ; HOYER, E.: 1,3-dithiol-2-thion-4,5-Dithiolate aus Schwefeldikohlenstoff und Alkalimetall. In: *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements* 7 (1979), Nr. 1, 49-55. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03086647808069922>
- [70] STIEFEL, E. I.: *Dithiolene Chemistry*. Wiley, 2003 (Progress in Inorganic Chemistry). <http://bks9.books.google.co.ke/books?id=fYYpcU8fQKoC>. – ISBN 9780471378297

- [71] TKACHEV, V. V. ; KRASOCHKA, O. N. ; ATOVMYAN, L. O.: Crystal structure of  $K[OsNB_4 \cdot H_2O]$  and  $K[MoOCl_5]$ . In: *Journal of Structural Chemistry* 17 (1976), 807-808. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00746030>
- [72] UHEYAMA, N. ; FUKASE, H. ; KISHIDA, H. ; KISHIDA, S. ; NAKAMURA, A: Hydrolysis and reductive hydrolysis of nitridomolybdenum(VI) complexes: a model reaction in the purported catalytic cycles of dinitrogen fixation. In: *Journal of Molecular Catalysis* 43 (1987), Nr. 2, 141 - 152. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304510287870013>
- [73] UMEYA, M. ; KAWATA, S. ; MATSUZAKA, H. ; KITAGAWA, S. ; NISHIKAWA, H. ; KIKUCHI, K. ; IKEMOTO, I.: X-Ray crystal structure, magnetic and electric properties of  $[TTF_7(FeCl_4)_2]$ . In: *J. Mater. Chem.* 8 (1998), 295-300. <http://dx.doi.org/10.1039/A703770H>
- [74] WANG, D. ; DOU, J. ; NIU, M. ; LI, D. ; LIU, Y.: Synthesis and Crystal Structure of a Novel Three-dimensional Network Crown Ether Complex  $(Bu_4N)[K(18-C-6)][Cd_4(dmit)_2(dmt)_3]$ . In: *Huaxue Xuebao(Chin.)* 61 (2003), 551-555. <http://www.ceps.com.tw/ec/>
- [75] WEIDEN, M.: Der Spin-Peierls-Zustand. In: *Physik in unserer Zeit* 30 (1999), Nr. 1, 6-11. <http://dx.doi.org/10.1002/piuz.19990300102>
- [76] WEIL, J. A. ; BOLTON, J. R. ; WERTZ, J. E.: *Electron paramagnetic resonance - elementary theory and practical applications*. 1. Auflage. Indianapolis, Indiana : John Wiley and Sons, 1994. – ISBN 0-471-57234-9
- [77] WHANGBO, M.-H. ; FOSHEE, M. J. ; HOFFMANN, R.: Band structures of face-sharing octahedral  $MX_3^{n-}$  chains. In: *Inorganic Chemistry* 19 (1980), Nr. 6, 1723-1728. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50208a059>
- [78] WIBERG, N. ; WIBERG, E. ; HOLLEMAN, A. F.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. stark umgearb. u. verb. Berlin : Walter de Gruyter, 2007. – ISBN 3110177706
- [79] YAKUSHI, K. ; NISHIMURA, S. ; SUGANO, T. ; KURODA, H. ; IKEMOTO, I.: The structure of tetrathiafulvalenium perchlorate. In: *Acta Crystallographica Section B* 36 (1980), Nr. 2, 358-363. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740880003263>

- [80] YAMADA, J. ; SUGIMOTO, T.: *TTF chemistry: fundamentals and applications of tetrathiafulvalene*. Kodansha, 2004 <http://books.google.de/books?id=Tu4j0pg13w0C>. – ISBN 9783540210047