

Neue Radikationen-Salze mit dem Cluster-Komplex-Anion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$

Dissertation

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

vorgelegt von

Abdessabour Ben Hamed

geb. in Gabes, Tunesien

Bonn, 2021

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck
2. Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum

Tag der Promotion: 15.12.2021

Erscheinungsjahr: 2022

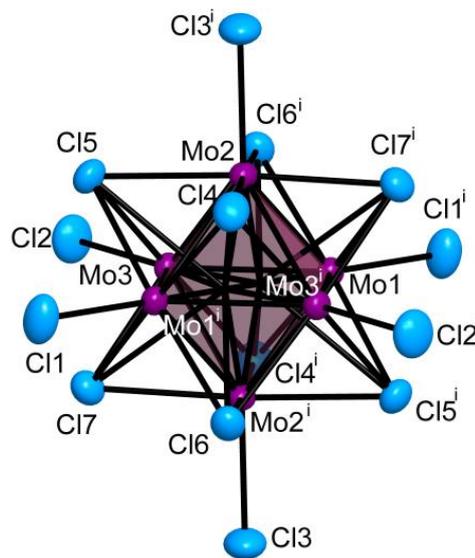
„Never say never because limits, like fears, are often just an illusion“

Michael Jordan

Für meine Familie

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, zahlreiche neue Radikalkationensalze mit demselben Anion, dem $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster, zu erhalten und zu charakterisieren. Der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster ist trotz der doppelten negativen Ladung ein schwach koordinierendes und schwach basisches Anion. Seine Größe ist beträchtlich und kann durch eine Kugel von Durchmesser 8 Å approximiert werden.

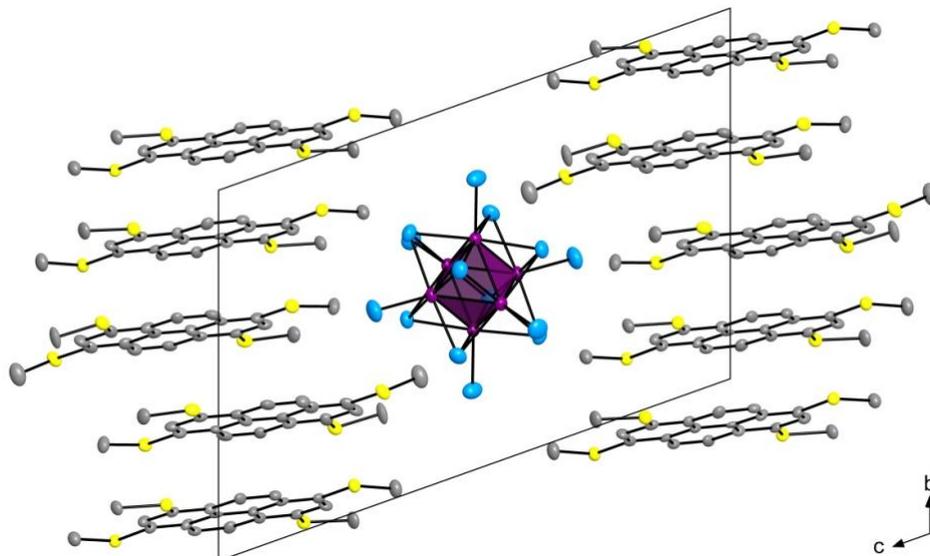


Struktur des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clusters

Als Radikalkationenbildner wurde eine Reihe von Molekülen ausgewählt, von denen bekannt ist, dass sie ein niederes Oxidationspotential haben und beständige Radikalkationen bilden. Sowohl die neutralen Formen als auch die oxidierten Formen bilden ebene Moleküle. Somit erfüllen diese Stoffe die Voraussetzungen für elektrische Leitfähigkeit im entsprechenden Radikalionensalzen. Durch anodische Oxidation nach der Methode der Elektrokristallisation konnten die Neutralmoleküle in die Radikalstufe überführt und mit dem Clusteranion zur Kristallisation gebracht werden.

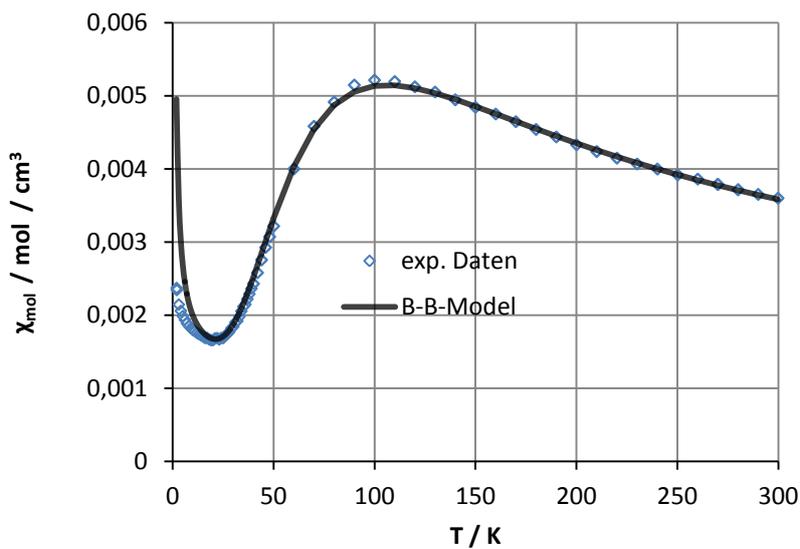
In den gefundenen Radikalkationensalzen sind verschiedene Anordnungen der Kationen zu finden. Die Kationen bilden oft Paare, die in den meisten Fällen zu Stapeln angeordnet sind, wie z.B. im $(\text{Thianthren}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**II**). In anderen Verbindungen liegen die Paare diskret vor, wie in $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**I**). Es wurden aber auch Verbindungen mit

Radikalkationen erhalten, bei denen Stapel mit äquidistanten Abständen vorliegen, wie z.B. $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**V**). Sowohl die Anordnung der Kationen und die damit verbundene Wechselwirkung zwischen den Radikalkationen als auch die Wechselwirkung zwischen Kationen und Cluster sind für die elektrische Leitfähigkeit entscheidend.

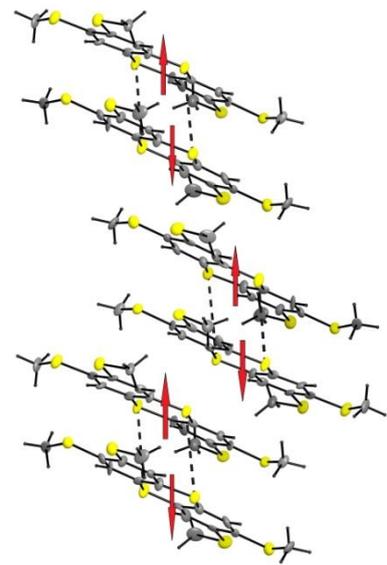


Erweiterte Elementarzelle von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$

Die erhaltenen Radikalkationensalze können nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit in drei Gruppen unterteilt werden: gute Leiter, schwache Leiter und Isolatoren. Alle untersuchten Radikalkationensalze zeigen Halbleitercharakteristik mit kleinen Bandlücken von 0.18 bis 0.83 eV. Bei höheren Temperaturen weisen die Radikationensalze bessere Leitfähigkeiten auf. Vermutlich verhindert in vielen Fällen die Dimerisierung der Radikale höhere Leitfähigkeit. Die Substanzen der dritten Gruppe weisen Isolatorverhalten auf. Die Leitfähigkeit ist hier so gering, dass eine Bestimmung wegen der geringen Ströme im nA-Bereich nicht möglich war. $(\text{Dithiapyren}(\text{SMe})_2)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**IV**) und $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**V**) stellen mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $1.8 \cdot 10^{-3}$ S/cm bei 300 K die besten im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Leiter dar. Die magnetischen Messungen zeigen unterschiedliche Ergebnisse, woraus sich schließen lässt, dass das Clusteranion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ keinen direkten Einfluss hat, sondern die Teilstruktur der Radikalkationen die dort herrschende Spin-Spin-Wechselwirkung dominiert.



(A)



(B)

(A) Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{Thianthren}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die durchgezogene Linie stellt die beste Anpassung an das Bleaney-Bowers-Modell dar. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Antiferromagneten. (B) Schematische Darstellung für die Spinkopplung im Stapel der Radikalkationen.

Manche der Radikationen-Salze sind diamagnetisch mit Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung, andere zeigen ein fast perfektes paramagnetisches Verhalten. Kleine negative Curie-Weiss-Temperaturen deuten auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Drei der neuen Verbindungen zeigen ein antiferromagnetisches Verhalten mit Néel-Temperaturen im Bereich von 100 K. Dies geht mit einer in Stapelrichtung der Radikalkationen vorhandenen Peierls-Verzerrung einher. Die Suszeptibilitäten wurden mit dem Bleaney-Bowers-Modell angepasst und ergeben relativ große Kopplungskonstanten um 120 cm^{-1} .

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	A
Abbildungsverzeichnis	B
1. Einleitung	1
2. Geräte und Methoden	28
2.1. Vakuum-Schutzgas-Apparatur	28
2.2. Handschuhkasten	28
2.3. Elektrokristallisation	28
2.4. Röntgenographische Untersuchungen am Einkristall	30
2.5. Pulverdiffraktometrie	30
2.6. Elektrische Konduktometrie	31
2.7. Magnetische Suzeptibilität	33
3. Das Leitsalz (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄]	37
3.1. Synthese des Leitsalzes	37
3.1.1. Reinigung von MoCl ₅	37
3.1.2. Synthese von MoCl ₃	37
3.1.3. Synthese von MoCl ₂	38
3.1.4. Synthese des Leitsalzes (NBu ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	38
3.2. Einkristallstrukturanalyse von (NBu ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	40
3.3. Die Bindungsverhältnisse im [Mo ₆ Cl ₈ Cl ₆] ²⁻ -Cluster	48
4. Übersicht über die erzielten neuen Substanzen und ihre Kristallstrukturen	51
4.1. Synthese der Produkte	57
4.1.1. Synthese von (I)	57
4.1.2. Synthese von (II)	57
4.1.3. Synthese von (III)	58
4.1.4. Synthese von (IV)	58
4.1.5. Synthese von (V)	59
4.1.6. Synthese von (VI)	59
4.1.7. Synthese von (VII)	60
4.1.8. Synthese von (VIII)	60
4.1.9. Synthese von (IX)	61
4.1.10. Synthese von (X)	61
4.1.11. Synthese von (XI)	62
4.1.12. Synthese von (XII)	62

4.2. Beschreibung der Kristallstrukturen.....	63
4.2.1. (Thianthren) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (I)	63
4.2.2. (Tetrakis(methylthio)thianthren) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]·CH ₂ Cl ₂ (II).....	68
4.2.3. (Tetramethoxythianthren) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] (III)	77
4.2.4. (Tetramethoxyselenanthren) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (IV).....	83
4.2.5. (Tetrakis(methylthio)pyren) ₄ [Mo ₆ Cl ₁₄] (V)	88
4.2.6. (Bis(methylthio)-1,6-dithiapyren) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] (VI).....	94
4.2.7. (OMTTF) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (VII)	101
4.2.8. (NMePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (VIII)	106
4.2.9. (<i>Tert</i> ButylN-MePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂ (IX)	111
4.2.10. (DBDAPMe ₂) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂ (X)	115
4.2.11. (N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (XI)	120
4.2.12. (SSET-Fluoranthren) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] Cl (XII).....	128
4.3 Analyse der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen der Radikalkationensalze I-XII.....	134
5. Interpretation der Ergebnisse	142
11. Sonstiges	149
11.1 Verwendete Reagenzien	149
11.2 Verwendete Programme	149
12. Literaturverzeichnis.....	150
Kristallografische Daten	154
Danksagung.....	183

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einwaage zur Synthese von MoCl_3	37
Tabelle 2: Einwaage zur Synthese von MoCl_2	38
Tabelle 3: Einwaage zur Synthese von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	38
Tabelle 4: Kristallographische Daten von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$..	41
Tabelle 5: Atomkoordinaten von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	42
Tabelle 6: Mittlere Bindungslängen im $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i\text{X}^a_6)]^{2-}$ - Cluster; (X= Cl, Br).....	50
Tabelle 7: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Thianthren in CH_3CN	57
Tabelle 8: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Tetrakis(methylthio)thianthren in Dichlormethan.....	57
Tabelle 9: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Tetramethoxythianthren in CH_3CN	58
Tabelle 10: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Tetramethoxyselenanthren in CH_3CN	58
Tabelle 11: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Tetrakis(methylthio)pyren in Benzonitril....	59
Tabelle 12: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Bis(methylthio)-1,6-dithiapyren in Dichlormethan.....	60
Tabelle 13: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + OMTTF in CH_3CN	60
Tabelle 14: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + NMePyAzin in CH_3CN	61
Tabelle 15: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + <i>Tert</i> ButylN-MePyAzin in Dichlormethan.....	61
Tabelle 16: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + DBDAPMe ₂ in Dichlormethan.....	61
Tabelle 17: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + N-Methylphenothiazin in Dichlormethan...	62
Tabelle 18: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + SSET-Fluoranthen in Dichlormethan.....	62
Tabelle 19: Vergleich charakteristischer Strukturdaten von $\text{TA}(\text{SMe})_4$ und seinen Radikalkationen. ..	71
Tabelle 20: Vergleich charakteristischer Strukturdaten von $\text{TA}(\text{OMe})_4$ und seinen Radikalkationen.	80
Tabelle 21: Vergleich charakteristischer Strukturdaten von $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ und seinen Radikalkationen.	86
Tabelle 22: Mittlere intermolekulare Bindungslängen im $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster.....	143
Tabelle 23: Zusammenfassung von Leitfähigkeitsverhalten und Magnetismus der im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellten Radikationen-Salze..	144
Tabelle 24: Leitfähigkeiten von Radikalkationen-Salzen aus der Literatur.....	147
Tabelle 25: Liste der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel.....	149
Tabelle 26: Liste der verwendeten Programme.....	149

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die Valenzformel von Perylen.....	1
Abbildung 2: Molekulare Baueinheiten von (TCNQ) und (TTF) (links) und ihre Anordnung in der Kristallstruktur von TTF-TCNQ (rechts).....	2
Abbildung 3: Ladungstransport in CT-Komplexen am Beispiel eines Stapels mit dem Akzeptor TCNQ (vollständige Ladungsübertragung).....	3
Abbildung 4: Ladungstransport in CT-Komplexen am Beispiel eines Stapels mit dem Akzeptor TCNQ (partielle Ladungsübertragung).	3
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Peierls-Verzerrung.....	5
Abbildung 6: Valenzformeln von Tetraselenafulvalen (links) und des entsprechenden Tetramethylderivats (rechts).....	5
Abbildung 7: Erweiterte Elementarzelle des $(TTF(CH_2OH)_4)_2[Mo_6Cl_{14}]$	7
Abbildung 8: Erweiterte Elementarzelle von $(BEDT-TTF)_4[Mo_6Cl_{14}] \cdot (CH_2Cl_2)_2$	8
Abbildung 9: Erweiterte Einheitszelle des $(TTF \text{ oder } TSF)_3[Mo_6Cl_{14}]$	9
Abbildung 10: Strukturformeln der verwendeten organischen Moleküle.	10
Abbildung 11: Cyclovoltammogramm von Thianthren.....	12
Abbildung 12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(TA)[AlCl_4]$	12
Abbildung 13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(TA)_3[Al_2Cl_7]_2$	13
Abbildung 14: Cyclovoltammogramm von $TA(SMe)_4$	14
Abbildung 15: Erweiterte Elementarzelle der Kristallstruktur von $(TA(SMe)_4)_2TCNQ$	14
Abbildung 16: Cyclovoltammogramm von $TA(OMe)_4$	15
Abbildung 17: $(TA(OMe)_4)$ -Stapel in der Struktur $TA(OMe)_4[SbCl_6] \cdot MeCN$	16
Abbildung 18: $(TA(OMe)_4)$ -Stapel in der Struktur $TA(OMe)_4I_3$	17
Abbildung 19: Cyclovoltammogramm von $SeA(OMe)_4$	18
Abbildung 20: $(SeA(OMe)_4)_2^{2+}$ -Dimere in der Struktur von $SeA(OMe)_4I_3$	18
Abbildung 21: Cyclovoltammogramm von TMT-Pyren.....	19
Abbildung 22: Stapelverlauf der Pyren $(SMe)_4$ -Moleküle in der Struktur von $(Tetrakis(methylthio)pyren)_3(I_3)_3(I_2)_7$	19
Abbildung 23: Cyclovoltammogramm von $(MeS)_2DTPY$	20
Abbildung 24: Erweiterte Elementarzelle von $(MeS)_2DTPy(PF_6)_{0,67}$	21
Abbildung 25: Cyclovoltammogramm von OMTTF.....	22
Abbildung 26: Ausschnitt der Elementarzelle von $(OMTTF)_2[Ni(tdas)_2]$	22
Abbildung 27: Cyclovoltammogramme von <i>tert</i> Butyl-NMePyAzin (links) und NMePyAzin (rechts).....	24
Abbildung 28: $(NMePyAzin)_2^+$ -Dimere in der Struktur von $(NMePyAzin)_2(Mo_6Br_{14})^{2-}$	24
Abbildung 29: Cyclovoltammogramm von DBDAPMe ₂	25
Abbildung 30: Stapelverlauf der N-Methylphenothiazin -Moleküle in der Struktur von N-Methylphenothiazin $[SbCl_6]^{[45]}$	25
Abbildung 31: Cyclovoltammogramm von N-Methylphenothiazin.....	26
Abbildung 32: Cyclovoltammogramm von SSET-Fluoranthen.....	27
Abbildung 33: Prinzipieller Aufbau der Elektrochemische Zelle.	29
Abbildung 34: Mikroskopische Aufnahme der $(NBu_4)_2[Mo_6Cl_{14}]$ Kristalle.	39
Abbildung 35: Asymmetrische Einheit in der Struktur $(NBu_4)_2Mo_6Cl_{14}$	44
Abbildung 36: Erweiterte Einheitszelle von $(NBu_4)_2Mo_6Cl_{14}$	45

Abbildung 37: Oben: Zwei verschiedene Darstellungen des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Clusters und die Struktur des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Ions. Unten: Verknüpfungsschema von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]$ -Clustern über Chloratome zu einer Schicht im $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$	46
Abbildung 38: Cyclovoltammogramm von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	47
Abbildung 39: Energieschema der bindenden Molekülorbitale für den $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ -Cluster.	47
Abbildung 40: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Kristalle.	57
Abbildung 41: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Kristalle.....	57
Abbildung 42: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Kristalle.	58
Abbildung 43: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Kristalle.	58
Abbildung 44: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{TMT-Pyren})_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.	59
Abbildung 45: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{SMe})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.	59
Abbildung 46: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.	60
Abbildung 47: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.	60
Abbildung 48: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{tertButylNMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Kristalle.....	61
Abbildung 49: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{DBDAPMe})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.....	61
Abbildung 50: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Kristalle.	62
Abbildung 51: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Struktur $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	63
Abbildung 52: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	64
Abbildung 53: links: Anordnung der Dimere der Thianthren-Moleküle in der Struktur von $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Rechts: Dimer der Thianthren-Moleküle in der Struktur von $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	65
Abbildung 54: Die Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ in eine abstrakte Darstellung.	66
Abbildung 55: Die Leitfähigkeit der Verbindung $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	67
Abbildung 56: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	68
Abbildung 57: Asymmetrische Einheit in der Struktur $(\text{Tetrakis(methylthio)thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. .	69
Abbildung 58: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{Tetrakis(methylthio)thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	70
Abbildung 59: Links: Stapel von Radikalkationen aus Sicht der kristallographische a -Achse. Rechts: Das Kalottenmodell der Radikalkationen.....	71
Abbildung 60: Rechts: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Kationen (im Dimer) Links: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Kationen benachbarte Dimere.	72
Abbildung 61: Die Abstände zwischen den S-Atomen der Thiomethylgruppe benachbarter Stapel ..	72
Abbildung 62: Die Leitfähigkeit der Verbindung $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	73
Abbildung 63: Arrhenius Auftragung der Leitfähigkeit von $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	74
Abbildung 64: (A) Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. (B) Schematische Darstellung für die Spinkopplung zwischen den Dimeren.....	75
Abbildung 65: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	76
Abbildung 66: Erweiterte asymmetrische Einheit der Struktur von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$,.....	77
Abbildung 67: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	78
Abbildung 68: Links: Stapel von $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Molekülen. Rechts: Das Kalottenmodell der $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle.....	79
Abbildung 69: Die Leitfähigkeit von $(\text{Tetramethoxythianthren})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	81
Abbildung 70: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	81
Abbildung 71: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	82

Abbildung 72: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	83
Abbildung 73: Asymmetrische Einheit in der Struktur $(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]_2$	84
Abbildung 74: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	84
Abbildung 75: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ - Kationen.	85
Abbildung 76: Links: Stapel von Radikalkationen in der Struktur von $(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Rechts: Das Kalottenmodell der Radikalkationen.....	86
Abbildung 77: Blau: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von (Tetramethoxyselenanthren) $_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Rot: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für (Tetramethoxyselenanthren) $_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	87
Abbildung 78: Erweiterte asymmetrische Einheit der Struktur von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	88
Abbildung 79: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	89
Abbildung 80: Die intermolekularen Abstände zwischen zwei $\text{Pyren}(\text{SMe})_4$ -Moleküle im Stapel. ...	90
Abbildung 81: Erweiterte Einheitszelle der Struktur von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	90
Abbildung 82: Die zwischenmolekularen Abstände zwischen den $\text{Pyren}(\text{SMe})_4$ -Molekülen benachbarter Stapel.	91
Abbildung 83: Die Leitfähigkeit von $(\text{Ppyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	92
Abbildung 84: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	93
Abbildung 85: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	93
Abbildung 86: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	94
Abbildung 87: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Struktur $(\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	95
Abbildung 88: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	95
Abbildung 89: Stapelbildung der $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Kationen in der Struktur von $(\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	96
Abbildung 90: Erweiterte Einheitszelle der Struktur von $(\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	97
Abbildung 91: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Kationen.	97
Abbildung 92: Die Leitfähigkeit von $(\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	99
Abbildung 93: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von $(\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	99
Abbildung 94: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	100
Abbildung 95: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	101
Abbildung 96: Asymmetrische Einheit in der Struktur $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	102
Abbildung 97: Erweiterte Elementarzelle des $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	103
Abbildung 98: Ein Paar von OMTTF-Molekülen in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	103
Abbildung 99: Anordnung der Dimere der OMTTF-Moleküle in der Struktur $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$.104	
Abbildung 100: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	105
Abbildung 101: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	106
Abbildung 102: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	107
Abbildung 103: Moleküle der asymmetrischen Einheit in der Struktur $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	107
Abbildung 104: Stapelbildung der NMePyAzin -Kationen in der Struktur von $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	108

Abbildung 105: Stapel der NMe-PyAzin-Moleküle im Kalottenmodell.....	109
Abbildung 106: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von (NMePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	110
Abbildung 107: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen die absolute Temperatur für (NMePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	111
Abbildung 108: Die Moleküle der erweiterten asymmetrischen Einheit in der Struktur (TertButylN-MePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] · 2CH ₂ Cl ₂	112
Abbildung 109: Erweiterte Elementarzelle von (TertButylN-MePyAzin) ₂ [(Mo ₆ Cl ₁₄)·2CH ₂ Cl ₂	112
Abbildung 110: Links: Benachbarte TertButylNMePyAzin-Kationen in der Struktur von (TertButylN- MePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂ . Rechts: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende NMePyAzin- Kationen im Blick senkrecht zur Molekülebene.	113
Abbildung 111: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen die absolute Temperatur für (TertButylN-MePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂	115
Abbildung 112: Die Moleküle der erweiterten asymmetrischen Einheit in der Struktur (DBDAPMe ₂) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂	116
Abbildung 113: Erweiterte Elementarzelle von (DBDAPMe ₂) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂	117
Abbildung 114: Blick auf die DBDAPMe ₂ -Trimere entlang der kristallographischen c-Achse.	118
Abbildung 115: Links: Das Trimer (DBDAPMe ₂) ₃ ²⁺ in der Struktur von (DBDAPMe ₂) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂ . Rechts: Das zugehörige Kalottenmodell der drei Radikalkatione	118
Abbildung 116: Die Leitfähigkeit von (DBDAPMe ₂) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂	119
Abbildung 117: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von (DBDAPMe ₂) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂	120
Abbildung 118: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Struktur (N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	121
Abbildung 119: Erweiterte Elementarzelle von (N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	122
Abbildung 120: Die Struktur von (N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] in einer abstrakte Darstellung	123
Abbildung 121: Blick auf ein Paar benachbarter N-Methylphenothiazin-Moleküle in der Struktur von (N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	124
Abbildung 122: Detaillierte Ansicht eines Paares von N-Methylphenothiazin-Radikalkationen in der Struktur von (N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	124
Abbildung 123: (A) Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von (N- Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]. (B) Schematische Darstellung der Spinkopplung zwischen den Dimeren.....	126
Abbildung 124: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen die absolute Temperatur für (N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	127
Abbildung 125: Die Moleküle und Ionen der asymmetrischen Einheit in der Struktur von (SSET- Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] · CH ₂ Cl ₂	128
Abbildung 126: Erweiterte Elementarzelle von (SSET-Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] · CH ₂ Cl ₂	129
Abbildung 127: Stapelbildung der SSET-Fluoranthen-Kationen in der Struktur von (SSET-Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] · CH ₂ Cl ₂	130
Abbildung 128: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende SSET-Fluoranthen-Kationen aus Sicht der kristallographische a-Achse..	131
Abbildung 129: Die Leitfähigkeit von (SSET-Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] · CH ₂ Cl ₂	131
Abbildung 130: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von (SSET-Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] · CH ₂ Cl ₂	132
Abbildung 131: (A) Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von (SSET-Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] · CH ₂ Cl ₂ . (B) Schematische Darstellung für die Spinkopplung zwischen den SSET-Fluoranthen-Paaren.	133

Abbildung 132: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen die absolute Temperatur für (SSET-Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] · CH ₂ Cl ₂	133
Abbildung 133: Darstellung der Cl···S- und Cl···H-Abstände in der Struktur von (TA) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]...	134
Abbildung 134: Darstellung der Cl···S- und Cl···H-Abstände in der Struktur von (TA(SMe) ₄) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]·CH ₂ Cl ₂	135
Abbildung 135: Darstellung der Cl···S- und Cl···H-Abstände in der Struktur von (TA(OMe) ₄) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	135
Abbildung 136: Darstellung der Cl···S- und Cl···H-Abstände in der Struktur von (SeA(OMe) ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	136
Abbildung 137: : Darstellung der Cl···S- und Cl···H-Abstände in der Struktur von (N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	137
Abbildung 138: : Darstellung der Cl···S- und Cl···H-Abstände in der Struktur von (SSET-Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] · 2CH ₂ Cl ₂	137
Abbildung 139: Darstellung der Cl···S-Abstände in der Struktur von (OMTTF) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	138
Abbildung 140: Darstellung der Cl···H-Abstände in der Struktur von (Pyren(SMe) ₄) ₄ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	139
Abbildung 141: Darstellung der Cl···H-Abstände in der Struktur von ((MeS) ₂ DTPy) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	139
Abbildung 142: Darstellung der Cl···H-Abstände in der Struktur von (NMePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄].....	140
Abbildung 143: Darstellung der Cl···H-Abstände in der Struktur von (tertButylN-MePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]·CH ₂ Cl ₂	141
Abbildung 144: Darstellung der Cl···H-Abstände in der Struktur von (DBDAPMe ₂) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂	141

1. Einleitung

“Organische Metalle“ sind organische Verbindungen, die im festen Zustand die elektrischen Eigenschaften eines Metalls haben können^[1]. Darunter zählen Radikalkationenkristalle, Charge-Transfer-Kristalle (CT-Kristalle), bestimmte Polymere mit konjugierten π -Elektronensystemen, welche primär aus C-Atomen aufgebaut sind, aber auch Heteroatome wie N-, S-, oder O-Atome enthalten können.

Im Allgemeinen sind organische Verbindungen Isolatoren oder besitzen bestenfalls Halbleitereigenschaften. “Organische Metalle“ stellen von dieser Regel eine Ausnahme dar. Ihre Leitfähigkeit kann durch ihre spezielle Kristallstruktur und eine besondere Elektronenstruktur erklärt werden.

Durch die Synthese der ersten elektrisch leitfähigen organischen Verbindung im Jahre 1954 tat sich das neue Forschungsgebiet “Organische Metalle“^[2,3] auf. Hierbei handelte es sich um die Radikalkationensalze des Perylens (Abbildung 1), die durch Oxidation mit elementarem Brom erhalten wurden^[2]. Diese haben mit 10^{-3} bis 50 S/cm eine ungewöhnlich hohe Leitfähigkeit und erwiesen sich als beständiger als andere, ähnliche Verbindungen. Diese Substanzen wurden als „organische Halbleiter“ bezeichnet. 1964 stellte W. A. Little^[4] die Hypothese auf, wonach ein “organisches Metall“ in der Lage sein sollte, oberhalb von 300 K supraleitend zu sein. Diese Hypothese, bis heute allerdings nicht experimentell bestätigt, führte zu einem starken Aufschwung dieser Forschungsrichtung.

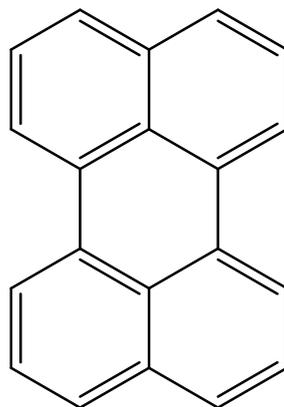


Abbildung 1: Die Valenzformel von Perylen.

Der Durchbruch für eine neue Klasse leitfähiger Verbindungen wurde mit der Synthese des tiefblauen Charge-Transfer-Komplexes (CT-Komplexes) aus Tetrathiafulvalen^[5] (TTF) und 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan^[6] (TCNQ) (Abbildung 2) im Jahre 1973^[7] erreicht.

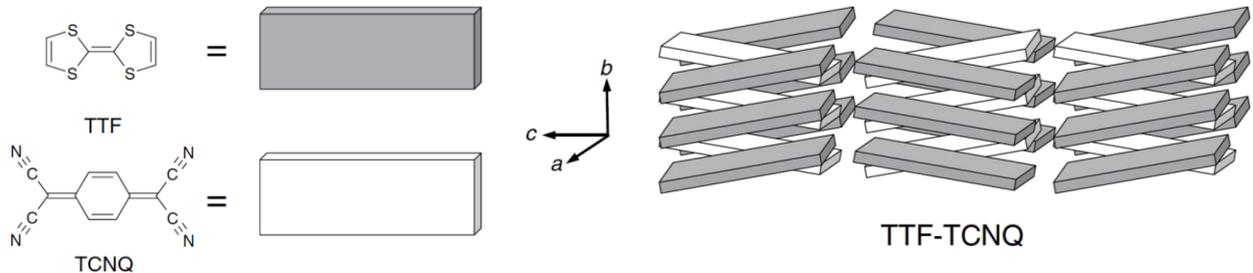


Abbildung 2: Molekulare Baueinheiten von 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und Tetrathiafulvalen (TTF) (links) und ihre Anordnung in der Kristallstruktur von TTF-TCNQ (rechts). Die Abbildung wurde der Literatur [8] entnommen.

Die CT-Komplexe bestehen aus einem Akzeptormolekül und einem Donormolekül. In diesem Fall fungiert das elektronenreiche TTF als Donor und das elektronenarme TCNQ als Akzeptor. Das Akzeptormolekül (TCNQ) weist ein tief liegendes, unbesetztes Orbital mit entsprechend hoher Elektronenaffinität auf. Das Donormolekül (TTF) verfügt dagegen über ein mit Elektronen besetztes Molekülorbital hoher Energie und einem damit verbundenen niedrigen Ionisationspotential.

Findet zwischen beiden Molekülen eine Elektronenübertragung statt, so erhalten die entstandenen Molekülonen jeweils teilweise besetzte Molekülorbitale, die in einem Kristall bei geeigneter Packung dem Ladungstransport ermöglichen. Kommt es bei der Kristallisation des Komplexes zur Ausbildung von Kolumnarstrukturen, so führt dies unweigerlich zu anisotropen Eigenschaften des Festkörpers.

Die Donor- und Akzeptormoleküle können sich bei der Kristallisation in gemischten oder in getrennten Stapeln anordnen. Liegen in einem Charge-Transfer-Komplex gemischte Stapel vor, so besitzen diese Materialien ausnahmslos nur die Eigenschaften von Halbleitern bzw. Isolatoren. Bilden sich jedoch separate Donor- und Akzeptormolekülstapel aus (Abbildung 2), dann erhält man Verbindungen, die hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen können. TTF-TCNQ zeigt ein metallisches Verhalten bis zu einer Temperatur von 66 K mit einer Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^4 \text{ Scm}^{-1[7,8]}$. Die gemessene Leitfähigkeit ist nur in Stapelrichtung vorhanden. TTF-TCNQ ist ein ausgeprägt anisotroper Leiter.

Die Höhe der elektrischen Leitfähigkeit ist von dem Ausmaß des intermolekularen Elektronentransfers zwischen Donor und Akzeptor abhängig. Im Falle eines vollständigen Ladungsaustauschs erhält man einen Charge-Transfer-Komplex, in dem die Akzeptormoleküle eine negative und die Donormoleküle jeweils eine positive Ladung haben. Ein Ladungstransport aus zwei einfach geladenen Radikalkationen führt zur Bildung eines neutralen Akzeptormoleküls und eines zweifach negativ geladenen Anions (siehe Abbildung 3). Die Bildung des Dianions ist jedoch energetisch ungünstig, da die Ladungskonzentration hohe Abstoßungskräfte verursacht.

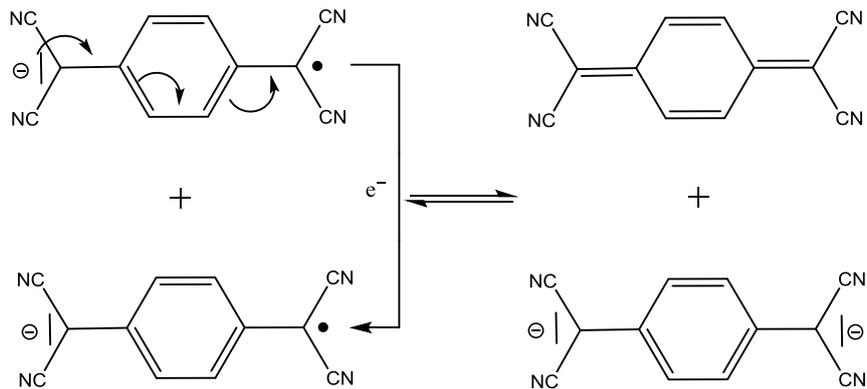


Abbildung 3^[9]: Ladungstransport in CT-Komplexen am Beispiel eines Stapels mit dem Akzeptor TCNQ (vollständige Ladungsübertragung).

Ein Ladungstransport von neutralen Molekülen auf einfach geladene Radikalkationen gelingt hingegen ohne einen hohen Energieaufwand. Demnach können organische Leiter nur gebildet werden, wenn eine partielle Ladungsübertragung bei den in getrennten Stapeln vorliegenden Donoren und Akzeptoren erfolgt (siehe Abbildung 4).

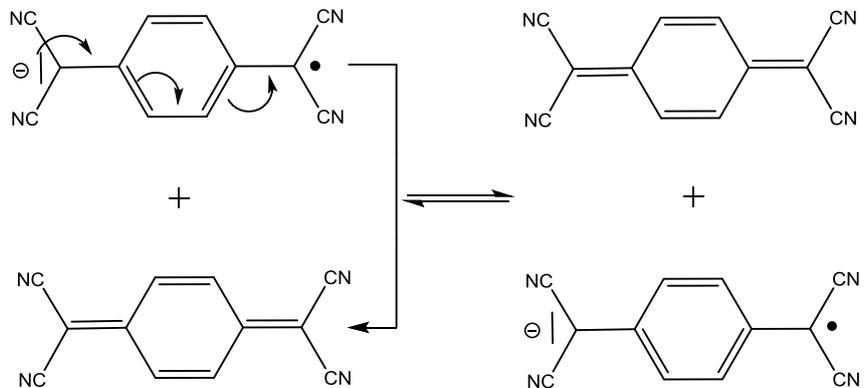


Abbildung 4^[9]: Ladungstransport in CT-Komplexen am Beispiel eines Stapels mit dem Akzeptor TCNQ (partielle Ladungsübertragung).

Für eine gute Ladungsübertragung sind daher einige Kriterien essenziell: zum einen die ungepaarten Elektronen, die innerhalb eines Stapels delokalisiert vorliegen und zum anderen eine Kristallstruktur mit möglichst geringen und gleichartigen Abständen der Moleküle bzw. Radikal-Ionen innerhalb der Stapel, in der keine oder nur sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen ungepaarten Elektronen stattfindet^[10]. Aus diesem Grund eignen sich besonders planare Moleküle als Bausteine für organische Leiter. Durch die Planarität der Moleküle wird die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von dichten Stapeln im Kristall größer. Auf diese Weise kann im Stapel eine gute Überlappung zwischen den π -Orbitalen der Moleküle bzw. Radikal-Ionen herrschen, das sogenannte „ π -stacking“. Als Folge der Überlappung wird die Entstehung eines Leitungsbandes entlang der Stapel möglich und die entsprechenden Verbindungen können elektrische Halbleiter, Leiter oder sogar Supraleiter sein.

Andererseits können die organischen Radikale aber auch dimerisieren. Wenn sich zwei Moleküle nahe kommen und einen Abstand erreichen, der kleiner ist als die Summe der van der Waals-Radien der Atome, ist eine Spinkopplung zwischen zwei ungepaarten Spins möglich. In diesem Fall ist die Verbindung ein Isolator, aber die Spinkopplung beeinflusst den Magnetismus. Die Moleküle sind daher noch kein Dimer, weil noch keine chemische Bindung entsteht, sie sind aber nah genug für eine Spinkopplung. In diesem Fall bilden sich Paare von Radikalkationen. Diese Paare werden in den jeweiligen Strukturen von Anionen umgeben.

Die Dimerisierung kann auch innerhalb eines Molekülstapels erfolgen. Dies führt dazu, dass die Abstände zwischen den einzelnen Teilchen nicht mehr äquidistant sind. Als Folge der Dimerisierung alternieren die Abstände im Stapel zwischen langen und kurzen Abständen. Dieser Effekt wird Peierls-Verzerrung genannt. Bei TTF-TCNQ wird dieser Effekt beim Abkühlen unter 54 K beobachtet, die Substanz durchläuft einen Metall-Isolator-Übergang. Verbunden ist dies mit der Aufspaltung des Leitfähigkeitsbandes in ein volles Valenzband und ein leeres Leitfähigkeitsband. Es kommt zur Verlust der metallischen elektrischen Leitfähigkeit. TTF-TCNQ ist unterhalb von 54 K ein Halbleiter. Die Peierls-Verzerrung für TTF-TCNQ ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

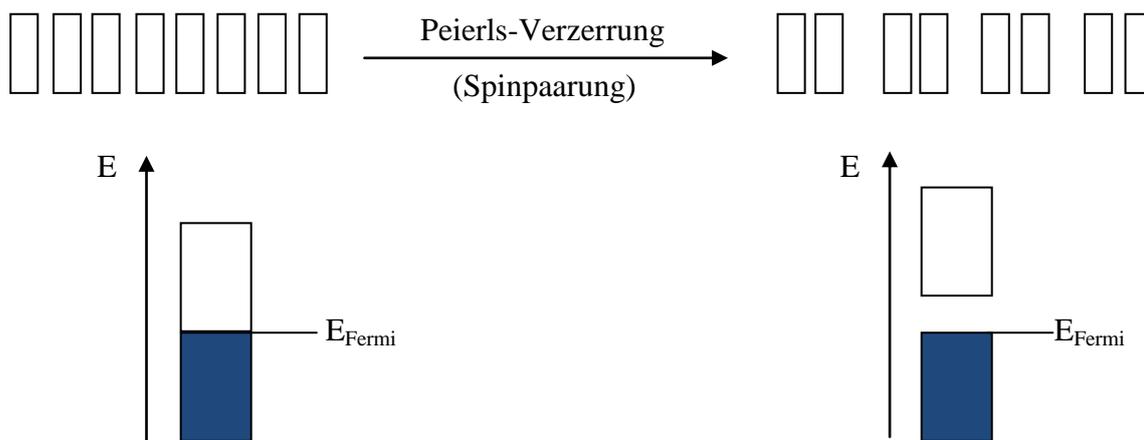


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Peierls-Verzerrung. Links: TTF-Radikale mit äquidistantem Abstand. Durch die Überlappung der Orbitale sind die Elektronen frei beweglich, sodass metallische Leitfähigkeit vorhanden ist. Rechts: Die Ausbildung von TTF-Paaren führt zur Verdopplung der Elementarzelle. Freie Elektronen sind in kovalenten Bindungen gepaart. Der Aufspaltung des Energiebandes folgt der Verlust der metallischen Leitfähigkeit über einen Halbleiter hin zum Isolator.

Infolgedessen wurde eine Vielzahl von CT-Komplexen mit ebenen Donoren und Akzeptoren synthetisiert. Dabei wurde unter anderem versucht, durch Modifizierung des Donors Komplexe mit höherer Leitfähigkeit zu synthetisieren. Mit dem Selenanalogen des TTF (Abbildung 6) und dem von ihm abgeleiteten Tetramethyltetraselenafulvalen (Abbildung 6) erhielt man Verbindungen, die die Entwicklung der "Organischen Metalle" maßgeblich vorantrugen^[11,12,13].

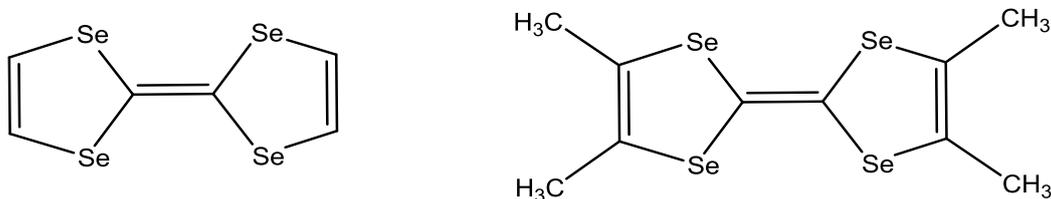


Abbildung 6: Valenzformeln von Tetraselenafulvalen (links) und des entsprechenden Tetramethylderivats (rechts).

Durch die Synthese des ersten organischen Supraleiters ($T_c = 1.3 \text{ K}$ bei $p = 6 \cdot 10^3 \text{ bar}$) in Form eines Radikalkationensalzes aus Tetramethyltetraselenafulvalen und Hexafluorophosphat im Jahre 1980 gelang ein Durchbruch bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit^[14,15,16].

Schnell wurde erkannt, dass geringe strukturelle Veränderungen in der Molekülgestalt der Komponenten einen sehr großen Einfluss auf das physikalische Verhalten eines CT-Komplexes ausüben.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer Radikalionensalze des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clusters. Dabei sollten verschiedene Kationen eingesetzt werden, da Radikalionensalze des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clusters bisher nur wenig erforscht sind. $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ist ein sehr großes Anion und kann durch eine Kugel mit einem Durchmesser von ca. 8 \AA approximiert werden. In der Literatur sind nur wenig bekannte Verbindungen zu finden und es finden sich nur wenige Radikalionensalze mit solchen großen Anionen. Wenn möglich, sollten Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse gewonnen und deren Leitfähigkeit und magnetischen Eigenschaften bestimmt werden.

Literaturbekannte Kristallstrukturen von Radikalionensalzen mit dem $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster zeigen separate Stapel von Anionen- und Kationenmolekülen, daher ist es wahrscheinlich, dass ähnliche Strukturen gebildet werden. Literaturbekannt sind folgende Verbindungen, deren Strukturdaten in der Datenbank CSD^[17] gespeichert sind:

- $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ ^[18]
- $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot \text{THF}$ ^[19]
- $(\text{TTF})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\text{Cl}$ ^[20]
- $(\text{TSF})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\text{Cl}$ ^[20]
- $[\text{TTF}(\text{CH}_2\text{OH})_4]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ^[21]

Das von S. Perruchas et al. synthetisierte Salz $(\text{TTF}(\text{CH}_2\text{OH})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ wurde im Verlauf von 2 Wochen bei 25°C galvanostatisch bei $0.5 \mu\text{A}$ synthetisiert. Es kristallisiert als 2:1 Addukt $((\text{D})_2^{2+}\text{A}^{2-})$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die erweiterte Einheitszelle ist in Abbildung 7 dargestellt. Die $\text{TTF}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ -Moleküle bilden Dimere mit intermolekularen S...S-Abständen von 3.403 \AA und 3.54 \AA . Die Dimere liegen als Dikationen $(\text{TTF}(\text{CH}_2\text{OH})_4)_2^{2+}$ vor. Der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster und die $(\text{TTF}(\text{CH}_2\text{OH})_4)_2^{2+}$ -Dimere ordnen sich in separaten Ketten entlang der kristallographischen c -Achse an. Die Ketten verlaufen parallel zu einander. Die Komponenten der organischen Ketten sind durch starke

Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Zwischen den $\text{TTF}(\text{CH}_2\text{OH})_4^-$ -Molekülen und den Clustern herrschen schwache $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen.

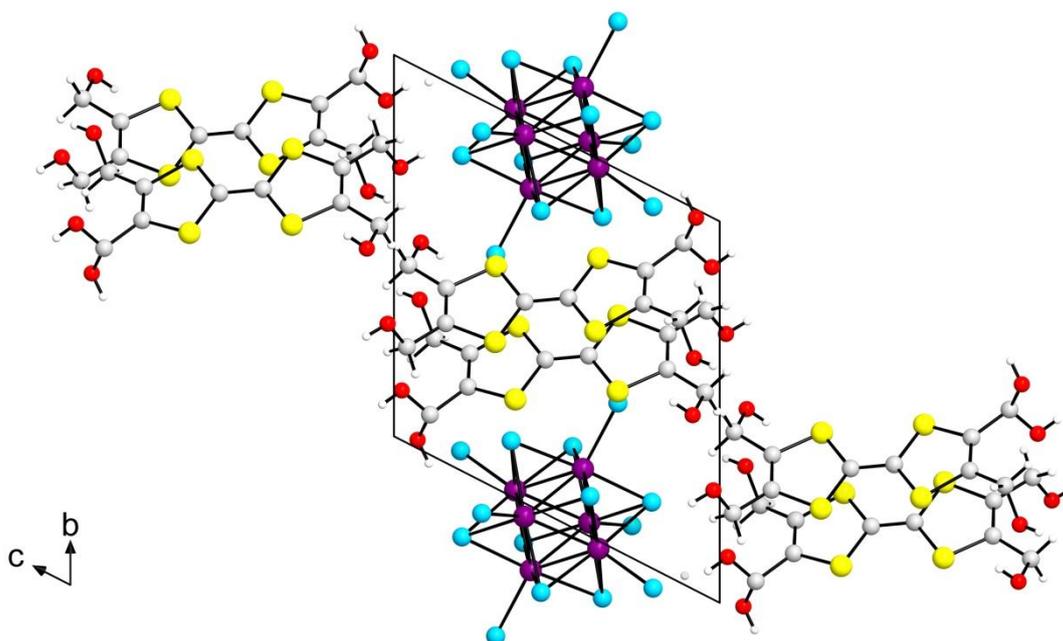


Abbildung 7: Erweiterte Elementarzelle des $(\text{TTF}(\text{CH}_2\text{OH})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ im Blick entlang der kristallographischen a -Achse.

Da die kristallographischen Daten der Verbindungen $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$, $(\text{TTF})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\text{Cl}$ und $(\text{TSF})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\text{Cl}$ nicht in der Datenbank CSD^[17] gespeichert sind, muss für die Abbildungen auf die verfügbare Literatur [18] und [20] zurückgegriffen werden.

Das von C. J. Kepert et al. synthetisierte Salz $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ wurde galvanostatisch bei $0.5 \mu\text{A}$ synthetisiert. Das Salz kristallisiert als 4:1-Addukt $((\text{D}_4)^{2+} \text{A}^{2-})$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die erweiterte Einheitszelle ist in Abbildung 8 dargestellt. Die BEDT-TTF-Moleküle bilden entlang der kristallographischen a -Achse separate Stapel. Die BEDT-TTF-Moleküle liegen fast parallel übereinander, wobei jedes zweite Molekül um etwa $\frac{1}{4}$ seiner Länge aus dem Stapel versetzt liegt. Die intermolekularen $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abständen innerhalb der Stapel, als auch zwischen benachbarten Stapeln liegen unterhalb der Summe der van der Waals-Radien für Schwefelatome. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster ordnen sich in der Mitte der a - c -Ebene an.

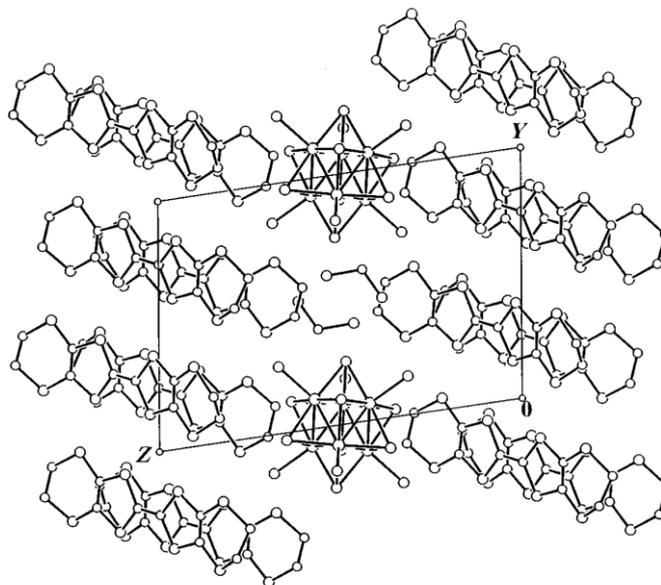


Abbildung 8: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ im Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Die Abbildung wurde der Literatur [18] entnommen.

Die von T. Hiramatsu et al. synthetisierten Salze $(\text{TTF}$ oder $\text{TSF})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\text{Cl}$ liegen in Form von schwarzen Kristallen vor, die aus einer galvanostatischen Elektrolyse mit einem konstanten Stromwert von $1 \mu\text{A}$ bei Raumtemperatur synthetisiert wurden. Die Reaktionszeit betrug einen Monat. Das Salz kristallisiert jeweils als 3:1-Addukt $(\text{D}_3)^{2+}\text{A}^{2-}$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die erweiterte Einheitszelle ist in Abbildung 9 dargestellt. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster besetzen die Ecken der Einheitszelle. Die Anordnung der TTF- bzw. TSF-Moleküle in der Einheitszelle kann als eine kubische Perowskitstruktur approximiert werden. Im Zentrum der $[\text{TTF}_6$ oder $\text{TSF}_6]$ -Oktaeder liegt ein Chloridion vor. Somit kann diese Gruppierung als $[(\text{TTF}^{\bullet+}$ oder $\text{TSF}^{\bullet+})_6\text{Cl}]$ angesehen werden. Die intermolekularen $\text{S} \cdots \text{Cl}$ -Abständen zwischen den Kationen und der apical liegenden Chloridionen im Cluster als auch die zwischen den Kationen und den Chloridion liegen unterhalb der Summe der van der Waals-Radien für Schwefelatome.

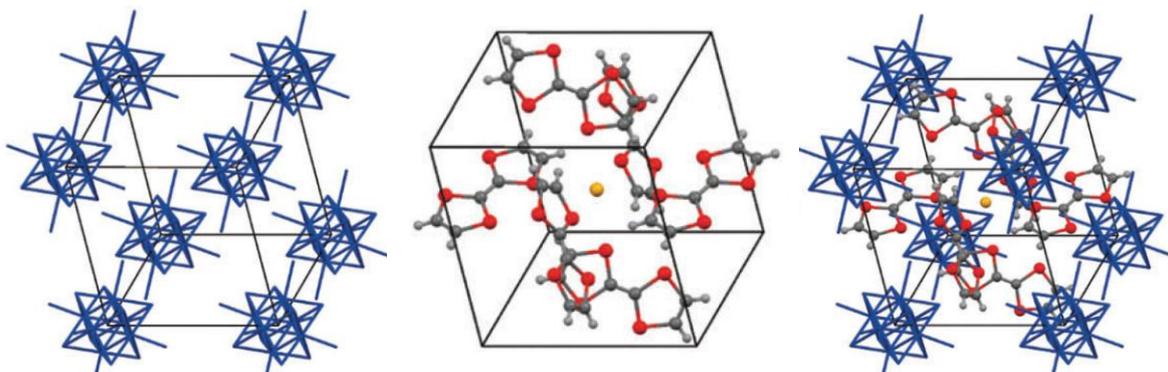


Abbildung 9: Links: Anordnung der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster. Mitte: Anordnung der TTF bzw. TSF-Moleküle und der frei stehenden Chloridion. Rechts: Erweiterte Einheitszelle des $(\text{TTF oder TSF})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Abbildung wurde der Literatur [20] entnommen.

Für diese Arbeit wurde eine Reihe von Molekülen ausgewählt, von denen bekannt ist, dass sie ein niederes Oxidationspotential haben und beständige Radikalkationen bilden. Sowohl die neutralen Formen als auch die oxidierten Formen bilden ebene Moleküle. Somit erfüllen diese Stoffe die Voraussetzungen für elektrische Leitfähigkeit im entsprechen Radikalionensalzen.

In Abbildung 10 sind die Formeln der organischen Moleküle zusammengestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Das Anion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ wurde in Form seines Tetrabutylammoniumsalzes eingesetzt. Durch anodische Oxidation sollen die Neutralmoleküle in die Radikalstufe überführt werden und mit dem Clusteranion zur Kristallisation gebracht werden.

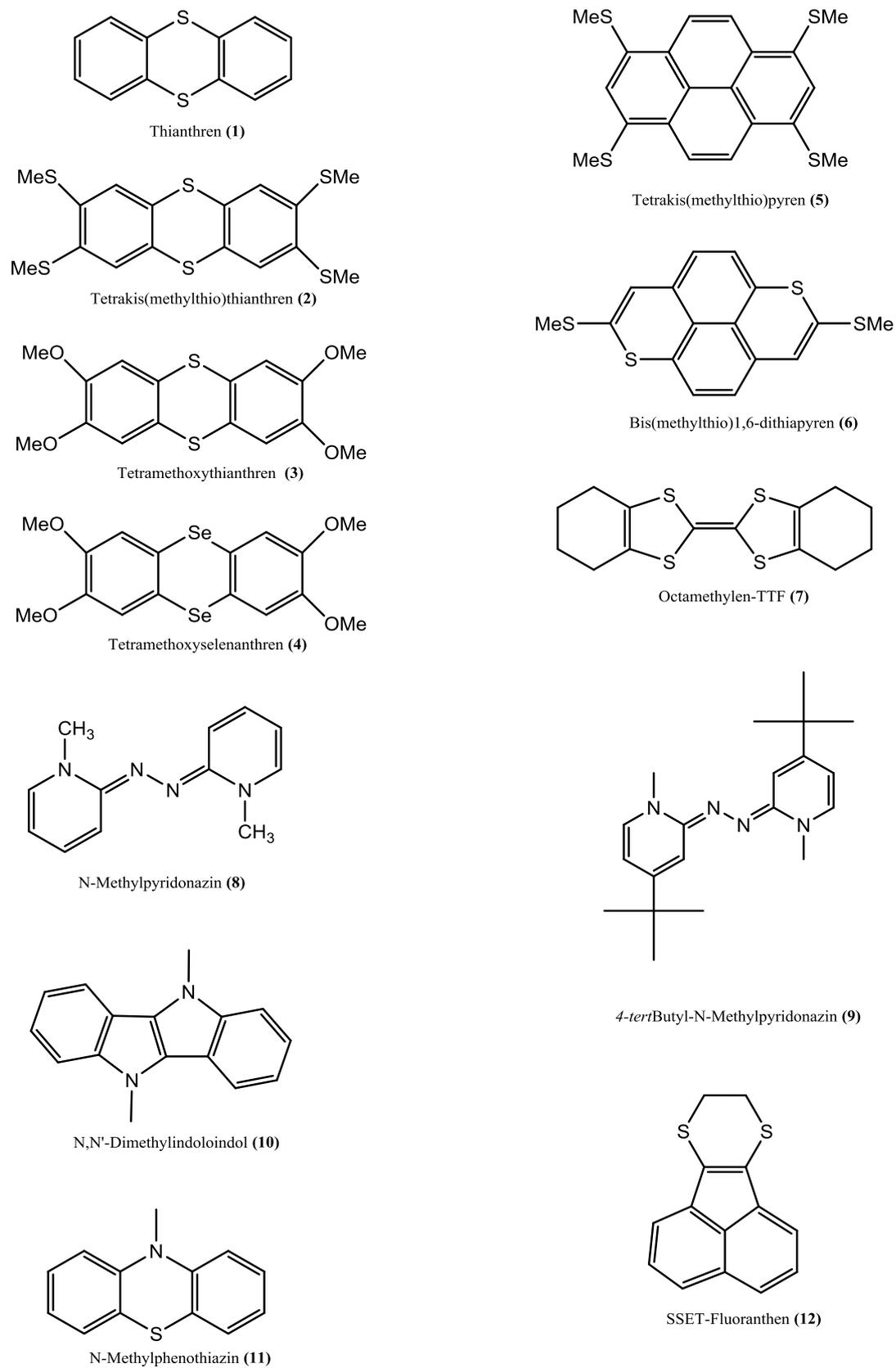
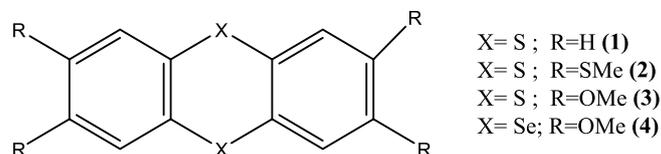


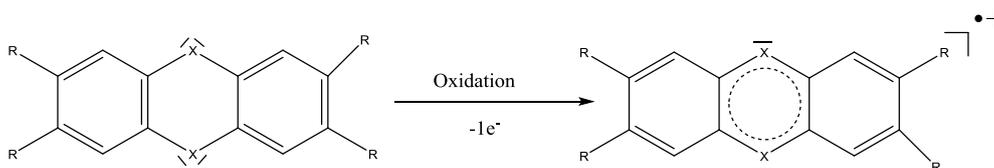
Abbildung 10: Strukturformeln der verwendeten organischen Moleküle.

Chalkogenanthrene sind heterocyclische Moleküle mit jeweils zwei Chalkogenatomen, die von allen Chalkogenen Sauerstoff bis Tellur bekannt sind. Die Moleküle sind elektronenreiche Verbindungen und leicht oxidierbar.



Allgemeine Formel der Chalkogenanthrene

In neutraler Form sind die Moleküle entlang der Chalkogen-Chalkogen-Achse gewinkelt. Bei einer Oxidation durchlaufen die Chalkogenanthrene einen Konformationswechsel und werden planar. Der Interplanarwinkel, auch Faltungswinkel genannt, beträgt im Kristall für Thianthren (X= S) 128° ^[22] und beim Selenanthren (X= Se) 127° . Durch die Oxidation bilden sich planare Radikalkationen oder auch planare Dikationen. Durch den Wechsel von der gewinkelten zu der planaren Form gewinnen die Chalkogenanthrene an Interesse für die Synthese organischer Metalle.



Thianthren (1) ist leicht oxidierbar, wie es im Cyclovoltammogramm deutlich erkennbar (Abbildung 11) ist. Die Oxidation zum Radikalkation bei ca. 1.3 V vs. Ag/AgCl verläuft reversibel ab, was eine gute Voraussetzung für die Bildung beständiger Radikalkationensalze ist.

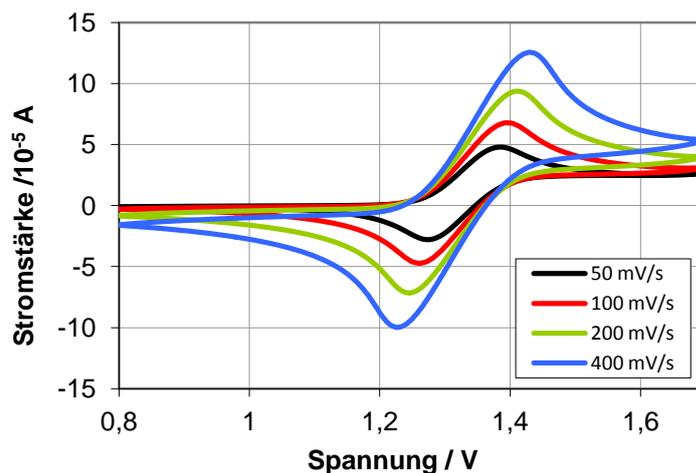


Abbildung 11: Cyclovoltammogramm von Thianthren gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ vs. Ag/AgCl an Luft.

Thianthren (TA) (**1**) ist eine farblose Substanz, die seit den 1970er Jahren mit unterschiedlichen Anionen zu Salzen umgesetzt wird, nachdem es aufgrund von EPR-Messungen als Radikalkationenbildner entdeckt wurde^[23]. Im Jahr 1994 wurde erstmals ein Thianthrenyl-Dimer in einer Kristallstruktur nachgewiesen. Bei der Reaktion von (**1**) mit AlCl_3 in Dichlormethan bildet sich $(\text{TA})_2[\text{AlCl}_4]_2$ ^[24]. Die beiden Thianthren-Moleküle liegen leicht versetzt zueinander mit S-S-Abständen von 3.05 Å-3.11 Å. Mit einem Faltungswinkel von 174° sind die TA-Moleküle nahezu planar (Abbildung 12).

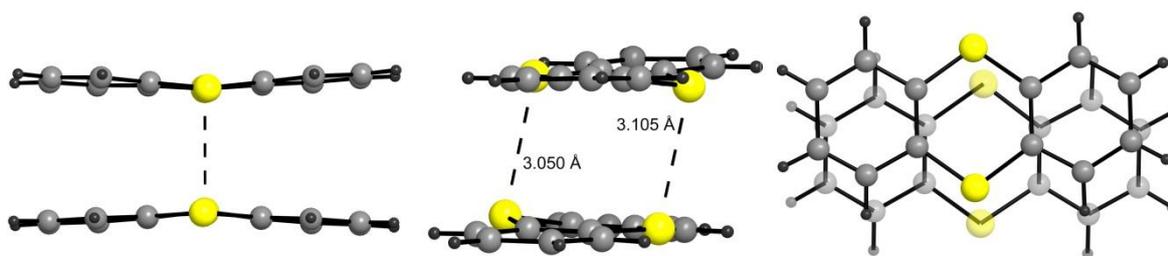


Abbildung 12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{TA})_2[\text{AlCl}_4]_2$ ^[24]. Gezeigt ist die Struktur des $(\text{TA})_2^{2+}$ -Dimers.

Die TA-Moleküle können auch Trimere bilden. Ein Beispiel hier für zeigten Tjahjanto et al. mit der Verbindung $(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$, die aus TA und AlCl_3 in SO_2 solvothermal dargestellt wurde^[25]. Die TA-Moleküle liegen hier in einem Tripeldeckermolekül deckungsgleich mit einem S-S-Abstand von 3.16 Å-3.17 Å übereinander (Abbildung 13).

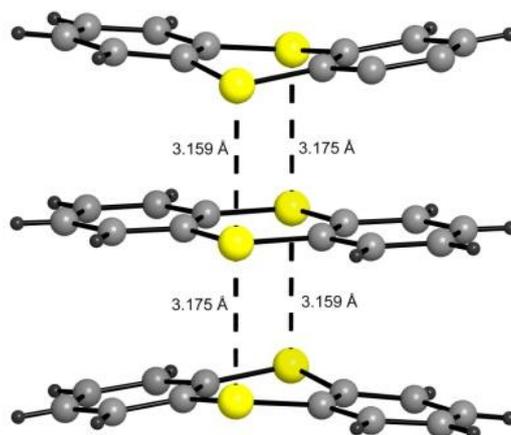


Abbildung 13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ ^[25]. Gezeigt ist die Struktur des $(\text{TA})_3^{2+}$ -Trimers.

2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thiantren^[26] ($\text{TA}(\text{SMe})_4$) (**2**) ist ein Derivat des Thiantrens. $\text{TA}(\text{SMe})_4$ ist eine farblose, kristalline Verbindung. In Acetonitril und Dichlormethan ist die Substanz gut löslich. Die vier Methylthiogruppen an den aromatischen Ringen erhöhen die Elektronendichte im Molekül und vereinfachen dadurch die Oxidation. Über die Methylthiogruppen können über $\text{S}\cdots\text{S}$ -Kontakte zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen entstehen, die sich dann auf die Anordnung der Kationen im Kristall auswirken können.

Das Cyclovoltammogramm von $\text{TA}(\text{SMe})_4$ zeigt eine reversible Oxidation zum Radikalkation bei ca. 0.55 V vs. Ag/AgCl und eine ebenfalls reversible Reaktion zum Dikation bei ca. 0.95 V (Abbildung 14). Damit verringert sich das Potential für die Bildung des Radikalkations erheblich von 1.4 V auf 0.55 V im Vergleich zum unsubstituierten Thianthren. Die Reversibilität der Reaktionen ist anhand des identischen Integrals des Oxidations- und Reduktionssignals erkennbar.

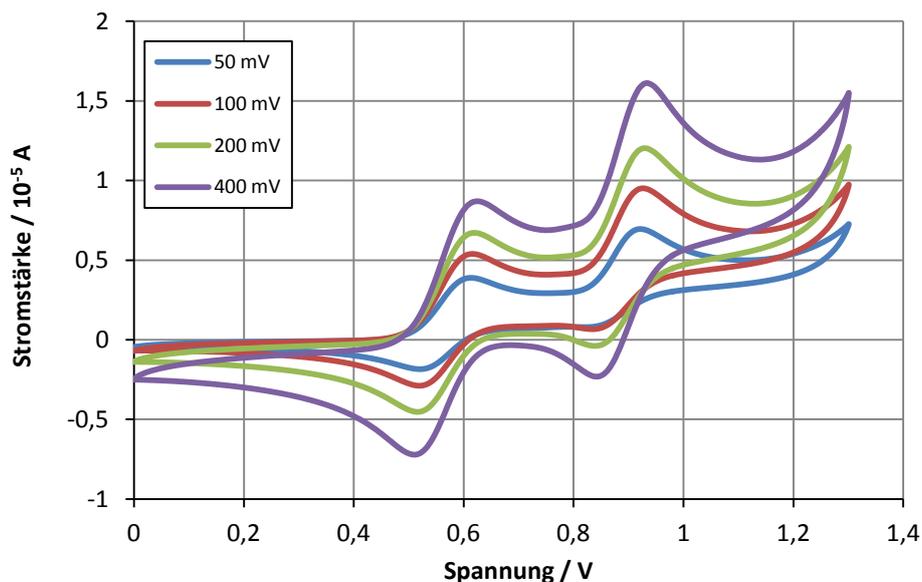


Abbildung 14: Cyclovoltammogramm von $\text{TA}(\text{SMe})_4$ gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ vs. Ag/AgCl an Luft.

Im Jahr 1998 wurden von Klar et al. zwei Charge-Transfer-Komplexe mit $\text{TA}(\text{SMe})_4$ als Donor und TCNQ bzw. TCNE als Akzeptor vorgestellt. Beide Verbindungen kristallisieren mit der Zusammensetzung 2:1. Die Strukturen sind aus Donor/Akzeptor/Donor-Einheiten aufgebaut, die durch intermolekulare $\text{S}\cdots\text{S}$ -Kontakte zwischen den Methylthiogruppen zu Bändern verknüpft sind. Die $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Moleküle schließen das TCNQ-Molekül ein, sodass die Ebenen der Phenylringe parallel zur Ebene des TCNQ liegen (Abbildung 15)^[27]. Radikalkationensalze von $\text{TA}(\text{SMe})_4$ sind bisher nicht bekannt.

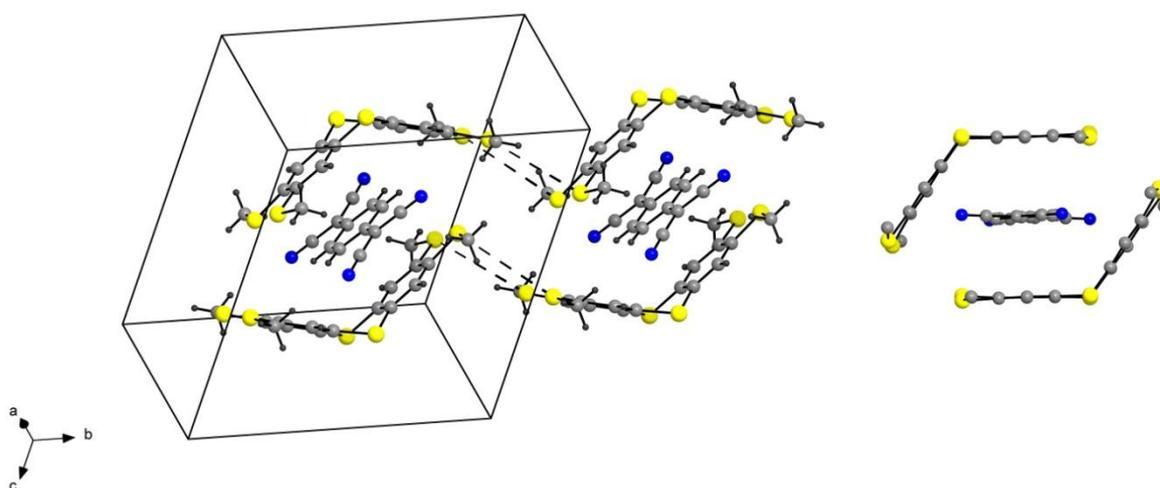


Abbildung 15: Erweiterte Elementarzelle der Kristallstruktur von $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2\text{TCNQ}$ (links); Seitenansicht einer Donor/Akzeptor/Donor Baueinheit (rechts)^[27].

Tetramethoxythianthren^[28] (TA(OMe)₄) (**3**) ist eine farblose, kristalline Substanz, die gut in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dichlormethan löslich ist. TA(OMe)₄ ist ein elektronenreiches Derivat des Thianthrens. Die vier Methoxygruppen an den aromatischen Ringen üben einen +M-Effekt auf das Ringsystem aus, sodass das Oxidationspotential verringert wird. Zusätzlich können die Sauerstoff-Atome Wechselwirkungen zu benachbarten Anionen oder Kationen-Stapeln ausüben. Das Cyclovoltammogramm von TA(OMe)₄ zeigt eine reversible Oxidation zum Radikalkation bei ca. 0.9 V vs. Ag/AgCl und eine weitgehend irreversible Reaktion zum Dikation bei ca. 1.3 V (Abbildung 16). Damit verringert sich das Potential für die Bildung des Radikalkations von 1.4 V auf 0.9 V im Vergleich zum unsubstituierten Thianthren. Das Oxidationspotential von TA(OMe)₄ liegt damit in der Mitte der entsprechenden Potentiale von unsubstituierten Thianthren und TA(SMe)₄. Die Methylthiogruppen üben einen starken Effekt auf das Redoxverhalten aus. Eine reversible Reaktion zum Radikalkation ist ein Zeichen für die chemische Stabilität des Monokations und somit eine gute Voraussetzung für stabile Radikalkationensalze.

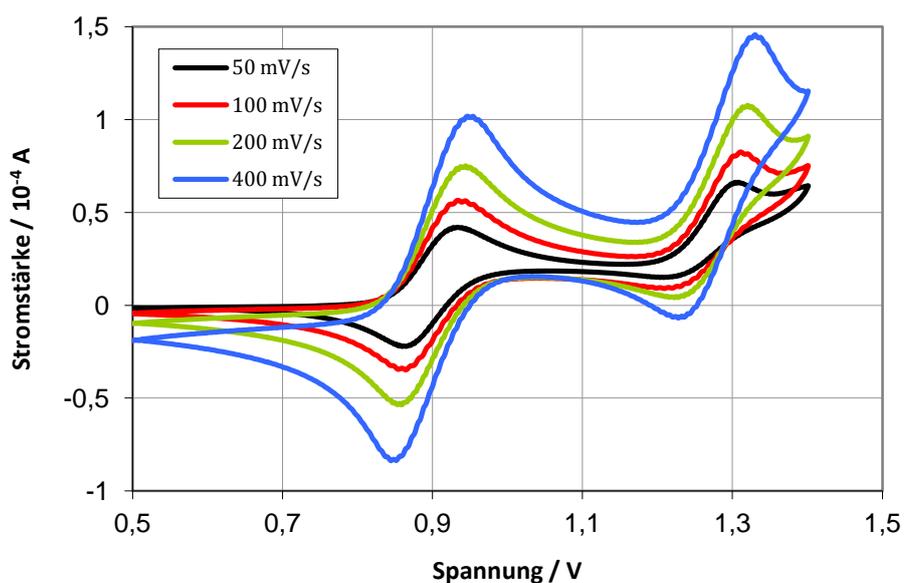


Abbildung 16: Cyclovoltammogramm von TA(OMe)₄ gemessen in MeCN/NBu₄PF₆ vs. Ag/AgCl an Luft.

G. Klar et al. stellten im Jahr 1986 die Verbindungen $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{SbCl}_6]\cdot\text{MeCN}$ und $\text{TA}(\text{OMe})_4\text{I}_3$ vor^[29]. Beide Verbindungen sind tiefblau und wurden aus der Reaktion von $\text{TA}(\text{OMe})_4$ mit elementarem Iod bzw. $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ in Lösung gewonnen. Im Hexachloridoantimonat-Salz liegt das $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Kation völlig planar vor. Die Thianthren-Kationen bilden Stapel mit äquidistanten Abständen, dabei sind die Moleküle leicht gegeneinander verdreht (Abbildung 17). Die Molekülebenen sind 3.53 \AA voneinander entfernt und liegen somit noch im Bereich von $\text{S}\cdots\text{S}$ -Wechselwirkungen.

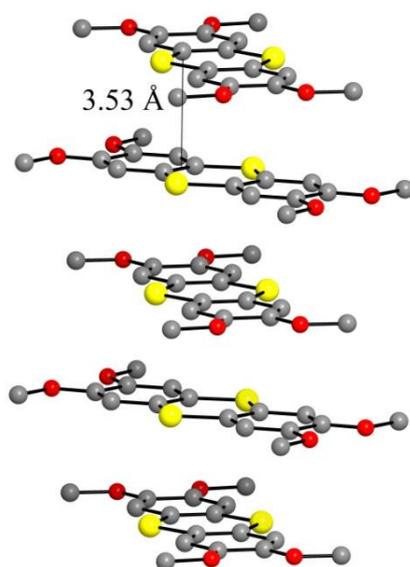


Abbildung 17: $(\text{TA}(\text{OMe})_4)$ -Stapel in der Struktur $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{SbCl}_6]\cdot\text{MeCN}$ ^[29].

Im Triiodid-Salz hingegen bilden die $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Kationen Dimere, wobei je zwei Moleküle übereinander liegen und die Schwefelatome der beiden Teilchen leicht aufeinander zu bewegt sind. Der dabei erreichte intermolekulare $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstand beträgt 3.16 \AA . Die Dimere ordnen sich in einem versetzten Stapel an (Abbildung 18). Die Moleküle weisen einen Faltungswinkel von 172° auf.

In beiden Verbindungen liegen getrennte Kationen- und Anionenstapel vor, beide zeigen allerdings nur die Leitfähigkeit von Halbleitern. $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{SbCl}_6]\cdot\text{MeCN}$ weist eine Leitfähigkeit von $\sigma = 9.4 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ und $\text{TA}(\text{OMe})_4\text{I}_3$ $\sigma = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ auf^[29].

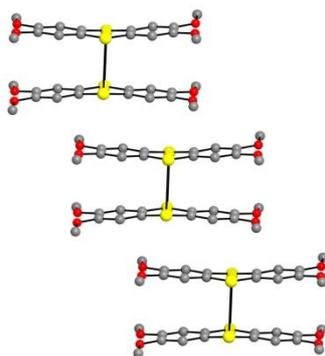


Abbildung 18: (TA(OMe)₄)-Stapel in der Struktur TA(OMe)₄I₃^[27].

Tetramethoxyselenanthren^[30] (SeA(OMe)₄) (**4**) ist eine farblose, kristalline Substanz. In gängigen organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dichlormethan ist die Substanz gut löslich. SeA(OMe)₄ ist ein elektronenreiches Derivat des Selenanthrens. Die vier Methoxygruppen an den aromatischen Ringen üben einen +M-Effekt aus, sodass die Oxidation gegenüber dem unsubstituierten Selenanthren erleichtert wird. Zusätzlich können die Sauerstoff-Atome Wechselwirkungen zu benachbarten Anionen oder Kationen-Stapeln ausüben.

Das Cyclovoltammogramm von SeA(OMe)₄ zeigt eine reversible Oxidation zum Radikalkation bei ca. 0.9 V vs. Ag/AgCl und eine größtenteils irreversible Reaktion zum Dikation bei ca. 1.3 V (Abbildung 19). Die Reversibilität der Oxidation zum Radikalkation ist anhand der identischen Integrale der Oxidation- und Reduktionssignale erkennbar. Eine reversible Reaktion zum Radikalkation ist ein Zeichen für die chemische Stabilität des Radikals. Das Molekül sollte somit gut zur Bildung von beständigen Radikalkationensalzen geeignet sein.

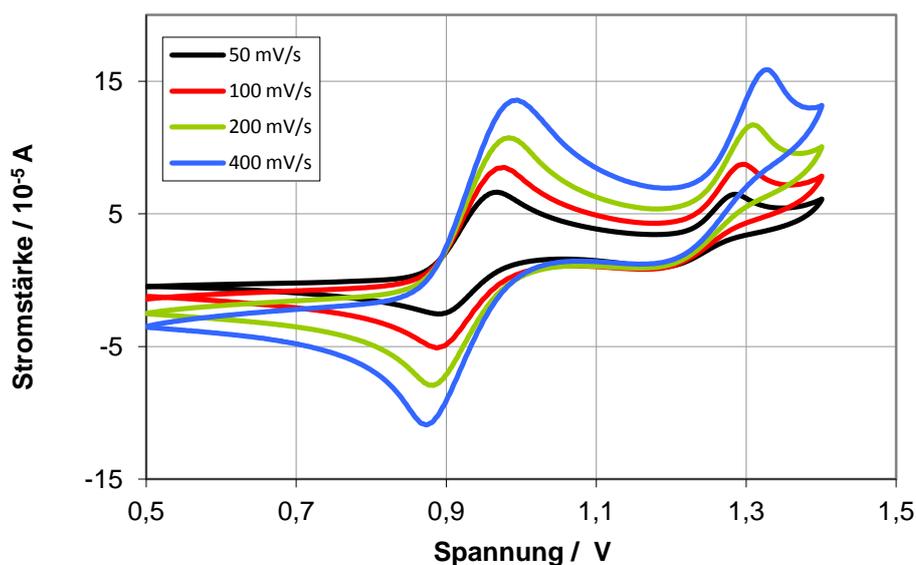


Abbildung 19: Cyclovoltammogramm von SeA(OMe)_4 in $\text{MeCN/NBu}_4\text{PF}_6$ vs. Ag/AgCl an Luft.

In der Literatur sind im Vergleich zum TA(OMe)_4 nur wenige bekannte Radikalkationensalze von SeA(OMe)_4 bekannt. $\text{SeA(OMe)}_4\text{I}_3$ wurde im Jahr 1996 von H. Bock vorgestellt^[30]. Hier bilden die Se(OMe)_4 -Kationen Dimere von Radikalkationen, die analog zu den Dimeren von $\text{TA(OMe)}_4\text{I}_3$ aufgebaut sind. Der intermolekulare $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand beträgt 3.3 \AA . Die Dimere ordnen sich in einem leicht versetzten Stapel an (Abbildung 20). Die Moleküle weisen einen Faltungswinkel von 174° auf.

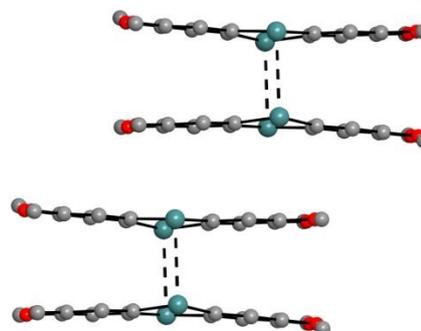


Abbildung 20: $(\text{SeA(OMe)}_4)_2^{2+}$ -Dimere in der Struktur von $\text{SeA(OMe)}_4\text{I}_3$ ^[28]. Die Dimere ordnen sich in einem leicht versetzten Stapel an.

1,3,6,8-Tetrakis(methylthio)pyren (TMT-Pyren) (**5**) ist ein planar aufgebautes, elektronenreiches Derivat des Pyrens, welches Anfang der 1990er Jahre von Heywang et al. erstmals synthetisiert wurde^[31,32]. Die Substanz ist in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Acetonitril schwer löslich. Das Cyclovoltammogramm von TMT-Pyren zeigt eine reversible Oxidation zum Radikalkation bei ca. 1.1 V vs. Ag/AgCl und eine größtenteils irreversible Reaktion zum Dikation bei ca. 1.7 V (Abbildung 21). Das Molekül sollte somit gut zur Bildung von Radikalkationensalzen geeignet sein.

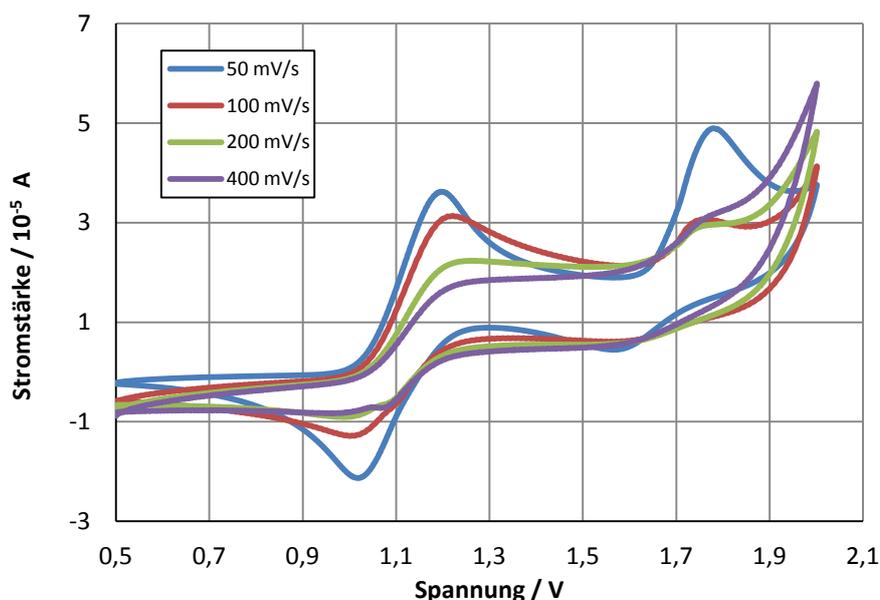


Abbildung 21: Cyclovoltammogramm von TMT-Pyren gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ vs. Ag/AgCl an Luft.

Die Radikalkationen des Pyren(SMe)₄ zeichnen sich durch hohe elektrische Leitfähigkeit und hohe Stabilität bezüglich der thermischen Zersetzung aus. Die Stabilität ist auf die vier Methylthioesterse und auf die Symmetrie des TMT-Pyren-Moleküls zurückzuführen. Durch die Umsetzung mit Iod erhält man eine Verbindung mit Pulverleitfähigkeit von 5-10 Scm^{-1} ^[31,32]. In der Literatur bekannte Strukturen des Radikalkations weisen generell Stapelbildungen auf. Ein Beispiel hier für ist (Tetrakis(methylthio)pyren)₃(I₃) (I₂)₇, welches von Lee et al. 2003 publiziert wurde^[33]. Die Pyren(SMe)₄-Moleküle bilden entlang der kristallographischen *a*-Achse Stapel, in der alle Moleküle gleich orientiert sind. Die Kationen bilden im Stapel Trimere; nach jedem Trimer kommt es im Stapel zu einem Versatz senkrecht zur Stapelrichtung (Abbildung 22). Der intermolekulare C-C-Abstand im Trimer liegt zwischen 3.37 Å und 3.51 Å und der C-C-Abstand zwischen den Trimeren beträgt 3.58 Å.

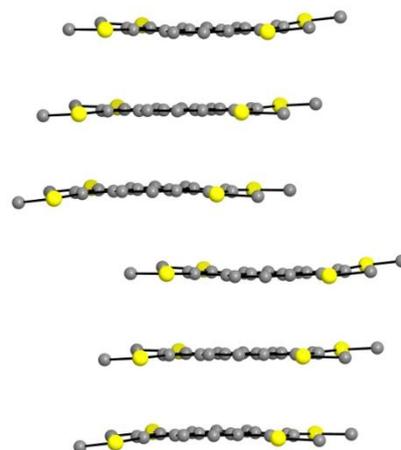
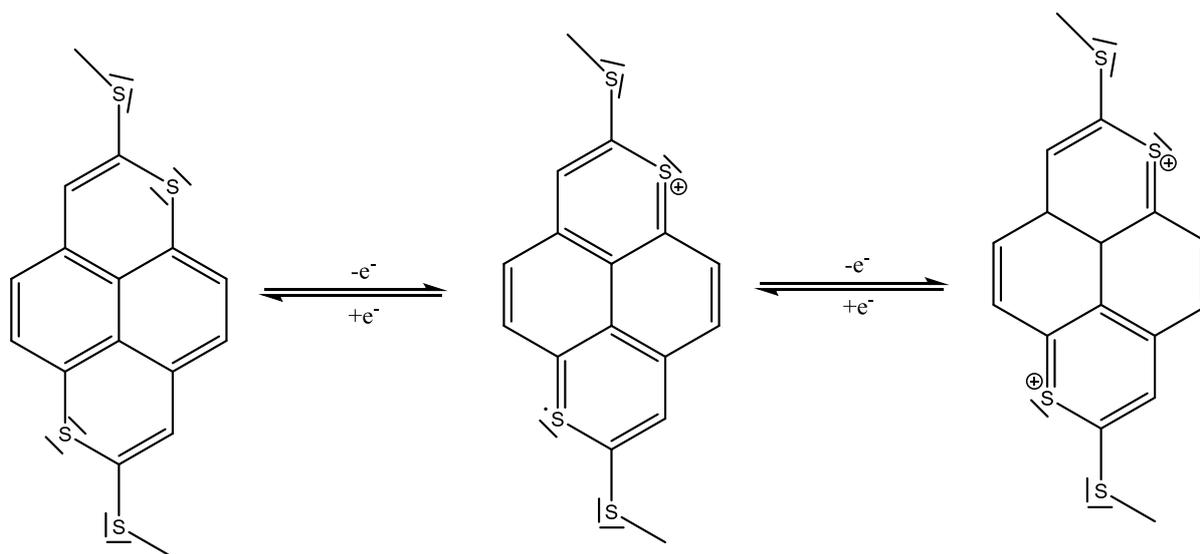


Abbildung 22: Stapelverlauf der Pyren(SMe)₄-Moleküle in der Struktur von (Tetrakis(methylthio)pyren)₃(I₃) (I₂)₇^[33].

2,7-Bis(methylthio)-1,6-dithiapyren^[34] ((MeS)₂DTPY) (**6**) ist ein elektronenreiches Derivat des Dithiapyrens. Die beiden äußeren Ringe tragen mit Schwefel je ein Hetroatom, an das direkt zum Hetroatom-benachbarten Kohlenstoffatom je eine Thiomethylgruppe gebunden ist. (MeS)₂DTPY ist in Dichlormethan gut löslich. (MeS)₂DTPY kann chemisch oder elektrochemisch zum Radikalkation und weiter zum Dikation oxidiert werden.



Das Cyclovoltammogramm von (MeS)₂DTPY (Abbildung 23) zeigt die Redoxpotentiale der beiden Oxidationsstufen. Die erste Oxidationsstufe liegt bei ca. 0,45 V vs. Ag/AgCl und die zweite Oxidationsstufe bei ca. 0,85 V vs. Ag/AgCl. Allerdings sind sowohl die Oxidation zum Radikalkation, als auch die Oxidation zum Dikation irreversibel.

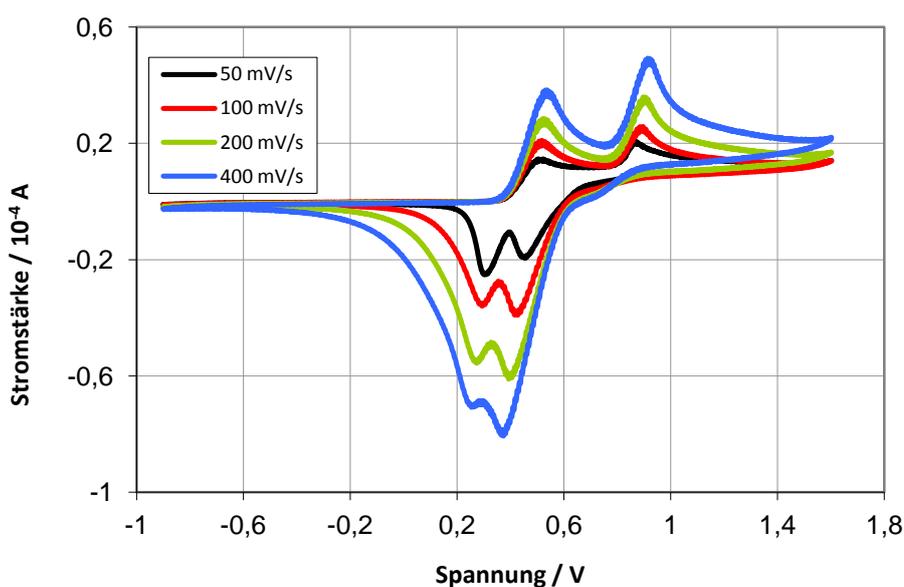


Abbildung 23: Cyclovoltammogramm von (MeS)₂DTPY gemessen in CH₂Cl₂/NBu₄PF₆ vs. Ag/AgCl an Luft.

In der Literatur sind mehrere CT-Komplexe veröffentlicht, das einzige Radikalkationen-Salz allerdings ist die Verbindung $(\text{MeS})_2\text{DTPy}(\text{PF}_6)_{0.67}$, welche im Jahr 1990 von A. Kawamoto vorgestellt wurde^[34]. Die $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Kationen bilden in der Kristallstruktur Stapel entlang der kristallographischen c-Achse (Abbildung 24). Der $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Stapel ist isostrukturell zu dem Stapelverlauf in der β - $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -TCNQ-Struktur^[35]. Die $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Moleküle stapeln sich leicht versetzt zu einander mit einem intermolekularen Abstand von 3.4 Å. Entlang der Raumrichtung $[\bar{1}01]$ beträgt der intermolekulare S...S-Abstand 3.46 Å und entlang der Raumrichtung $[100]$ 3.58 Å. $(\text{MeS})_2\text{DTPy}(\text{PF}_6)_{0.67}$ weist eine hohe Leitfähigkeit von $\sigma = 43 \text{ Scm}^{-1}$ ^[36] auf.

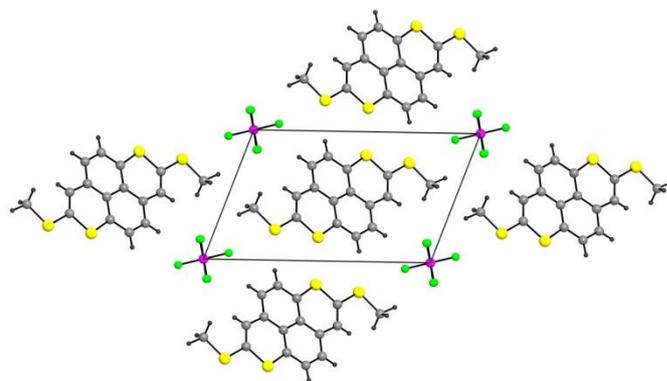
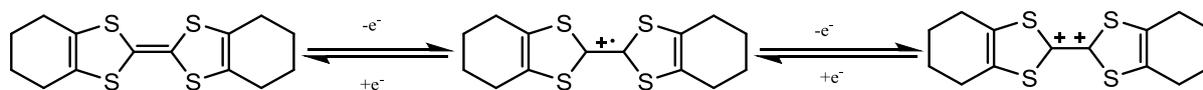


Abbildung 24: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{MeS})_2\text{DTPy}(\text{PF}_6)_{0.67}$ ^[34]. Die $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Moleküle ordnen sich in einem leicht versetzten Stapel an.

Octamethylentetrathiafulvalen (OMTTF) (**7**) ist ein Alkylderivat des Tetrathiafulvalens, welches schon in den 1970er Jahren hergestellt und untersucht wurde^[37,38]. Im Vergleich zum unsubstituierten Tetrathiafulvalen weist das OMTTF zwei $-(\text{CH}_2)_4$ -Alkylgruppen auf, wodurch die Elektronendichte im Molekül erhöht wird. OMTTF kann chemisch oder elektrochemisch oxidiert werden und bildet stabile Radikalkationen.



Das Cyclovoltammogramm von OMTTF zeigt eine reversible Oxidation zum Radikalkation bei ca. 0.1 V vs. Ag/AgCl und eine größtenteils reversible Reaktion zum Dikation bei ca. 0.6 V (Abbildung 25). Das Molekül sollte somit gut zur Bildung von Radikalkationensalzen geeignet sein. OMTTF-Moleküle können Dimere als auch Trimere bilden. Die C-C-Doppelbindung ist im Radikalkation aufgrund der Ladungslokalisierung auf dem $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$ -Zentralfragment in der Regel länger als im neutralen OMTTF-Molekül (1.326 Å)^[39], da im Folge der Oxidation die Elektronendichte erniedrig wird.

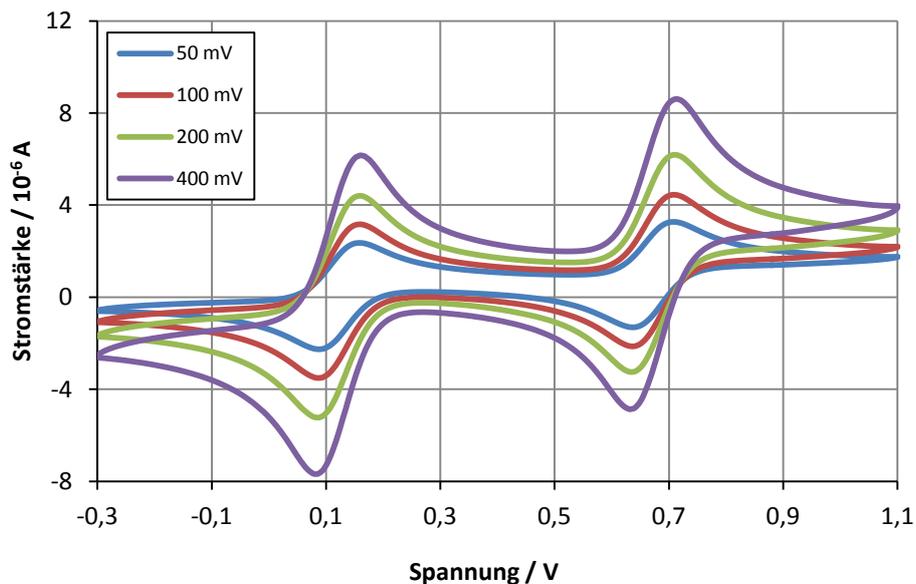


Abbildung 25: Cyclovoltammogramm von OMTTF gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ vs. Ag/AgCl an Luft.

Ein Beispiel aus der Literatur ist das Produkt der Reaktion OMTTF und $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^{[40]}$ ($\text{tdas} = 1,2,5\text{-thiadiazol-3,4-dithiolat}$), das ein Radikalkationen-Salz der Zusammensetzung $(\text{OMTTF})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ darstellt. Die OMTTF-Radikalkationen bilden Dimere mit einem intermolekularen $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abständen zwischen $3,403 \text{ \AA}$ und $3,433 \text{ \AA}$. Die OMTTF-Dimere sind als diskrete Einheiten angeordnet und liegen als Dikationen $(\text{OMTTF}^{\bullet+})_2$ vor (Abbildung 26).

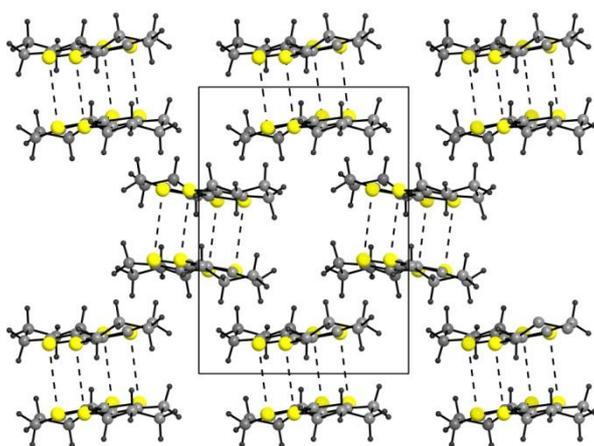
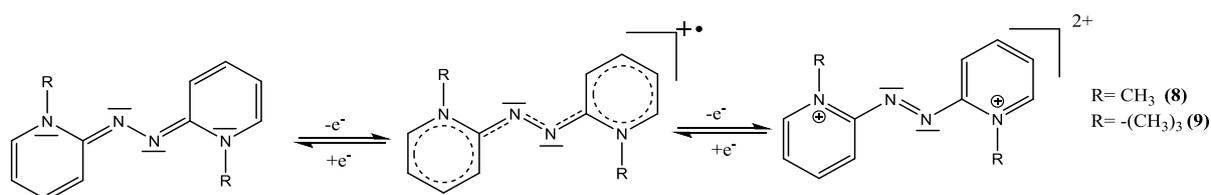


Abbildung 26: Ausschnitt der Elementarzelle von $(\text{OMTTF})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$, bei der nur die OMTTF-Radikalkationen dargestellt sind^[40].

N-Methylpyridinonazin (NMePyAzin) (**8**) und 4-*tert*Butyl-N-Methylpyridinonazin (*tert*Butyl-NMePyAzin) (**9**) sind zwei sehr leicht oxidierbare Substanzen. Beide sind planare elektronenreiche Verbindungen mit einem zweistufigen Redoxverhalten. Beide bilden Radikal-kationen und können zum Dikation weiter oxidiert werden. Die Cyclovoltammogramme von (**8**) und (**9**) zeigen die Reversibilität jeweils beider Oxidations- und Reduktionsvorgänge. Die erste Oxidation zum Radikalkation verläuft bei ca. -0.1 V vs. Ag/AgCl. Die Reaktion zum Dikation verläuft ebenfalls reversibel bei ca. 0.4 V (Abbildung 27).



Durch die Reversibilität sind sowohl die Radikalkationen als auch das Dikation sehr beständig und somit eignen sich die Substanzen (**8**) und (**9**) zur Bildung von Radikalkationensalzen. Das Vorliegen eines Radikalkations kann durch die Bindungslänge der verbrückenden Stickstoffatome bestimmt werden, die zwischen der Bindungslänge einer N-N-Einfachbindung (1.46 Å) und einer N=N-Doppelbindung (1.25 Å) liegt. S. Hünig untersuchte in den 1960er Jahren zweistufige Redoxsysteme einschließlich symmetrischer heterocyclischer Azine^[41], jedoch existieren keine Veröffentlichungen mit Kristallstrukturdaten, die Radikalkationensalze der Verbindungen (**8**) und (**9**) enthalten.

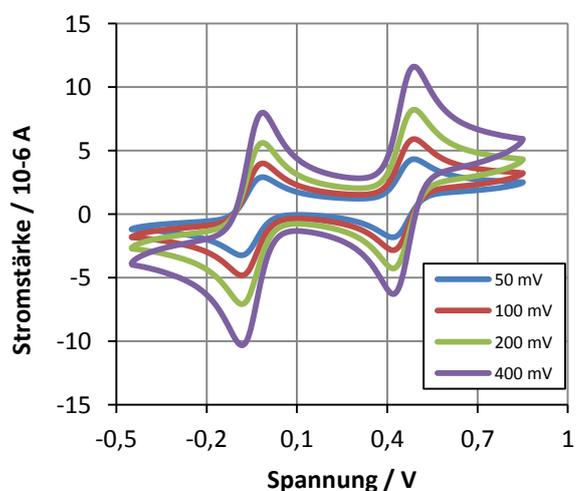
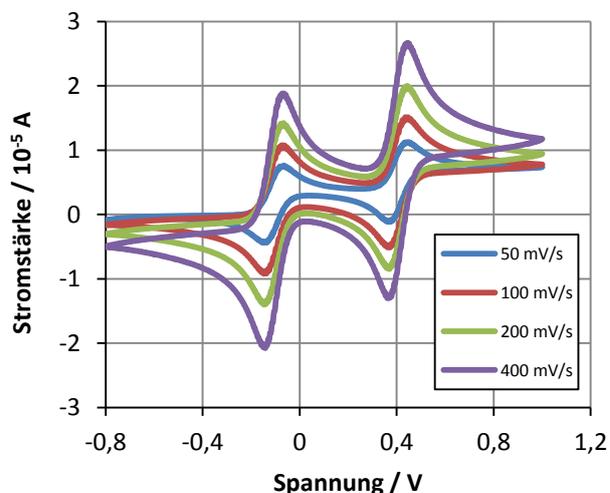


Abbildung 27: Cyclovoltammogramme von *tert*Butyl-NMePyAzin (links) und NMePyAzin (rechts), jeweils gemessen in Acetonitril vs. Ag/AgCl an Luft.

Im Rahmen der Masterthesis des Verfassers konnte aus der Reaktion von $[\text{NMePyAzin}]^+[\text{BF}_4]^-$ und $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ in Acetonitril ein Radikalkationen-Salz synthetisiert werden^[42]. Im Produkt $(\text{NMePyAzin})_2^+[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ bilden die NMePyAzin-Radikalkationen Dimere mit einem intermolekularen $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand von 3.35 Å. Die Bindungslänge der verbrückenden Stickstoffatome beträgt 1.29 Å und ist somit etwas länger als die $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung. Bemerkenswert in der Struktur ist, dass die Methylgruppen beider NMePyAzin-Moleküle in die gleiche Richtung weisen und nicht, wie man erwarten könnte, in entgegengesetzte Richtung (Abbildung 28).

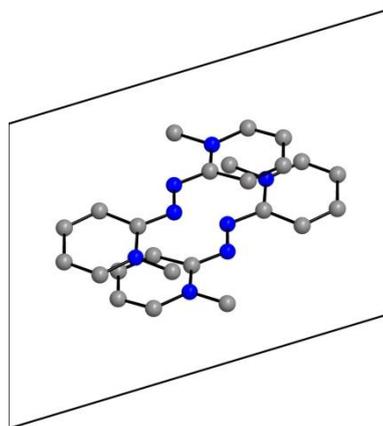
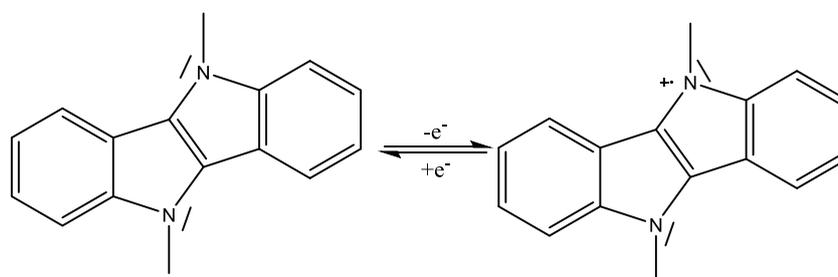


Abbildung 28: $(\text{NMePyAzin})_2^+$ -Dimere in der Struktur von $(\text{NMePyAzin})_2(\text{Mo}_6\text{Br}_{14})^{42}$.

Dibenzo- N,N' -Dimethylindoloindol^[43], abgekürzt DBDAPMe (**10**) ist eine elektronenreiche Indolverbindung. Das Cyclovoltammogramm von DBDAPMe (Abbildung 29) zeigt die Potentiale der Oxidation zum Radikalkation bei ca. 0.3 V vs. Ag/AgCl. Die Oxidation zum Radikalkation ist größtenteils reversibel. In der Literatur sind keine bekannten Verbindungen mit einem Radikalkation zu finden.



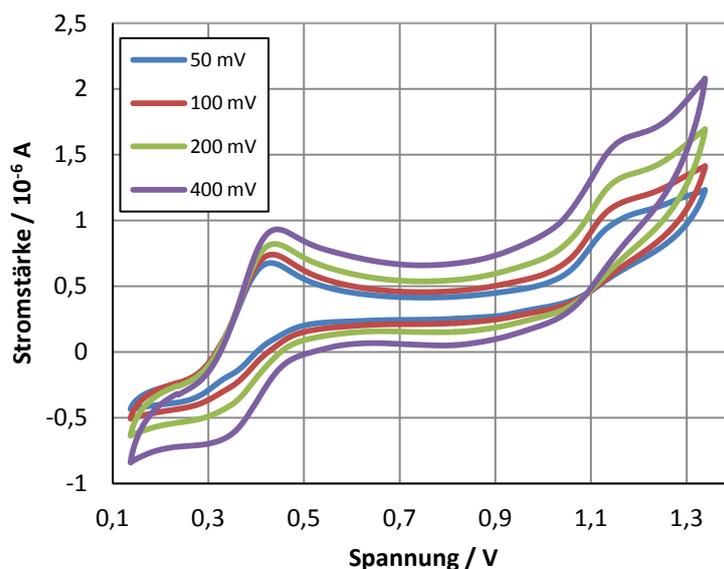


Abbildung 29: Cyclovoltammogramm von DBDAPMe₂ gemessen in CH₂Cl₂/NBu₄PF₆ vs. Ag/AgCl an Luft.

N-Methylphenothiazin (**11**) ist eine elektronenreiche heterocyclische Verbindung. Sie ist kristallin und in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Das Molekül weist eine gefaltete, schmetterlingähnliche Struktur auf. Der Faltungswinkel im Kristall beträgt 143.7°^[44]. N-Methylphenothiazin (**11**) kann elektrochemisch zum Radikalkation und weiter zum Dikation oxidiert werden. Die Oxidation führt zu einer starken strukturellen Veränderung. Durch die Oxidation bilden sich planare Phenothiazin-Radikalkationen. Die C-S-Bindung ist im Radikalkation in der Regel kürzer als im neutralen Phenothiazin (1.76 Å)^[45]. M. H. Litt synthetisierte N-Methylphenothiazin-Radikalkationensalze mit ClO₄⁻, SbF₆⁻, und BF₄⁻-Anionen^[46], jedoch existieren hiervon keine Veröffentlichungen mit Strukturdaten. In der Datenbank CSD^[17] ist jedoch die von W. Qiguang et al. synthetisierte Verbindung (N-Methylphenothiazin)[SbCl₆]^[47] deponiert. Die N-Methylphenothiazin-Kationen in der Struktur von N-Methylphenothiazin[SbCl₆] ordnen sich entlang der kristallographischen *a*-Achse in einem Stapel mit einem äquidistanten Abstand von 11.045 Å. Entlang der kristallographischen *c*-Achse sind die N-Methylphenothiazin-Kationen mit kürzeren Abständen von 3.416 und 3.701 Å gestapelt (Abbildung 30).

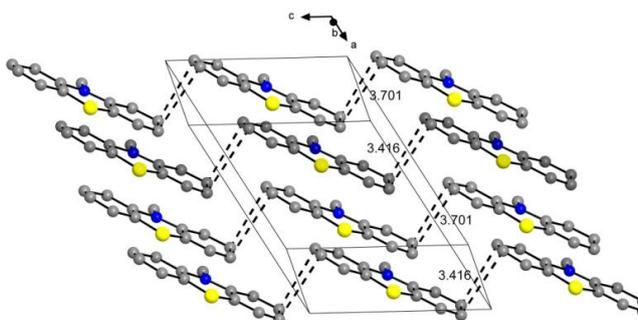
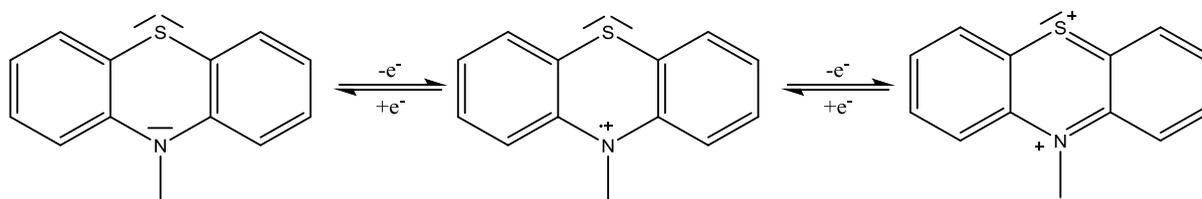


Abbildung 30: Stapelverlauf der N-Methylphenothiazin - Moleküle in der Struktur von N-Methylphenothiazin[SbCl₆]^[47].

Die N-Methylgruppen zeigen in die gleiche Richtung und alle N-Methylphenothiazin-Moleküle weisen einen Faltungswinkel von 172° auf.



Das Cyclovoltammogramm von N-Methylphenothiazin (**11**) zeigt eine reversible Oxidation zum Radikalkation bei ca. 0.9 V vs. Ag/AgCl und eine irreversible Reaktion zum Dikation bei ca. 1.6 V (Abbildung 31).

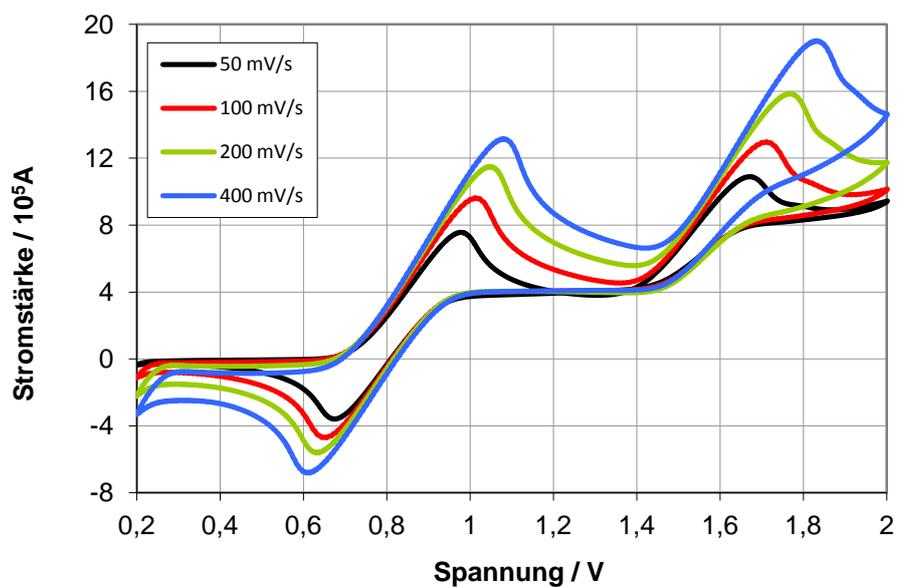
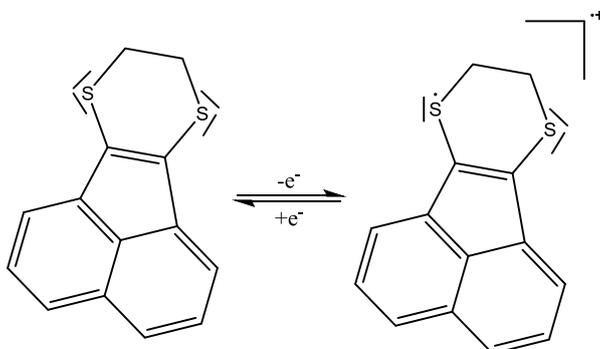


Abbildung 31: Cyclovoltammogramm von N-Methylphenothiazin gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ vs. Ag/AgCl an Luft.

SSET-Fluoranthen^[48] (**12**) ist ein Derivat des Fluoranthens. Die Dithioethylenbrücke bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte im Molekül. Zudem können die Schwefelatome zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von entsprechenden Radikalkationensalzen führen, da die Schwefelatome intermolekulare Wechselwirkungen eingehen können^[48].



Wie im Cyclovoltammogramm erkennbar ist, kann das SSET-Fluoranthen (**12**) bei ca. 0.95 V vs. Ag/AgCl zum Radikalkation reversibel oxidiert werden (Abbildung 32). Das Molekül sollte somit gut zur Bildung von Radikalkationensalzen geeignet sein. In der Literatur sind allerdings keine bekannten Radikalkationensalze zu finden. H. Tani et al. untersuchten das dehydrierte Derivat 7,10-Dithiafluoranthen^[49], von dem das Radikalkation als $[PF_6]^-$ -Salz hergestellt werden konnte.

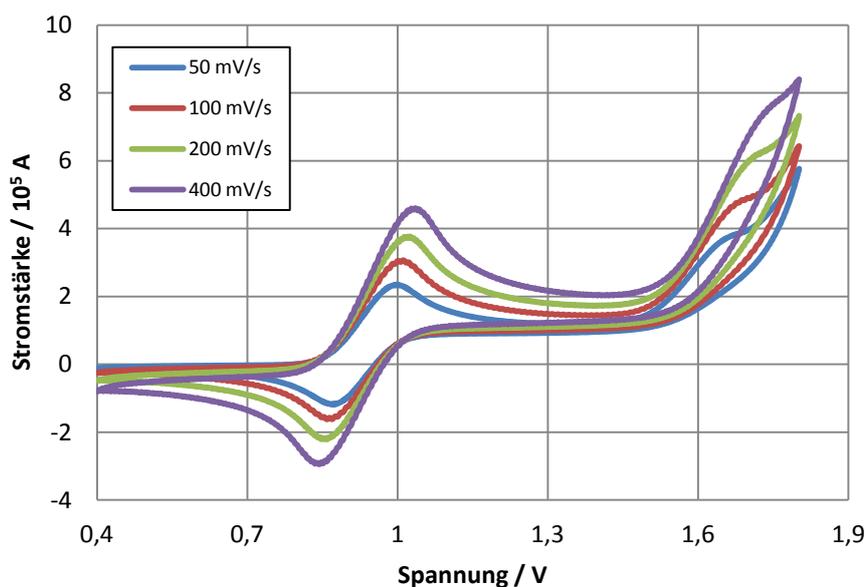


Abbildung 32: Cyclovoltammogramm von SSET-Fluoranthen gemessen in CH_2Cl_2/NBu_4PF_6 vs. Ag/AgCl an Luft.

2. Geräte und Methoden

2.1. Vakuum-Schutzgas-Apparatur

An der Vakuum-Schutzgas-Apparatur erfolgten alle Arbeiten mit flüchtigen Substanzen, die gegen Sauerstoff und/oder Wasser empfindlich sind. Für die Erzeugung des Vakuums wurde eine Drehschieberpumpe verwendet, mit der ein Endvakuum von 10^{-3} mbar erreicht werden konnte. Als Schutzgas wurde Argon verwendet, das vor der Flutung der Anlage durch vier hintereinander geschaltete Trockentürme geleitet worden ist.

2.2. Handschuhkasten

Im Handschuhkasten, auch „Glovebox“ genannt, kann unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden. Die Argonatmosphäre wurde durch Zirkulation über einen Kupferkatalysator und Molekularsieb frei von Sauerstoff und Wasser gehalten. Mittels eines Analysators wurden kontinuierlich die O_2 - und H_2O -Werte bestimmt. Die Werte lagen immer im Bereich von 1 ppm.

2.3. Elektrokristallisation

Für die Elektrokristallisation wurde eine Zelle mit zwei Halbräumen verwendet. Die Halbräume sind durch eine Glasfilterplatte der Porosität 3 voneinander getrennt, beide Zellen sind zudem durch eine Glasbrücke verbunden (Abbildung 33). Die Brücke gewährleistet, dass in der gesamten Zelle die gleichen Druckverhältnisse vorliegen. Die Elektroden sind aus Platin und können als Blech oder in Form eines Drahtes eingesetzt werden. Bei den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit wurden Blechstreifen von ca. 3 mm Breite und 10-15 mm Länge als Elektroden verwendet. Es wurde so eine Elektrodenoberfläche von etwa $1-3 \text{ cm}^2$ erreicht.

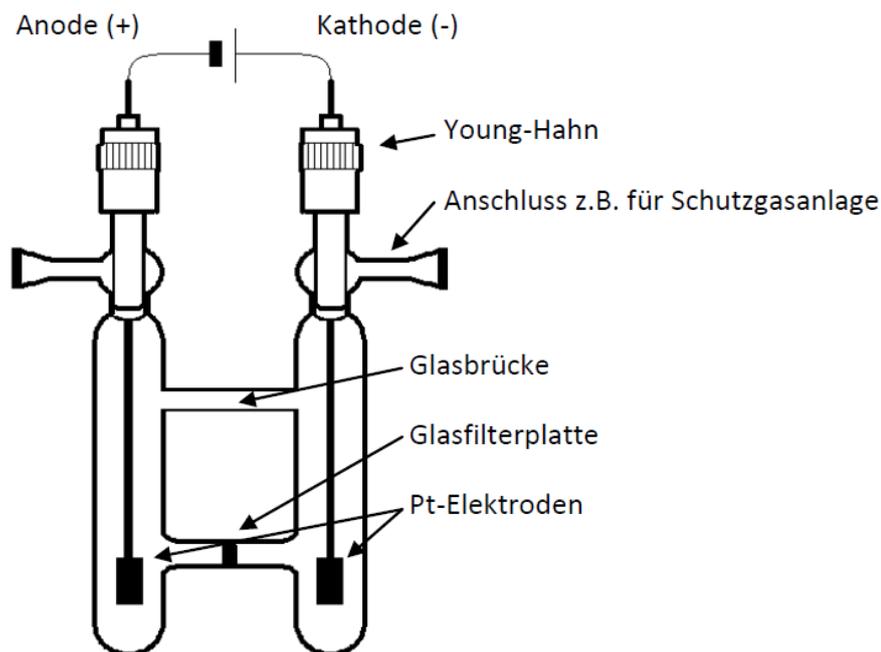


Abbildung 33: Prinzipieller Aufbau der elektrochemischen Zelle. Das Elektrodenmaterial ist Platin. Links ist der Kathodenraum und rechts der Anodenraum.

Die verwendete Stromquelle ermöglichte galvanostatische oder potentiostatische Versuche, da entweder die gewünschte Stromstärke oder die Spannung U vorgegeben werden kann.

In beiden Halbräumen wurde als Leitsalz das Tetrabutylammoniumsalz $(\text{NBu}_4^+)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ vorgelegt und im Anodenraum das jeweilige Donormolekül. Es wurde ein Lösungsmittel gewählt, in dem die Edukte gut löslich sind und das Produkt schwerlöslich oder unlöslich ist, was die Abscheidung der gewünschten Radikalionsalze auf der Anodenoberfläche bewirkt.

Auch bei einer quantitativen Ausbeute bei den durchgeführten elektrochemischen Prozessen ist die absolute Menge an gewonnenem Produkt klein, da aufgrund der geringen Volumina der Reaktionsräume (20-30 ml) nur kleine Mengen an Edukt eingesetzt werden können. Bei einer elektrochemischen Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit ist zur anliegenden Stromstärke proportional.

$$v = \frac{n}{t} = \frac{Q}{t \cdot F} = \frac{I}{F} \quad (\text{Gl.2.1})$$

v = Reaktionsgeschwindigkeit, n = Stoffmenge, t = Reaktionszeit, Q = Ladungsmenge, I = Stromstärke, F = Faradaykonstante

2.4. Röntgenographische Untersuchungen am Einkristall

Zur Bestimmung der Zellparameter ausgewählter Einkristalle und der Aufnahme von Beugungsintensitäten wurde ein Röntgen-Vierkreisdiffraktometer vom Typ Nonius-Kappa-CCD der Firma Bruker verwendet. Die κ -Geometrie hat den Vorteil, dass die obere Hälfte des Goniometers frei ist, um beispielsweise eine Stickstoffkühlung anzubringen. Das Diffraktometer war mit einer Molybdän-Röntgenröhre ausgestattet. Am Graphit-Einkristall wird das monochromatische Röntgenlicht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ (Mo- $K\bar{\alpha}$) emittiert.

An Hand der Röntgenreflexe, die durch den CCD-Detektor gemessen wurden, lassen sich das Kristallsystem, der Braviastyp, die Lauegruppe, die Raumgruppe, die Gitterkonstanten und schließlich die Atomlagen der Elementarzelle bestimmen. Dazu wurden die Ergebnisse mit den Programmen von G.M. Sheldrick innerhalb der WinGX^[50]-Benutzeroberfläche ausgewertet und mit dem Programm Diamond 3^[51] visualisiert. Wenn nicht anders erwähnt, sind in den Abbildungen der Kristallstrukturen die Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

2.5. Pulverdiffraktometrie

Für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen wurden die Proben, die allesamt luftunempfindlich waren, auf einem Flächenträger aufgebracht und in das Pulverdiffraktometer eingesetzt. Verwendet wurde ein automatisches Pulverdiffraktometer STADI P der Firma STOE & CIE GmbH, das mit einer Cobalt-Röntgenröhre ausgestattet war. Die Röntgenstrahlung wurde auf die Co- $K_{\alpha 1}$ -Emissionslinie monochromatisiert ($\lambda = 178.9 \text{ pm}$, Germanium-Monochromator).

Die Detektion erfolgte über einen gebogenen ortsempfindlichen Detektor (*position sensitive detector*, PSD). Der Detektor verfügt über einen Winkelbereich von $2\theta = 40^\circ$. Die Visualisierung der Daten erfolgte mit den Programmen WinXPow^[52] und Match!^[53].

2.6. Elektrische Konduktometrie

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine physikalische Größe, die angibt, wie stark die Fähigkeit eines Stoffes ist, den elektrischen Strom zu leiten. Die elektrische Leitfähigkeit kann am Pulver oder am Kristall gemessen werden. Die Messung an Kristallen wird seltener durchgeführt als an Pulvern, da hierfür größere Kristalle benötigt werden, die nicht immer verfügbar sind. Solche Messungen können die Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit und damit mehr Informationen zu den Eigenschaften der Substanz liefern.

Die Leitfähigkeit eines Stoffes hängt von der Anzahl und Dichte beweglicher Ladungsträger ab. In einem metallischen Leiter sind die Elektronen im Leitungsband beweglich und transportieren den elektrischen Strom sehr gut. Halbleiter weisen eine Lücke zwischen besetztem Valenzband und leerem Leitungsband auf. Die Bandlücke beträgt zwischen >0 und 3 eV . Bei Anlegen einer ausreichend hohen Spannung oder durch thermische Anregung können Elektronen ins Leitungsband springen und somit elektrische Ströme leiten. Isolatoren haben eine große Bandlücke und die Elektronen können nicht vom Valenzband ins Leitungsband angeregt werden.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde die jeweilige Probe in einer 2-Punkt-Messanordnung in einem Quarzröhrchen zwischen zwei Elektroden gepresst und in Abhängigkeit von der Temperatur durch Anlegen einer konstanten Spannung oder einer konstanten Stromstärke der elektrische Widerstand der Probe bestimmt.

Um vergleichbare Werte für verschiedene Substanzen zu erhalten, muss eine Normierung dieser Werte durchgeführt werden. Diese Normierung wird erreicht, indem die spezifischen Werte für den elektrischen Widerstand bzw. der elektrischen Leitfähigkeit aus dem gemessenen Wert in Bezug auf die Abmessungen der Probe umgerechnet werden.

Für die Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes ρ gilt:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (\text{Gl.2.2})$$

ρ = spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot \text{m}$]; R = elektrischer Widerstand [Ω]; A = Leiterfläche [m^2]; l = Länge des Leiters [m]

Die Leiterfläche A wird bei runden Leitern aus dem Durchmesser d des Leiters mit folgender Formel berechnet:

$$A = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \quad (\text{Gl.2.3})$$

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ ist der Kehrwert des spezifischen elektrischen Widerstandes. Es gilt:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Gl.2.4})$$

Die SI-Einheit der spezifischen Leitfähigkeit ist S/m. Gebräuchlich ist aber die Einheit S/cm, die auch in dieser Arbeit zur Anwendung kommt. Der Umrechnungsfaktor beträgt:

$$1 \frac{\text{S}}{\text{cm}} = 100 \frac{\text{S}}{\text{m}} \text{ bzw. } 1 \frac{\text{S}}{\text{m}} = 0,01 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$$

Die graphische Auftragung des elektrischen Widerstandes gegen die angelegte Temperatur zeigt das Verhalten des Leiters. Aus dem Verlauf der Kurve ergibt sich, ob es sich um einen metallischen Leiter oder einen Halbleiter handelt. Für Halbleiter gilt:

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

mit R = Widerstand, R_0 = präexponentieller Faktor, ΔE = Bandlücke, k_B = Boltzmann-Konstante

Für Halbleiter kann die Bandlücke aus der Arrhenius-Auftragung abgeschätzt werden. Hierzu wird der natürliche Logarithmus des reziproken elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Diese Verfahrensweise ergibt im Idealfall eine Gerade:

$$-\ln\left(\frac{1}{R}\right) = -\frac{\Delta E}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Gl.2.5})$$

Aus der Steigung ist somit die Aktivierungsenergie für den thermisch angeregten Elektronenübergang (bzw. die Bandlücke ΔE) ermittelbar.

$$\Delta E = 2K_B \cdot m \quad m = \text{Steigung} \quad (\text{Gl.2.6})$$

Eigentlich wird hierbei die Aktivierungsenergie für den Elektronenübergang ins Leitungsband bestimmt, allerdings entspricht dieser Wert in der Regel der Bandlücke.

2.7. Magnetische Suszeptibilität

Magnetische Materialien zeichnen sich durch ihre Reaktionen gegenüber einem angelegten magnetischen Feld H aus und die sich dadurch verändernde magnetische Flussdichte B . Diese Änderung spiegelt sich in der Magnetisierung M wieder.

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{Gl.2.7})$$

Dabei ist die Magnetisierung für geringe Magnetfeldstärken proportional zu H .

$$M = \chi_V H \quad (\text{Gl.2.8})$$

χ_V , eine dimensionslose Proportionalitätskonstante, bezeichnet die magnetische Suszeptibilität (Aufnahmefähigkeit). Nach dieser Definition bezieht sich die Suszeptibilität auf das Volumen der Probe. In der Chemie gibt man die Suszeptibilität meist nicht als volumenbezogene Suszeptibilität χ_V (Volumensuszeptibilität), sondern als molare (stoffmengenbezogene) Suszeptibilität χ_M (Molsuszeptibilität) oder massenbezogene Suszeptibilität χ_g an. Die Einheit der Molsuszeptibilität χ_M ist $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\chi_V \cdot V_M = \chi_g \cdot M = \chi_M \quad (\text{Gl.2.9})$$

V_M = molares Volumen, M = molare Masse

Die molare Suszeptibilität χ_M setzt sich aus einem positiven paramagnetischen Anteil χ_p und einem negativen diamagnetischen Anteil χ_d zusammen.

$$\chi_M = \chi_p + \chi_d \quad (\text{Gl.2.10})$$

Wenn der negative diamagnetische Anteil χ_d der dominierende Anteil ist, wird die Probe vom Magnetfeld abgestoßen und man spricht von einem diamagnetischen Material. Dominiert jedoch der paramagnetische Anteil χ_p , so spricht man von einer paramagnetischen Probe.

Der **Diamagnetismus** ist eine magnetische Eigenschaft, die in jedem Material innewohnt, auch wenn diese eine andere Form des Magnetismus aufweist. Verursacht wird er durch die Wechselwirkung des magnetischen Feldes mit der Bahnbewegung der Elektronen. Das angelegte magnetische Feld ändert hierbei den magnetischen Fluss der Elektronen, dabei erzeugt es ein zusätzliches magnetisches Feld, das seiner Ursache entgegenwirkt. Dies führt zu einer Schwächung im Inneren des diamagnetischen Stoffes ($\chi_d < 0$). Zudem ist der Betrag der diamagnetischen Suszeptibilität von der Temperatur und von der Feldstärke unabhängig.

Aus diesem Grund müssen die Messwerte bei der Untersuchung magnetischer Eigenschaften immer um die entsprechenden diamagnetischen Beiträge korrigiert werden. Die Korrektur kann über die Pascal-Konstanten exakt bestimmt werden^[54]. Für eine grobe Abschätzung kann die empirische Gleichung 2.11 angewendet werden.

$$\chi_d = k \cdot M \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (\text{Gl.2.11})$$

M = Molare Masse; $0.4 \leq k \leq 0.5$

Im Falle des **Paramagnetismus** ist die magnetische Suszeptibilität ebenfalls von der Feldstärke unabhängig, jedoch temperaturabhängig. Durch das empirische Curie-Gesetz kann für die idealen Paramagneten mit nicht wechselwirkenden Spinnmomenten die Abhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur beschrieben werden.

$$\chi_p = \frac{C}{T} \quad \text{mit} \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1) \quad (\text{Gl.2.12})$$

Die Curie-Konstante C enthält die Avogadro-Konstante N_A , den Landé-Faktor g , das Bohr'schen-Magneton μ_B und die Boltzmann-Konstante k_B . Kommen sich die Spinnmomente der paramagnetischen Teilchen ausreichend nahe, können sie ihre gegenseitige Ausrichtung beeinflussen. Dieses Phänomen wird kooperativer Magnetismus genannt. Aufgrund der Spin-Spin-Wechselwirkung erfolgt eine Spinordnung und eine spontane Magnetisierung. Die Spinordnung stellt sich dabei ohne äußeres Feld ein. Die Wechselwirkungen zwischen den Spinnmomenten der paramagnetischen Teilchen führen zu einer Erweiterung des Curie-Gesetzes und führt zum Curie-Weiss-Gesetz.

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T-\theta} \quad \frac{1}{\chi_{mol}} = \frac{T-\theta}{C} \quad (\text{Gl.2.13})$$

T = Temperatur, θ = Curie-Weiss-Temperatur, C = Curie-Konstante, χ_{mol} = molare Suszeptibilität

Eine parallele Ausrichtung der Spins führt zu einer ferromagnetischen Kopplung. Eine antiparallele Ausrichtung führt hingegen zu einer antiferromagnetischen Spinordnung. Die Spinkopplung bricht oberhalb der kritischen Temperaturen, T_C (Curie-Temperatur) für Ferromagnete und T_N (Néel-Temperatur) für Antiferromagnete, zusammen und man beobachtet ein paramagnetisches Verhalten. Die Curie-Weiss-Temperatur θ stellt eine Konstante dar, welche die Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten in einer Probe angibt. Ist der Wert für θ positiv, so liegen

ferromagnetische Wechselwirkungen vor, ist er negativ, liegen antiferromagnetische Wechselwirkungen vor.

Zur Auswertung nach dem Curie-Weiss-Gesetz wird der Kehrwert der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} gegen die angelegte Temperatur aufgetragen. Hierdurch können die Curie-Weiss-Temperatur Θ und die Curie-Konstante C erhalten werden, aus welcher sich das experimentelle magnetische Moment berechnen lässt.

Bei auftretender Spin-Bahn-Kopplung verlieren die oben genannten Gesetze an Exaktheit. Bei einer schwachen Spin-Bahn-Kopplung wird meist das effektive magnetische Moment μ_{eff} betrachtet. Dieses kann über Gleichung berechnet werden.

$$\mu_{eff} = \mu_B \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad (\text{Gl.2.14})$$

Zwischen μ_{eff} und $\chi_{mol}T$ besteht eine Verbindung, sodass die Werte in einander überführt werden können.

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B \chi_{mol}(T-\theta)}{\mu_B^2 N_A}} \approx 2.828 \sqrt{\chi_{mol}(T-\theta)} \quad (\text{Gl.2.15})$$

Im idealen Falle des paramagnetischen Verhaltens einer Substanz verläuft die Gerade der reziproken molaren magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} gegen die Temperatur durch den Ursprung. Die Curie-Konstante C kann experimentell aus der Steigung der Funktion $f(T) = \chi_{mol}^{-1}$ ermittelt werden. Die effektiven magnetischen Momente μ_{eff} können aus den experimentellen Daten mit Hilfe der Gleichung 2.15 bestimmt werden, um die Anzahl der ungepaarten Elektronen der Verbindung abzuschätzen. μ_{eff} beträgt 1.73 Bohr'sches Magneton, wenn in einem Mol Substanz ein Mol ungepaarter Elektronen enthalten ist und reiner Spinmagnetismus wirksam ist. Eine Curie-Temperatur ungleich Null deutet auf eine Wechselwirkung der magnetischen Dipole unter Ausbildung von antiferromagnetischen oder ferro- bzw. ferrimagnetischen Spinkopplungen hin.

Bei der Beschreibung des magnetischen Verhaltens von Materie müssen die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Spinmomenten berücksichtigt werden. Aus Sicht der klassischen Physik konnten die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen magnetischen Momenten aufgrund ihrer geringen Größe nicht richtig erklärt werden. Dieses Problem wurde 1938 von W. Heisenberg gelöst^[55], der die quantenmechanische Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten beschrieb und einen allgemeinen und fundamentalen

Heisenberg-Hamiltonoperator vorschlug. Dieser wurde später von Dirac und Van Vleck zum Heisenberg-Dirac-Van-Vleck(HDVV)-Hamiltonoperator weiterentwickelt^[56].

$$H_{HDVV} = -JS_A S_B \quad (\text{Gl. 2.16})$$

S_A und S_B sind die Spinoperatoren. J ist der Austauschparameter, der die Wechselwirkungen zwischen den auf einem regelmäßigen Gitter verteilten Spins S_A und S_B beschreibt. Der Austauschparameter J beschreibt die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand (für $S_A = S_B = 1/2$) und entspricht somit dem Ausmaß der magnetischen Wechselwirkung. J kann ein positives oder negatives Vorzeichen haben, was zu einer ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Spin-Kopplung führt. Dieses quantenmechanische Gesetz impliziert die Existenz einer effektiven Wechselwirkung zwischen Elektronenspins benachbarter Atome mit überlappenden Orbitalwellenfunktionen. In der Literatur wurden verschiedene Modelle entwickelt, die auf der vereinfachten Van-Vleck-Formel für verschiedene Spinsysteme basieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei der Anpassung der magnetischen Suszeptibilitätsdaten als Funktion der Temperatur das Bleaney-Bowers-Model^[57] verwendet.

$$\chi_{(B-B-Model)} = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{K_B T} \cdot \frac{1}{3 + \exp(-J/KT)} \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Die Anpassung der gemessenen magnetischen Suszeptibilitätsdaten erfolgte mit dem Programm *Magmun*^[58], unter Berücksichtigung von paramagnetischen Verunreinigungen (ρ) und temperaturunabhängigem Paramagnetismus (TIP):

$$\chi = \chi_{(B-B-Model)}(1 - \rho) + \rho \left(\frac{0.25g^2}{T} \right) + TIP \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Für die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurden etwa 5 mg der Probe in einem speziellen Probenhalter aus Kunststoff eingewogen. Der Probenhalter wurde unter Zusammenpressen geschlossen und in einem Messingröhrchen fixiert. Das Messing-Röhrchen wurde in ein Vibration Sample Magnetometer (VSM) der Firma *Quantum Design* eingesetzt. Die Probe befindet sich hierbei in einem homogenen Magnetfeld und wird zur Vibration gebracht. Durch die Vibration verursacht das magnetische Moment der Probe Störungen im Magnetfeld, die durch Induktion in den im Gerät vorhandenen Spulen Ströme induziert, die gemessen werden. Aus den induzierten Strömen und aus der Probemenge wird die molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} ermittelt.

3. Das Leitsalz $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$

3.1. Synthese des Leitsalzes

3.1.1. Reinigung von MoCl_5

Für die Synthese von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ wurde im ersten Schritt im Labor vorhandenes MoCl_5 aufgereinigt. Reines MoCl_5 liegt in schwarzen bis anthrazitfarbenen Kristallen vor. Es ist hygroskopisch und luftempfindlich. Es wird bei Luftkontakt zu grünem MoOCl_4 oxidiert und hydrolysiert.

Zur Aufreinigung wurde das rohe MoCl_5 unter Schutzgasatmosphäre im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle gefüllt und diese an der Schutzgasapparatur über Nacht evakuiert. Dann wurde die Ampulle in einem Wasserbad zunächst auf 50°C und schließlich auf 100°C erwärmt. Dadurch sublimierte die Verunreinigung MoOCl_4 in braunen Dämpfen und schlug sich in grünen Kristallen in der kalten Ampullenhälfte ab. Die Ampulle konnte oberhalb der zweiten Kammer abgeschmolzen werden.

Um ein noch reineres Produkt zu erhalten, wurde die Ampulle schräg in einem Rohrofen für eine Nacht bei 90°C und weitere 24 Stunden bei 110°C gelassen. Dabei bildete sich im kälteren Bereich der Ampulle ein Rand aus grünen MoOCl_4 -Kristallen. Dieser konnte beim späteren Öffnen der Ampulle im Handschuhkasten gut vom reinen MoCl_5 abgetrennt werden.

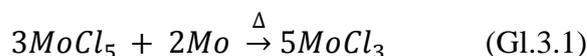
3.1.2. Synthese von MoCl_3

Tabelle 1: Einwaage zur Synthese von MoCl_3

Substanz	M [g/mol]	m [g]	n [mol]	eq
MoCl_5	273.205	3.045	0.0111	1.5
Mo	95.94	0.713	0.0074	1

Im zweiten Schritt wurde das gereinigte MoCl_5 zur Synthese von MoCl_3 mit reinem Molybdän im stöchiometrischen Ansatz (Tabelle 1) unter Schutzgasatmosphäre im Handschuhkasten in eine Ampulle gefüllt. Die befüllte Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen und im Ofen für 48 Stunden in einem Temperaturgradienten von $375\text{-}450^\circ\text{C}$ belassen^[59].

Die Ampulle wurde dann gedreht und für weitere 24 Stunden bei 375-400°C erhitzt ^[59]. MoCl₃ bildet sich durch Synproportionierung aus MoCl₅ und Mo-Metall gemäß Gl.3.1. Das MoCl₃ wanderte in die Mitte der Ampulle. Die entstandenen MoCl₃-Kristalle sind dunkelbraunrot und nadelförmig.

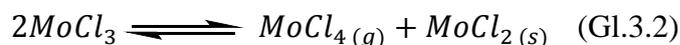


3.1.3. Synthese von MoCl₂

Tabelle 2: Einwaage zur Synthese von MoCl₂

Substanz	M [g/mol]	m [g]	n [mol]	eq
MoCl ₃	202.299	1.7	0.0084	1

Im dritten Schritt wurden 1.7 g MoCl₃ (Tabelle 2) unter Schutzgas in eine evakuierte Quarzampulle vorgelegt. Die Ampulle wurde am Vakuum abgeschmolzen und bei 950-850°C ^[59] im Ofen für 3 Tage erhitzt und schließlich so abgekühlt, dass die Seite mit dem gebildeten MoCl₂ zuletzt abkühlt. Die andere Seite blieb bei 650°C im Rohrofen ^[59]. Das erhaltene gelblich-olivfarbene Pulver wurde in Ethanol aufgelöst, die gelbe Lösung abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. MoCl₂ bildet sich aus MoCl₃ durch Abspaltung von Chlor gemäß Gl.3.2.



3.1.4. Synthese des Leitsalzes (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄]

Tabelle 3: Einwaage zur Synthese von (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄]

Substanz	M [g/mol]	m [g]	n [mol]	eq
MoCl ₂	166.846	0.418	0.0025	1
Tetrabutylammoniumchlorid	277.92			Überschuss

Im letzten Schritt wurde die gewonnene Menge an MoCl_2 (Tabelle 3) in einen Erlenmeyerkolben vorgelegt und über Nacht unter Rühren in absolutem Ethanol gelöst. Die unlöslichen Anteile wurden abfiltriert und das Filtrat mit einer Lösung aus Tetrabutylammoniumchlorid in verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei bildet sich ein weißgelblicher Niederschlag aus $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ gemäß Gl.3.3. Die Lösung wurde filtriert und der Niederschlag in Acetonitril gelöst und rekristallisiert.



Die Kristalle haben eine orangegelbe Farbe (Abbildung 34) und sind in EtOH, H_2O und MeOH nicht löslich, dagegen in CH_3CN und CH_2Cl_2 löslich.

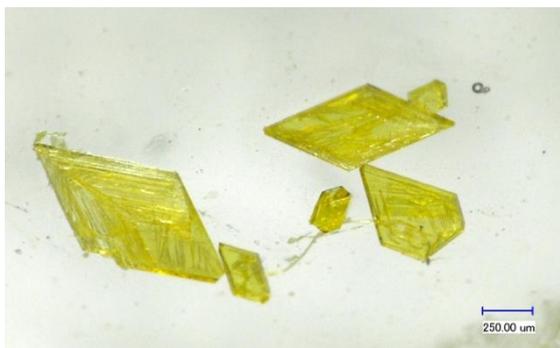


Abbildung 34: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ Kristalle.

3.2 Einkristallstrukturanalyse von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$

$(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ wurde 1992 von H. G. Schnering et al. synthetisiert und seine Kristallstruktur bestimmt^[60]. Da die Daten der Strukturaufklärung jedoch nicht in der Datenbank CSD hinterlegt sind, wurde eine Einkristallmessung durchgeführt.

Für die Kristallstrukturanalyse werden geeignete Kristalle von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ selektiert und auf den Goniometerkopf des Diffraktometers gesetzt. Die Röntgenbeugung wurde bei 293 K durchgeführt und ergab ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$.

Die Datensammlung der gemessenen Reflexe erfolgte mit dem Programm *Collect*^[61] und die Integration mit dem Programm *HKL2000*^[62]. Der Datensatz umfasste 22481 Reflexe. Daraus ergaben sich durch Mittelung 11690 unabhängige Reflexe mit einem Mittelungs-Gütefaktor von 8.81%. Mit Hilfe des Programms *SHELX*^[63] von G.M. Sheldrick innerhalb der WinGX-Benutzeroberfläche wurde mit den Direkten Methoden ein Strukturmodell gewonnen. Anschließend wurden alle Atomparameter verfeinert und die Wasserstoffatome mit idealisierter Geometrie fixiert. Das Ergebnis wurde mit dem Programm „Diamond 3“^[51] visualisiert.

Die kristallographischen Daten und weitere Details zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 4, die Atomlagen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Das Leitsalz $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ kristallisiert demnach im monoklinen Kristallsystem mit den Parametern

$$a = 22.24(7) \text{ \AA}; b = 11.69(4) \text{ \AA}; c = 22.25(8) \text{ \AA} \text{ und } \beta = 112.45(19)^\circ.$$

In der Elementarzelle befinden sich je vier Molybdäncluster und acht Einheiten der (NBu_4) -Ionen, so dass insgesamt vier Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten sind.

Tabelle 4: Kristallographische Daten von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte geben die Standardabweichung für die letzte angegebene Stelle an.

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{70}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6\text{N}_2$
Molare Masse	1554.84 g/mol
Temperatur	293 K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 22.2383(7)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.6957(4)\text{Å}$ $\beta = 112.45(19)^\circ$ $c = 22.2553(8)\text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5349.7(3)\text{Å}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	1.930 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.089 mm ⁻¹
F(000)	3064
Messbereich	$2.973^\circ < 2\theta < 27.5^\circ$ $-28 \leq h \leq 28; -15 \leq k \leq 15; -28 \leq l \leq 28$
Zahl der gemessenen Reflexe	22481
Zahl der unabhängigen Reflexe	11690
Gütefaktor der Mittelung R_{int}	0.0881
Parameter	496
Verhältnis Reflexe/Parameter	23.57
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Goof	0.909
Gütefaktor für Reflexe $I > 4\sigma(I)$	$R1 = 0.0471$
Gütefaktor für alle Reflexe	$wR2 = 0.077$ $R1 = 0.1360$
Max. min. Restelektronendichte	1.751/ -1.490 eÅ ⁻³

Tabelle 5: Atomkoordinaten und äquivalente anisotrope Auslenkungsparameter, angegeben in 10^4 \AA^2 , für $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die in Klammern gesetzten Werte geben die Standardabweichung für die letzte angegebene Stelle an.

	X	y	z	U(eq)
Mo(1)	5691(1)	5632(1)	9854(1)	19(1)
Mo(2)	4890(1)	6349(1)	10378(1)	19(1)
Mo(3)	4439(1)	5512(1)	9200(1)	20(1)
Cl(1)	6612(1)	6442(2)	9665(1)	26(1)
Cl(2)	6081(1)	6402(2)	10975(1)	25(1)
Cl(3)	4769(1)	8116(2)	10890(1)	31(1)
Cl(4)	6293(1)	3829(2)	10268(1)	24(1)
Cl(5)	3678(1)	6154(2)	8151(1)	36(1)
Cl(6)	5230(1)	4820(2)	8749(1)	23(1)
Cl(7)	5017(1)	7366(1)	9458(1)	24(1)
Mo(4)	645(1)	5765(1)	4832(1)	18(1)
Mo(6)	-624(1)	5776(1)	4330(1)	18(1)
Mo(5)	-4(1)	6130(1)	5578(1)	18(1)
Cl(8)	1521(1)	6712(1)	4625(1)	25(1)
Cl(9)	1195(1)	6070(1)	6013(1)	21(1)
Cl(10)	17(1)	7559(2)	6382(1)	27(1)
Cl(11)	-1462(1)	6728(2)	3434(1)	25(1)
Cl(12)	26(1)	5406(1)	3660(1)	22(1)
Cl(13)	10(1)	7541(1)	4757(1)	21(1)
Cl(14)	1206(1)	3901(1)	4935(1)	20(1)
N(1)	3429(3)	4721(5)	6309(2)	21(1)
C(1)	4105(3)	4272(6)	6416(3)	25(2)
C(2)	4565(4)	4166(8)	7120(4)	56(3)
C(3)	5191(3)	3549(7)	7193(3)	39(2)
C(4)	5605(5)	4311(10)	6963(6)	113(5)
C(5)	2993(3)	4547(6)	5599(3)	23(2)
C(6)	3173(3)	5206(6)	5090(3)	22(2)
C(7)	3606(4)	4533(6)	4817(3)	32(2)
C(8)	3647(4)	5164(7)	4224(3)	42(2)
C(9)	3127(3)	4098(6)	6737(3)	26(2)
C(10)	3091(4)	2801(6)	6658(3)	29(2)
C(11)	3081(4)	2251(6)	7278(3)	31(2)
C(12)	2886(5)	993(7)	7182(4)	54(3)
C(13)	3491(3)	5982(6)	6499(3)	23(2)
C(14)	2854(3)	6600(6)	6383(3)	26(2)
C(15)	2972(4)	7872(6)	6519(3)	30(2)
C(16)	3163(4)	8493(6)	6025(4)	40(2)
N(2)	1414(3)	5119(5)	8565(2)	21(1)

C(17)	1802(3)	6056(6)	8401(3)	22(2)
C(18)	1631(4)	6288(6)	7689(3)	29(2)
C(19)	2000(4)	7340(6)	7616(3)	31(2)
C(20)	1830(4)	8439(6)	7854(4)	46(2)
C(21)	1524(3)	3960(5)	8310(3)	21(2)
C(22)	2214(3)	3515(6)	8569(3)	25(2)
C(23)	2220(3)	2252(6)	8393(3)	26(2)
C(24)	1922(3)	1459(6)	8753(3)	29(2)
C(25)	686(3)	5325(6)	8240(3)	23(2)
C(26)	425(3)	6474(6)	8357(3)	27(2)
C(27)	-302(3)	6558(6)	7963(3)	29(2)
C(28)	-700(4)	5701(6)	8168(4)	41(2)
C(29)	1632(3)	5132(6)	9301(3)	24(2)
C(30)	1365(3)	4201(6)	9609(3)	26(2)
C(31)	1611(4)	4352(6)	10347(3)	29(2)
C(32)	1329(4)	5395(6)	10555(3)	37(2)

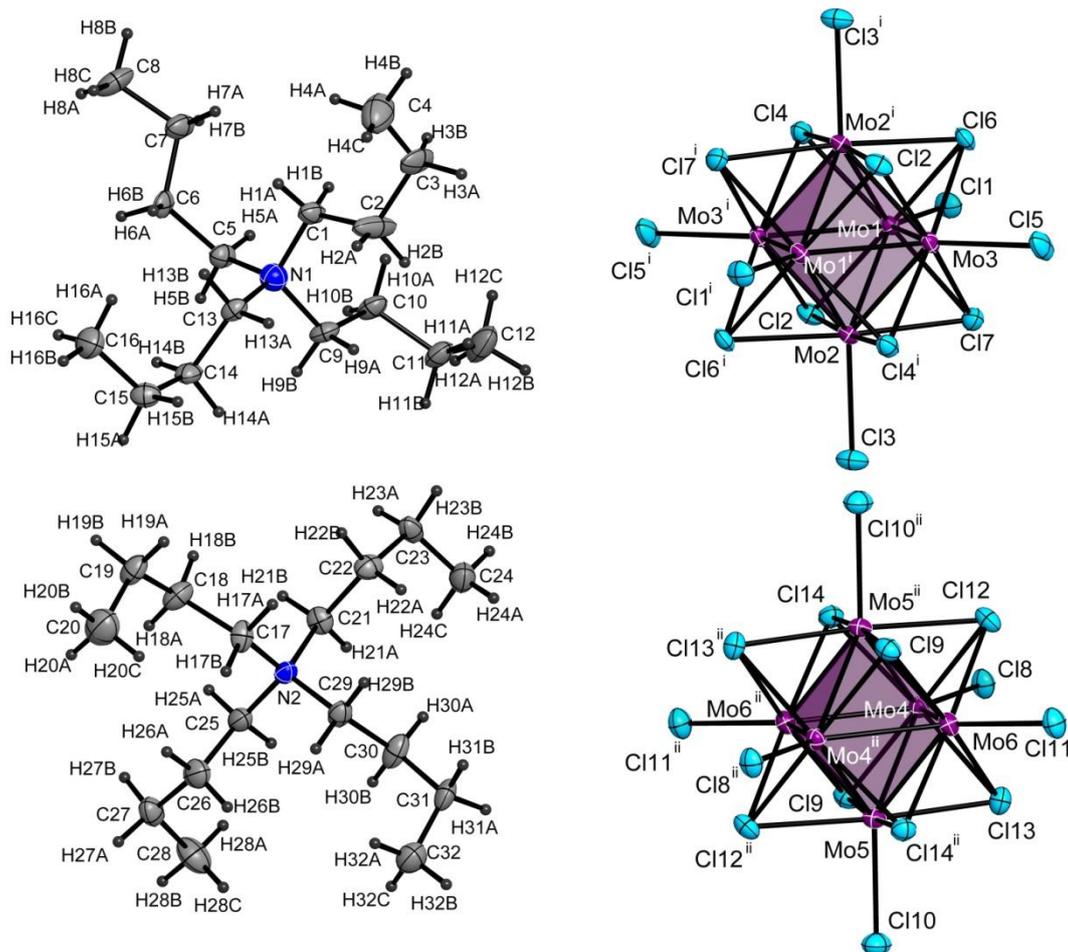


Abbildung 35: Asymmetrische Einheit in der Struktur $(\text{NBu}_4)_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ samt Symmetrieoperationen $i = -x, 1-y, 1-z$ und $ii = 1-x, 1-y, 2-z$. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei halben $(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})^{2-}$ -Clustern sowie zwei Tetrabutylammoniumionen.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung $(\text{NBu}_4)_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ besteht aus zwei halben $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clustern und zwei Tetrabutylammonium-Ionen. Die Cluster sind zentrosymmetrisch, da sich in der Mitte jeweils ein Inversionszentrum befindet. In Abbildung 35 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben. In Abbildung 36 ist die erweiterte Elementarzelle mit Blick auf die kristallographische b -Achse gezeigt. An allen Ecken der Einheitszelle, in der Mitte der Kanten sowie in der Mitte jeder Fläche befindet sich jeweils ein $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster.

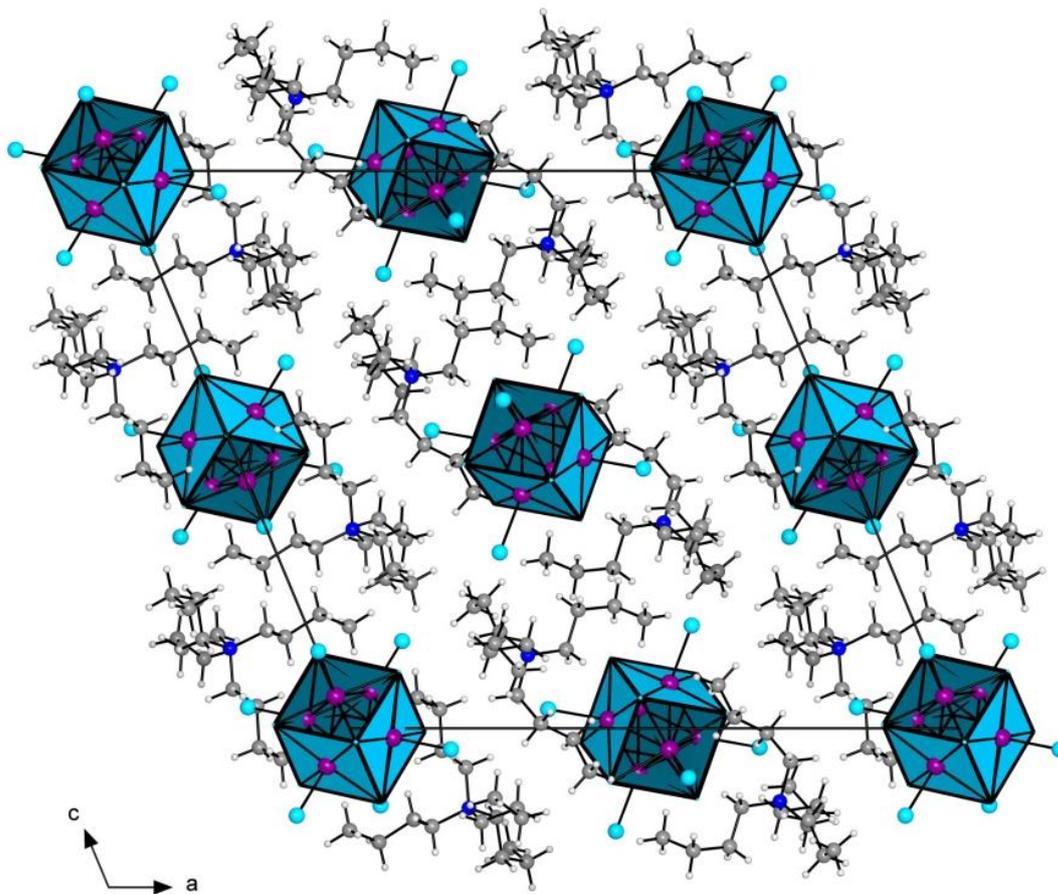


Abbildung 36: Erweiterte Einheitszelle von $(\text{NBu}_4)_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ im Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. An den Ecken und auch in den Flächenmitten befinden sich $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster, dazwischen befinden sich die $(\text{NBu}_4)^{2+}$ -Moleküle. Die Atome sind durch Kugeln mit willkürlichem Radius dargestellt.

Die Einheit $[(\text{M}_6\text{L}_8^i)\text{L}_6^a]$ (*i*= inner, *a*= apical) ist der Grundbaustein (Cluster-Typ M_6X_8), in dem die Molybdänatome einen Oktaeder bilden. Die Molybdänatome besetzen die Eckpunkte eines Oktaeders, dessen Mittelpunkt unbesetzt ist. Die Liganden der inneren Sphäre liegen über den Mitten der Dreiecksflächen des Oktaeders. Die innersphärischen Liganden umhüllen dabei die Mo-Atome und besetzen die Eckpunkte eines Würfels. Jedes der acht Atome des Würfels ist an drei Molybdänatome koordiniert (Abbildung 37). Diese Einheit ist als $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ zu formulieren. Die apical liegenden Liganden sind jeweils nur mit einem Mo-Teilchen verbunden, sind von der X^i -Anordnung unabhängig und vervollständigen die Mo-Koordination. Die äußeren Halogenatome (X^a) bilden für sich wiederum einen Oktaeder (Abbildung 37).

Dies entspricht der Struktur des MoCl_2 . Allerdings sind dort pro $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Cluster nur vier Cl-Liganden der äußeren Sphäre vorhanden, von denen zwei verbrückend wirken und gleichzeitig an zwei Cluster koordiniert sind, entsprechend der Schreibweise $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}\text{Cl}_2^{2-}\text{Cl}_{4/2}^{2-}$ (Abbildung 37)^[64]. Die Cluster sind zu einer zweidimensionalen Anordnung verknüpft.

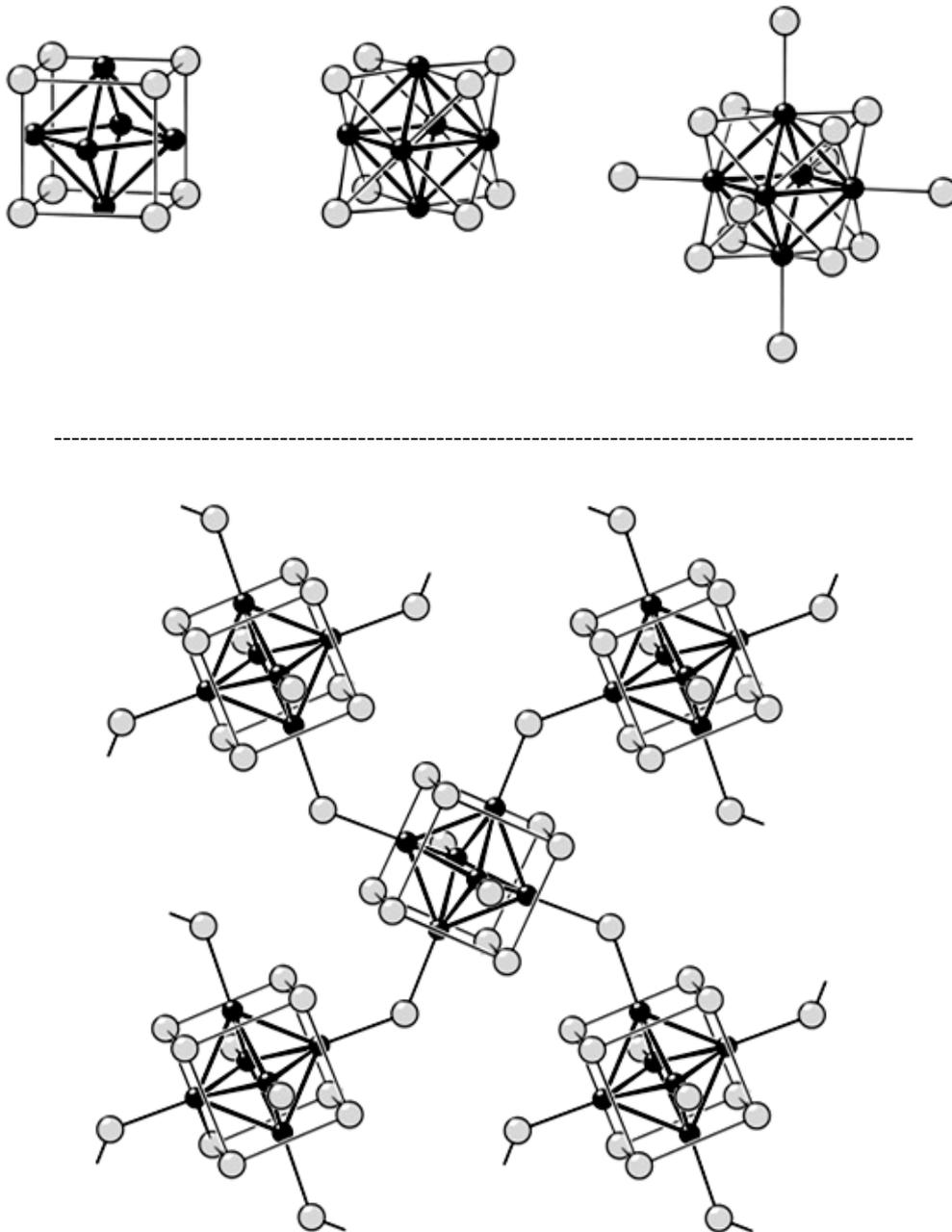


Abbildung 37: Oben: Zwei verschiedene Darstellungen des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ -Clusters und die Struktur des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Ions. Unten: Verknüpfungsschema von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]$ -Clustern über Chloratome zu einer Schicht im $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$. Die Abbildung wurde der Literatur [64] entnommen.

$(\text{NBu}_4)_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ist sowohl in Acetonitril (CH_3CN) als auch in Dichlormethan (CH_2Cl_2) gut löslich. Elektrochemische Reaktionen wurden daher in diesen Medien durchgeführt. Cyclovoltammetrische Messungen (Abbildung 38) zeigen, dass $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ reversibel zum $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{1-}$ oxidiert werden kann. Die Oxidation findet bei ca. 1,5 V vs. Ag/AgCl-Referenzelektrode statt. Eine reversible Reaktion ist ein Zeichen für die chemische Stabilität des Oxidationsprodukts. Allerdings erfolgte die Oxidation bei sehr hohem Potential. Sollte die Isolierung von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{1-}$ gelingen, so müsste man mit einer sehr hohen Reaktivität des oxidierten Clusteranions rechnen.

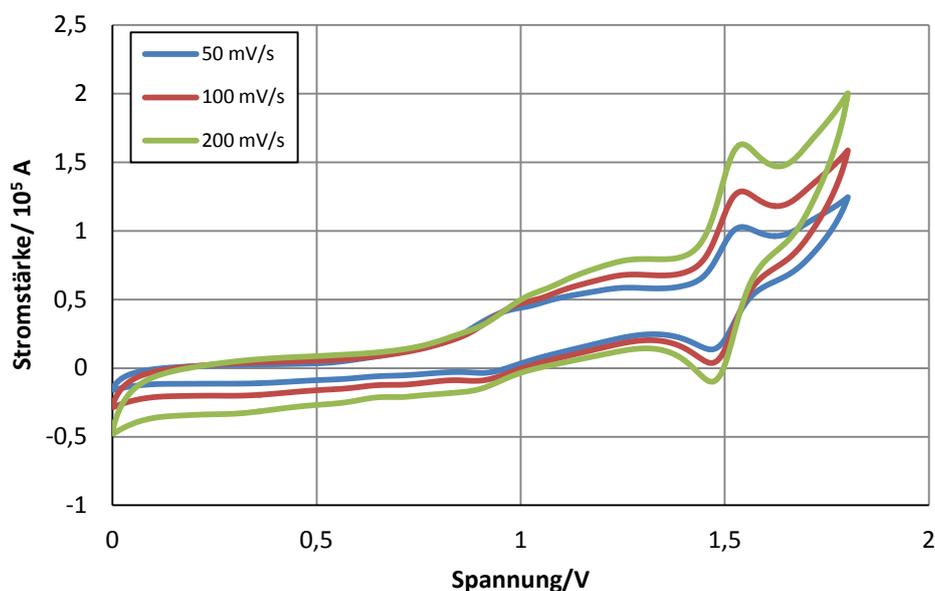


Abbildung 38: Cyclovoltammogramm von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ in $\text{MeCN}/\text{NBu}_4\text{PF}_6$ unter Argon.

3.3 Die Bindungsverhältnisse im $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ -Cluster

Die chemischen Bindungen im Mo_6 -Cluster waren schon früh Gegenstand bindungstheoretischer Betrachtungen. 1964 führten Cotton und Haas erste Berechnungen durch^[65]. Zur Ausbildung der Bindungen in $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ sind die fünf 4d-Orbitale verfügbar. Betrachtet man nur die Wechselwirkungen der 6·5 d-Orbitale des Mo_6 -Clusters, so ist jeweils ein Orbital, zum Beispiel dx^2-y^2 , an Bindungen zu den vier das Molybdänatom nahezu planar umgebenden Cl^i -Atomen beteiligt. Ein weiteres Orbital, etwa dz^2 , steht für die Bindung zu Cl^a zur Verfügung. Dieses dz^2 -Orbital und die drei verbleibenden d-orbitale des MoCl_4Cl^a -Fragments stehen für Wechselwirkungen zwischen den Molybdänatomen zur Verfügung. Aus diesen 6·4 d-Orbitalen entstehen durch Linearkombinationen 12 bindende Molekülorbitale die entlang der 12 Oktaederkanten Molybdän-Molybdän-Bindungen ausbilden^[66].

Für die 12 bindenden Molekülorbitale von A_{1g} , T_{1u} , T_{2g} , E_g und T_{2u} -Symmetrie in der Punktgruppe O_h haben Cotton und Haas die relativen Energien abgeschätzt (Abbildung 39). Spätere theoretische Arbeiten bestätigten die Ergebnisse, lediglich die energetische Reihenfolge der Orbitale T_{1u} und T_{2g} wurde vertauscht gefunden^[67].

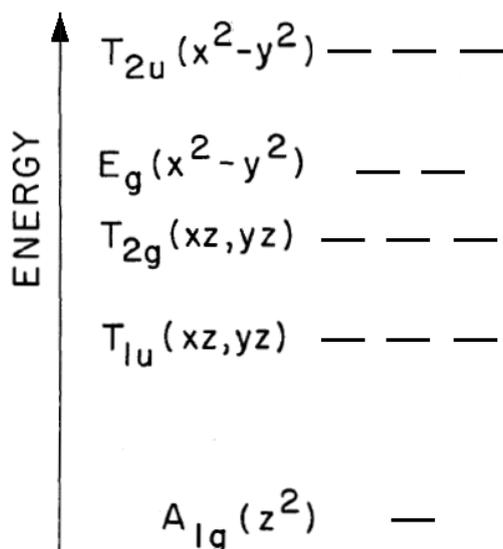


Abbildung 39: Energieschema der bindenden Molekülorbitale für den $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ -Cluster, basierend auf den Ergebnissen der Berechnungen von Cotton und Haas [65].

Die Anzahl der M-M-Bindungen für $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ lässt sich gemäß der Gleichung $b = \frac{1}{2}(18n - g)$ berechnen^[64]. Entsprechend der 18-Elektronenregel besteht die Tendenz, auf 18 Elektronen pro Mo-Atom zu kommen. Jedes Mo-Atom erhält von den koordinierten Cl-Liganden Elektronen. Ein μ_3 -verbrückender Cl-Ligand stellt fünf Elektronen zur Verfügung. Nicht verbrückende Cl-Liganden stellen ein Elektron zur Verfügung. Die Summe die von den Liganden stammenden Elektronen und die Valenzelektronen der sechs Mo-Atome des Mo_6 -Clusters ergeben die Gesamtelektronenzahl g , daraus errechnet sich die Anzahl der M-M-Bindungen.

6 Mo	$6 \cdot 6 = 36$
8 μ_3 -Cl	$8 \cdot 5 = 40$
6 μ_1 -Cl	$6 \cdot 1 = 6$
Ladung	2
g =	84

$$b = \frac{1}{2}(18 \cdot 6 - 84) = 12$$

b= Anzahl der Mo-Mo-Bindungen g = Gesamtzahl der Valenzelektronen des Clusters

n = Anzahl der Polyederecken

In Tabelle 6 sind die mittleren Bindungslängen des $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)\text{Cl}_6^a]^{2-}$ -Clusters zusammengestellt. Zum Zweck des Vergleichs sind in der Tabelle die mittleren Bindungslänge des $[(\text{Mo}_6\text{Br}_8^i)\text{Br}_6^a]^{2-}$ -Clusters aufgeführt. Aus Tabelle 6 erkennt man, dass die Bindungslängen innerhalb der Cluster im NBu_4 -Salz mit ähnlichen Verbindungen übereinstimmen. Die geringen Unterschiede der Länge der intramolekularen Mo-Mo-Bindungen deuten auf hohe Stabilität der Mo_6 -Oktaeder hin. Zudem sind die Tendenzen für die Bindungslängen Mo-X^i und Mo-X^a erkennbar. Die Bindungslängen Mo-X^i ist geringfügig länger als Mo-X^a .

Tabelle 6: Mittlere Bindungslängen im $[(\text{Mo}_6\text{X}_8^i)\text{X}_6^a]^{2-}$ -Cluster; (X= Cl, Br).

	d(Mo-Mo) [Å]	d(Mo-X ⁱ) [Å]	d(Mo-X ^a) [Å]
$(\text{NBu}_4)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)\text{Cl}_6^a]$	2.607	2.474	2.426
$(\text{NBu}_4)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8^i)\text{Cl}_6^a]^{[57]}$	2.602	2.469	2.420
$(\text{NBu}_4)_2[(\text{Mo}_6\text{Br}_8^i)\text{Br}_6^a]^{[40]}$	2.637	2.599	2.587

Der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster zeigt keine Neigung zur inter-Cluster-Kondensation oder der Einlagerung von endohedralen Atomen, da hier genug Elektronen zur Ausbildung der 12 Mo_6 -Oktaeder-Metall-Metall-Bindungen vorliegen.

4. Übersicht über die erzielten neuen Substanzen und ihre Kristallstrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten folgende neue Verbindungen synthetisiert und ihre Kristallstrukturen bestimmt werden:

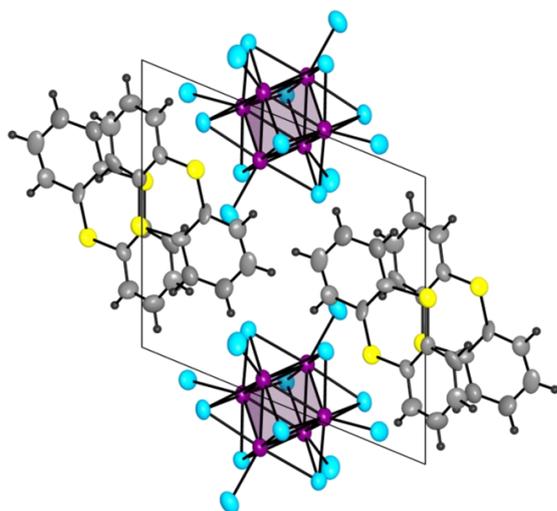
(Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] (I)

triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.6721(18) \text{ \AA}$ $\alpha = 65.47(9)^\circ$

$b = 10.6087(14) \text{ \AA}$ $\beta = 75.29(6)^\circ$

$c = 11.3684(19) \text{ \AA}$ $\gamma = 79.12(10)^\circ$

$V = 1021.9(3) \text{ \AA}^3$



(Tetrakis(methylthio)thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂ (II)

monoklin, $P 2_1/n$

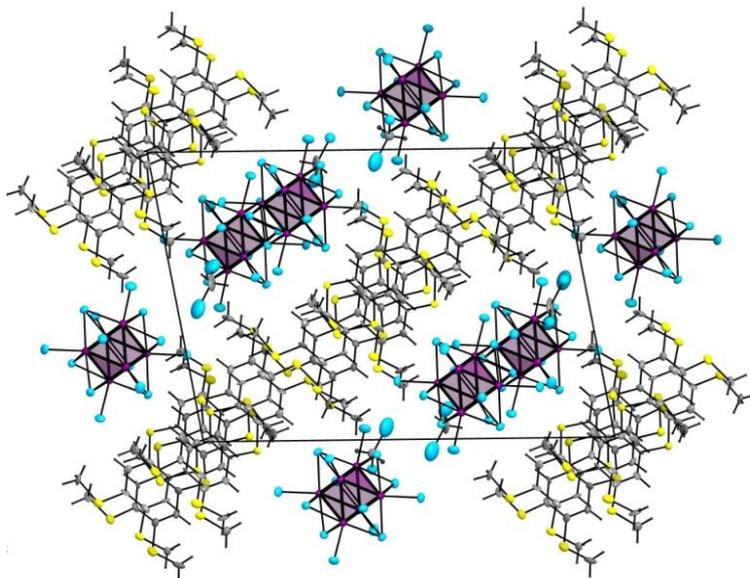
$a = 16.8416(8) \text{ \AA}$

$b = 15.5220(8) \text{ \AA}$

$c = 23.1462(8) \text{ \AA}$

$\beta = 100.19(3)^\circ$

$V = 5955.4(5) \text{ \AA}^3$



(Tetramethoxythianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] (III)

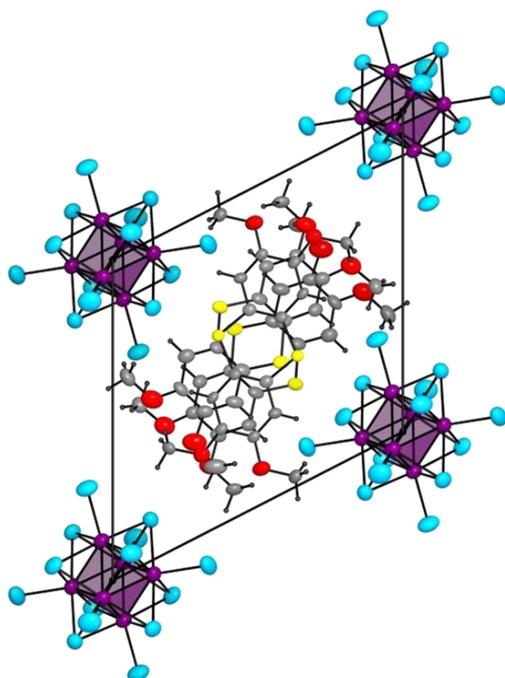
triklin, $P\bar{1}$

$a = 10.513(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 115.38(14)^\circ$

$b = 13.447(3) \text{ \AA}$ $\beta = 103.21(16)^\circ$

$c = 14.045(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.49(17)^\circ$

$V = 1717.7(8) \text{ \AA}^3$



(Tetramethoxyselenanthren)₂[Mo₆Cl₁₄] (IV)

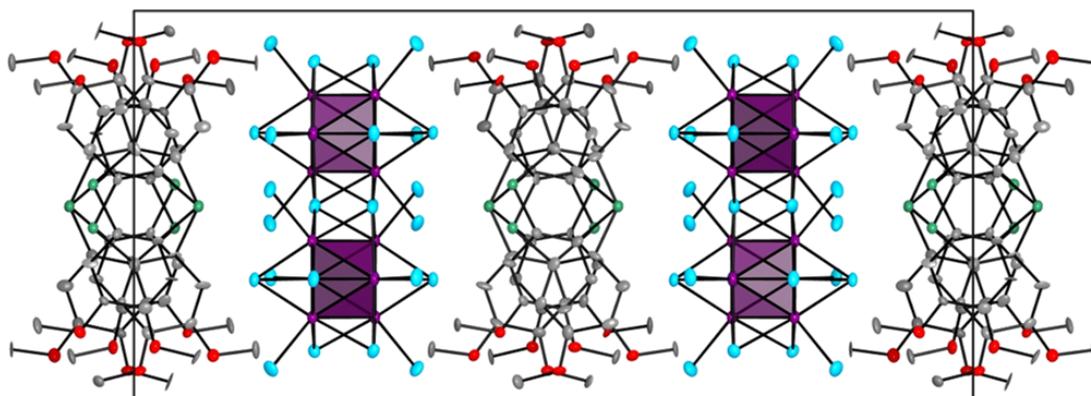
orthorhombisch, $Pcca$

$a = 14.1222(8) \text{ \AA}$

$b = 13.3558(3) \text{ \AA}$

$c = 28.4360(14) \text{ \AA}$

$V = 5363.4(4) \text{ \AA}^3$



(Tetrakis(methylthio)pyren)₂[Mo₆Cl₁₄] (V)

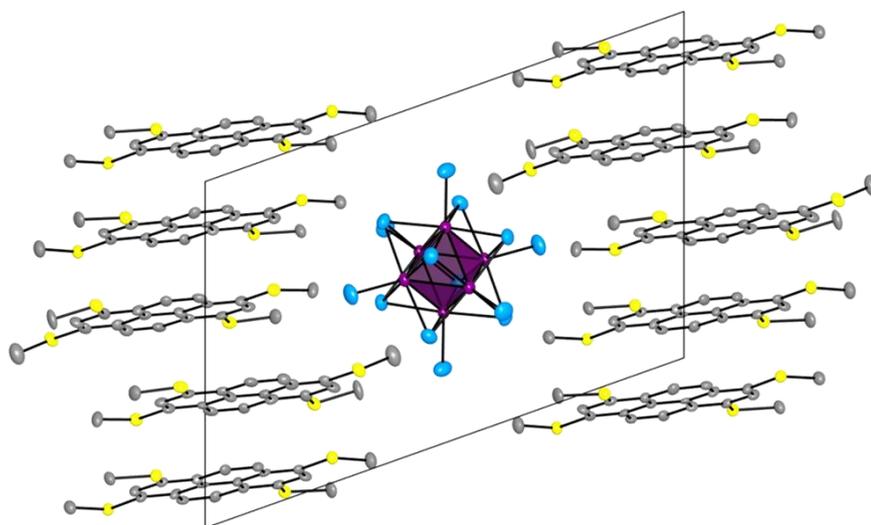
triklin, $P\bar{1}$

$$a = 9.2636(3) \text{ \AA} \quad \alpha = 108.61(2)^\circ$$

$$b = 14.0713(4) \text{ \AA} \quad \beta = 91.07(2)^\circ$$

$$c = 19.6986(4) \text{ \AA} \quad \gamma = 106(1)^\circ$$

$$V = 2323.1(1) \text{ \AA}^3$$



(Bis(methylthio)-1,6-dithiapyren)₃[Mo₆Cl₁₄] (VI)

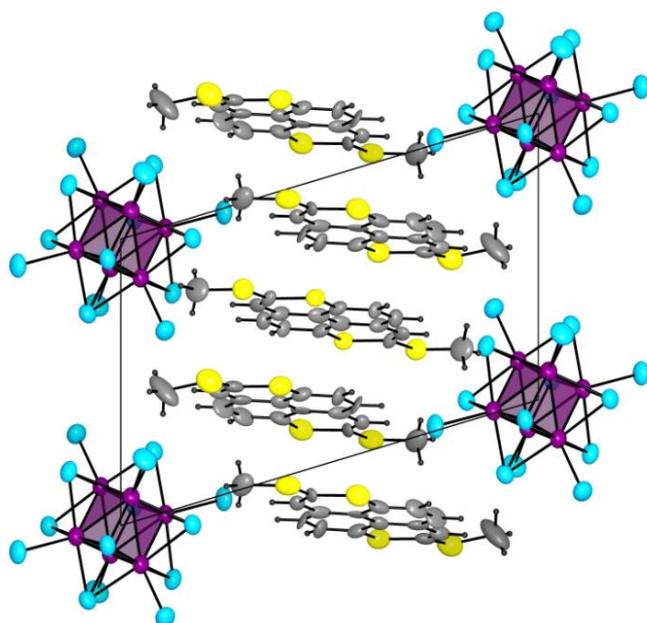
triklin, $P\bar{1}$

$$a = 9.8119(10) \text{ \AA} \quad \alpha = 108.61(5)^\circ$$

$$b = 10.6277(15) \text{ \AA} \quad \beta = 100.25(7)^\circ$$

$$c = 16.392(2) \text{ \AA} \quad \gamma = 90.09(7)^\circ$$

$$V = 1610.2(3) \text{ \AA}^3$$



(OMTTF)₂[Mo₆Cl₁₄] (VII)

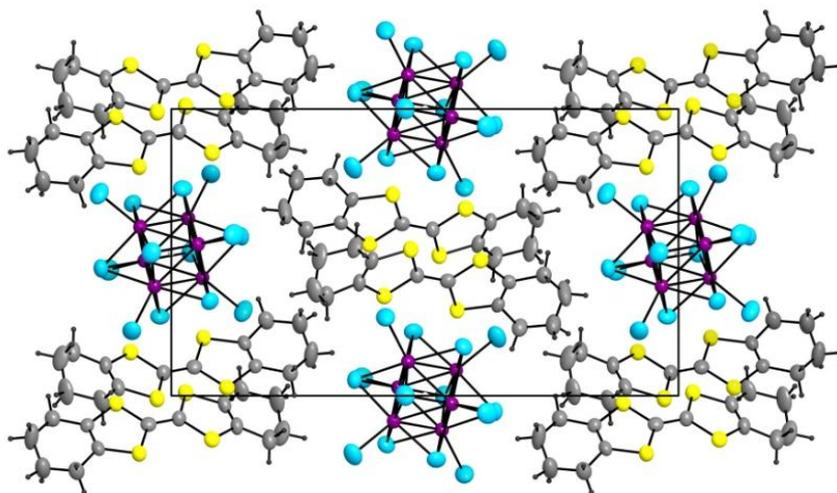
monoklin, $P2_1/c$, $a=9.5013(4)$ Å

$b=12.1982(6)$ Å

$c=21.3759(10)$ Å

$\beta=98.29(3)^\circ$

$V=2451.6(2)$ Å³



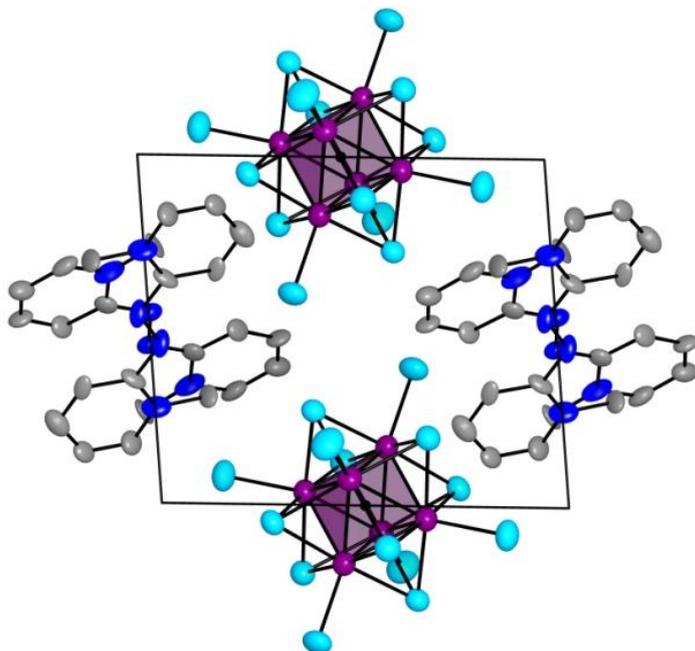
(NMePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄] (VIII)

triklin, $P\bar{1}$, $a=9.787(5)$ Å $\alpha=103.82(2)^\circ$

$b=9.951(6)$ Å $\beta=93.93(4)^\circ$

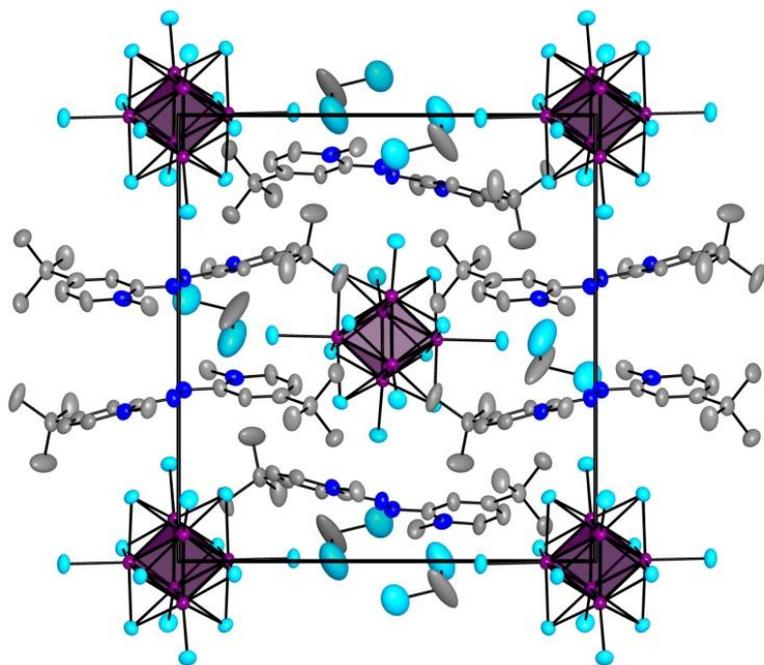
$c=11.641(7)$ Å $\gamma=93(3)^\circ$

$V=1095.5(11)$ Å³



(TertButylN-MePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄]·2CH₂Cl₂ (IX)

monoklin, $P 2_1/n$



$a = 13.3972(15) \text{ \AA}$

$b = 16.397(3) \text{ \AA}$

$c = 15.439(3) \text{ \AA}$

$\beta = 99.49(11)^\circ$

$V = 3345.1(10) \text{ \AA}^3$

(DBDAPMe)₃[Mo₆Cl₁₄]·2CH₂Cl₂ (X)

triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.1319(16) \text{ \AA}$

$\alpha = 93.37(10)^\circ$

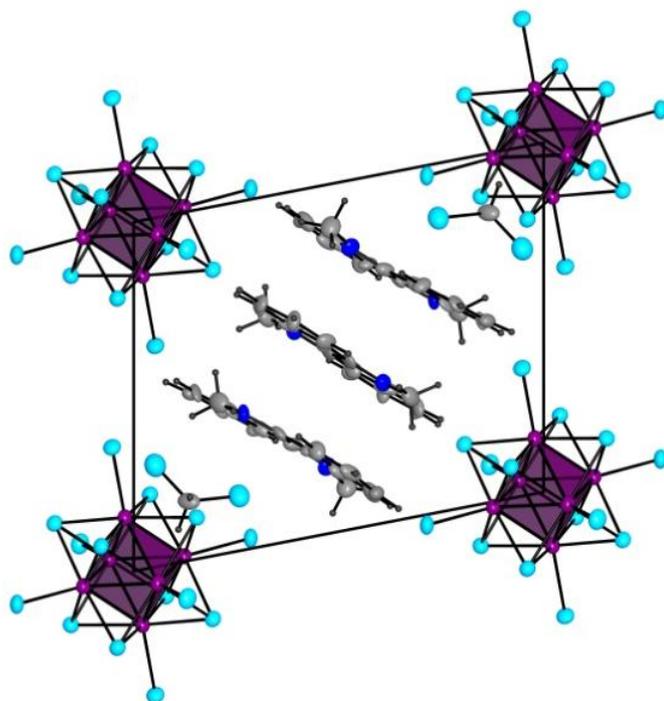
$b = 12.0801(19) \text{ \AA}$

$\beta = 108.2(9)^\circ$

$c = 14.2596(16) \text{ \AA}$

$\gamma = 110.52(4)^\circ$

$V = 1524.7(4) \text{ \AA}^3$



(N-Methylphenothiazin)₂[Mo₆Cl₁₄] (XI)

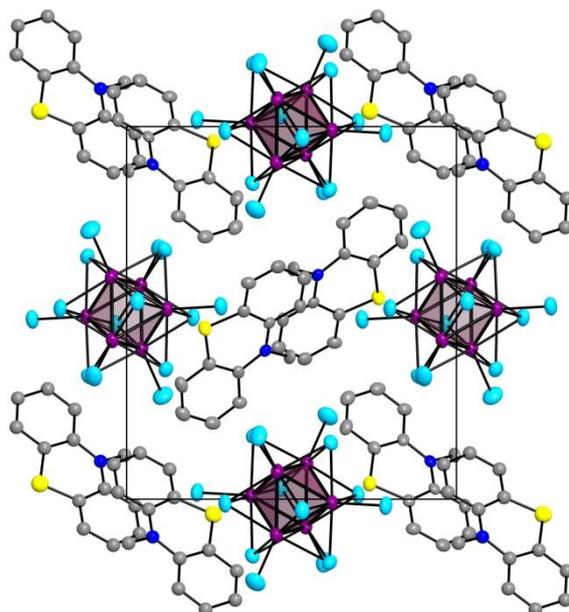
monoklin, $P 2_1/n$, $a = 10.30(2) \text{ \AA}$

$b = 15.14(4) \text{ \AA}$

$c = 13.81(3) \text{ \AA}$

$\beta = 105.52(10)^\circ$

$V = 2076.15(8) \text{ \AA}^3$



(SSET-Fluoranthren)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂ (XII)

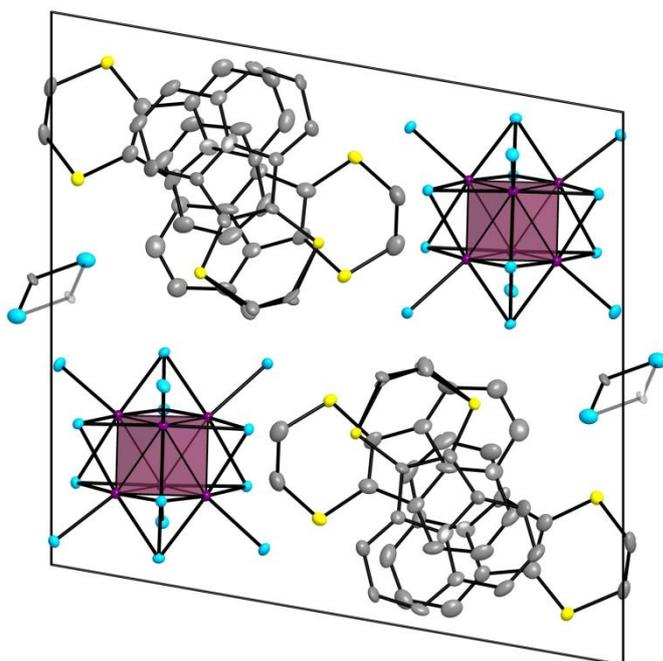
triklin, $P \bar{1}$

$a = 10.23(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 78.98(3)^\circ$

$b = 16.72(8) \text{ \AA}$ $\beta = 84.87(2)^\circ$

$c = 16.83(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 74.37(2)^\circ$

$V = 2718.1(2) \text{ \AA}^3$



4.1. Synthese der Produkte

4.1.1. Synthese von (I)

Die Synthese von $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ erfolgte durch Elektrokristallisation. Im Anodenraum wurde Thianthren vorgelegt und in beiden Halbräumen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ in Form des Leitsalzes $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ eingefüllt. Die Reaktion verlief in Acetonitril (CH_3CN) bei konstanter Spannung von 2.34 V. Tabelle 7 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Die Reaktion wurde nach ca. einem Monat abgebrochen, die Kristalle von der Elektrode durch Abkratzen entfernt. Die Kristalle sind schwarz (Abb. 40) und in CH_3CN unlöslich.

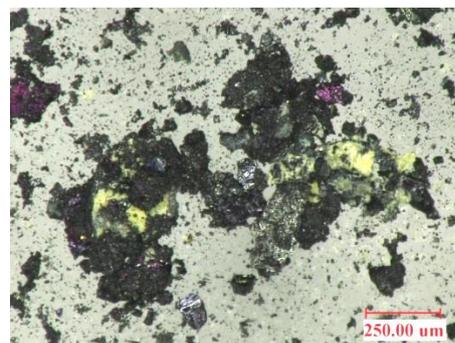


Tabelle 7: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Thianthren in CH_3CN .

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
Thianthren (I)	216	27	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

Abbildung 40: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Kristalle.

4.1.2. Synthese von (II)

Die Synthese von $(\text{Tetrakis(methylthio)thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ erfolgte durch Elektrokristallisation. Im Anodenraum wurde Tetrakis(methylthio)thianthren vorgelegt und in beiden Halbräumen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ in Form des Leitsalzes $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ eingefüllt. Die Reaktion verlief in Dichlormethan (DCM) bei konstanter Spannung von 2.83 V. Tabelle 8 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Die Reaktion wurde nach drei Tagen abgebrochen, die Kristalle von der Elektrode durch Abkratzen entfernt. Die Kristalle sind schwarz (Abb. 41) und sind in CH_3CN unlöslich.

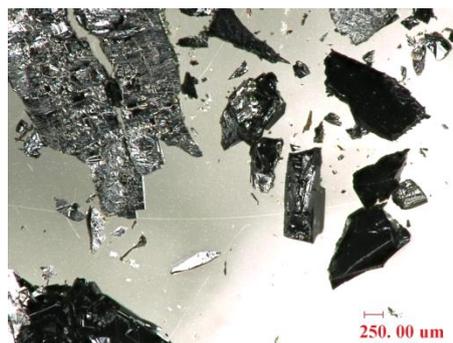


Tabelle 8: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Tetrakis(methylthio)thianthren in Dichlormethan.

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
Tetrakis(methylthio)thianthren (2)	673.12	86.16	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

Abbildung 41: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Kristalle.

4.1.3. Synthese von (III)

Die Synthese von (Tetramethoxythianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] erfolgte durch Elektrokristallisation. Im Anodenraum wurde Tetramethoxythianthren vorgelegt und in beiden Halbräumen [Mo₆Cl₁₄]²⁻ in Form des Leitsalzes (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄] eingefüllt. Die Reaktion verlief in Acetonitril (CH₃CN) bei konstanter Spannung von 2.45 V. Tabelle 9 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Die Reaktion wurde nach ca. drei Wochen abgebrochen, die Kristalle von der Elektrode durch Abkratzen entfernt. Die Kristalle sind schwarz (Abb. 42) und sind in CH₃CN unlöslich.

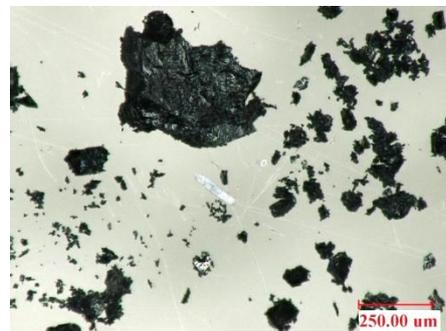


Abbildung 42: Mikroskopische Aufnahme der (TA(OMe)₄)₃[Mo₆Cl₁₄]-Kristalle.

Tabelle 9: Einwaage des Versuches (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄] + Tetramethoxythianthren in CH₃CN.

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
Tetramethoxythianthren (3)	672.86	86.42	1.3·10 ⁻⁴
(NBu ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	1556.93	100	6.4·10 ⁻⁵

4.1.4. Synthese von (IV)

Die Synthese von (Tetramethoxyselenanthren)₂[Mo₆Cl₁₄] erfolgte durch Elektrokristallisation. Im Anodenraum wurde Tetramethoxyselenanthren vorgelegt und in beiden Halbräumen [Mo₆Cl₁₄]²⁻ in Form des Leitsalzes (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄] eingefüllt. Die Reaktion verlief in Acetonitril (CH₃CN) bei konstanter Spannung von 2.45 V. Tabelle 10 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Die Reaktion wurde nach fünf Tagen abgebrochen, die Kristalle von der Elektrode durch Abkratzen entfernt. Die Kristalle sind schwarz, haben eine rechteckige Form (Abb. 43) und sind in CH₃CN unlöslich.



Abbildung 43: Mikroskopische Aufnahme der (SeA(OMe)₄)₂[Mo₆Cl₁₄]-Kristalle.

Tabelle 10: Einwaage des Versuches (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄] + Tetramethoxyselenanthren in CH₃CN.

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
Tetramethoxyselenanthren (4)	860.44	110.54	1.3·10 ⁻⁴
(NBu ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	1556.93	100	6.4·10 ⁻⁵

4.1.5. Synthese von (V)

Der Versuch erfolgte galvanostatisch mit einer konstanten Stromstärke von $4.5 \mu\text{A}$. Die Spannung lag beim Beginn bei 1.5 V und nahm nach wenigen Stunden einen konstanten Wert von 2 V ein. Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung (5) in dem üblicherweise als Lösungsmittel verwendeten Acetonitril bzw. Dichlormethan, wurde als Lösungsmittel Benzonitril verwendet. Zusätzlich wurde die elektrochemische Zelle während des Versuchs in einem Ölbad erwärmt. Die Temperatur des Heizbads lag bei ca. 70°C . Tabelle 11 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Nach 12 Tagen Reaktionszeit wurde der Versuch abgebrochen. Die Kristalle waren schwarz (Abb. 44) und befanden sich auf der Elektrodenoberfläche. Die Kristalle wurden von der Elektrode entfernt und die zu Boden gesunkenen Kristalle wurden ausgeschwemmt und durch Filtration aus dem Lösungsmittel isoliert.



Abbildung 44: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{TMT-Pyren})_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.

Tabelle 11: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Tetrakis(methylthio)pyren in Benzonitril.

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
Tetrakis(methylthio)pyren (5)	356.5	46	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

4.1.6. Synthese von (VI)

Der Versuch erfolgte potentiostatisch mit einer konstanten Spannung von 2.25 V . Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Tabelle 12 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Nach 3 Wochen Reaktionszeit wurde der Versuch abgebrochen. Die Kristalle waren schwarz (Abb. 45) und befanden sich auf der Elektrodenoberfläche.



Abbildung 45: Mikroskopische Aufnahme der $((\text{SMe})_2 \text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.

Tabelle 12: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + Bis(methylthio)-1,6-dithiapyren in Dichlormethan.

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
Bis(methylthio)-1,6-dithiapyren (6)	332.53	43	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

4.1.7. Synthese von (VII)

Der Versuch erfolgte galvanostatisch mit einer konstanten Stromstärke von $4.53 \mu\text{A}$. Die Spannung lag bei 2.36 V . Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Tabelle 13 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Die Reaktion verlief 2 Wochen lang. Die Kristalle waren schwarz (Abb. 46) und befanden sich auf der Elektrodenoberfläche.

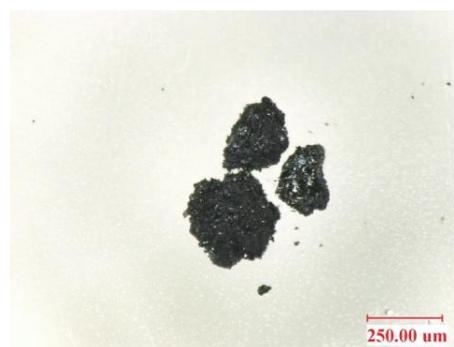


Abbildung 46: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.

Tabelle 13: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ + OMTTF in CH_3CN .

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
OMTTF (7)	312.54	40	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

4.1.8. Synthese von (VIII)

Die Synthese von $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ wurde nasschemisch durchgeführt. Die eingewogenen Mengen der Substanzen (Tab. 14) wurden separat in CH_3CN gelöst und auf einem Uhrglas zusammengegeben. Die resultierende Farbe der Lösung war dunkelrot. Es bildete sich sofort ein dunkler Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das schwarze Pulver in Dimethylacetamid (DMA) gelöst. Das Uhrglas wurde über Nacht stehen gelassen, sodass das DMA an Luft langsam verdampfte. Es bildeten sich schwarze, trapezförmige Kristalle (Abb. 47).



Abbildung 47: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.

Tabelle 14: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] + \text{NMePyAzin}$ in CH_3CN .

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
$[\text{BF}_4][\text{NMePyAzin}]^+$ (8)	262.31	34	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

4.1.9 Synthese von (IX)

Der Versuch erfolgte galvanostatisch mit einer konstanten Stromstärke von $3.35 \mu\text{A}$. Die Spannung lag bei 1.9 V. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Tabelle 15 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Die Reaktion verlief 8 Tage lang. Die Kristalle waren schwarz (Abb. 48) und befanden sich auf der Elektrodenoberfläche.



Abbildung 48: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{tertButylNMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ -Kristalle.

Tabelle 15: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] + \text{TertButylN-MePyAzin}$ in Dichlormethan.

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
<i>TertButylN-MePyAzin</i> (9)	604.92	78.64	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

4.1.10 Synthese von (X)

Der Versuch erfolgte bei einer konstanten Spannung von 2.6 V. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Tabelle 16 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Die Reaktion verlief 20 Tage lang. Die Kristalle waren schwarz (Abb. 49) und befanden sich auf der Elektrodenoberfläche.



Abbildung 49: Mikroskopische Aufnahme der $(\text{DBDAPMe})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ - Kristalle.

Tabelle 16: Einwaage des Versuches $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] + \text{DBDAPMe}_2$ in Dichlormethan.

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
DBDAPMe_2 (10)	468.59	61	$6.4 \cdot 10^{-5}$
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

4.1.11 Synthese von (XI)

Der Versuch erfolgte galvanostatisch mit einer konstanten Stromstärke von $3.65 \mu\text{A}$. Die Spannung lag bei 1.4 V . Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Tabelle 17 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Die Reaktion verlief 7 Tage lang. Die Kristalle waren schwarz (Abb. 50) und befanden sich auf der Elektrodenoberfläche.



Abbildung 50: Mikroskopische Aufnahme der (N-Methylphenothiazin)₂[Mo₆Cl₁₄]-Kristalle.

Tabelle 17: Einwaage des Versuches (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄] + N-Methylphenothiazin in Dichlormethan.

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
N-Methylphenothiazin (11)	213.03	27	$1.3 \cdot 10^{-4}$
(NBu ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

4.1.12 Synthese von (XII)

Der Versuch erfolgte galvanostatisch mit einer konstanten Stromstärke von $2.68 \mu\text{A}$. Die Spannung lag bei 2.32 V . Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Tabelle 18 zeigt die eingesetzten Stoffmengen. Die Reaktion verlief 7 Tage lang. Die Kristalle waren schwarz und befanden sich auf der Elektrodenoberfläche.

Tabelle 18: Einwaage des Versuches (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄] + SSET-Fluoranthen in Dichlormethan.

Substanz	M [g/mol]	m [mg]	n [mol]
SSET-Fluoranthen (12)	600.96	78	$1.3 \cdot 10^{-4}$
(NBu ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	1556.93	100	$6.4 \cdot 10^{-5}$

4.2. Beschreibung der Kristallstrukturen

4.2.1. (Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] (I)

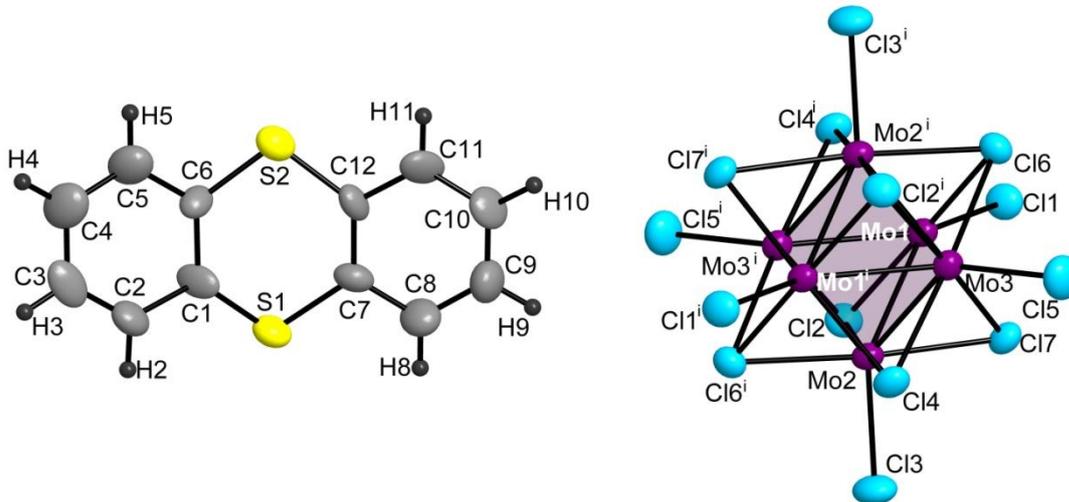


Abbildung 51: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Struktur (Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄], samt Symmetrieoperation $i = 1-x, -y, 1-z$. In der Mitte der Mo₆-Oktaeder befindet sich ein Inversionszentrum.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur (Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] besteht aus einem halben [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster und einen vollständigen Thianthren-Kation, woraus sich die Formel (Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] ergibt. Der [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster ist zentrosymmetrisch (Punktgruppe $C_i = \bar{1}$). Er ist mit seinem Schwerpunkt in der Mitte der a-c-Fläche der Zelle lokalisiert. Das Thianthren-Kation ist symmetrisch unabhängig und liegt komplett in der asymmetrischen Einheit (Punktgruppe $C_1 = 1$). In Abbildung 51 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben. Abbildung 52 zeigt die erweiterte Einheitszelle von (Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] im Blick entlang der kristallographischen a-Achse. Die Verbindung kristallisiert mit der Zusammensetzung Kation:Anion = 2:1. Es befinden sich in der Einheitszelle zwei Thianthren-Kationen und ein [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster. Die Zahl der Formeleinheiten bezüglich der Summenformel (Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] beträgt daher $Z = 1$. Da der Cluster zweifach negativ geladen ist, liegen die Kationen als Radikalkationen vor.

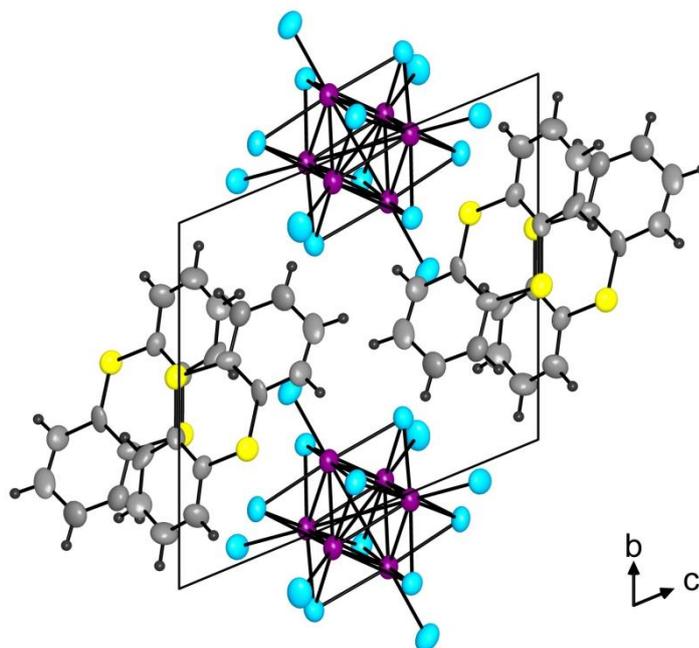


Abbildung 52: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ im Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

In der neutralen Form des Thianthrens betragen die S-C-Bindungslängen durchschnittlich 1.77 \AA ^[24,25]. In der oxidierten Form sind diese Bindungen auf 1.73 \AA verkürzt, was übereinstimmend in den Kristallstrukturen von $(\text{TA})[\text{AlCl}_4]$ ^[24] (1.73 \AA), $(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ ^[25] (1.73 \AA) und $(\text{TA})[\text{PF}_6]$ ^[68] (1.72 \AA) gefunden wird. Das TA-Molekül in der Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ hat mittlere S-C-Bindungslängen von 1.727 \AA , was mit der radikalischen Form übereinstimmt. Die Radikalkationen bilden im Kristallgitter Dimere, die sich zu Stapeln anordnen (Abbildung 53). Innerhalb eines Dimers bewegen sich die Schwefelatome aufeinander zu, wie es typischerweise in einem σ -Dimer der Fall ist. Die Dimerisierung ist an den S \cdots S-Abständen erkennbar, die im Dimer bei etwa 3.04 \AA liegen (Abbildung 53). Der Abstand ist deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Schwefelatome (3.6 \AA), aber auch länger als eine S-S-Einfachbindung (2.05 \AA). Der Faltungswinkel der Moleküle beträgt 168° und weicht damit von 180° ab. Die Thianthren-Dimere bilden diskrete Einheiten und liegen als Dikationen $(\text{Thianthren}^{\bullet+})_2^{2+}$ vor. Sie ordnen sich entlang der kristallographischen a -Achse. Die Dimere-Einheiten liegen im Stapel zu einander versetzt, der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Dimeren beträgt zwischen C5 und C10 etwa 5.11 \AA . Zwischen den Thianthren-Molekülen in der Dimeren-Einheit liegt ein Inversionszentrum. Neben jedem Dimer befindet sich wiederum ein Inversionszentrum. Die dimerisierten Moleküle sind zueinander parallel angeordnet.

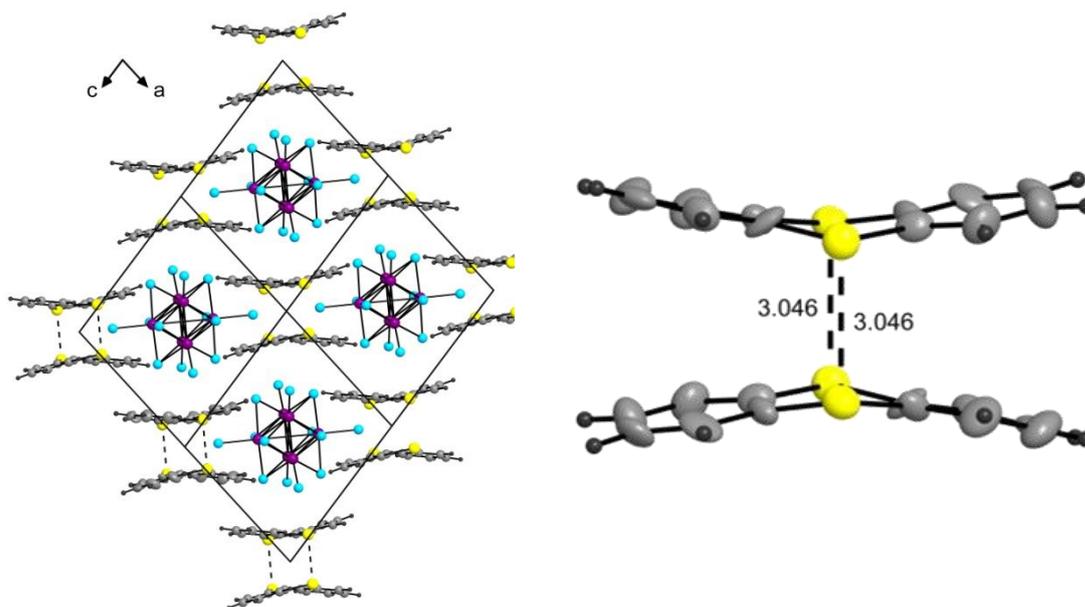


Abbildung 53: links: Anordnung der Dimere der Thianthren-Moleküle in der Struktur von $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Moleküle bilden Dimere und sind in der Mitte zueinander gebeugt. Rechts: Dimer der Thianthren-Moleküle in der Struktur von $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Moleküle bilden Dimere und sind in der Mitte zueinander gebeugt. Die intermolekularen Abstände zwischen den Schwefelatomen sind durch die gestrichelten Linien gezeichnet, die Abstände sind in Å angegeben.

Die gefundene Anordnung der Radikationen in der Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ wird in literaturbekannten Verbindungen gefunden, z.B. im $\text{TA}[\text{AlCl}_4]$ ^[24] oder $\text{TA}[\text{PF}_6]$ ^[68]. Der Faltungswinkel in der Struktur von $\text{TA}[\text{AlCl}_4]$ beträgt 174° ^[24] und in der Struktur von $(\text{TA})[\text{PF}_6]$ 172.6° ^[68], was die Ähnlichkeit zu den Radikationen in der Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ zeigt. Die Radikationen in $(\text{TA})[\text{PF}_6]$ sind ebenfalls zu Dimeren assoziiert. Die beiden Moleküle eines jeden Paares sind durch eine zweizählige Drehachse miteinander verbunden. In $(\text{TA})[\text{PF}_6]$ sind die intermolekularen S...S Abstände 3.066 \AA lang ^[68]. Die beiden TA-Radikale liegen in perfekter Überlappung vor mit einem S...S...S-Winkel der Schwefelatome im Vierring von genau 90° ^[65]. In $(\text{TA})[\text{AlCl}_4]$ zeigen die TA-Moleküle eine Verschiebung. Es werden zwei unterschiedliche intermolekulare S...S-Abstände von 3.05 und 3.11 \AA gefunden, die S...S...S-Winkel im Vierring der Schwefelatome betragen 98° und 82° ^[24]. In $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ liegen die beiden S-Atome in perfekter Überlappung vor mit einem S...S...S-Winkel im Vierring der Schwefelatome von genau 90° . Aufgrund der starken Biegung ist die Überlappung der Phenylringe weniger stark ausgeprägt.

Betrachtet man die Anordnung der Moleküle in der Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, erkennt man die Anordnung eines einfachen AB-Strukturtyps. Abbildung 54 zeigt die Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ in einer abstrakten, einfachen Darstellung. Die grünen Kugeln stellen die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Anionen dar und die roten die zweifach positiv geladenen $(\text{TA}^{\bullet+})_2^{2+}$ -Kationenpaare. Die Anionen sind von acht $(\text{TA})_2^{2+}$ -Kationen in ungefährender Würfelform (KZ = 8) umgeben und die Kationenpaare ebenfalls von acht $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Anionen in ungefährender Würfelform (KZ = 8) umgeben. Es handelt sich somit um eine stark verzerrte CsCl-Struktur. Mit großzügiger Betrachtung der Gitterkonstanten, weist die Elementarzelle gleiche Kantenlängen auf ($a = b = c \approx 10 \text{ \AA}$). Die drei Winkel sind ebenfalls gleich groß, jedoch nicht rechtwinklig ($\alpha = \beta = \gamma \approx 70^\circ \neq 90^\circ$). Die Packung der Ionen in der Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ kann als eine verzerrte, rhomboedrische Variante des CsCl-Typs aufgefasst werden.

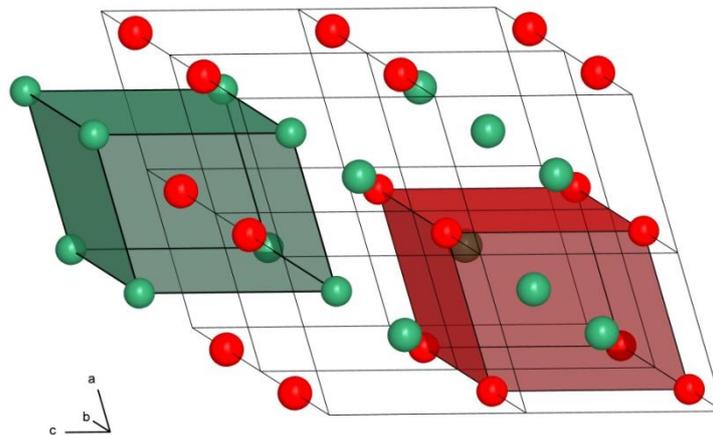


Abbildung 54: Die Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ in einer abstrakten Darstellung. Die grünen Kugeln stellen die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Anionen dar und die roten die zweifach positiv geladenen $(\text{TA})_2^{2+}$ -Kationenpaare. Für die Lage des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clusters wurde der Schwerpunkt auf der Position $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ verwendet. Die Lage des Kationenpaares $(\text{TA}^{\bullet+})_2^{2+}$ wurde auf das Inversionszentrum zwischen zwei benachbarten Radikationen auf der Position $0 \frac{1}{2} 0$ angenommen.

Die Leitfähigkeitsmessung des $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ wurde bei einer konstanten Stromstärke von 1 mA im Temperaturbereich von 310 K bis 365 K durchgeführt. Die Auftragung des Widerstandes gegen die Temperatur (Abbildung 55) zeigt generell das Verhalten eines Halbleiters, da der elektrische Widerstand mit der steigenden Temperatur sinkt, was für Halbleiterverhalten charakteristisch ist. Die spezifische Leitfähigkeit ist relativ gering und beträgt bei 310 K $\sigma_{310\text{K}} = 3.36 \cdot 10^{-10} \text{ S/cm}$ und bei 365 K $\sigma_{365\text{K}} = 3.06 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$.

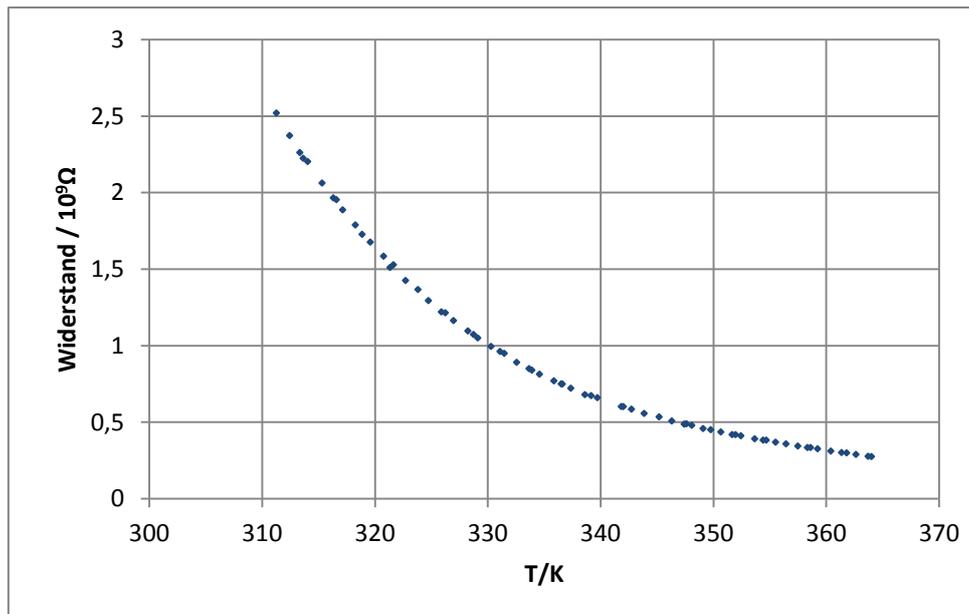


Abbildung 55: Leitfähigkeitsmessung der Verbindung (Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] bei einer Stromstärke von 1 mA in Abhängigkeit der Temperatur. Die Höhe des zylindrischen Probenkörpers betrug 0.28 mm. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Halbleiters.

Um die Größe der Bandlücke des Halbleiters ermitteln zu können, wird der negative natürliche Logarithmus des elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur aufgetragen (Abbildung 56). Durch die erhaltenen Werte wird eine Regressionsgerade gelegt, deren Steigung der Aktivierungsenergie für den thermisch angeregten Elektronenübergang entspricht, da gilt:

$$-\ln\left(\frac{1}{R}\right) = -\frac{\Delta E}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

Die Bandlücke von (Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] ist relativ klein und beträgt 0.83 eV. Die kleine Bandlücke steht im Einklang mit der tiefschwarzen Farbe der Kristalle.

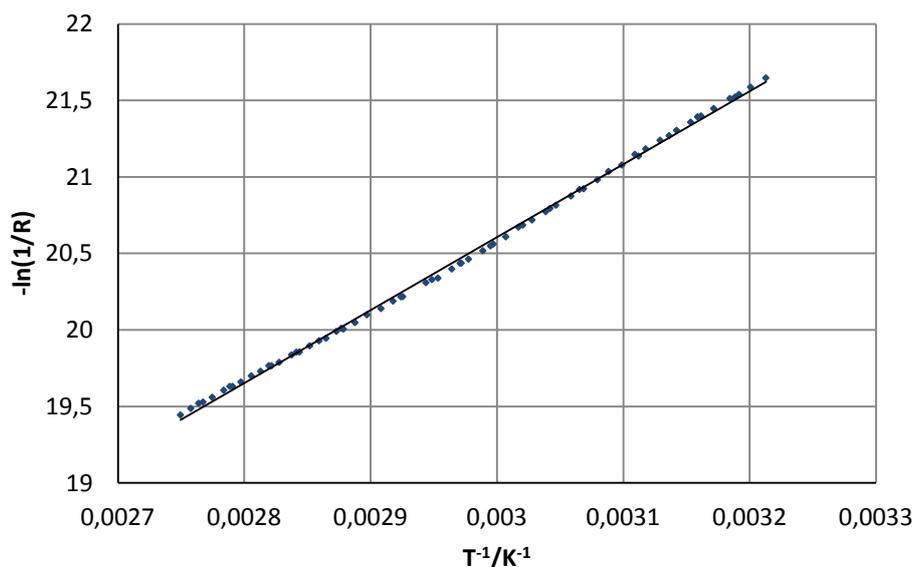


Abbildung 56: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von $(\text{Thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Blaue Punkte = Messwerte, schwarze Linie = Ausgleichsgerade mit kleinster Fehlerquadrats-Anpassung an die Messwerte. Aufgetragen wird der negative natürliche Logarithmus des reziproken elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden lässt sich die Aktivierungsenergie für den thermischen Elektronenübergang des Halbleiters bestimmen. Die Substanz ist ein Halbleiter.

4.2.2. (Tetrakis(methylthio)thianthren) $_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II)

$(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert mit der Zusammensetzung Kation:Anion = 2:1. Es befindet sich in der Einheitszelle ein $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster, zwei $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Moleküle sowie ein Lösungsmittelmolekül, sodass insgesamt vier Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten sind. Da der Cluster zweifach negativ geladen ist, liegen die zwei $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Moleküle als Radikalkationen vor. Die Formeleinheit der Kristallstruktur kann somit als $(\text{TA}(\text{SMe})_4^{\bullet+})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ aufgefasst werden.

Vergleicht man die Bindungslängen im Cluster mit den Bindungslängen des Clusters im Leitsalz, zeigt sich, dass der Cluster unverändert geblieben ist.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem symmetrieunabhängigen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster, zwei vollständigen $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Kationen sowie einen Lösungsmittelmolekül. In Abbildung 57 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben.

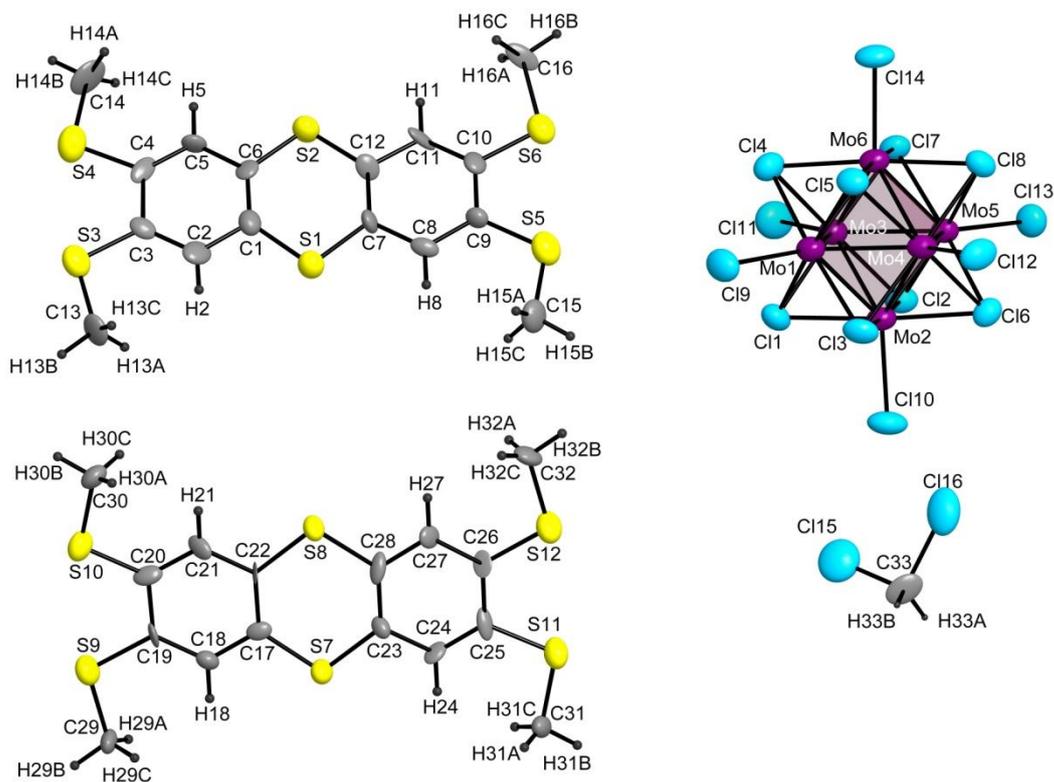


Abbildung 57: Asymmetrische Einheit in der Struktur (Tetrakis(methylthio)thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄]. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

In Abbildung 58 ist die Elementarzelle mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse dargestellt. Die Kationen und Anionen bilden separate Stapel. Die Kationen ordnen sich an den vier Ecken sowie in der Mitte der Einheitszelle und entlang der kristallographischen *b*-Achse in Stapeln an. Die [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster befinden sich zwischen den Strängen der Kationen.

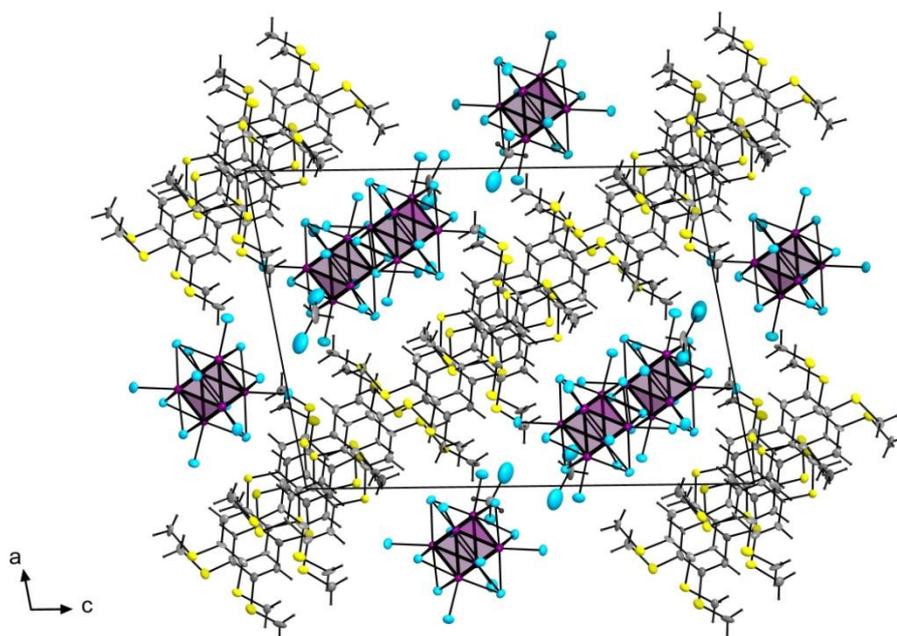


Abbildung 58: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{Tetrakis(methylthio)thianthren})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Blick entlang der kristallographischen b -Achse. Die $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Moleküle bilden entlang der kristallographischen b -Achse Stapel, die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster sind zwischen den Kationen-Stapeln angeordnet. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

Die Radikalkationen bilden im Kristallgitter Stapel, die entlang der kristallographischen b -Achse verlaufen (Abbildung 59). Die $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Moleküle liegen im Stapel etwas versetzt zueinander, sodass die π -Systeme der aromatischen Ringe gut überlappen können (Abbildung 60). Im Stapel kommt es zu einer schwach ausgeprägten Paarbildung, die an den $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abständen erkennbar ist. Die $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände betragen alternierend 3.9 und 4.1 Å. Diese Abstände liegen außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Schwefelatome (3.6 Å), weshalb eine direkte Wechselwirkung zwischen den Schwefel-Atomen zwischen den Molekülen des Stapels nur schwach vorhanden ist. Eine Wechselwirkung über die π -Systeme ist aufgrund der Abstände (3.9 Å) zwischen den Phenylringen ebenso nur sehr schwach möglich. In den $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Kationen befinden sich die Atome nahezu in einer Ebene, was sich in einem Faltungswinkel von 179° im Molekül ausdrückt.

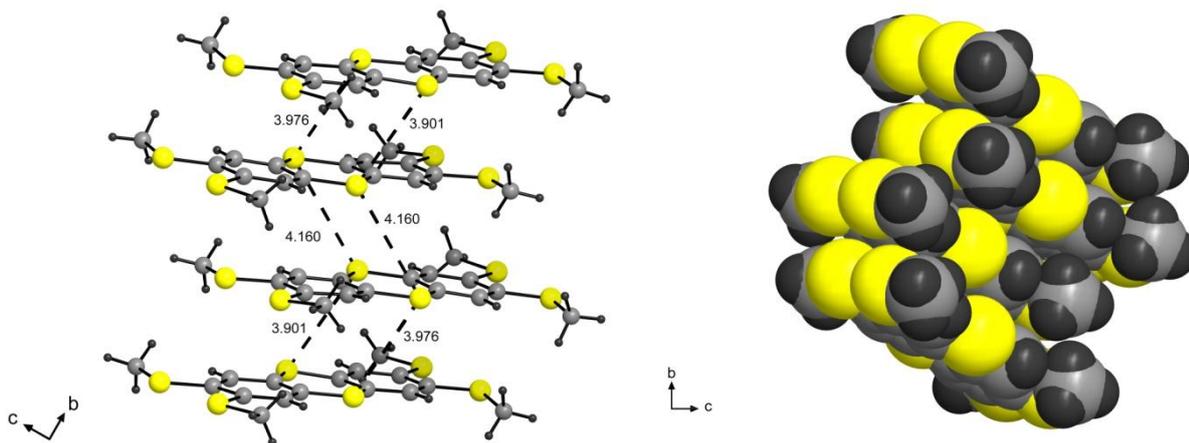


Abbildung 59: Links: Stapel von Radikalkationen aus Sicht der kristallographische a -Achse. Die intermolekularen Abstände zwischen den Schwefelatomen sind nahezu äquidistant (durch gestrichelte Linien gezeichnet, die Abstände sind in Å angegeben). Rechts: Das Kalottenmodell der Radikalkationen, hier ist der Versatz der Moleküle deutlich zu sehen.

Als Folge der Oxidation sind die Molekülgerüste wie erwartet eingeebnet. Die Einebnung der Molekülgerüste führt zu signifikanten Strukturänderungen. Die S-C-Bindungen verkürzen sich, die Innenwinkel C-S-C und C-C-S nehmen zu, und die Außenwinkel C-C-S verengen sich (Tabelle 19). In der neutralen Form betragen die S-C-Bindungslängen durchschnittlich 1.78 Å. In der oxidierten Form sind diese Bindungen auf 1.73 Å verkürzt, was auf den radikalischen Charakter hindeutet. Bei den bislang untersuchten Charge-Transfer-Addukten des TA(SMe)₄ mit den Elektronenakzeptoren TCNQ und TCNE bleibt der Faltungswinkel von etwa 130° erhalten [29]. Die Einebnung des Moleküls, die für Chalkogenanthren-Radikationen typisch ist, wird für TA(SMe)₄ damit hier erstmals beobachtet.

Tabelle 19: Vergleich charakteristischer Strukturdaten von TA(SMe)₄ und seinen Radikalkationen.

Substanz	Faltungswinkel	d(S-C) / Å	∠C-S-C	∠S-C-C _(außen)	∠S-C-C _(innen)
(TA(SMe) ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄](II)	179°	1.73	106°	114°	126°
TA(SMe) ₄ (TCNQ)	125°[27]	1.78	99.8°	120.5°	119.7°
TA(SMe) ₄ (TCNE)	126.3°[27]	1.77	99.5°	120.5°	119.8°
TA(SMe) ₄	129.7° [69]	1.78	99°	120.5°	119.8°

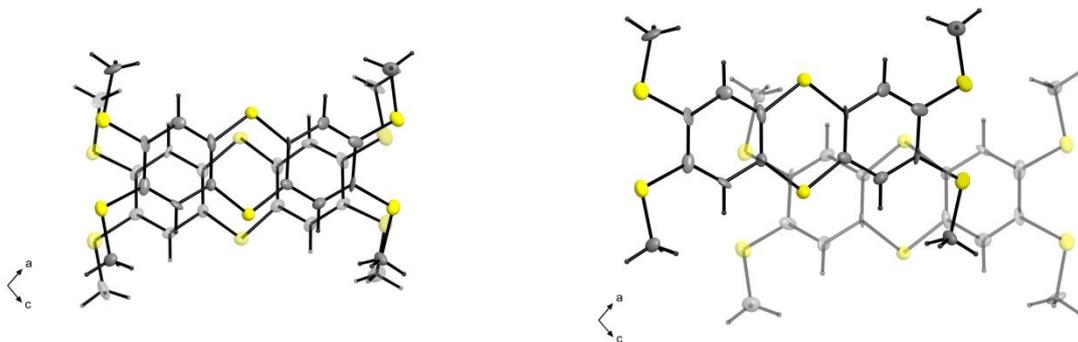


Abbildung 60: Rechts: Aufsicht auf jeweils zwei aufeinander liegende $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Kationen aus Sicht der kristallographische b -Achse. Links: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Kationen benachbarte Paare aus Sicht der kristallographische b -Achse.

Bei genauerer Betrachtung der Kationen-Stapel im Kristallgitter entlang der kristallographischen a -Achse zeigt sich, dass die Stapel nicht vollständig isoliert vorliegen, sondern in einem Zick-Zack-Muster angeordnet sind (Abbildung 61). Der Abstand zwischen den Schwefelatomen der Methylthiogruppe benachbarter Stapel beträgt ca. 3.3 \AA und ist somit kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Schwefelatome (3.6 \AA). Somit ist eine schwache Wechselwirkung zwischen den Stapeln möglich. In dieser Kristallstruktur finden sich die kürzesten zwischenmolekularen Abstände der Schwefelatome nicht zwischen den Molekülen im Stapel sondern zwischen Molekülen benachbarter Stapel.

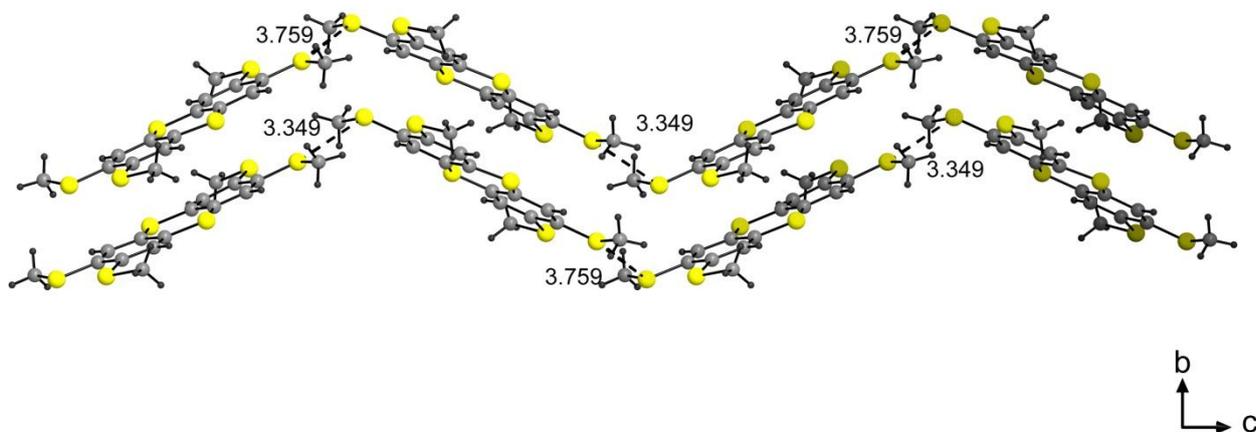


Abbildung 61: Die $\text{TA}(\text{SMe})_4$ -Kationen bilden ein Zick-Zack-Muster entlang der c -Achse. Der Abstände zwischen den Schwefelatomen der Thiomethylgruppe benachbarter Stapel sind durch die gestrichelten Linien gezeichnet, die Abstände sind in Å angegeben.

Die dunkle Farbe der Verbindung und der räumliche Aufbau der Struktur deuten auf eine elektrische Leitfähigkeit hin. In der durchgeführten Messung zeigt die Substanz Halbleiterverhalten. Die Auftragung des Widerstandes gegen die Temperatur (Abbildung 62) zeigt das Verhalten eines Halbleiters, da der Widerstand mit steigender Temperatur sinkt, was für einen Halbleiter charakteristisch ist. Aus dem Arrhenius-Plot kann die Aktivierungsenergie für den Übergang der Elektronen ins Leitungsband ermittelt werden, was zur Abschätzung der Bandlücke genutzt werden kann. Die Bandlücke von $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist klein und beträgt 0.6 eV. Die spezifische Leitfähigkeit ist hingegen relativ gering und beträgt bei 304 K $\sigma_{304\text{K}} = 1.53 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ und bei 334 K $\sigma_{334\text{K}} = 4.67 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$.

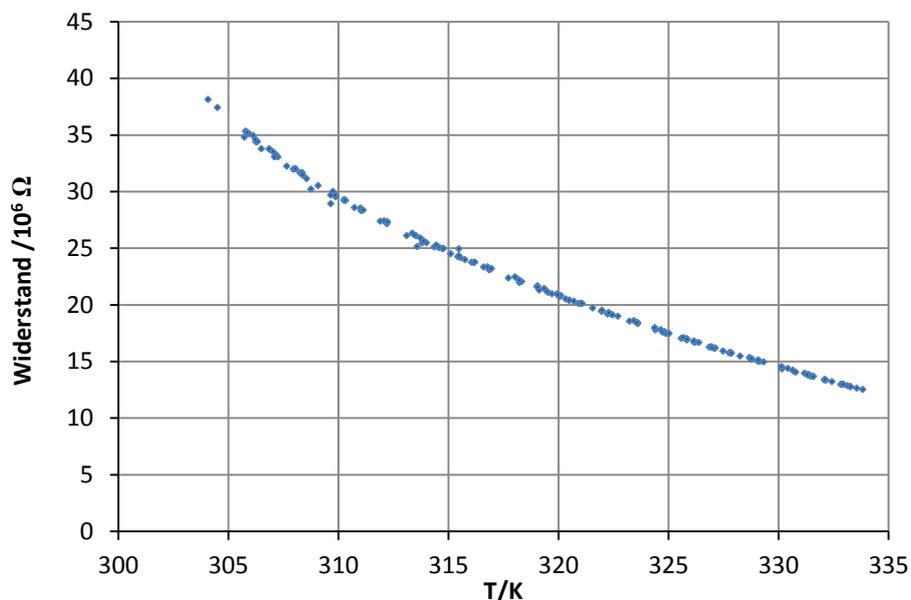


Abbildung 62: Die Leitfähigkeit der Verbindung $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei einer Stromstärke von 0.1 mA in Abhängigkeit der Temperatur. Die Höhe des zylindrischen Probenkörpers betrug 1.93 mm. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Halbleiters.

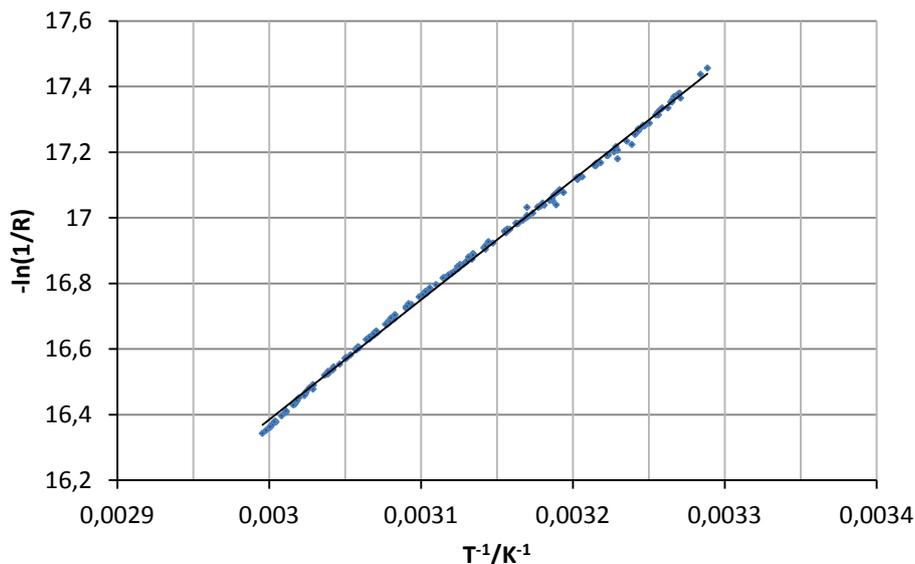
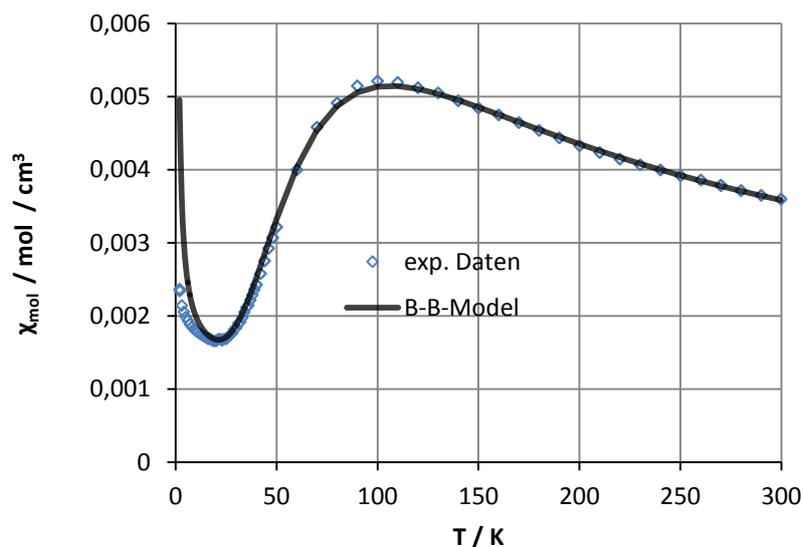
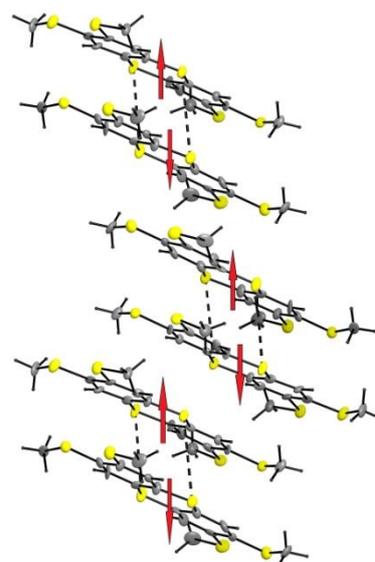


Abbildung 63: Arrhenius Auftragung der Leitfähigkeit von $(TA(SMe)_4)_2[Mo_6Cl_{14}] \cdot CH_2Cl_2$.

Das Ergebnis der Messung der molaren magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur ist in Abbildung 64 dargestellt. Die Suszeptibilität steigt von 20 bis 100 K zunächst an und fällt danach exponentiell bzw. hyperbolisch ab. Dieses Verhalten ist typisch für antiferromagnetische Substanzen, die Neel-Temperatur beträgt etwa 100 K. Oberhalb dieser Temperatur ist die Substanz vorwiegend paramagnetisch, darunter überwiegt die Kopplung der freien Elektronenspins. Der Anstieg der Suszeptibilitätswerte unterhalb von 20 K ist auf paramagnetische Verunreinigungen der Probe zurückzuführen.



(A)



(B)

Abbildung 64: (A) Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Messwerte wurden einer diamagnetischen Korrektur des Moments der Probenkapsel unterzogen. Leere Quadrate repräsentieren experimentelle Daten, die durchgezogene Linie stellt die beste Anpassung an das Bleaney-Bowers-Modell dar. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Antiferromagneten. (B) Schematische Darstellung für die Spinkopplung zwischen den Dimeren.

Die experimentellen Daten wurden nach Gleichung (Gl. 2.18) angepasst. In Abbildung 64 stellt die durchgezogene Linie die beste Anpassung an das Bleaney-Bowers-Modell dar. Der beste Fit ergibt eine Kopplungskonstante $J = -119.7 \text{ cm}^{-1}$, einen Landé g -Faktor von 2.087, einer paramagnetischen Verunreinigung $\rho = 0.85\%$ und einen TIP von $0.0013 \text{ emu/cm}^{-3}$. Die ermittelte Kopplungskonstante weist auf starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen in Substanz (II) hin. Auf Basis der Ergebnisse der Strukturaufklärung kann modellhaft ein Muster für die Spinkopplung zwischen benachbarten Radikalkationen aufgestellt werden. Die Annahme liegt nahe, eine Spinkopplung zwischen jeweils zwei benachbarten $\text{TA}(\text{SMe})_4^{\bullet+}$ -Kationen anzunehmen. Hierzu bieten sich die beiden im Stapel am nächsten benachbarten Moleküle an (Abb. 64 (B)). Die magnetischen Messungen passen zu dem Ergebnis der Strukturaufklärung, welche die Paarbildung der $\text{TA}(\text{SMe})$ -Radikalkationen, die sich an einem Stapel anordnen, zeigt.

In Abbildung 65 ist die Auftragung für die korrigierten Werte von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur gezeigt. Im Temperaturbereich von 120 bis 300 K zeigt die magnetische Messung lineares Verhalten. Die Extrapolation der linear angepassten Messwerte liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta = -286.77$ K. Dieser sehr hohe Wert bekräftigt die starke antiferromagnetische Wechselwirkung in der magnetischen Struktur der Verbindung, die auch bei höheren Temperaturen immer noch einen Anteil hat.

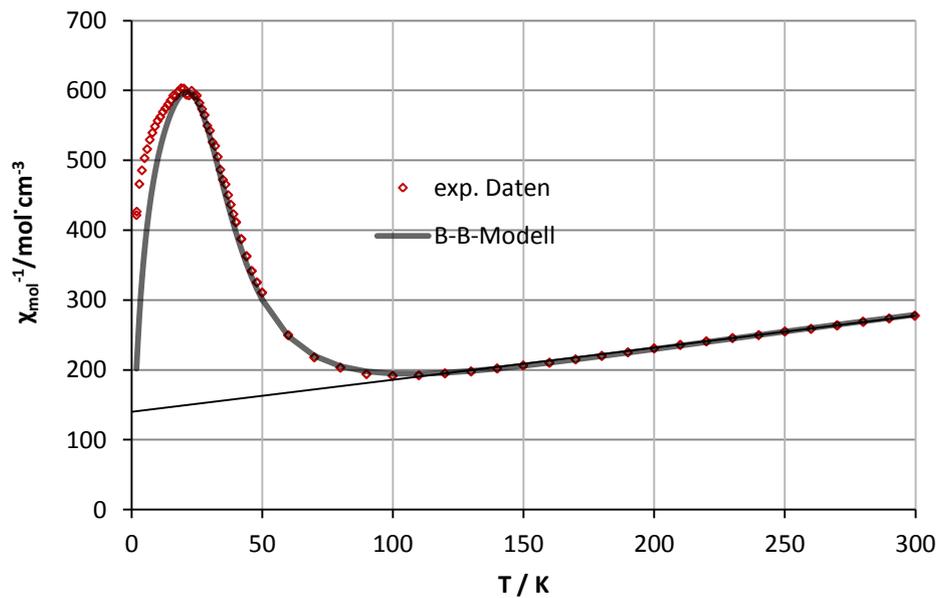


Abbildung 65: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Es sind die diamagnetischen korrigierten Messwerte aufgetragen. Leere Quadrate repräsentieren experimentelle Daten, die durchgezogene Linie stellt die beste Anpassung an das Bleaney-Bowers-Modell.

4.2.3. (Tetramethoxythianthren)₃[Mo₆Cl₁₄] (III)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von (TA(OMe)₄)₃[Mo₆Cl₁₄] (**III**) besteht aus einem halben [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster, einem vollständigen und einem halben TA(OMe)₄-Kation. Somit liegen pro Cluster-Anion drei organische Moleküle vor. Der Cluster ist zentrosymmetrisch und liegt zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit der Zelle. In der Elementarzelle ist somit eine Formeleinheit (TA(OMe)₄)₃[Mo₆Cl₁₄] vorhanden. Die [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster befinden sich in der Mitte der Elementarzellenkante in *a* Richtung. Die TA(OMe)₄-Moleküle ordnen sich in der Mitte der Einheitszelle an.

In Abbildung 66 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben. Die erweiterte Einheitszelle von Verbindung (**III**) ist in Abbildung 67 in einem Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse dargestellt.

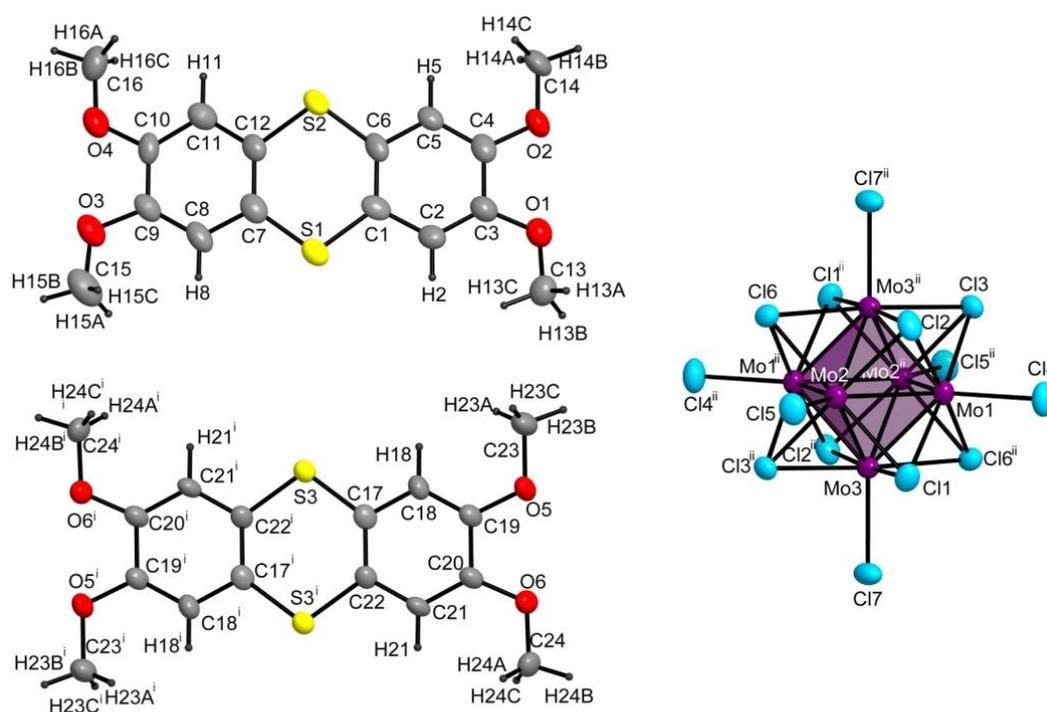


Abbildung 66: Erweiterte asymmetrische Einheit der Struktur von (Tetramethoxythianthren)₃[Mo₆Cl₁₄], samt Symmetrieoperationen *i* = 1-*x*, 1-*y*, 1-*z* und *ii* = 1-*x*, 2-*y*, -*z*. In der Mitte der Mo₆-Oktaeder und im Zentrum des TA(OMe)₄-Moleküls in der Mitte der Strecke S3-S3^{*i*} befindet sich ein Inversionszentrum. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

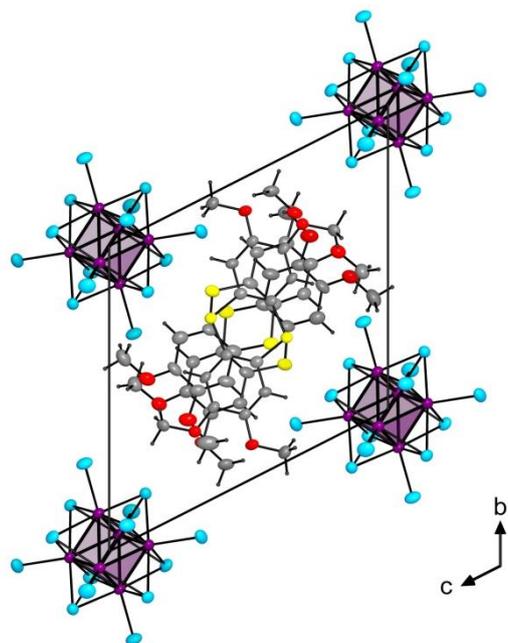


Abbildung 67: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ im Blick entlang der kristallographischen a -Achse. In der Mitte der EZ ordnen sich die $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Kationen zu einem Stapel entlang der kristallographischen a -Achse. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster besetzen die Ecken der Elementarzelle.

Da der Cluster als zweifach negativ geladen angenommen werden muss, kann man zwei verschiedene Valenzmodelle für die Zuordnung der Ionenladungen der drei $(\text{TA}(\text{OMe})_4)$ -Moleküle entwickeln.

Valenzmodell 1: Zwei der $(\text{TA}(\text{OMe})_4)$ -Moleküle sind kationische Radikale. Die beiden $(\text{TA}(\text{OMe})_4^{\bullet+})$ -Ionen haben daher zwei positive Ladungen. Das dritte $(\text{TA}(\text{OMe})_4)$ -Molekül liegt als neutrales Molekül vor. Der kationische Strukturteil lässt sich somit als $(\text{TA}(\text{OMe})_4^{\bullet+})_2(\text{TA}(\text{OMe})_4)^0$ formulieren.

Valenzmodell 2: Zwei der $(\text{TA}(\text{OMe})_4)$ -Moleküle liegen formal als neutrale Molekül vor, das dritte als Dikation. Die asymmetrische Einheit der Struktur enthält demnach durch die Inversionssymmetrie ein halbes $\text{TA}(\text{OMe})_4^{2+}$, ein ganzes $(\text{TA}(\text{OMe})_4)^0$ und ein halbes $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster.

Das zentrosymmetrische $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Molekül weist ein Faltungswinkel von genau 180° auf und ist völlig planar. Das andere $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Molekül liegt komplett in der asymmetrischen Einheit und weist ein Faltungswinkel von 175.6° auf. Beide Moleküle sind eben. Eine Unterscheidung des Ladungszustands nur aufgrund der Planarität ist nicht möglich. Die Verteilung der zwei positiven Ladungen auf drei $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle aus den Daten der Kristallstrukturanalyse bleibt daher eine offene Frage.

Valenzmodell 2 enthält nur diamagnetische Moleküle im Singulett-Grundzustand, während für Valenzmodell 1 paramagnetische Eigenschaft erwartet werden können. Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Substanz (**III**) könnte zur Bevorzugung eines der beiden Modelle beitragen.

Die $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle bilden einen Stapel, innerhalb derer die Moleküle sich zu $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_2$ -Paaren anordnen (Abb. 68). Die Paarbildung zeigt sich an den $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abständen, die im Paar bei etwa 3.49 \AA liegen. Der Abstand ist deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Schwefelatome (3.8 \AA). Oberhalb und unterhalb der Molekülebenen der Paare befindet sich das zentrosymmetrische $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Molekül, welches um etwa 45° verdreht vorliegt. Die $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände zwischen den Paaren und dem verdrehten zentrosymmetrischen $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Molekül betragen 3.47 \AA und 3.99 \AA . Dass der Unterschied dieser beiden $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände so deutlich ist, liegt auch daran, dass die Moleküle der Paare und das einzelne Molekül nicht parallel zueinander angeordnet sind.

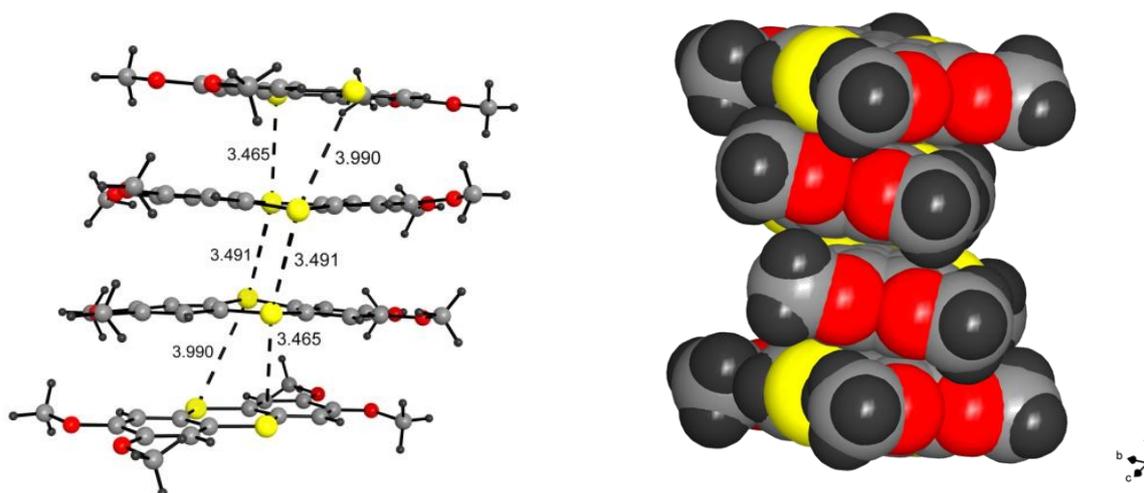


Abbildung 68: Links: Stapel von $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Molekülen aus Sicht der kristallographische a -Achse. Die Abstände deuten auf Paarbildung im Stapel hin. Rechts: Das Kalottenmodell der $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle. Hier ist die Verdrehung der Moleküle deutlich zu sehen.

Die gefundene Anordnung der $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle unterscheidet sich von den Anordnungen in den literaturbekannten Verbindungen. In der Struktur von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)[\text{SbCl}_6]^{[29]}$ bilden die $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle Stapel mit äquidistanten Abständen von 3.53 \AA . Die einzelnen Moleküle sind parallel zueinander angeordnet und um etwa 35° gegeneinander verdreht (Abbildung 17). Die $\text{TA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle in den Strukturen von $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{I}_3]^{[29]}$ und $\text{TA}(\text{OMe})_4[\text{Br}_3]^{[30]}$ bilden Paare, die sich in Stapeln anordnen. In der Struktur der Substanz (**III**) besteht der Stapel aus alternierenden $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_2$ -Paaren und einen einzelnen

TA(OMe)₄-Molekül. Während das zentrosymmetrische TA(OMe)₄-Molekül völlig planar ist, weist das andere TA(OMe)₄-Molekül, welches komplett in der asymmetrischen Einheit liegt, eine Faltung von 175.6° auf. Dies ist eine Folge der Paarbildung über S...S-Kontakte. Als Folge der Oxidation werden die Molekülgerüste wie erwartet eingeebnet. Die Einebnung der Molekülgerüste führt zu signifikanten Strukturänderungen. Die S-C-Bindungen verkürzen sich, die Innenwinkel C-S-C und C-C-S nehmen zu, und die Außenwinkel C-C-S verengen sich (Tabelle 20). Die Bindungslängen beider unabhängigen Moleküle stimmen mit den Literaturwerten der radikalischen Form überein.

Tabelle 20: Vergleich charakteristischer Strukturdaten von TA(OMe)₄ und seinen Radikalkationen.

Substanz	Faltungswinkel	d(S-C)	∠C-S-C	∠S-C-C _(außen)	∠S-C-C _(innen)
(TA(OMe) ₄) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] (III)	180°	1.74	106.5°	114°	127°
	175.6°	1.73	107°	114°	126°
(TA(OMe) ₄)[SbCl ₆]	180° [29]	1.72	107°	115°	126°
(TA(OMe) ₄)[I ₃]	172° [29]	1.73	107°	114°	126°
(TA(OMe) ₄)[Br ₃]	174° [30]	1.74	107°	113°	127°
TA(OMe) ₄	126° [69]	1.78	100°	119°	121°

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, dass (TA(OMe)₄)₃[Mo₆Cl₁₄] ein Halbleiter ist. Die Auftragung des negativen natürlichen Logarithmus des elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur (Abbildung 70) zeigt durch die annähernd lineare Funktion das Verhalten eines Halbleiters mit einer sehr kleinen Bandlücke von 0.5 eV. Die spezifische Leitfähigkeit ist jedoch gering und beträgt bei 300 K $\sigma_{300K} = 2.56 \cdot 10^{-8}$ S/cm und bei 354 K $\sigma_{354K} = 1.09 \cdot 10^{-7}$ S/cm.

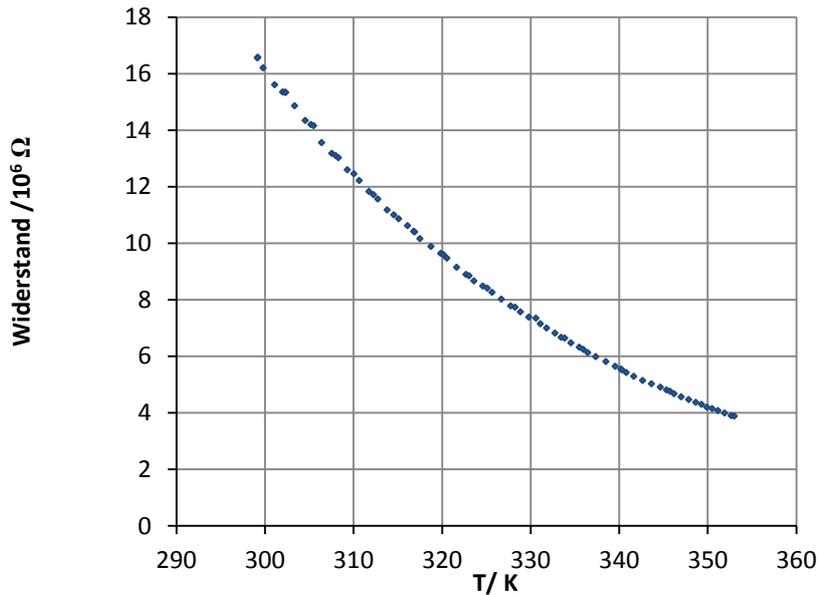


Abbildung 69: Die Leitfähigkeit von $(\text{Tetramethoxythianthren})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ bei einer Stromstärke von 0.2 mA. Die Höhe des zylindrischen Probenkörpers betrug 0.14 mm. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Halbleiters.

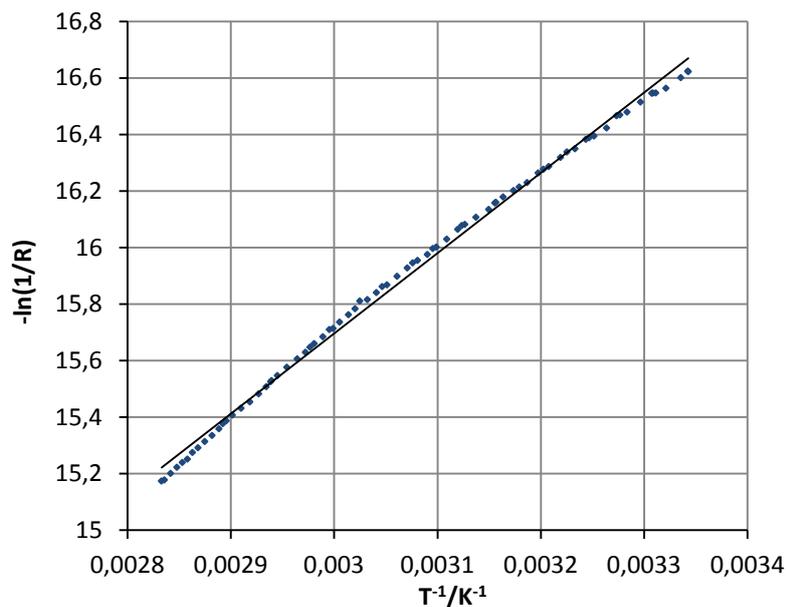


Abbildung 70: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$.

Die Messung der molaren magnetischen Suszeptibilität zeigt in der Darstellung χ_{mol} gegen T der Messwerte den in Abb. 71 gezeigten Verlauf paramagnetische Eigenschaften. In Abbildung 72 ist die Curie-Weiss-Auftragung für die korrigierten Werte von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur gezeigt. Die Messwerte bei Temperaturen oberhalb von 15 K zeigen keinen linearen Verlauf. Aus diesem Grund wurden nur die Messwerte bis ca. 10 K betrachtet.

Die Ausgleichsgerade durch die Messwerte verläuft nicht durch den Ursprung, die Substanz erfüllt in guter Näherung das Curie-Weiss-Gesetz. Die Extrapolation der linear angepassten Messwerte liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von nur $\Theta = -4.8$ K. Aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0.51$ BM. Dieses sehr kleine magnetische Moment ist unbedeutend. Die Probe erhielt offenbar Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung. $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ist damit im Wesentlichen eine diamagnetische Substanz. Das Auftreten kleiner paramagnetischer Momente, die sich bei tiefen Temperaturen zeigen, ist ein bekanntes Phänomen. Die geringe Leitfähigkeit und das erste Näherung diamagnetische Verhalten spricht für das Valenzmodell 2 gemäß der Ladungsverteilung $(\text{TA}(\text{OMe})_4^0)_2(\text{TA}(\text{OMe})_4)^{2+}[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. Aber auch Valenzmodell 1 mit zwei Radikalkationen ist denkbar. Dies setzt dann allerdings voraus, dass die Spinnkopplung im Paar $(\text{TA}(\text{OMe})_4^{\bullet+})_2^{2+}$ sehr stark ist.

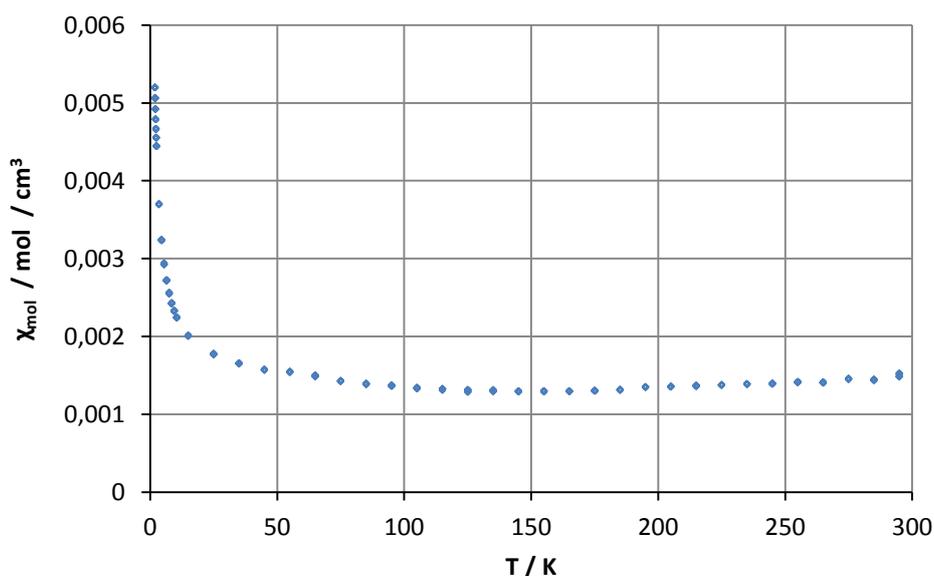


Abbildung 71: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Messwerte wurden einer diamagnetischen Korrektur des Moments der Probenkapsel unterzogen.

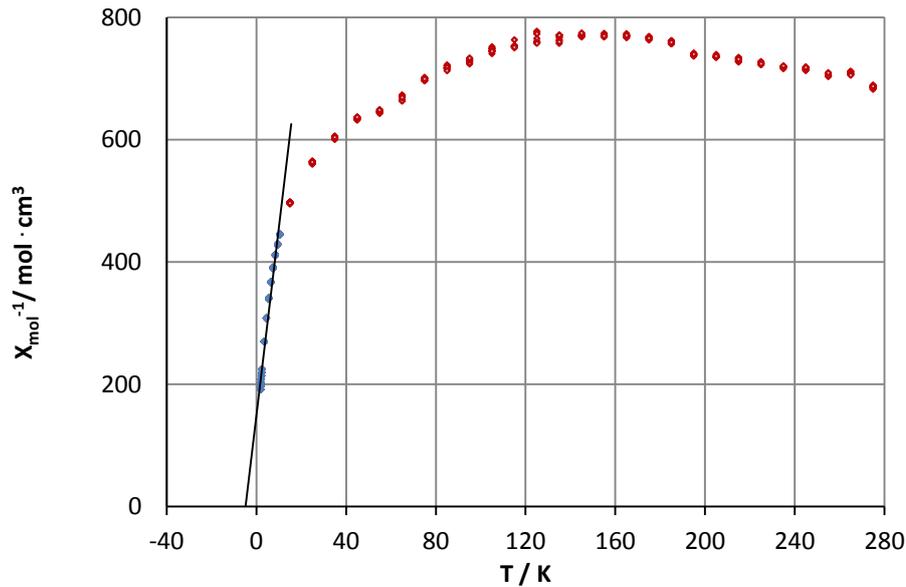


Abbildung 72: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Es sind die diamagnetischen korrigierten Messwerte aufgetragen. Durch die blau markierten Messpunkte wurde eine Regressionsgerade gelegt, die durch Extrapolation aus $\chi^{-1} = 0$ zu einer Curie-Weiss-Temperatur von -4.8 K führt.

4.2.4. (Tetramethoxyselenanthren) $_2$ [$\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$] (IV)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]_2$ besteht aus einem kristallographisch unabhängigen $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ -Radikalkation und einem halben $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster. In Abbildung 73 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben. In Abbildung 74 ist die erweiterte Elementarzelle mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse gezeigt. Die Kationen bilden separate Stapel. Die Kationen ordnen sich in der Mitte der Elementarzelle und in der a - b -Fläche an. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster befinden sich zwischen den Strängen der Kationen.

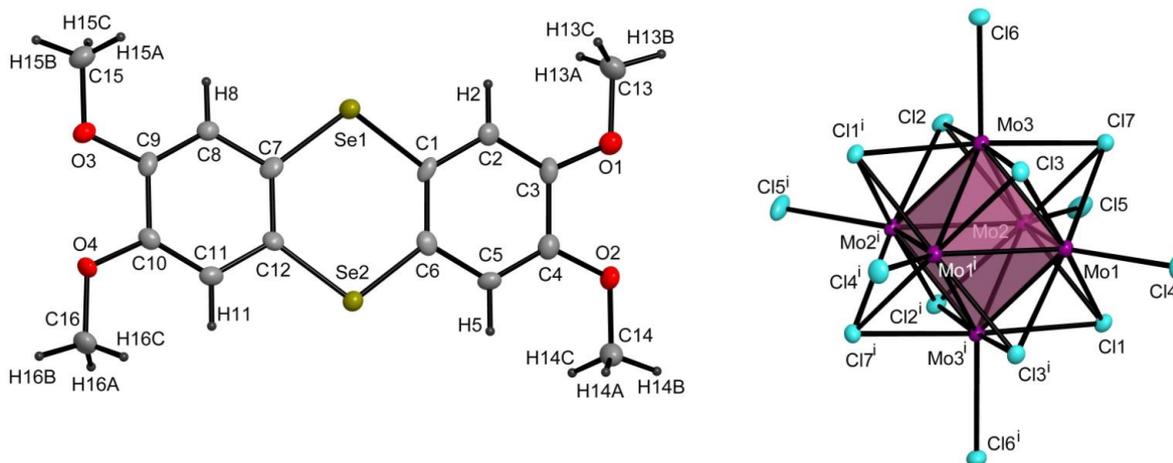


Abbildung 73: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Struktur $(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, samt Symmetrieoperation $i = 1-x, y, 3/2-z$. Die erweiterte asymmetrische Einheit enthält ein kristallographisch unabhängiges Tetramethoxyselenanthren-Radikalkation und einen $[\text{Mo}_2\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

Die Verbindung $(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ kristallisiert mit der Zusammensetzung Kation:Anion = 2:1. Es befinden sich in der Einheitszelle ein $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ und zwei $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle, sodass insgesamt eine Formeleinheit in der Elementarzelle enthalten ist. Da der Cluster zweifach negativ geladen sind, liegen alle beiden $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle als Radikalkationen vor. Vergleicht man die Bindungslängen im Cluster mit den Bindungslängen des Clusters im Leitsalz, zeigt sich, dass der Cluster unverändert geblieben ist.

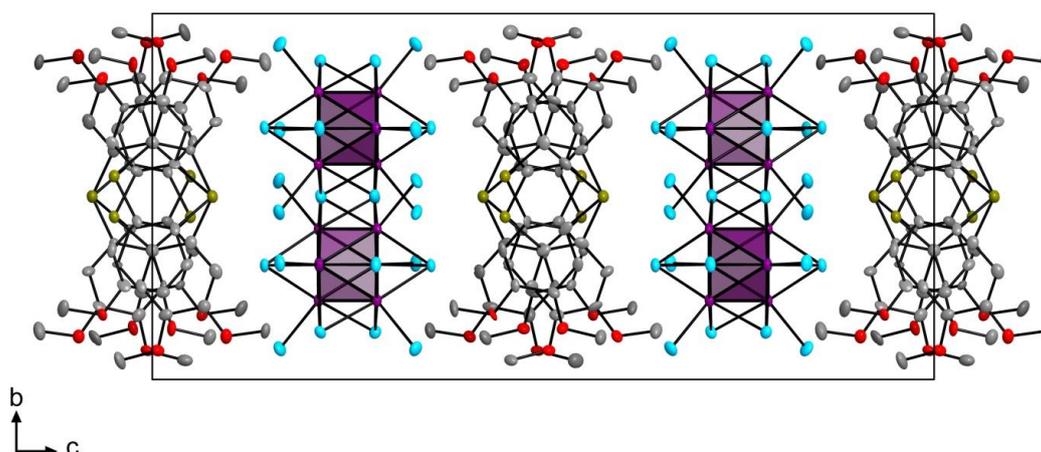


Abbildung 74: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ im Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster befinden sich zwischen den Strängen der Kationen. Die $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ -Moleküle besetzen mit allen Atomen die allgemeine Lage. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert. Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Radikalkationen bilden im Kristall Paare, die sich zu Stapeln anordnen. Innerhalb eines Paares sind die Selenatome aufeinander zu bewegt, wie es typischerweise in einem σ -Dimer der Fall ist. Die π -Systeme der aromatischen Ringe können hier aufgrund der leichten Verschiebung der Moleküle nicht gut überlappen (Abb. 75). Hier liegt also vorwiegend nur eine σ -Dimerisierung vor.

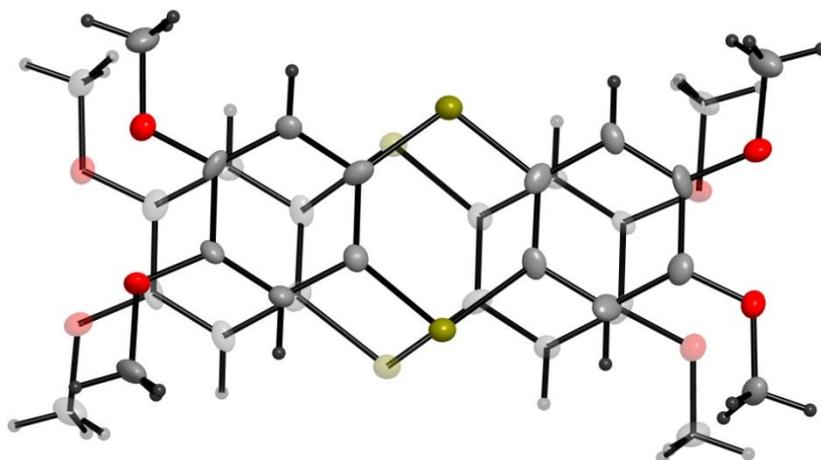


Abbildung 75: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende $\text{SeA}(\text{OMe})_4^+$ -Kationen. Der Blick ist senkrecht zur Molekülebene.

Die Paarbildung ist auch an den $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abständen erkennbar, die innerhalb eines Paares bei etwa 3.3 \AA , zwischen den Paaren hingegen bei ca. 4.1 \AA liegen (Abb. 76). Dieser zweite Abstand liegt knapp außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Selenatome (3.8 \AA), weshalb eine direkte Wechselwirkung zwischen Selen-Atomen benachbarter Paare nur sehr schwach vorhanden sein kann. Eine Wechselwirkung über die π -Systeme ist aufgrund der etwas geringeren Abstände zwischen den Phenylringen allerdings möglich.

In den $\text{SeA}(\text{OMe})_4^+$ -Kationen befinden sich die meisten Atome in einer Ebene, ein Selenatom ist jedoch etwas aus dieser ausgelenkt. Dadurch ergibt sich ein Faltungswinkel von 176° im Molekül.

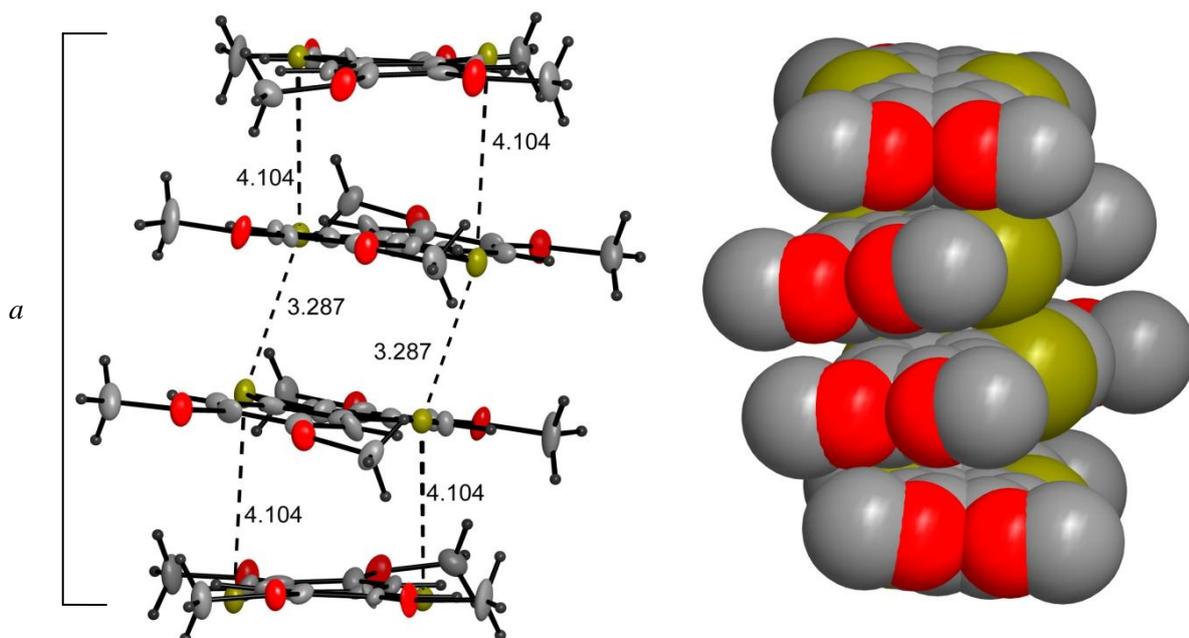


Abbildung 76: Links: Stapel von Radikalkationen in der Struktur von $(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Abstände deuten auf Dimere-Einheiten im Stapel hin. Rechts: Das Kalottenmodell der Radikalkationen, hier ist die Verdrehung der Moleküle senkrecht zur Stapelrichtung deutlich zu sehen.

Der gefundenen Anordnung der $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ -Kationen ähnelt die Anordnung in der Struktur von $\text{SeA}(\text{OMe})_4[\text{I}_3]$ ^[31]. In dieser literaturbekannten Struktur lagern sich die $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ -Kationen zu Dimeren zusammen, die sich in einem stufenförmigen Stapel anordnen. Der dabei erreichte intermolekulare $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand von 3.24 Å ist etwas kürzer als der intermolekulare $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Abstand der Dimere in Struktur (IV). Beide Strukturen zeigen ähnliche Molekülstrukturen (Tabelle 20). Als Folge der Oxidation werden die Molekülgerüste wie erwartet eingeebnet. Die Einebnung führt zu signifikanten Strukturänderungen. Die Se-C-Bindungen verkürzen sich, die Innenwinkel C-Se-C und C-C-Se nehmen zu, und die Außenwinkel C-C-S verengen sich (Tabelle 21). Die Bindungslängen beider Moleküle stimmen mit den Literaturwerten der radikalischen Form überein.

Tabelle 21: Vergleich charakteristischer Strukturdaten von $\text{SeA}(\text{OMe})_4$ und seinen Radikalkationen.

Substanz	Faltungswinkel	$d(\text{Se-C}) / \text{Å}$	$\angle\text{C-Se-C}$	$\angle\text{Se-C-C}_{(\text{außen})}$	$\angle\text{Se-C-C}_{(\text{innen})}$
$(\text{SeA}(\text{OMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (IV)	176°	1.87	105°	113°	127°
$(\text{SeA}(\text{OMe})_4)[\text{I}_3]$	174° [29]	1.87	106°	113°	127°
$\text{SeA}(\text{OMe})_4$	129° [70]	1.93	97°	118°	122°

Es wurde versucht eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit an der Substanz durchzuführen, allerdings konnten keine auswertbaren Messergebnisse erzielt werden, da nur eine geringe Menge der Substanz vorhanden war. Es stand eine Schicht von nur 0.07 mm zur Verfügung.

Eine magnetische Messung konnte dagegen durchgeführt werden. Trotz großer Streuung der Messwerte zeigt die Messung, dass die Substanz schwach magnetisch ist. Die molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} nimmt mit steigender Temperatur antiproportional ab (Abb. 77, rot); die Auftragung $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$ zeigt demnach einen linearen Verlauf (Abb. 77, blau).

Aus der Auftragung $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur kann das magnetische Moment bestimmt werden. Berücksichtigt wurden hierzu nur die Messwerte bis 10 K, da die Messwerte oberhalb von 10 K sehr stark streuen. Für die Substanz ergibt sich ein Wert von $0.6 \mu_{\text{B}}$. Dies deutet darauf hin, dass durch die Dimerisierung der Radikalkationen die beiden ungepaarten Elektronen jedes Radikalkationenpaars zu stark gekoppelt sind, um hier messbare Effekte zu verursachen. Das kleine paramagnetische Moment ist sehr wahrscheinlich auf Verunreinigungen der Probe zurückzuführen. Die Substanz ist im Wesentlichen diamagnetisch.

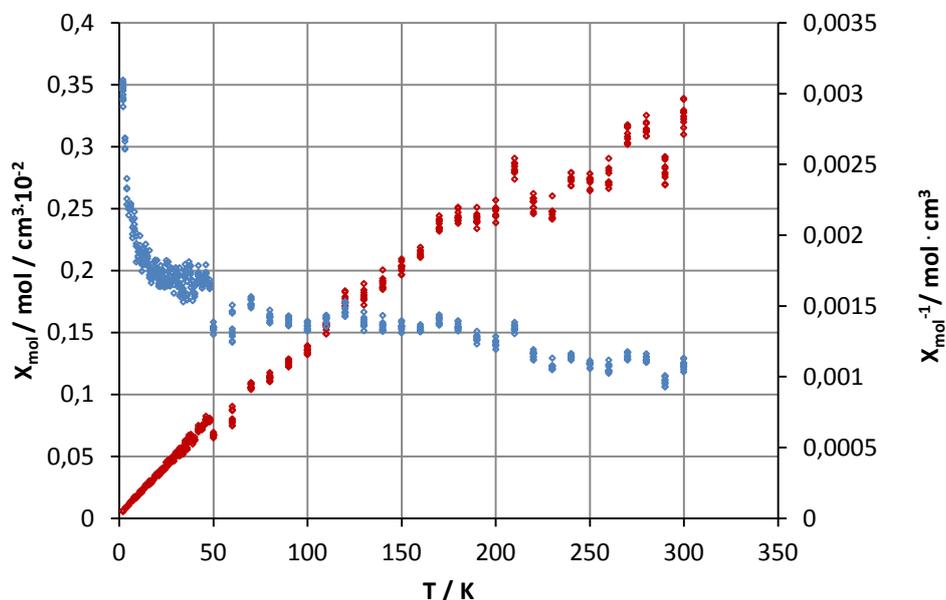


Abbildung 77: Blau: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von (Tetramethoxyselenanthren) $_2$ [Mo $_6$ Cl $_{14}$]. Die Messwerte wurden einer diamagnetischen Korrektur des Moments der Probenkapsel unterzogen. Rot: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für (Tetramethoxyselenanthren) $_2$ [Mo $_6$ Cl $_{14}$]. Es sind die diamagnetisch korrigierten Messwerte aufgetragen.

4.2.5. (Tetrakis(methylthio)pyren)₄[Mo₆Cl₁₄] (V)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von (Tetrakis(methylthio)pyren)₄[Mo₆Cl₁₄] enthält zwei kristallographisch unabhängige Pyren(SMe)₄-Radikalkationen und ein halbes [Mo₂Cl₁₄]²⁻-Cluster. In Abbildung 78 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben.

Die erweiterte Einheitszelle der Verbindung (Tetrakis(methylthio)pyren)₄[Mo₆Cl₁₄] ist in Abbildung 79 in einem Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse dargestellt. In der Mitte der Einheitszelle befindet sich der [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster. Die Pyren(SMe)₄-Moleküle bilden Stapel mit einem äquidistanten Abstand.

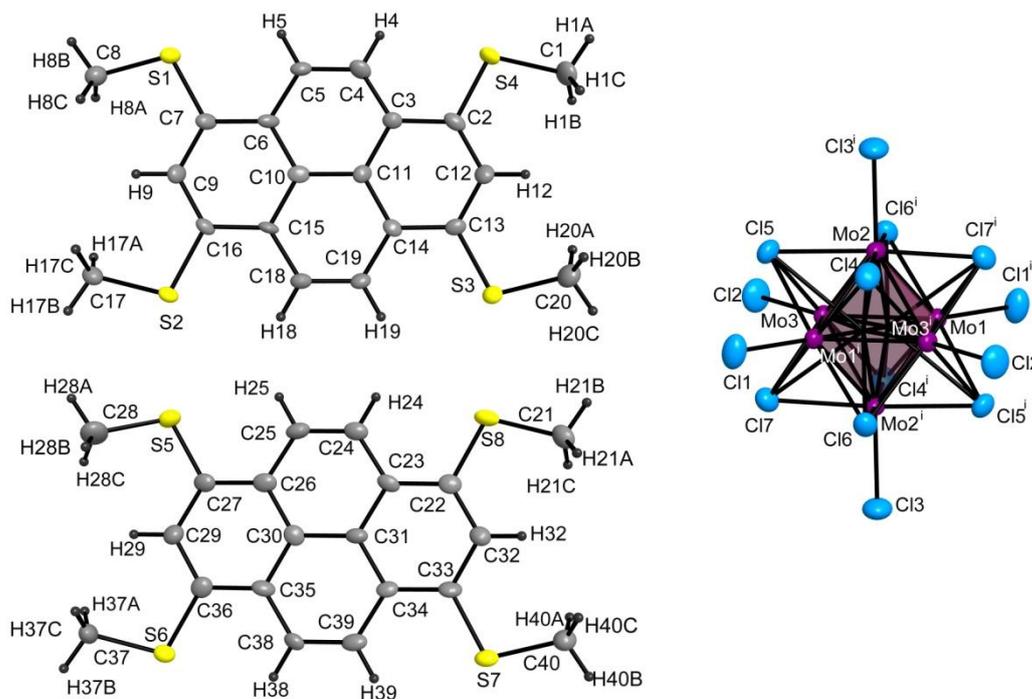


Abbildung 78: Erweiterte asymmetrische Einheit der Struktur von (Pyren(SMe)₄)₄[Mo₆Cl₁₄], samt Symmetrieoperation *i* = 1-*x*, 1-*y*, 1-*z*. In der Mitte der Mo₆-Oktaeder befindet sich ein Inversionszentrum. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

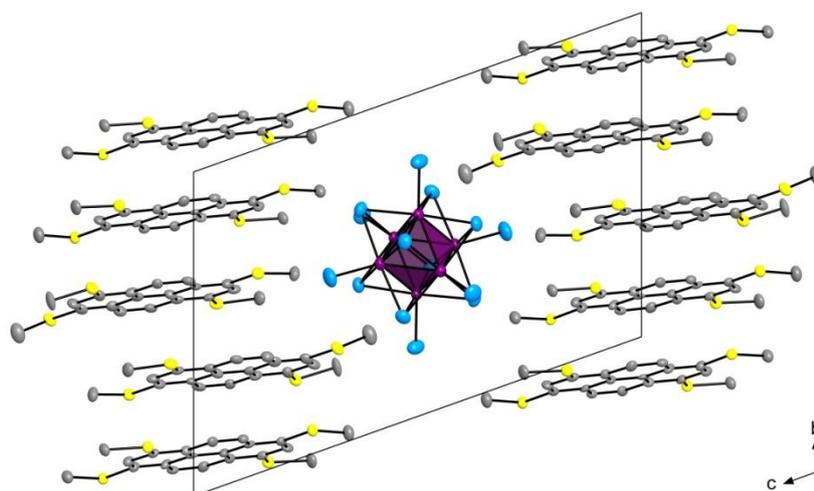


Abbildung 79: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ in einem Blick entlang der kristallographischen a -Achse. In der Mitte der EZ ist ein $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster zu sehen, die Tetrakis(methylthio)pyren-Moleküle bilden entlang der kristallographischen b -Achse Stapel.

Die Verbindung $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ kristallisiert mit der Zusammensetzung Kation: Anion = 4:1. Es befindet sich in der Einheitszelle ein $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster und vier Moleküle $\text{Pyren}(\text{SMe})_4$, so dass insgesamt eine Formeleinheit in der Elementarzelle enthalten ist. Vergleicht man die Bindungslängen im Cluster mit den Bindungslängen des Clusters im Leitsalz, zeigt sich, dass der Cluster unverändert geblieben ist.

Da der Cluster zweifach negativ geladen ist, liegen zwei der vier symmetrisch unabhängigen Pyrenmoleküle als Radikalkation vor und die anderen formal als neutrale Moleküle vor. Die Verbindung kann als $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4^{2+}[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ aufgefasst werden.

Die $\text{Pyren}(\text{SMe})_4$ -Moleküle bilden entlang der kristallographischen b -Achse Stapel. Die Kationen mit der gleichen Orientierung bilden im Stapel Tetramere. Verfolgt man den Stapel weiter, folgt nach jedem vierten Tetrakis(methylthio)pyren-Molekül ein Inversionszentrum, das einen Versatz senkrecht zur Stapelrichtung im Stapelverlauf bewirkt (Abbildung 81).

Die Faltungswinkel der Moleküle sind alle gleich und betragen 179.8° , somit liegen alle Moleküle planar aufeinander. Innerhalb der Stapel liegen die $\text{Pyren}(\text{SMe})_4$ -Moleküle äquidistant bei einem Abstand von 3.46 \AA . In diesem Bereich kann es zu π -Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen Ringe kommen. Die zwischenmolekularen $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände der Methylthiogruppen innerhalb der $\text{Pyren}(\text{SMe})_4$ -Stapel liegen zwischen 3.79 \AA und 3.96 \AA . Die Abstände liegen somit außerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Schwefelatome (3.6 \AA), weshalb eine direkte Wechselwirkung zwischen den Schwefel-Atomen innerhalb der Stapel nur schwach vorhanden ist. Die $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände sind in Abbildung 80 als gestrichelte Linien dargestellt.

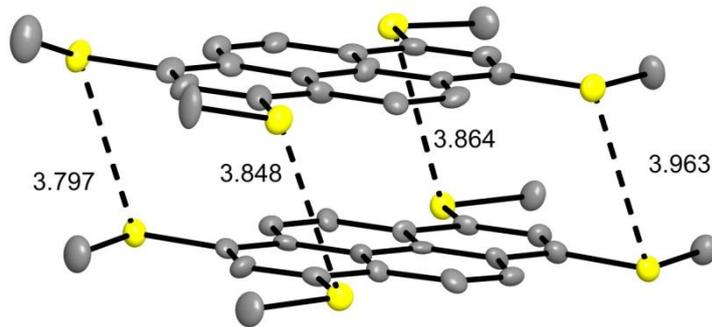


Abbildung 80: Die intermolekularen Abstände zwischen zwei Pyren(SMe)₄-Molekülen im Stapel. Die zwischenmolekularen S...S-Abstände sind durch die gestrichelten Linien gezeichnet, die Abstände sind in Å angegeben. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

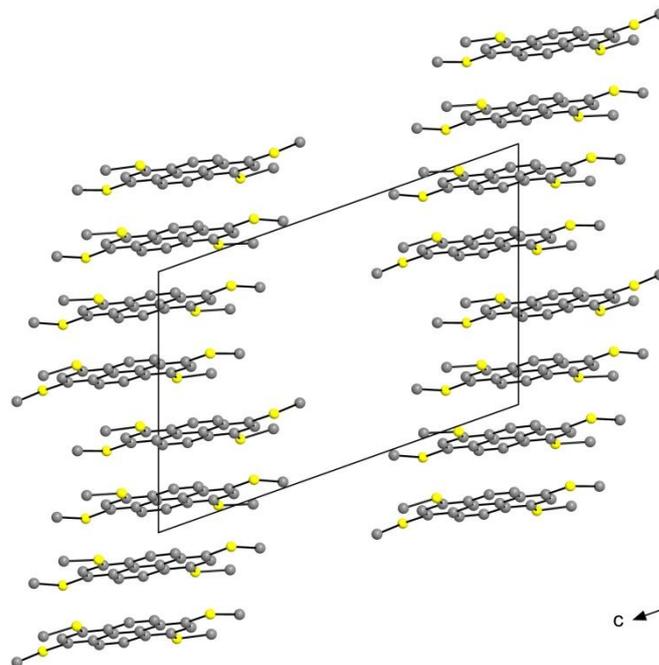


Abbildung 81: Erweiterte Einheitszelle der Struktur von (Pyren(SMe)₄)₄[Mo₆Cl₁₄] im Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse mit dem Stapelverlauf der Pyren(SMe)₄-Moleküle. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster in der Mitte der EZ nicht dargestellt. Die Atome sind durch Kugeln von willkürlich gewähltem Radius dargestellt.

Bemerkenswert sind die zwischenmolekularen S⋯S-Abstände zwischen benachbarten Stapeln. Die S⋯S-Abstände zwischen den Stapeln sind sogar kleiner als die S⋯S-Abstände im Stapel. Zwischen den Stapeln liegen die zwischenmolekularen S⋯S-Abstände der Pyren(SMe)₄-Moleküle zwischen 3.6 Å und 3.66 Å und sind damit genau so groß wie die Summe der van der Waals-Radien für Schwefelatome (Abbildung 82). Somit ist eine schwache Wechselwirkung zwischen benachbarten Stapeln möglich.

Die Pyren(SMe)₄-Kationen sind ähnlich wie in der literaturbekannten Struktur (Pyren(SMe)₄)₃(I₃)(I₂)₇^[31] angeordnet, wo die Pyren(SMe)₄-Kationen Stapel bilden, in denen alle Moleküle planar und gleich orientiert sind. Im Unterschied zu Struktur (V) bilden die Kationen im Stapel Trimere mit einem Versatz senkrecht zur Stapelrichtung. Innerhalb der Stapel liegt der intermolekulare C⋯C-Abstand zwischen 3.37 und 3.51 Å und ist somit etwas kürzer als der intermolekulare C⋯C-Abstand in der Struktur von (Pyren(SMe)₄)₄[Mo₆Cl₁₄]. Auch der Abstand zwischen den Trimeren bzw. Tetrameren ist in der literaturbekannten Struktur mit 3.58 Å viel kürzer als in der Struktur (V).

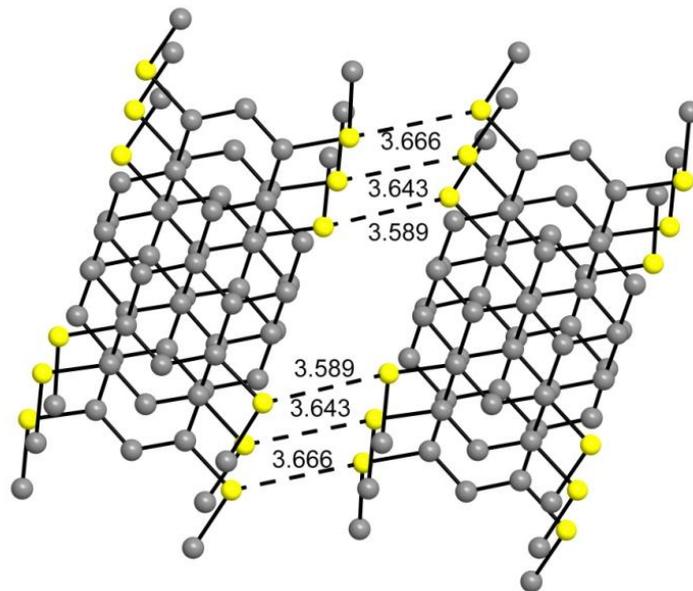


Abbildung 82: Die zwischenmolekularen Abstände zwischen den Pyren(SMe)₄-Molekülen benachbarter Stapel. Die Abstände sind durch die gestrichelten Linien gezeichnet und in Å angegeben. Die Atome sind durch Kugeln von willkürlich gewähltem Radius dargestellt.

Die dunkle Farbe der Verbindung und der räumliche Aufbau der Struktur deuten auf eine hohe elektrische Leitfähigkeit hin. In der durchgeführten Messung zeigt die Substanz Halbleiterverhalten. Die Auftragung des negativen natürlichen Logarithmus des elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur (Abbildung 84) zeigt durch die Linearität dieser Funktion das Verhalten eines Halbleiters mit einer sehr kleinen Bandlücke von 0.18 eV. Die spezifische Leitfähigkeit ist relativ hoch und beträgt bei 304 K $\sigma_{304K} = 1.82 \cdot 10^{-3}$ S/cm und bei 372 K $\sigma_{374K} = 3.43 \cdot 10^{-3}$ S/cm.

Die Messung der magnetischen Eigenschaften zeigt im Verlauf der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur (Abbildung 85) paramagnetische Eigenschaften. In Abbildung 86 ist die Curie-Weiss-Auftragung für die korrigierten Werte von $1/\chi_{mol}$ gegen die Temperatur gezeigt. Die Messwerte bei Temperaturen oberhalb von 40 K zeigen keinen linearen Verlauf. Aus diesem Grund wurden nur die Messwerte bis ca. 40 K betrachtet. Die Ausgleichsgerade durch die Messwerte verläuft nicht durch den Ursprung. Die Substanz erfüllt in guter Näherung das Curie-Weiss-Gesetz. Die Extrapolation der linear angepassten Messwerte liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta = -8.6$ K (Abbildung 86).

Aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich ein magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 0.53$ BM. Dieser sehr kleine magnetische Moment ist unbedeutend. Die Probe ist im Wesentlichen diamagnetisch, enthält Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung.

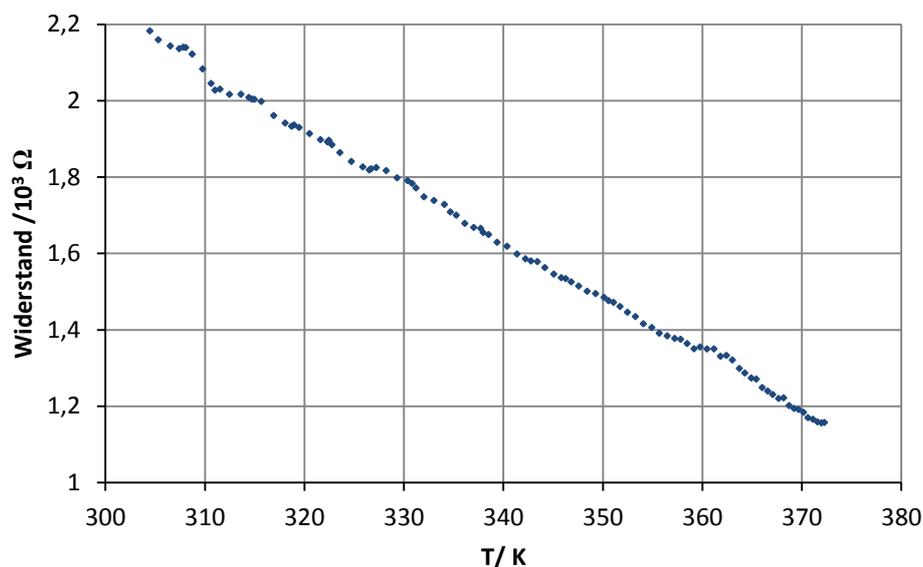


Abbildung 83: Die Leitfähigkeit von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ bei einer Stromstärke von 0.1 mA. Die Höhe des zylindrischen Probenkörpers betrug 1.31 mm. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Halbleiters.

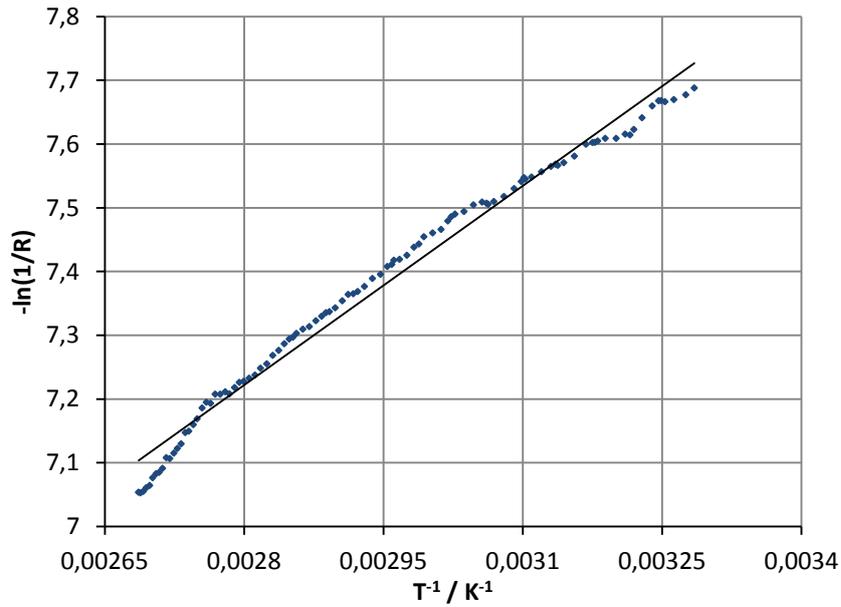


Abbildung 84: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Aufgetragen ist der negative natürliche Logarithmus des reziproken elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur

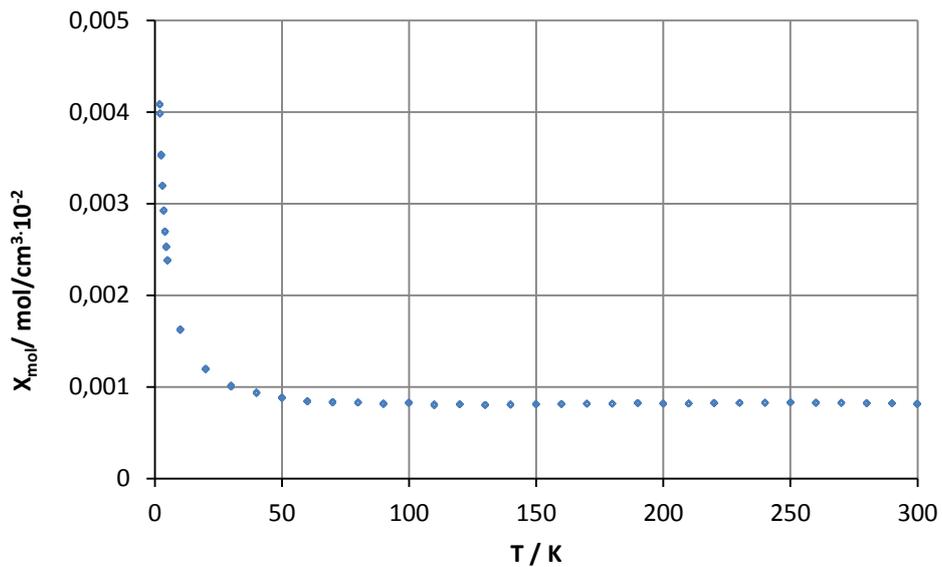


Abbildung 85: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Messwerte wurden einer diamagnetischen Korrektur des Moments der Probenkapsel unterzogen.

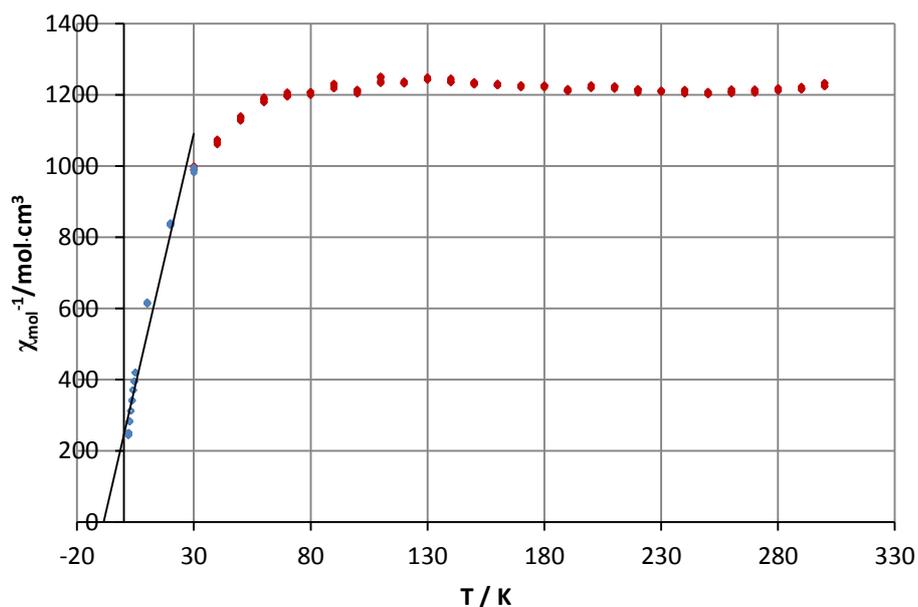


Abbildung 86: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Es sind die diamagnetischen korrigierten Messwerte aufgetragen. Durch die blau markierten Messpunkte wurde eine Regressionsgerade gelegt, die durch Extrapolation auf $\chi^{-1} = 0$ zu einer Curie-Weiss-Temperatur von -8.6 K führt.

4.2.6. (Bis(methylthio)-1,6-dithiapyren)₃[Mo₆Cl₁₄] (VI)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ besteht aus einem halben $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster, einem vollständigen und einem halben $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Kation. $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ kristallisiert mit der Zusammensetzung Kation:Anion = 3:1. Es befinden sich in der Einheitszelle ein $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster und drei Moleküle $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$, so dass insgesamt eine Formeleinheit in der Elementarzelle enthalten ist.

In Abbildung 87 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben. Die erweiterte Einheitszelle der Verbindung $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ist in Abbildung 88 in einem Blick entlang der kristallographischen a -Achse dargestellt. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster besetzen die Ecken der Elementarzelle. Die $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Moleküle bilden Stapel mit äquidistanten Abständen.

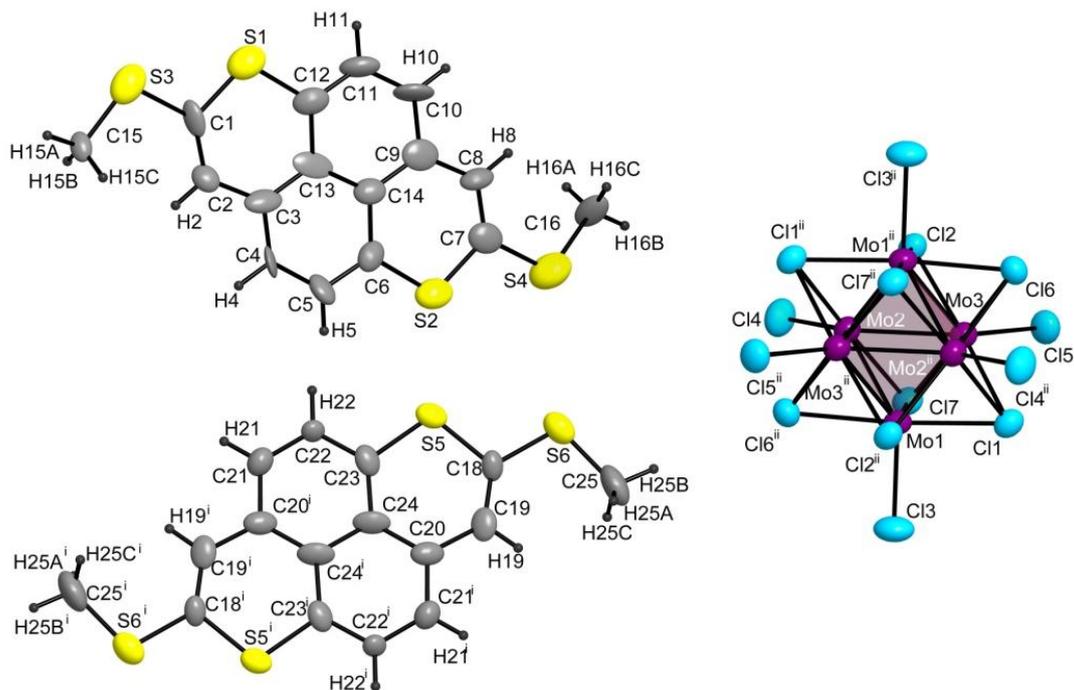


Abbildung 87: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Struktur $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, samt Symmetrieoperationen $i = 1-x, 1-y, 1-z$ und $ii = 1-x, -y, -z$. In der Mitte der Mo_6 -Oktaeder und im Zentrum des einen $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Moleküls in der Mitte der Bindung $\text{C}24\text{-C}24^i$ befindet sich jeweils ein Inversionszentrum. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

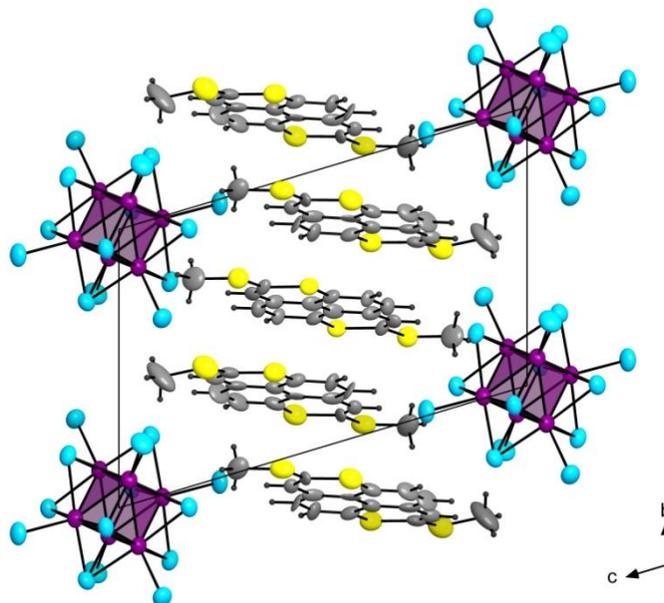


Abbildung 88: Erweiterte Elementarzelle von $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ in einem Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster besetzen die Ecken der Elementarzelle. Die $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Moleküle bilden entlang der kristallographischen b -Achse Stapel.

Der Cluster ist zentrosymmetrisch (Punktgruppe C_i). Von den Kationen ist eins zentrosymmetrisch ($C_i = \bar{1}$) und liegt somit zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit der Zelle. Das zweite $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Kation liegt komplett in der asymmetrischen Einheit (Punktgruppe $C_1 = 1$). Das zentrosymmetrische $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Molekül befindet sich in der Mitte der Elementarzelle. Dieser Aufbau führt zur Bildung von Trimeren $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3^{2+}$.

Die Abstände zwischen den Molekülebenen der $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Moleküle sind nahezu äquidistant und liegen zwischen 3.35 und 3.6 Å. Der kürzeste Abstand zwischen den einzelnen $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Molekülen tritt zwischen den Kohlenstoffatomen C5 und C23 auf, der 3.35 Å beträgt. So bildet sich ein Stapel bestehend aus jeweils drei $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Molekülen, welche die gleiche Orientierung haben. Das mittlere Molekül ist mit einem Faltungswinkel von 180° planar und ist immer von zwei benachbarten $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Molekülen eingeschlossen. Diese beiden Moleküle neigen sich zu den mittleren. Das obere und das untere Molekül sind in der Mitte leicht gebogen mit einem Faltungswinkel von 178.5° . Dies bestätigen die kürzeren Abstände zwischen den $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Molekülen. Diese Anordnung lässt darauf schließen, dass zwischen den $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Molekülen vorwiegend eine π - π -Wechselwirkung herrscht.

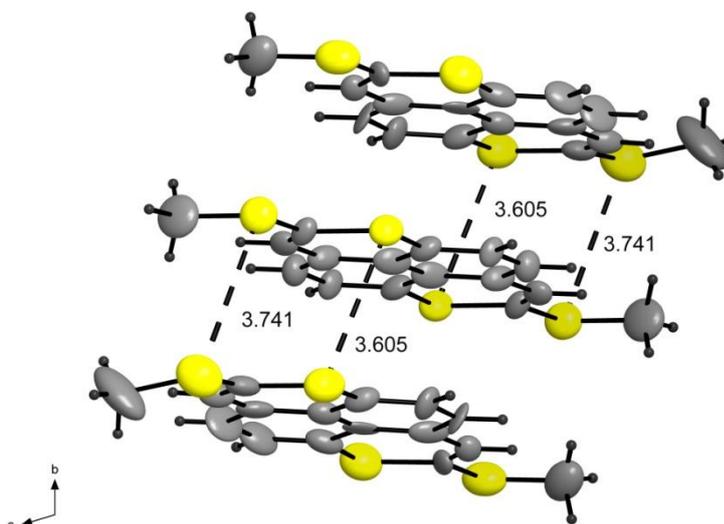


Abbildung 89: Stapelbildung der $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Kationen in der Struktur von $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Moleküle bilden einen Stapel, der entlang der kristallographischen b -Achse verläuft. Die kurzen intermolekularen $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstände sind durch gestrichelte Linien gezeichnet, die Abstände sind in Å angegeben. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

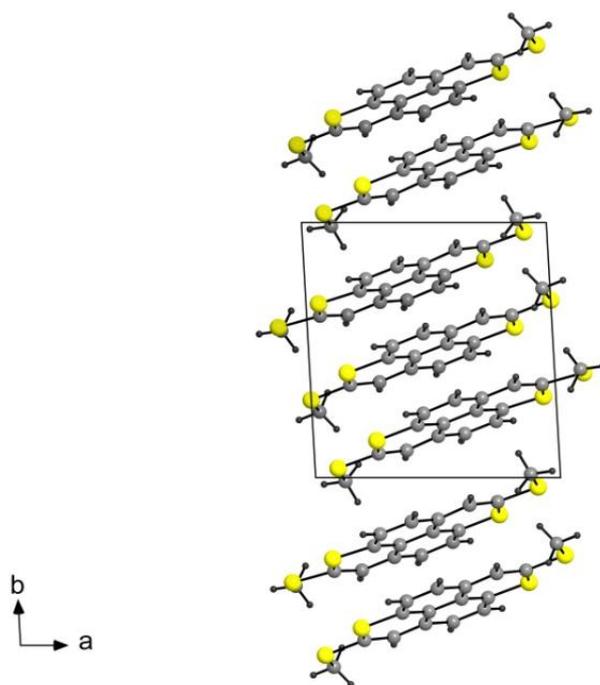


Abbildung 90: Erweiterte Einheitszelle der Struktur von $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ im Blick entlang der kristallographischen b -Achse mit dem Stapelverlauf der $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Moleküle. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster nicht dargestellt. Die Atome sind durch Kugeln von willkürlich gewähltem Radius dargestellt.

Die Stapel der Kationen verlaufen entlang der kristallographischen b -Achse. Verfolgt man den Stapel, erkennt man nach jedem dritten $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Molekül ein Inversionszentrum, das zu einem Versatz der Moleküle senkrecht zur Stapelrichtung im Stapelverlauf führt. Die Kationen bilden im Kristall separate Stapel (Abbildung 90).

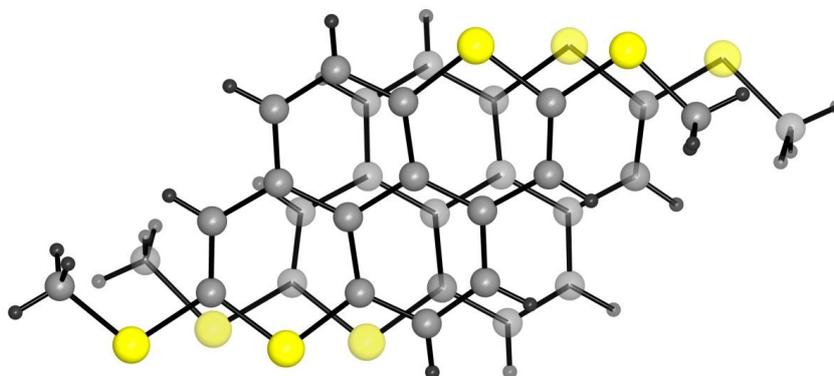


Abbildung 91: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende $(\text{MeS})_2\text{DTPy}$ -Kationen. Der Blick ist senkrecht zur Molekülebene.

Der van der Waals-Radius für Schwefelatome beträgt 1.8 Å, die Summe ist 3.6 Å. Die intermolekularen S...S-Abstände der (MeS)₂DTPy-Moleküle liegen zwischen 3.60 Å und 3.74 Å und entsprechen damit bzw. sind etwas größer als die Summe der van der Waals-Radien. Die S1...S5, S2...S5, S3...S6 und S4...S6-Abstände sind in Abbildung 89 als gestrichelte Linien dargestellt.

Die Anordnung der (MeS)₂DTPy-Kationen ähnelt der Anordnung in der literaturbekannten Struktur ((MeS)₂DTPy)(PF₆)_{0.67}^[34], wo die (MeS)₂DTPy-Kationen leicht versetzt zu einander mit einem intermolekularen Abstand von 3.40 Å gestapelt sind. Alle Moleküle sind planar und gleich orientiert. Struktur (VI) hingegen weist im Stapelverlauf die Bildung von „Trimeren“ auf. Der intermolekulare C...C-Abstand innerhalb der Trimere liegt bei 3.35 Å und ist somit etwas kürzer als der intermolekulare C...C-Abstand in der literaturbekannten Struktur. Ein anderer Unterschied ist der intermolekulare S...S-Abstand, der länger als in der literaturbekannten Struktur liegt. Da der Cluster zweifach negativ geladen ist, lassen sich für ((MeS)₂DTPy)₃[Mo₆Cl₁₄] zwei Valenzmodelle aufstellen. Auf die drei organischen Moleküle entfallen zwei positive Ladungen. Die Ladungsverteilung ist möglich als zwei Radikationen und ein Neutalmolekül oder zwei Neutalmoleküle und ein Dikation.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, dass (MeS)₂DTPy)₃[Mo₆Cl₁₄] ein Halbleiter ist. Sowohl die Auftragung des Probenwiderstands gegen die Temperatur (Abbildung 92) als auch des negativen natürlichen Logarithmus des elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur (Abbildung 93) zeigt das Verhalten eines Halbleiters. Für den Temperaturbereich von 299 K-320 K ergibt sich eine Bandlücke von 0.54 eV und für den Temperaturbereich von 320 K-345 K eine Bandlücke von 0.82 eV. Möglicherweise durchläuft die Substanz bei 320 K einen Phasenübergang, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht wurde. Die spezifische Leitfähigkeit ist hoch und beträgt bei 300 K $\sigma_{300K} = 1.87 \cdot 10^{-3}$ S/cm und bei 344 K $\sigma_{344K} = 0.011$ S/cm.

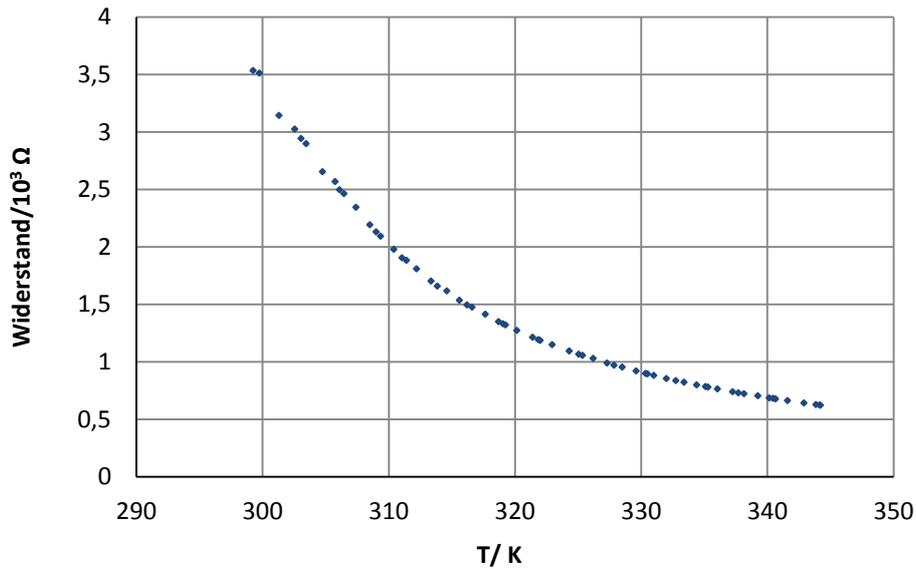


Abbildung 92: Die Leitfähigkeit von $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3 [\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ bei einer Stromstärke von 0.05 mA. Die Höhe des zylindrischen Probenkörpers betrug 2.18 mm. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Halbleiters.

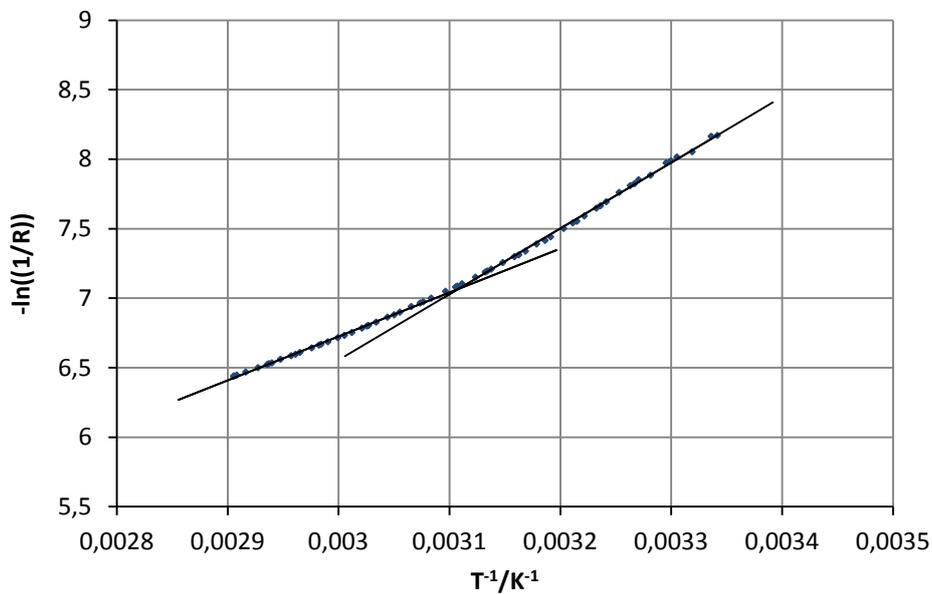


Abbildung 93: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3 [\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Aufgetragen ist der negative natürliche Logarithmus des reziproken elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur. Die lineare Anpassung der Werte zeigt zwei Bereiche unterschiedlicher Geradensteigungen, die sich bei 320 K treffen.

Die Messung der molaren magnetischen Suszeptibilität zeigt in der graphischen Auswertung χ_{mol} gegen T (Abbildung 94) der Messwerte schwach paramagnetische Eigenschaften. In Abbildung 95 ist die Curie-Weiss-Auftragung für die korrigierten Werte von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur gezeigt. Die Messwerte bei Temperaturen oberhalb von 20 K zeigen keinen linearen Verlauf. Aus diesem Grund wurden nur die Messwerte bis ca. 10 K betrachtet. Die Ausgleichsgerade durch die Messwerte verläuft nicht durch den Ursprung. Die Substanz erfüllt in guter Näherung das Curie-Weiss-Gesetz. Die Extrapolation der linear angepassten Messwerte liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta = -3.8$ K (Abbildung 95).

Aus der Steigung der Regressionsgeraden ergibt sich ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0.57$ BM. Dieses sehr kleine magnetische Moment ist unbedeutend. $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ist diamagnetisch mit Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung.

Die ausgeprägten Halbleitereigenschaften und das weitgehend diamagnetische Verhalten lassen für $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ keine eindeutige Wahl für eines der beiden Valenzmodelle zu. Sollten Radikalkationen vorhanden sein, dann muss die elektronische Kopplung der Spins im Kristall sehr fest sein.

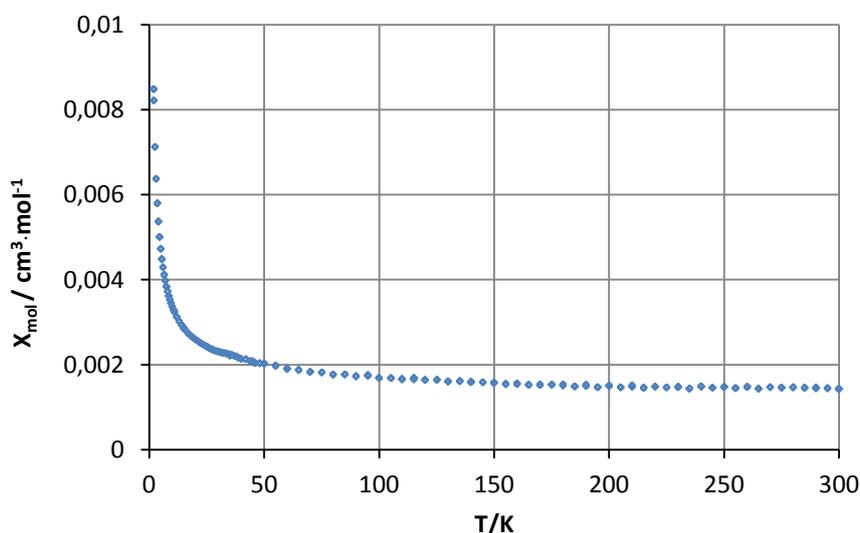


Abbildung 94: Messung des molaren Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Messwerte wurden einer diamagnetischen Korrektur des Moments der Probenkapsel unterzogen.

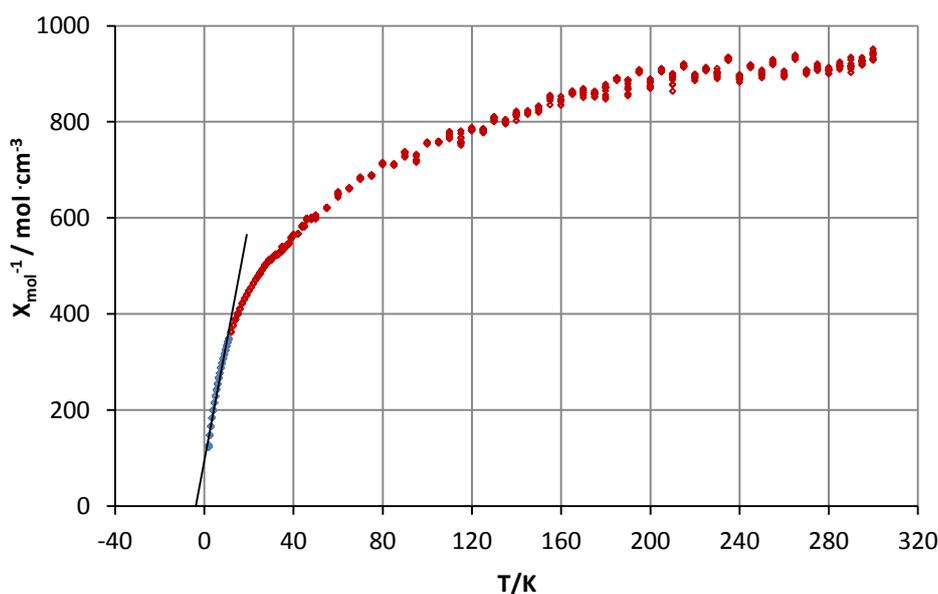


Abbildung 95: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen T für $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3 [\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Es sind die diamagnetischen korrigierten Messwerte aufgetragen. Durch die blau markierten Messpunkte wurde eine Regressionsgerade gelegt, die durch Extrapolation auf $\chi^{-1} = 0$ zu einer Curie-Weiss-Temperatur von -3.8 K führt.

4.2.7. $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (VII)

In der Kristallstruktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ist der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster zentrosymmetrisch. Er ist mit seinem Schwerpunkt in der Mitte der a - c -Fläche und in der Mitte der a - b -Fläche der Zelle lokalisiert. Das eine unabhängige OMTTF-Molekül besetzt mit allen Atomen die allgemeine Lage. In der asymmetrischen Einheit der Zelle befinden sich somit ein OMTTF-Molekül und ein halber $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster. Die Zahl der Formeleinheiten bezüglich der Summenformel $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ beträgt daher $Z=2$. In Abbildung 96 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben.

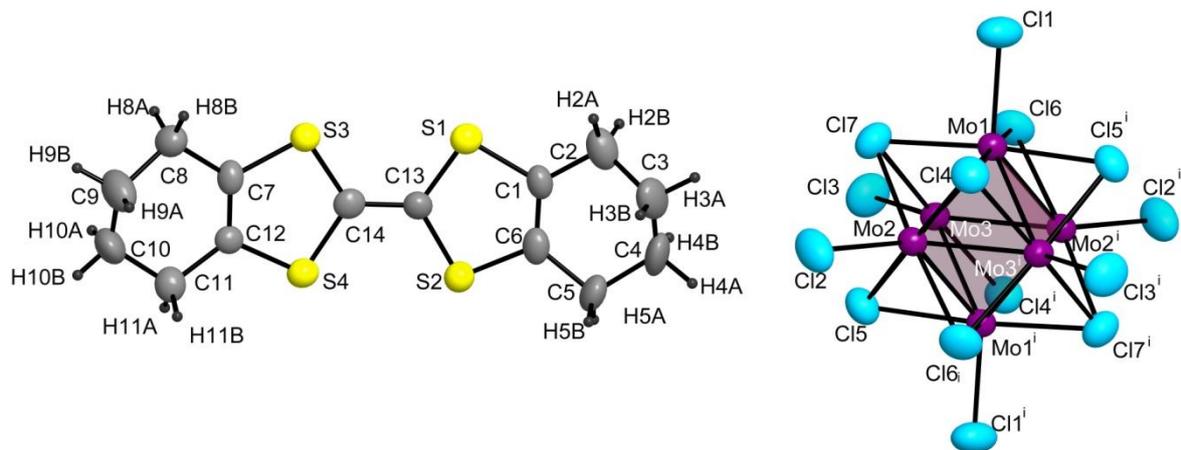


Abbildung 96: Asymmetrische Einheit in der Struktur (OMTTF)₂[Mo₆Cl₁₄], samt Symmetrieoperation $i = 1-x, -y, 1-z$. In der Mitte der Mo₆-Oktaeder befindet sich ein Inversionszentrum. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

Abbildung 97 zeigt die erweiterte Einheitszelle von (OMTTF)₂[Mo₆Cl₁₄]. Die OMTTF-Radikalkationen bilden Dimere, wie in Abbildung 97 dargestellt ist. Zwischen den Radikalkationen gibt es ein Inversionszentrum. Die OMTTF^{•+}-Einheiten liegen direkt übereinander. Die intermolekularen S[⋯]S-Abstände der OMTTF-Dimere betragen 3.289 Å und 3.467 Å und sind damit deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien zweier Schwefelatome. Die S1[⋯]S2- und S3[⋯]S4-Abstände sind in Abbildung 98 als gestrichelte Linien dargestellt. Der Abstand zwischen den OMTTF-Dimeren liegt zwischen 3.89 und 4.62 Å. Die OMTTF-Dimere bilden somit diskrete Einheiten und liegen als Dikationen vor. Sie ordnen sich entlang der kristallographischen *a*-Achse an, zwischen den [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Clustern.

Da die positive Ladung im OMTTF-Molekül auf dem S₂C=CS₂-Zentralfragment lokalisiert ist^[71,72], ist zu erwarten, dass die C=C-Doppelbindung im Radikalkation länger als im neutralen OMTTF-Molekül (1.326 Å)^[35] wird. Die Verlängerung ist eine Folge der Erniedrigung der Elektronendichte in der zentralen C=C-Bindung. Die Länge der C=C-Doppelbindung in den OMTTF-Radikalkationen beträgt 1.39 Å und ist somit wie erwartet länger als die Bindung im neutralen Molekül.

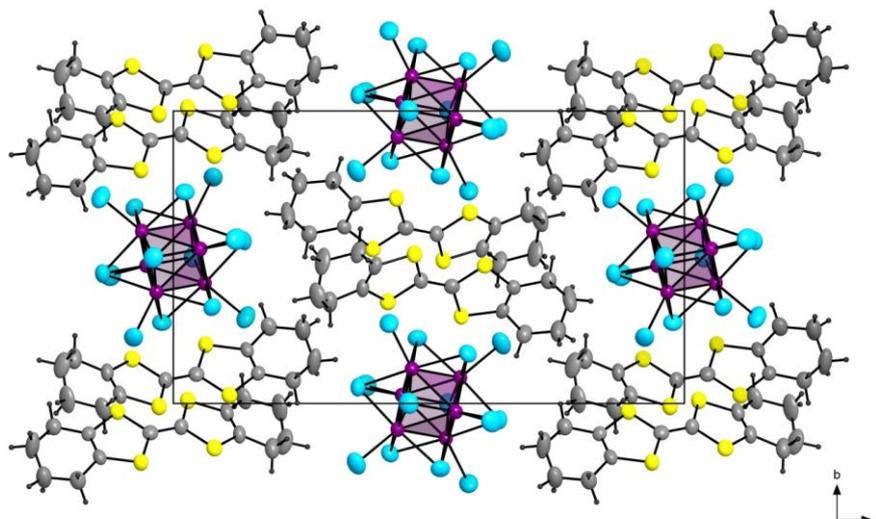


Abbildung 97: Erweiterte Elementarzelle des $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster sind zentrosymmetrisch und sind mit ihrem Schwerpunkt in der Mitte der a - c -Fläche und der a - b -Fläche lokalisiert. Das OMTTF-Molekül besetzt mit allen Atomen die allgemeine Lage. In der Einheitszelle befinden sich zwei OMTTF-Moleküle und ein $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

Die dimerisierten Radikalkationen in den $(\text{OMTTF}^{\bullet+})_2^{2+}$ -Paaren, die den kürzesten Abstand zu einander haben, sind nicht planar, da die Schwefelatome aufeinander zubewegt sind. Der Faltungswinkel beträgt 162° und weicht damit von der Planarität deutlich ab. Zwischen den Radikalkationen gibt es ein Inversionszentrum. Zwischen den Dimeren befinden sich ebenfalls Inversionszentren, die zur einen Versatz im „Stapelverlauf“ führen.

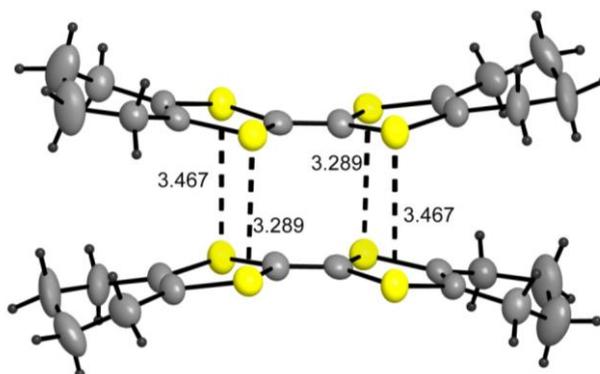


Abbildung 98: Ein Paar von OMTTF-Molekülen in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Moleküle bilden Dimere und sind in der Mitte zueinander gebeugt. Die intermolekularen Abstände zwischen den Schwefelatomen sind durch die gestrichelten Linien gezeichnet, die Abstände sind in Å angegeben. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

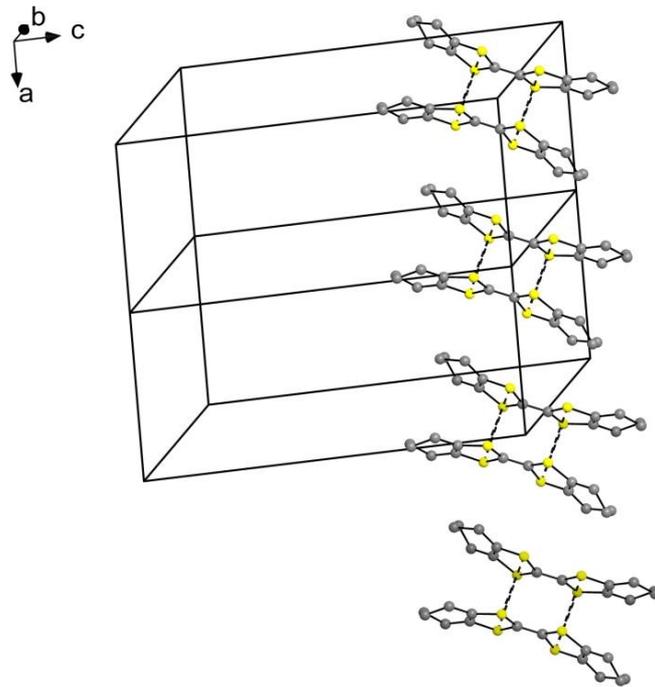


Abbildung 99: Anordnung der Dimere der OMTTF-Moleküle in der Struktur $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Moleküle bilden Dimere und sind in der Mitte zueinander gebeugt. Die OMTTF-Moleküle ordnen sich entlang der kristallographische a -Achse.

Die Anordnung der OMTTF-Moleküle ähnelt die Anordnung in der Literaturbekannten Struktur $(\text{OMTTF})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ ^[40]. Auch hier bilden die Radikalkationen diskrete Dimere $(\text{OMTTF}^{\bullet+})_2$ mit einem intermolekularen S \cdots S-Abstand zwischen 3.403 und 3.433 Å.

Der räumliche Aufbau der Struktur deutet nicht auf elektrische Leitfähigkeit hin. In der durchgeführten Messung zeigt die Substanz dementsprechend Isolatorverhalten. Die magnetische Messung von $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ zeigt in der Funktion χ_{mol} gegen T der Messwerte ein paramagnetisches Verhalten. Abbildung 100 zeigt die Auftragung der molaren Suszeptibilität χ_{mol} gegen die absolute Temperatur.

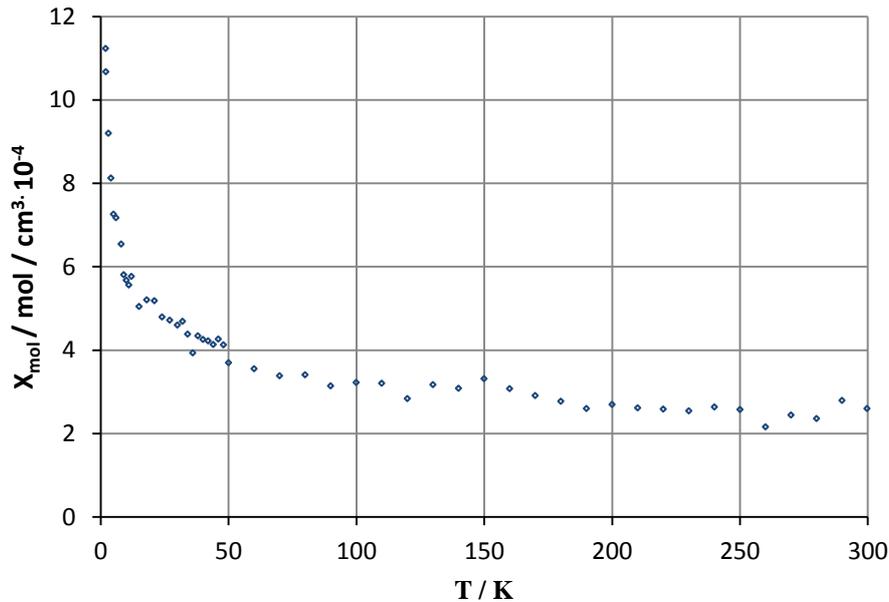


Abbildung 100: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Messwerte wurden einer diamagnetischen Korrektur des Moments der Probenkapsel unterzogen.

Die Curie-Weiss-Auftragung für die korrigierten Werte von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur ist in Abbildung 101 gezeigt. Die diamagnetischen korrigierten Messwerte zeigen oberhalb von 15 K keinen linearen Verlauf. Aus diesem Grund wurden nur die Messwerte bis ca. 15 K betrachtet. Die Ausgleichsgerade durch die Messwerte verläuft nicht durch den Ursprung. Die Substanz erfüllt in guter Näherung das Curie-Weiss-Gesetz. Die Extrapolation der linear angepassten Messwerte liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta = -10.49$ K (Abbildung 101). Aus der Steigung der Ausgleichsgerade wird für μ_{eff} ein Wert von 0.31 Bohr'schen Magnetonen bezogen auf die Formeleinheit $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ errechnet. Dieser sehr kleine magnetische Moment ist unbedeutend. Die Probe ist im Wesentlichen diamagnetisch, enthält Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung.

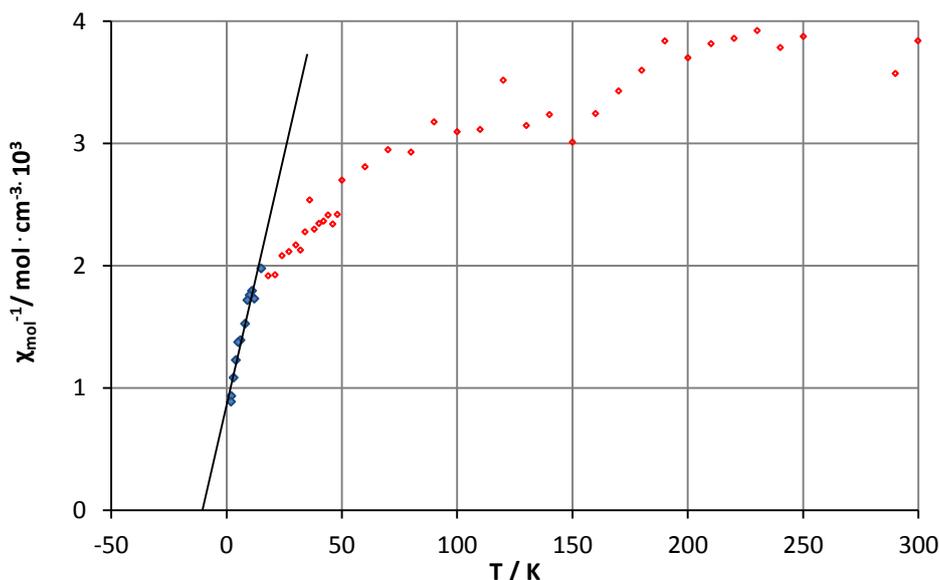


Abbildung 101: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Es sind die diamagnetischen korrigierten Messwerte aufgetragen. Durch die blau markierten Messpunkte wurde eine Regressionsgerade gelegt, die durch Extrapolation auf $\chi^{-1} = 0$ zu einer Curie-Weiss-Temperatur von $-10,49$ K führt.

4.2.8 $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (VIII)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ besteht aus zwei halben NMePyAzin-Kationen und einem $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster. Sowohl der Cluster als auch die NMePyAzin-Kationen sind zentrosymmetrisch. In der Mitte der N-N-Bindung (N1-N1^{ii} und N3-N3^{i}) befindet sich jeweils ein Inversionszentrum. In Abbildung 103 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben.

Die erweiterte Elementarzelle der Kristallstruktur von $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ ist in Abbildung 102 in einem Blick entlang der kristallographischen b -Achse dargestellt. Die Molybdäncluster sind in der Mitte der b - c -Fläche lokalisiert. Die NMePyAzin-Kationen bilden Stapel entlang der kristallographischen a -Achse.

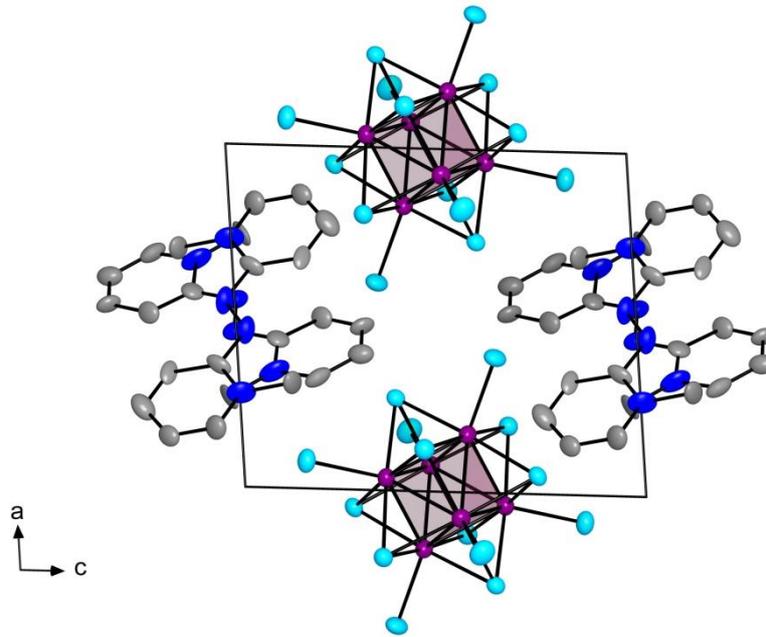


Abbildung 102: Erweiterte Elementarzelle von (NMePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄]. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

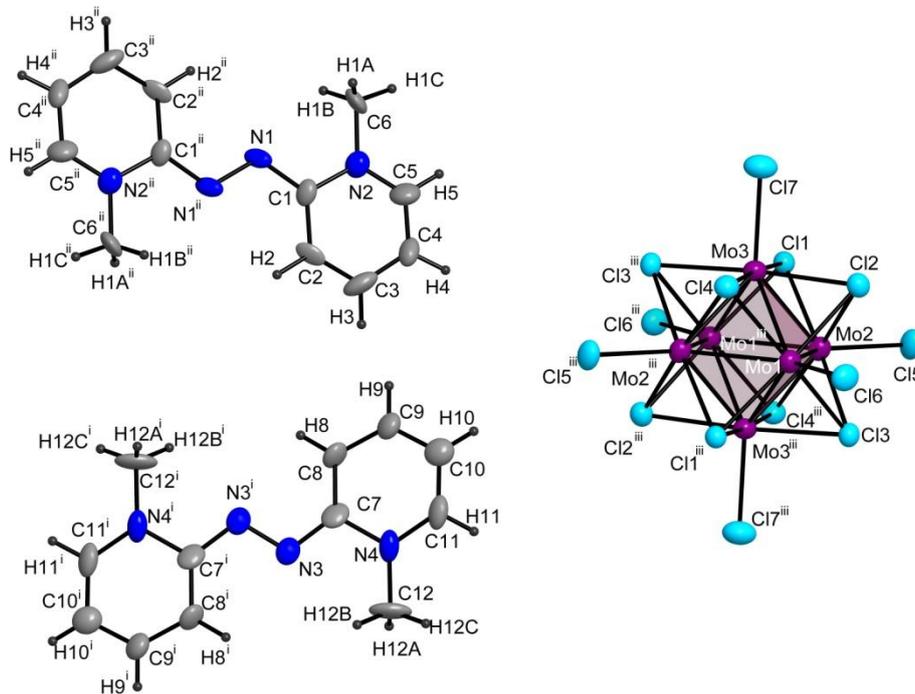


Abbildung 103: Die Moleküle der asymmetrischen Einheit in der Struktur (NMePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄], samt Symmetrieeoperation $i = 1-x, 1-y, -z$; $ii = 1-x, 2-y, 2-z$, $iii = 2-x, 1-y, 1-z$. In der Mitte der Mo₆-Oktaeder und im Zentrum der NMePyAzin-Moleküle in der Mitte der Bindungen N1-N1ⁱⁱ und N3-N3ⁱ befindet sich ein Inversionszentrum. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

(NMePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄] kristallisiert mit der Zusammensetzung Kation:Anion = 2:1. Es befindet sich in der Elementarzelle ein [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster und zwei Moleküle NMePyAzin, so dass in der Zelle eine Formeleinheit (NMePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄] enthalten ist. Da der Cluster zweifach negativ geladen ist, liegen die NMePyAzin-Moleküle jeweils als Radikalkation vor.

Die NMePyAzin-Moleküle bilden Stapel, in denen die NMePyAzin-Moleküle um etwa 100° gegeneinander gedreht sind. Betrachtet man den Stapel genauer, erkennt man ein Treppemuster. Die kürzesten intermolekularen N⋯N-Abstände betragen 3.41 Å (Abbildung 104). Dieser Wert ist allerdings deutlich größer als die Summe der van der Waals-Radien für Stickstoffatome (N⋯N = 3.1 Å). Die übrigen intermolekularen C⋯N- und C⋯C-Abstände sind ebenfalls größer als der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome (Summe der van der Waals-Radien für C⋯N = 3.25 Å und für C⋯C = 3.4 Å).

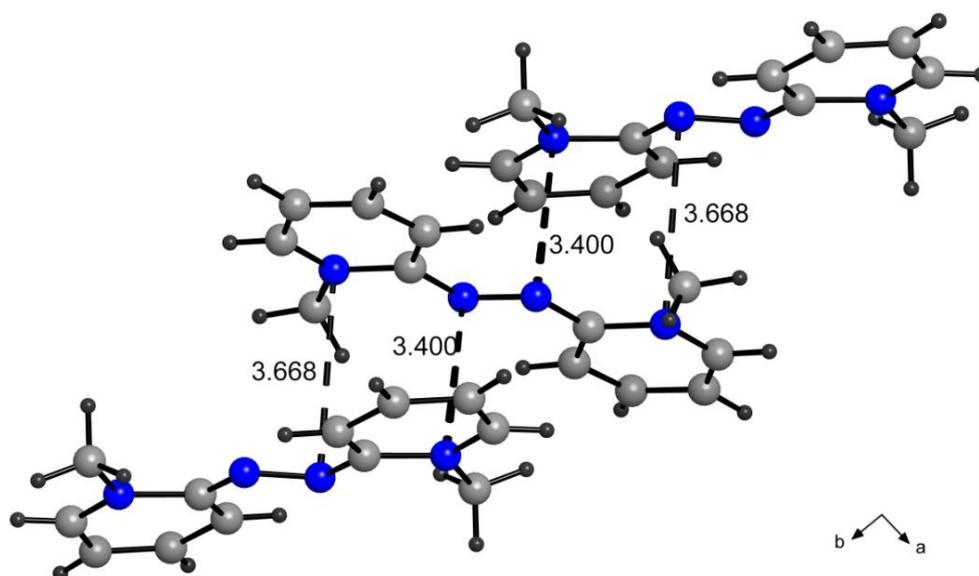


Abbildung 104: Stapelbildung der NMePyAzin-Kationen in der Struktur von (NMePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄]. Die Moleküle bilden einen Stapel, der entlang der kristallographischen *b*-Achse verläuft. Die intermolekularen Abstände sind durch die gestrichelten Linien gezeichneten, die Abstände sind in Å angegeben.

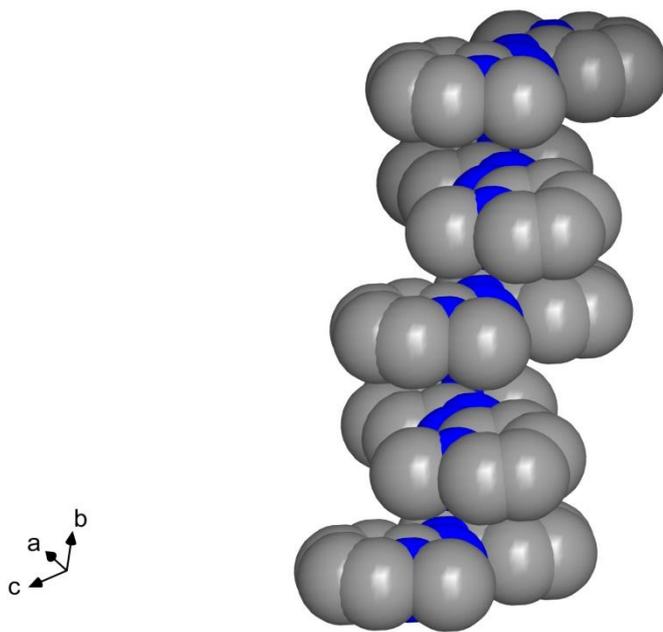


Abbildung 105: Stapel der NMe-PyAzin-Moleküle im Kalottenmodell. Die NMePyazin-Moleküle sind gegeneinander um etwa 100° gedreht, die Moleküle bilden einen Stapel im „Treppmuster“.

Für die Leitfähigkeitsmessung wurde ein Pressling mit 1.05 mm Dicke hergestellt und bei Normaldruck und Raumtemperatur gemessen. Es konnte keine signifikante elektrische Leitfähigkeit festgestellt werden, da die Leitfähigkeit des Presslings unterhalb der Erfassungsgrenze des Instruments lag. Dahingegen konnte die magnetische Messung Ergebnisse liefern. $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ zeigt in der Funktion χ_{mol} gegen T der Messwerte ein paramagnetisches Verhalten. Abbildung 106 zeigt die Auftragung der molaren Suszeptibilität χ_{mol} gegen die absolute Temperatur.

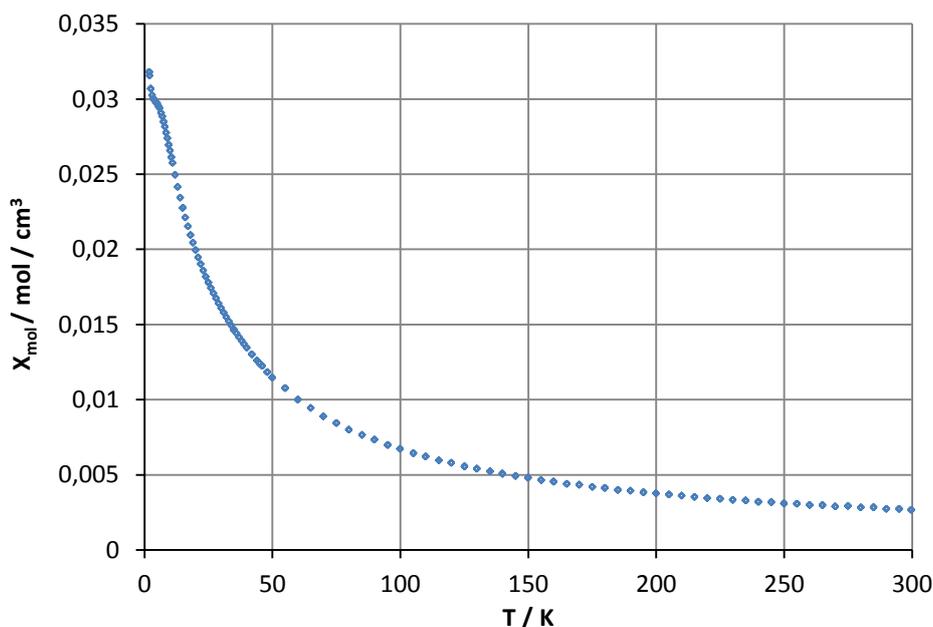


Abbildung 106: Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Messwerte wurden einer diamagnetischen Korrektur des Moments der Probenkapsel unterzogen.

Die Curie-Weiss-Auftragung für die korrigierten Werte von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur ist in Abbildung 107 gezeigt. Die diamagnetisch korrigierten Messwerte bei Temperaturen oberhalb von 140 K zeigen keinen linearen Verlauf. Aus diesem Grund wurden nur die Messwerte bis ca. 140 K betrachtet. Die Ausgleichsgerade durch die Messwerte verläuft nicht durch den Ursprung. Die Substanz erfüllt in guter Näherung das Curie-Weiss-Gesetz. Die Extrapolation der linear angepassten Messwerte liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta = -26.67$ K. Aus der Steigung der Ausgleichsgerade wird für μ_{eff} ein Wert von 2.76 Bohr'schen Magnetonen bezogen auf die Formeleinheit $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ errechnet. Für Substanz (VIII) werden zwei unabhängige freie Elektronen erwartet, dies entspricht ein magnetisches Moment von 2.83 B.M. Das berechnete effektive magnetische Moment μ_{eff} entspricht somit ungefähr das erwartete Wert für zwei unabhängige Elektronen. Zudem liegt hier eine negative Curie-Weiss-Temperatur ($\Theta = -24.58$ K) vor, welches auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hindeuten könnte

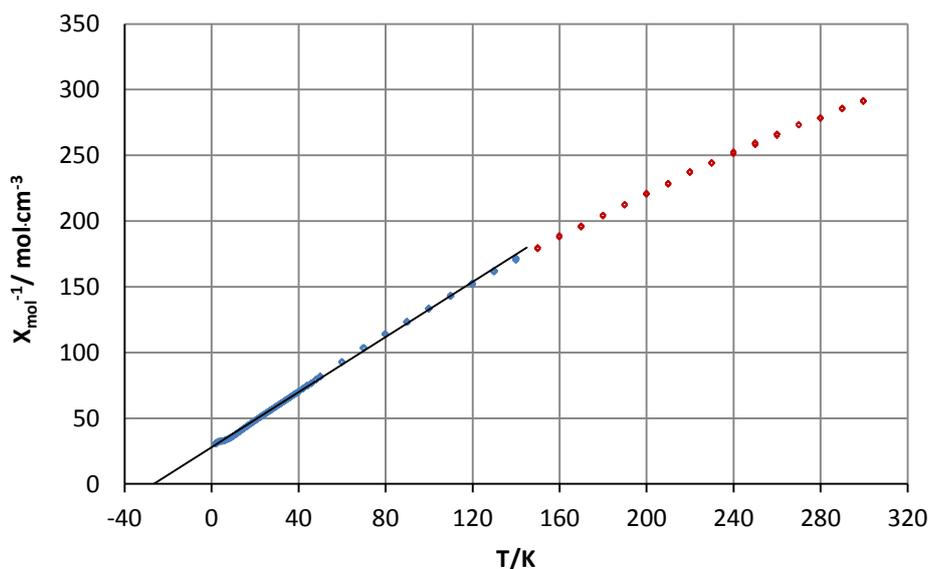


Abbildung 107: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Es sind die diamagnetischen korrigierten Messwerte aufgetragen.

4.2.9. $(\text{TertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (IX)

In der Kristallstruktur von $(\text{TertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster zentrosymmetrisch (Punktgruppe C_i). Er ist mit seinem Schwerpunkt in der Mitte der Einheitszelle und an den Ecken der Zelle lokalisiert. Vergleicht man die Bindungslängen im Cluster mit den Bindungslängen des Clusters im Leitsalz, so zeigt sich, dass der Cluster unverändert geblieben ist.

Das eine unabhängige *TertButylN-MePyAzin*-Molekül besetzt mit allen Atomen die allgemeine Lage. In der asymmetrischen Einheit der Zelle befinden sich somit ein *TertButylN-MePyAzin*-Molekül, ein halber $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster und ein Dichlormethan-Molekül. Die Zahl der Formeleinheit bezüglich der Summenformel $(\text{TertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ beträgt daher $Z = 2$. In Abbildung 108 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben. Die erweiterte Einheitszelle der Verbindung $(\text{TertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist in Abbildung 109 in einem Blick entlang der kristallographischen a -Achse dargestellt.

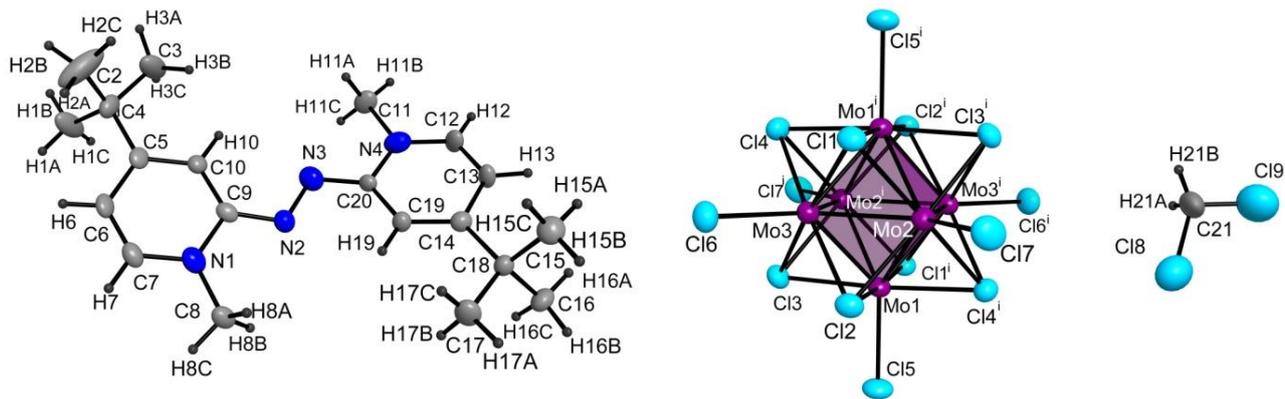


Abbildung 108: Die Moleküle der erweiterten asymmetrischen Einheit in der Struktur $(\text{tertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, samt Symmetrieoperation $i = 1-x, 1-y, 1-z$. In der Mitte der Mo_6 -Oktaeder befindet sich ein Inversionszentrum. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

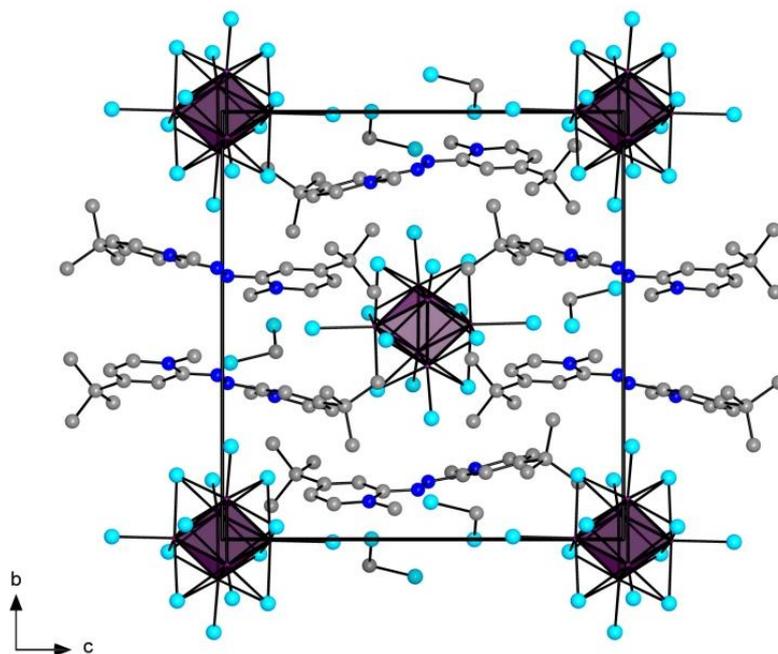


Abbildung 109: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{tertButylN-MePyAzin})_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die H-Atome nicht dargestellt. Die Atome sind durch Kugeln von willkürlich gewähltem Radius dargestellt.

$(\text{TertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert mit der Zusammensetzung Kation:Anion = 2:1. Da der Cluster zweifach negativ geladen ist, liegen die *TertButylN-MePyAzin*-Moleküle als Radikalkationen mit Ladung +1 vor. Die Kationen liegen paarweise in der Kristallstruktur vor, wie in Abbildung 110 dargestellt ist.

Die $(\text{TertButylN-MePyAzin})^+$ -Einheiten liegen versetzt übereinander. Der van der Waals-Radius für N-Atome beträgt 1.55 Å, die Summe ist 3.1 Å. Die intermolekularen N...N-Abstände benachbarter *TertButylN-MePyAzin*-Radikalkationen liegen zwischen 4.37 Å und 4.42 Å und sind damit viel größer als die Summe der van der Waals-Radien, weshalb eine direkte Wechselwirkung zwischen den benachbarten Radikalkationen nur schwach vorhanden sein kann. Eine Wechselwirkung über die π -Systeme ist aufgrund der Abstände (4.5-5 Å) zwischen den Phenylringen ebenfalls nur sehr schwach möglich. Die N1...N4- und N2...N3-Abstände sind in Abbildung 110 als gestrichelte Linien dargestellt. Die Radikalkationen sind entlang der kristallographischen *b*-Achse, zwischen den $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clustern, angeordnet.

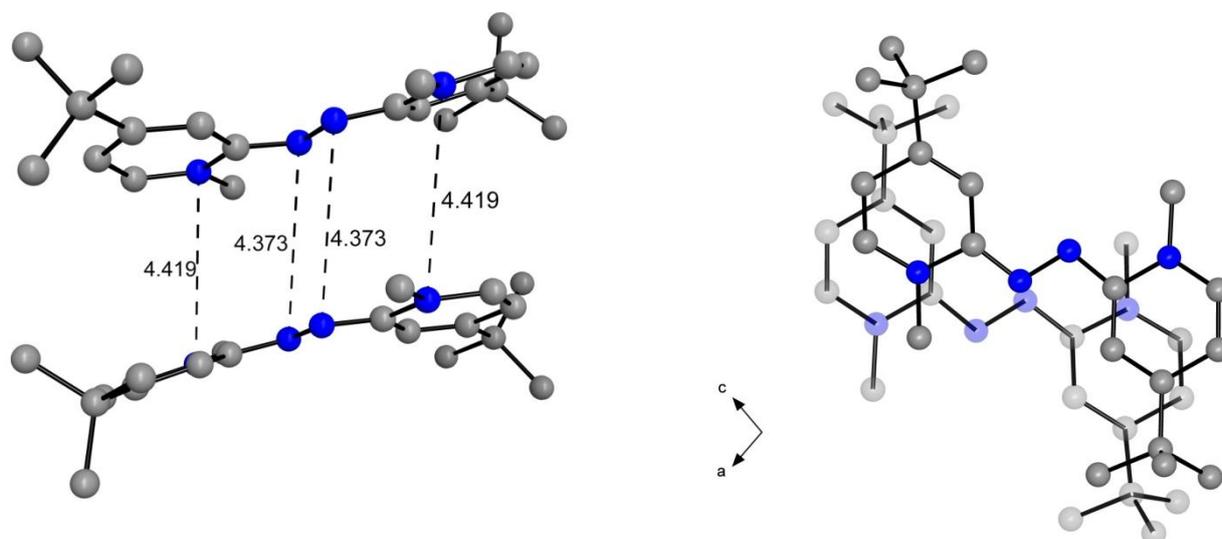


Abbildung 110: Links: Benachbarte *TertButylNMePyAzin*-Kationen in der Struktur von $(\text{TertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die intermolekularen Abstände sind durch die gestrichelten Linien gezeichnet und in Å angegeben. Rechts: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende *NMePyAzin*-Kationen im Blick senkrecht zur Molekülebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die H-Atome nicht dargestellt. Die Atome sind durch Kugeln von willkürlich gewähltem Radius dargestellt.

Die Kationen liegen versetzt zueinander und weit von einander entfernt. Dies wird durch die raumbeanspruchenden tertButyl-Gruppen bewirkt, da diese bei benachbarten Molekülen in dieselbe Richtung zeigen (Abbildung 110).

Der Versuch der Messung der elektrischen Leitfähigkeit an der Substanz ergab keine auswertbaren Messergebnisse. Für die Leitfähigkeitsmessung wurde ein Pressling mit 1 mm Dicke hergestellt und bei Normaldruck und Raumtemperatur gemessen. Es konnte keine signifikante elektrische Leitfähigkeit festgestellt werden, da die Leitfähigkeit des Presslings außerhalb des Messbereiches des Instruments lag.

Eine magnetische Messung konnte dagegen durchgeführt werden. Die Messung zeigt, dass es sich bei der Substanz um einen typischen Paramagneten handelt. Die Auftragung $1/\chi_{\text{mol}} = f(T)$ zeigt einen linearen Verlauf (Abbildung 111).

Die Ausgleichsgerade durch die Messwerte verläuft nicht exakt durch den Ursprung. Die Substanz erfüllt in guter Näherung das Curie-Weiss-Gesetz. Die Extrapolation der linear angepassten Messwerte liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta = -2.56$ K. Dies deutet eine sehr schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkung benachbarter Radikationen an. Aus der Steigung der Ausgleichsgerade der Auftragung $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur wird für μ_{eff} ein Wert von 2.25 Bohr'schen Magnetonen bezogen auf die Formeleinheit $(\text{TertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ errechnet. Für Substanz **(IX)** werden zwei ungepaarte Elektronen erwartet, dies entspricht einem magnetischen Moment von 2.83 B.M). Das berechnete effektive magnetische Moment μ_{eff} ist somit etwas kleiner als der erwartete Wert für zwei unabhängige Elektronen. Dies steht in Einklang mit der negativen Curie-Weiss-Temperatur und der Annahme schwachen antiferromagnetischen Austausches.

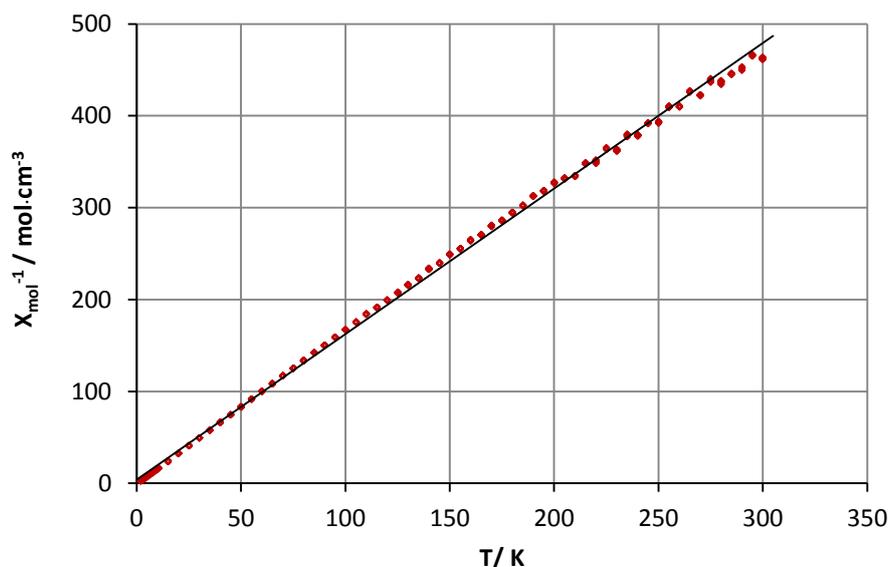


Abbildung 111: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{TertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Es sind die diamagnetischen korrigierten Messwerte aufgetragen.

4.2.10. $(\text{DBDAPMe}_2)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (X)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $(\text{DBDAPMe}_2)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ besteht aus einem halben $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster, einem vollständigen und einem halben DBDAPMe_2 -Molekül. Der Cluster ist zentrosymmetrisch (Punktgruppe C_i). Von den Kationen ist eins zentrosymmetrisch ($C_i=\bar{1}$) und liegt somit zur Hälfte in der asymmetrischen Einheit der Zelle. Das zweite DBDAPMe_2 -Kation liegt komplett in der asymmetrischen Einheit (Punktgruppe $C_1=1$). Das Lösungsmittelmolekül Dichlormethan ist vollständig in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 112 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben.

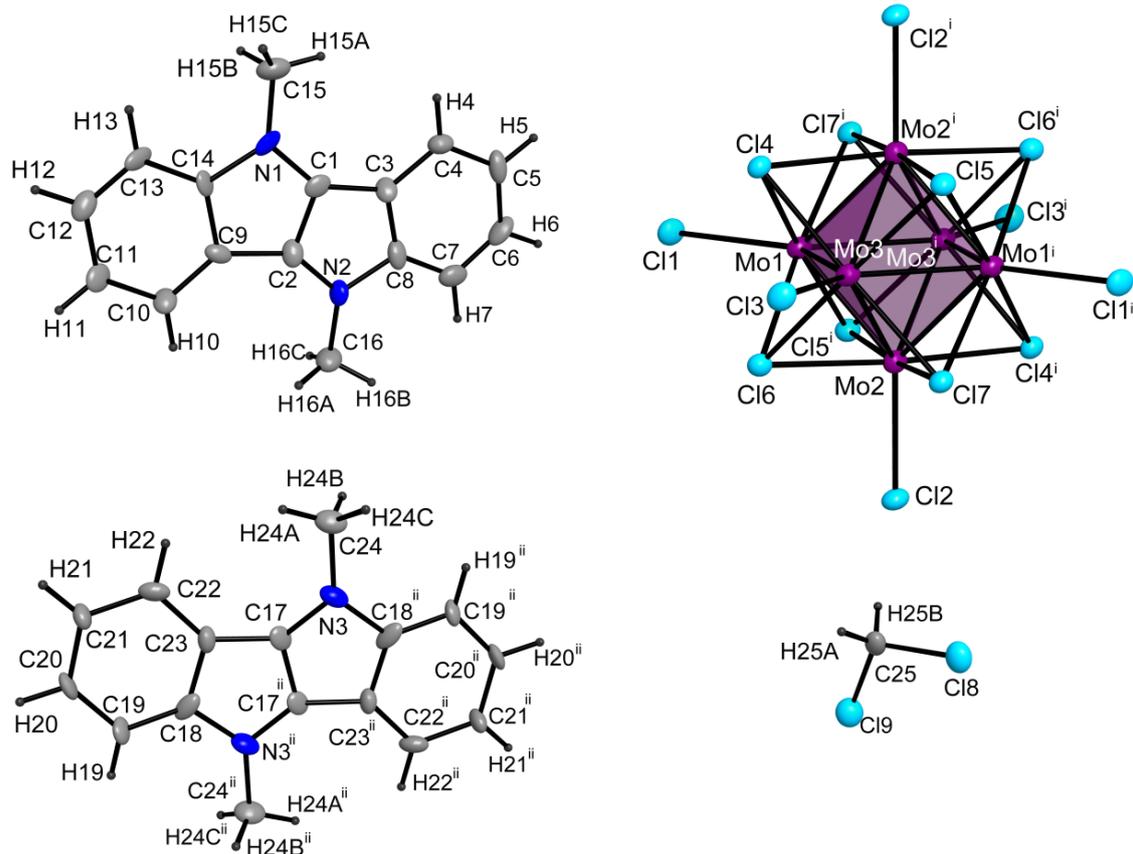


Abbildung 112: Die Moleküle der erweiterten asymmetrischen Einheit in der Struktur $(\text{DBDAPMe}_2)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, samt Symmetrieoperation $i = -x, 2-y, 2-z$; $ii = 2-x, 1-y, 1-z$. In der Mitte der Mo_6 -Oktaeder befindet sich ein Inversionszentrum. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

Die erweiterte Einheitszelle der Verbindung $(\text{DBDAPMe}_2)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist in Abbildung 113 in einem Blick entlang der kristallographischen a -Achse dargestellt. An den Ecken der Einheitszelle sind die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster zu finden. In der Mitte der Einheitszelle befindet sich das zentrosymmetrische DBDAPMe-Kation, die unabhängigen DBDAPMe_2 -Kationen positionieren sich ober- und unterhalb der Ebene des planaren, zentrosymmetrischen Kations.

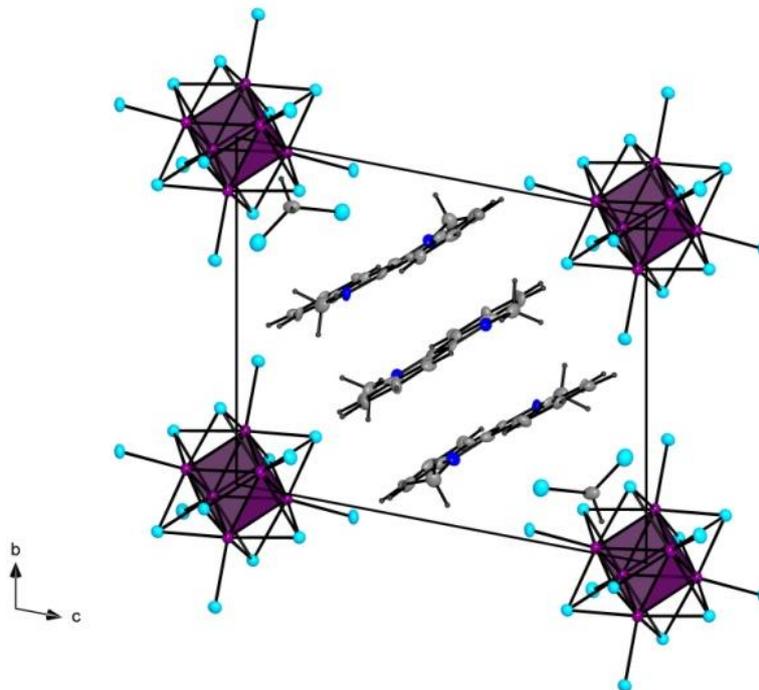


Abbildung 113: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{DBDAPMe}_2)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die H-Atome nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 % skaliert.

Die Verbindung $(\text{DBDAPMe}_2)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert mit der Zusammensetzung Kationen:Anionen = 3:1. Es befindet sich in der Einheitszelle ein Cluster $([\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-})$, drei Moleküle (DBDAPMe_2) sowie zwei Lösungsmittelmoleküle, so dass insgesamt eine Formeleinheit in der Elementarzelle enthalten ist. Da der Cluster zweifach negativ geladen ist, liegt das Ladungsmodell zwei Donormoleküle als Radikalkationen und ein Donormolekül als neutrales Molekül nahe. Die Anordnung der drei DBDAPMe_2 -Moleküle kann als „Tripeldecker“ $(\text{DBDAPMe}_2)_3^{2+}$ aufgefasst werden.

An den Ecken der Einheitszelle befindet sich der $([\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-})$ -Cluster im Inversionszentrum. Vergleicht man die Bindungslängen im Cluster mit den Bindungslängen des Clusters im Leitsalz zeigt sich, dass der Cluster unverändert geblieben ist. Die DBDAPMe_2 -Moleküle befinden sich in der Mitte der b - c -Fläche (Abbildung 113). Entlang der Raumdiagonale $[01-1]$ bilden die DBAPMe_2 -Kationen ein gestapeltes Trimer. Das zentrosymmetrische Kation liegt in der Mitte der Trimere und ist zu den asymmetrischen Kationen um etwa 90° gedreht (Abbildung 115).

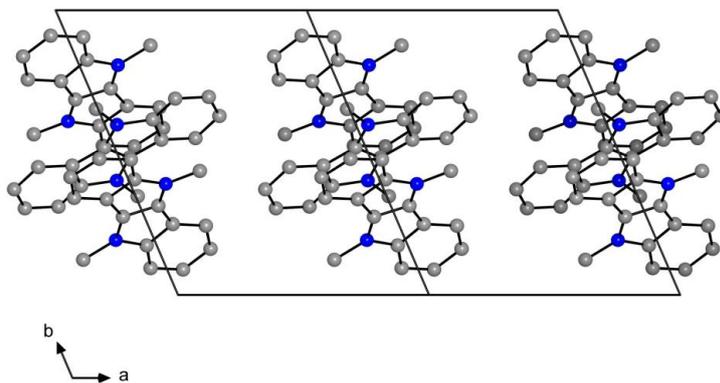


Abbildung 114: Blick auf die DBDAPMe₂-Trimere entlang der kristallographischen *c*-Achse. Erkennbar entlang der *a*-Achse sieht man die Translation und die Trimerbildung entlang der *b*-Achse aber keine Stapelung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die H-Atome nicht dargestellt. Die Atome sind durch Kugeln von willkürlich gewähltem Radius dargestellt.

Die Faltungswinkel der Moleküle unterscheiden sich. Das zentrosymmetrische DBDAPMe₂-Molekül in der Mitte des Trimers ist mit einem Faltungswinkel von 180° exakt planar. Die symmetrischen unabhängigen DBDAPMe₂-Moleküle sind oberhalb und unterhalb der Ebene des zentralen Moleküls mit einem äquidistanten Abstand von 3.37-3.38 Å angeordnet (Abbildung 114). Zudem sind die zwei Moleküle zu dem mittleren hin gebogen. Diese beiden Moleküle sind mit einem Faltungswinkel von 178.3° nicht vollkommen planar.

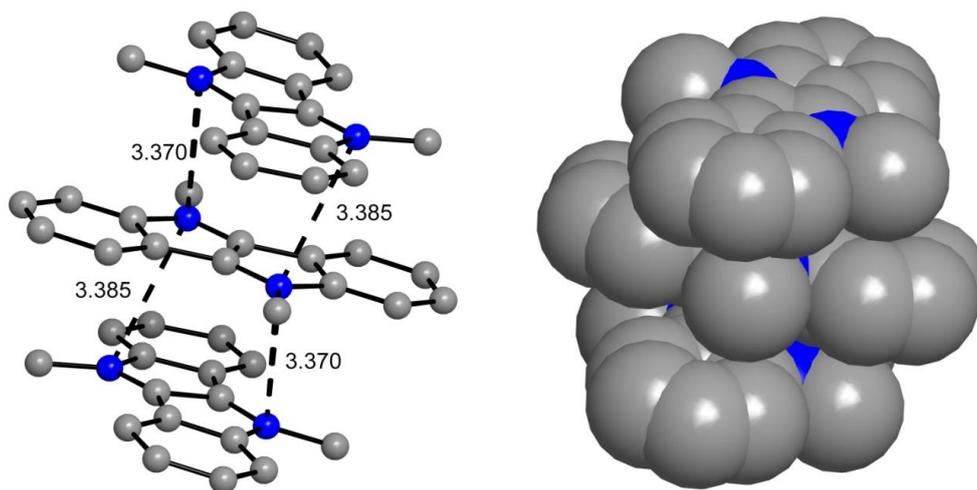


Abbildung 115: Links: Das Trimer (DBDAPMe₂)₃²⁺ in der Struktur von (DBDAPMe₂)₃[Mo₆Cl₁₄]·2CH₂Cl₂. Die intermolekularen Abstände sind durch die gestrichelten Linien gezeichnet, die Abstände sind in Å angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die H-Atome nicht dargestellt. Die Atome sind durch Kugeln von willkürlich gewähltem Radius dargestellt. Rechts: Das zugehörige Kalottenmodell der drei Radikalkationen, hier ist die Verdrehung der Moleküle deutlich zu sehen.

Der van der Waals-Radius für Stickstoff beträgt 1.55 \AA , die Summe ist 3.1 \AA . Die intermolekularen $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstände der DBDAPMe_2 -Moleküle liegen zwischen 3.37 \AA und 3.38 \AA und sind damit größer als die Summe der van der Waals-Radien für Stickstoffatome.

Die dunkle Färbung der Verbindung und der räumliche Aufbau der Struktur deuten auf eine elektrische Leitfähigkeit hin. In der durchgeführten Messung zeigt die Substanz Halbleiterverhalten. Die Auftragung des negativen natürlichen Logarithmus des elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur (Abbildung 116) zeigt das Verhalten eines Halbleiters mit einer kleinen Bandlücke von 0.56 eV . Die spezifische Leitfähigkeit ist jedoch gering und beträgt bei 297 K $\sigma_{297\text{K}}=2.51\cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ und für 363 K $\sigma_{363\text{K}}=2.43\cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$.

Es wurde versucht, eine magnetische Messung an der Substanz durchzuführen, allerdings konnten keine auswertbaren Messergebnisse erzielt werden, da nur eine geringe Menge der Substanz vorhanden war.

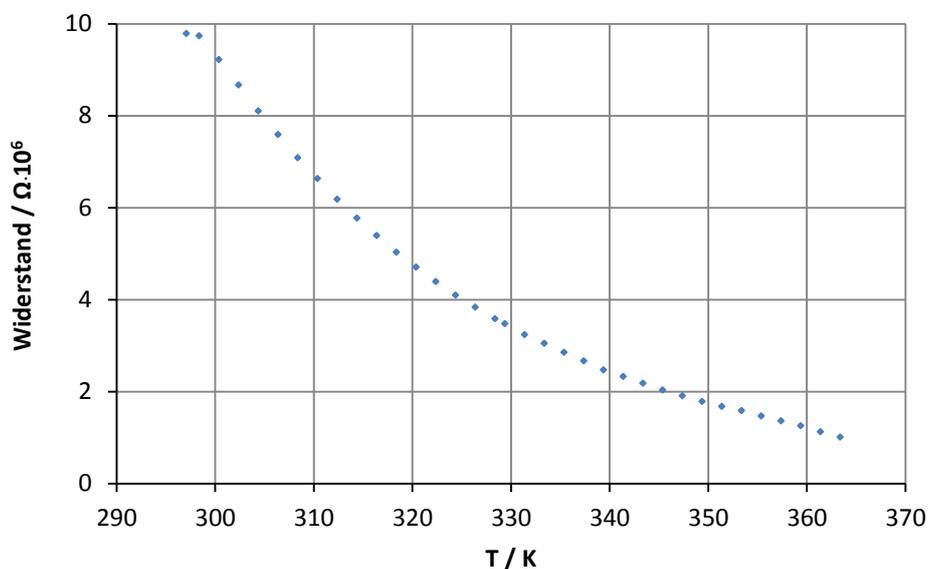


Abbildung 116: Die Leitfähigkeit von $(\text{DBDAPMe}_2)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei einer Stromstärke von 0.1 mA . Die Höhe des zylindrischen Probenkörpers betrug 0.81 mm . Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Halbleiters.

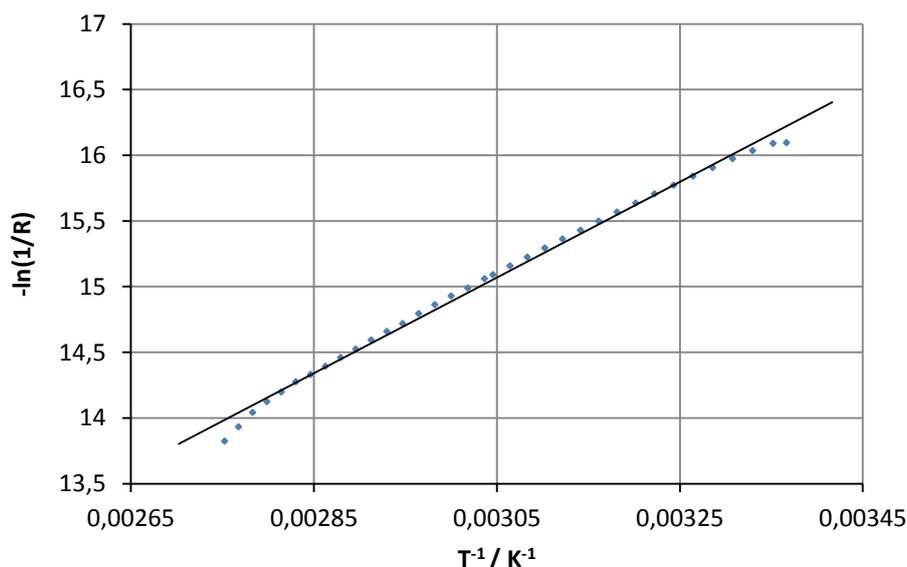


Abbildung 117: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit von $(\text{DBDAPMe}_2)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Aufgetragen wird der negative natürliche Logarithmus des reziproken elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur.

4.2.11. (N-Methylphenothiazin)₂[Mo₆Cl₁₄] (XI)

In der Kristallstruktur von (N-Methylphenothiazin)₂[Mo₆Cl₁₄] ist der [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster zentrosymmetrisch. Er ist mit seinem Schwerpunkt in der Mitte der *a-b*-Fläche und in der Mitte der *c*-Kante der Zelle lokalisiert. Das eine unabhängige N-Methylphenothiazin-Molekül besetzt mit allen Atomen die allgemeine Lage. In der asymmetrischen Einheit der Zelle befinden sich somit ein N-Methylphenothiazin-Molekül und ein halber [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster. Die Zahl der Formeleinheit bezüglich der Summenformel (N-Methylphenothiazin)₂[Mo₆Cl₁₄] beträgt daher $Z = 2$. In Abbildung 118 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben.

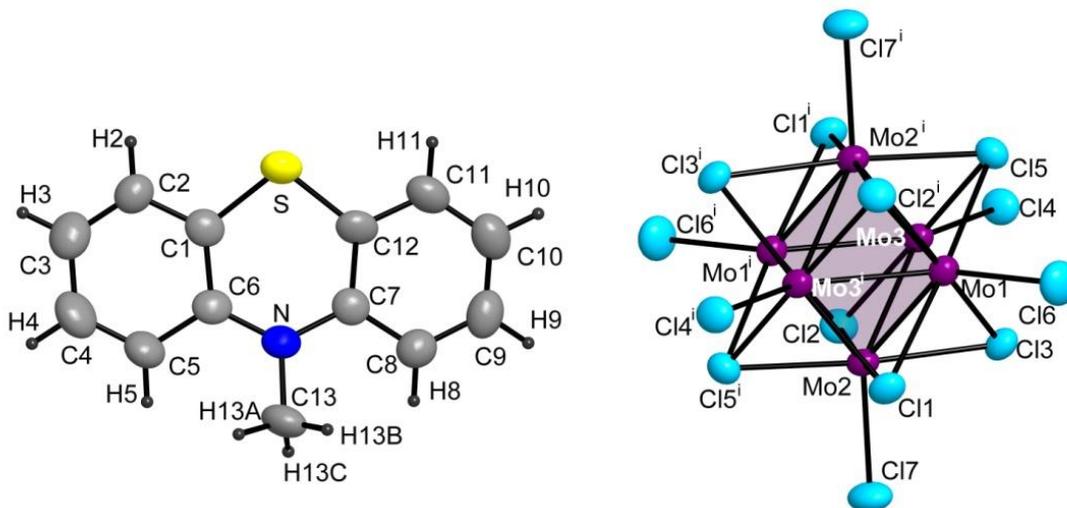


Abbildung 118: Erweiterte asymmetrische Einheit in der Struktur $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, samt Symmetrieoperation $i = 1-x, 1-y, -z$. In der Mitte der Mo_6 -Oktaeder befindet sich ein Inversionszentrum.

Abbildung 119 zeigt die erweiterte Einheitszelle von $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Verbindung kristallisiert mit der Zusammensetzung Kation:Anion = 2:1. Da der Cluster zweifach negativ geladen ist, liegen die zwei N-Methylphenothiazin-Moleküle als Radikalkationen vor. Die Verbindung kann als $(\text{N-Methylphenothiazin}^{\bullet+})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ aufgefasst werden.

Die N-Methylphenothiazin-Radikalkationen bilden Paare, wie in Abbildung 119 dargestellt ist. Die nahezu planaren Moleküle liegen versetzt übereinander. Die N-Methylgruppen zeigen wie erwartet in die gegengesetzte Richtung. Die intermolekularen $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände und die intermolekularen $\text{N} \cdots \text{N}$ -Abstände der N-Methylphenothiazin-Paare liegen weit oberhalb der Summe der van der Waals-Radien für Schwefel- (3.6 \AA) und Stickstoffatome (3.1 \AA) und sind somit unbedeutend. Die N-Methylphenothiazin-Paare bilden diskrete Einheiten. Sie ordnen sich entlang der kristallographischen a -Achse zwischen den $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clustern.

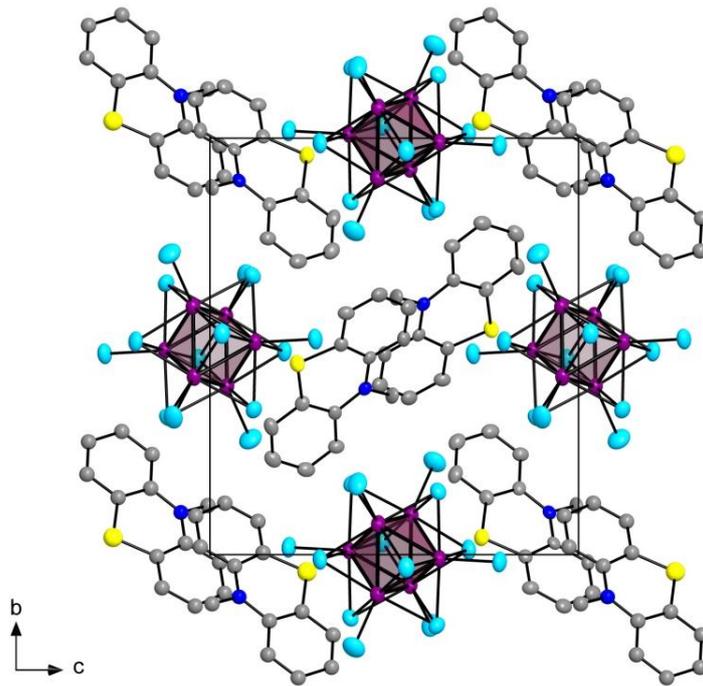


Abbildung 119: Erweiterte Elementarzelle von $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster sind zentrosymmetrisch und sind mit ihrem Schwerpunkt in der Mitte der a - b -Fläche und in der Mitte der c -Kante lokalisiert. Das N-Methylphenothiazin-Molekül besetzt mit allen Atomen die allgemeine Lage. In der Einheitszelle befinden sich vier N-Methylphenothiazin-Moleküle und zwei $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clustern. Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Betrachtet man die Anordnung der Moleküle in der Struktur von $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$, erkennt man die Anordnung eines einfachen AB-Strukturtyps. Die Teilchen $((\text{N-Methylphenothiazin}^{\bullet+})_2)$ und $([\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-})$ sind entsprechend der Steinsalz-Struktur angeordnet. Abbildung 121 stellt die Struktur von $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ in einer abstrakten, einfachen Darstellung dar. Die grünen Kugeln stellen die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Anionen dar und die roten die zweifach positiv geladenen $(\text{N-Methylphenothiazin})^{2+}$ -Kationenpaare. Die Anionen sind in Form eines Oktaeders von sechs $(\text{N-Methylphenothiazin})^{2+}$ -Kationenpaare (KZ = 6) umgeben und die Kationen ebenfalls in Form eines Oktaeders von sechs $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Anionen (KZ = 6) umgeben. Die rot markierte Zelle in Abbildung 120 entspricht der Zelle der Steinsalz-Struktur.

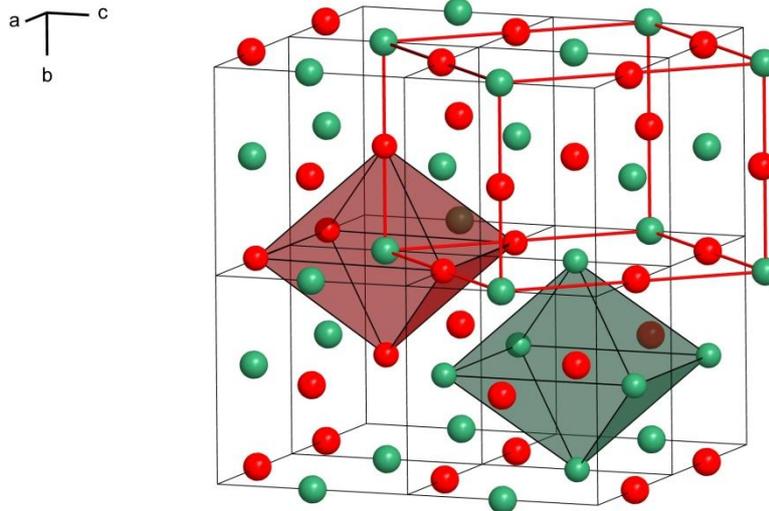


Abbildung 120: Die Struktur von $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ in einer abstrakte Darstellung. Die grünen Kugeln stellen die $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Anionen dar und die roten die zweifach positiv geladenen $(\text{N-Methylphenothiazin})_2^+$ -Kationen. Für die Lage des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clusters wurde der Schwerpunkt auf der Position $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ verwendet. Die Lage des Kationenpaares $(\text{N-Methylphenothiazin}^{\bullet+})_2$ wurde auf das Inversionszentrum zwischen zwei benachbarten Radikationen auf der Position $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ angenommen. Die rot eingezeichnete Zelle zeigt die Ionenanordnung der Steinsalzstruktur.

Die N-Methylphenothiazin-Radikalkationen, die den kürzesten Abstand zu einander haben, liegen nicht planar aufeinander, sondern sind in der Mitte zueinander gebeugt. Der Faltungswinkel beträgt 171.49° und weicht damit von 180° deutlich ab. Im Vergleich zum neutralen N-Methylphenothiazin (Faltungswinkel von 143.7° ^[44]) ist der Faltungswinkel jedoch viel größer und nahe an der Planarität. Wie erwartet, ist die C-S-Bindung im Radikalkation kürzer als im neutralen Phenothiazin (1.76 \AA)^[45]. Die Länge der C-S-Bindung in den N-Methylphenothiazin-Radikalkationen beträgt 1.72 \AA .

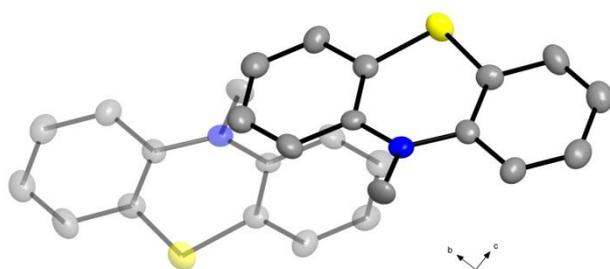


Abbildung 121: Blick auf ein Paar benachbarter N-Methylphenothiazin-Moleküle in der Struktur von $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$.

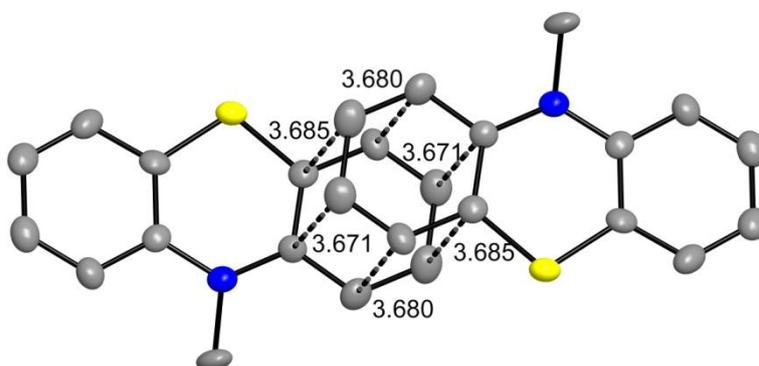


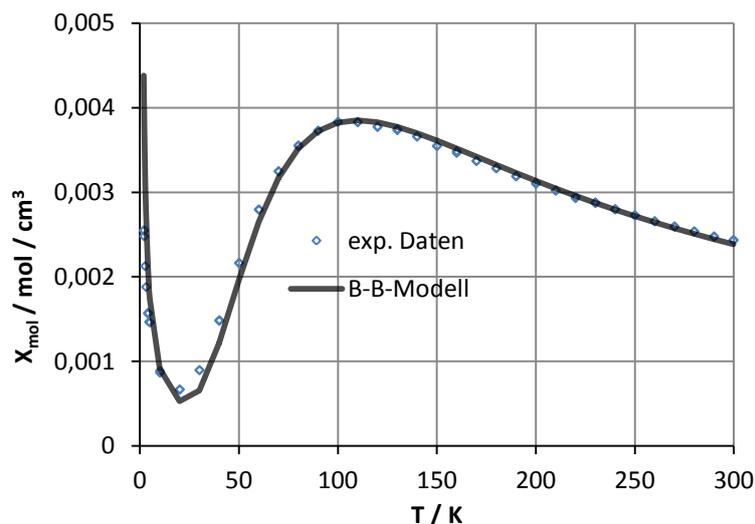
Abbildung 122: Detaillierte Ansicht eines Paares von N-Methylphenothiazin-Radikalkationen in der Struktur von $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die intermolekularen Abstände zwischen den Phenylringen sind durch die gestrichelten Linien gezeichnet, die Abstände sind in Å angegeben.

Zwischen den Radikalkationen gibt es ein Inversionszentrum. Dies bewirkt, dass die Radikalkationen-Paare punktgespiegelt werden, sodass die N-Methylgruppen in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Die Paarbildung erfolgt derart, dass sich die Atome des Phenylrings des einen Moleküls direkt über denen des Phenylrings des anderen Kations positionieren. Die kürzesten Abstände zwischen den N-Methylphenothiazin-Radikalkationen treten somit zwischen den Phenylringen auf und betragen dort 3.67-3.68 Å (Abbildung 122). Diese Abstände sind deutlich größer als der van der Waals Radius für Kohlenstoffatome (3.4 Å). Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalkationen kann daher nur sehr schwach sein.

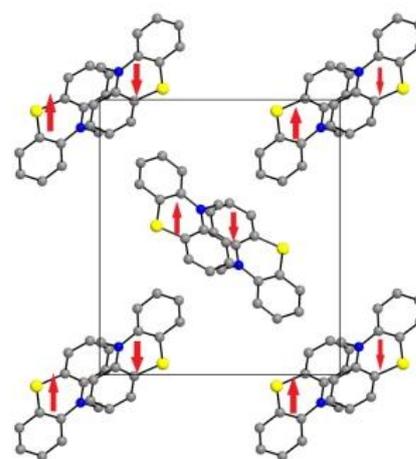
In der literaturbekannten Struktur (N-Methylphenothiazin)[SbCl₆]^[47] ordnen sich die N-Methylphenothiazin-Moleküle in einem Stapel entlang der kristallographischen *c*-Achse, mit äquidistanten Abständen von 3.416 und 3.761 Å. Im Gegensatz zu Struktur (XI) zeigen die N-Methylgruppen in die gleiche Richtung. Alle N-Methylphenothiazin-Moleküle weisen einen Faltungswinkel von 172° und sind somit ähnlich gebeugt wie die Radikalkationen in Struktur (XI).

Der räumliche Aufbau der Struktur deutet nicht auf elektrische Leitfähigkeit hin. In der durchgeführten Messung zeigt die Substanz dementsprechend Isolatorverhalten.

Die Messung der molaren magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur ist in Abbildung 123 dargestellt. Die Suszeptibilität steigt von 20 bis 100 K zunächst an und fällt danach exponentiell bzw. hyperbolisch ab. Dieses Verhalten ist typisch für antiferromagnetische Substanzen, die Neel-Temperatur beträgt etwa 100 K. Oberhalb dieser Temperatur ist die Substanz vorwiegend paramagnetisch, darunter überwiegt die Kopplung der freien Elektronenspins. Die experimentellen Daten wurden nach Gleichung (Gl. 2.18) angepasst. In Abbildung 123 stellt die durchgezogene Linie die beste Anpassung an das Bleaney-Bowers-Modell dar. Der beste Fit ergibt eine Kopplungskonstante $J = -123.9 \text{ cm}^{-1}$, einen Landé *g*-Faktor von 2.094, eine paramagnetische Verunreinigung $\rho = 0.99\%$ und einen TIP von $0.001 \text{ emu/cm}^{-3}$. Die ermittelte Kopplungskonstante weist auf starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen in Substanz (XI) hin. Auf Basis der Ergebnisse der Strukturaufklärung kann modellhaft ein Muster für die Spinkopplung zwischen den Paaren schematisch aufgestellt werden (Abb. 123). Die magnetischen Messungen bestätigen somit die Ergebnisse der Strukturaufklärung, gemäß der N-Methylphenothiazin-Moleküle im Kristallgitter Paare bilden.



(A)



(B)

Abbildung 123: (A) Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Messwerte wurden einer diamagnetischen Korrektur des Moments der Probenkapsel unterzogen. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Antiferromagneten. Leere Quadrate repräsentieren experimentelle Daten, die durchgezogene Linie stellt die beste Anpassung an das Bleaney-Bowers-Modell dar. (B) Schematische Darstellung der Spinkopplung zwischen den Paaren.

In Abbildung 124 ist die Auftragung für die korrigierten Werte von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur gezeigt. Im Temperaturbereich von 120 bis 300 K zeigt die magnetische Messung lineares Verhalten. Die Extrapolation der linear angepassten Messwerte liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta = -182,38$ K. Dieser hohe Wert bekräftigt die starke antiferromagnetische Wechselwirkung in der magnetischen Struktur der Verbindung, die auch bei höheren Temperaturen immer noch einen Anteil hat. Der Abfall der inversen Suszeptibilitätswerte unterhalb von 20 K ist auf paramagnetische Verunreinigungen der Probe zurückzuführen.

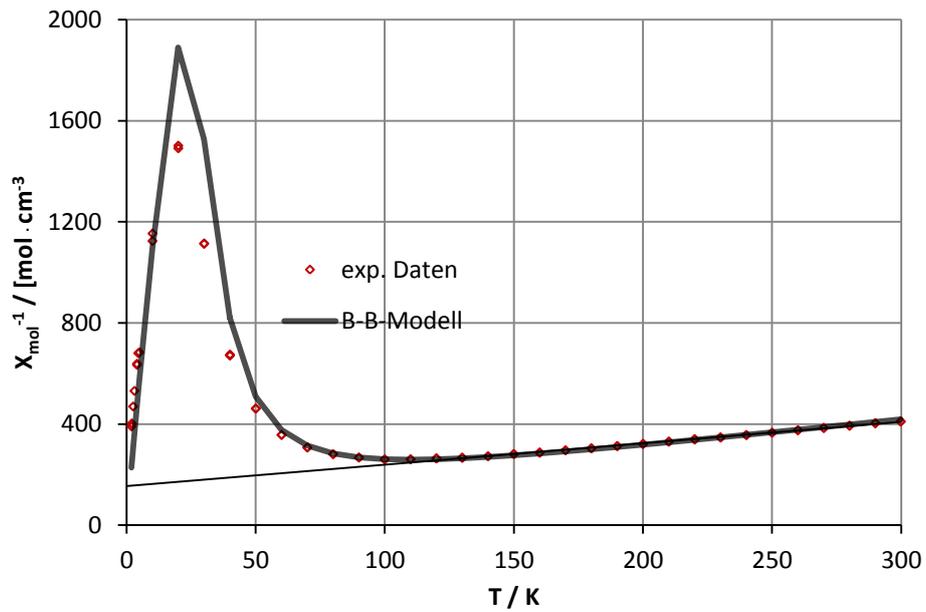


Abbildung 124: Auftragung der reziproken molaren Suzeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Es sind die diamagnetischen korrigierten Messwerte aufgetragen. Leere Quadrate repräsentieren experimentelle Daten, die durchgezogene Linien stellt die beste Anpassung an das Bleaney-Bowers-Modell dar. Im Bereich von 140 K bis Raumtemperatur werde eine lineare Anpassung der reziproken Suszeptibilitätswerte durchgeführt.

4.2.12. (SSET-Fluoranthen)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂ (XII)

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von (SSET-Fluoranthen)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂ besteht aus einem [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster, drei vollständigen SSET-Fluoranthen-Kationen und einem Dichlormethan-Molekül. Alle Moleküle liegen komplett in der asymmetrischen Einheit. Ein SSET-Fluoranthen-Kation (C) und das Lösungsmittelmolekül sind fehlgeordnet. In Abbildung 125 sind die Moleküle der asymmetrischen Einheit zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben. Die erweiterte Einheitszelle der Verbindung (SSET-Fluoranthen)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂ ist in Abbildung 126 in einem Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse dargestellt.

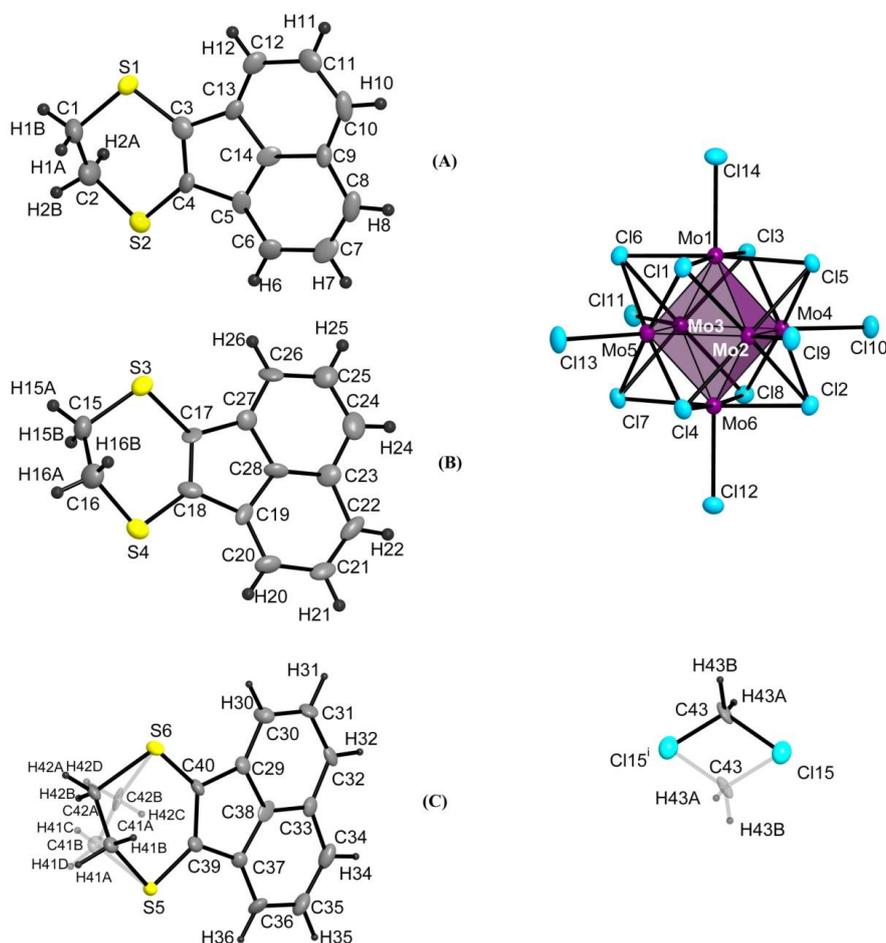


Abbildung 125: Die Moleküle der asymmetrischen Einheit in der Struktur von (SSET-Fluoranthen)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂. Symmetrieoperation $i = 2-x, 1-y, 2-z$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster, drei vollständigen SSET-Fluoranthen-Kationen und einem fehlgeordnetes Dichlormethan-Molekül. Die Kohlenstoff-Atome C41 und C42 des SSET-Fluoranthen-Kations (C) sind fehlgeordnet. Die Besetzungsfaktoren der beiden Anordnungen der Ethylenbrücken betragen 64:36. Die Kohlenstoff-Atome des Dichlormethan sind fehlgeordnet. Die Besetzungsfaktoren der beiden Anordnungen betragen 78:22.

(SSET-Fluoranthen)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂ kristallisiert mit der Zusammensetzung Kation:Anion = 3:1. Es befindet sich in der Einheitszelle zwei [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster, sechs SSET-Fluoranthen-Moleküle und zwei Dichlormethan-Moleküle, so dass insgesamt zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten sind. Da jeder Cluster zweifach negativ geladen ist, liegen vier der SSET-Fluoranthen-Moleküle als Radikalkationen mit Ladung +1 vor und zwei als neutrale Moleküle. Der kationische Strukturteil lässt sich somit als (SSET-Fluoranthen^{•+})₂(SSET-Fluoranthen)⁰ formulieren. Die [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster befinden sich zwischen den Kationenstapeln. Vergleicht man die Bindungslängen im Cluster mit den Bindungslängen des Clusters im Leitsalz, zeigt sich, dass der Cluster unverändert geblieben ist.

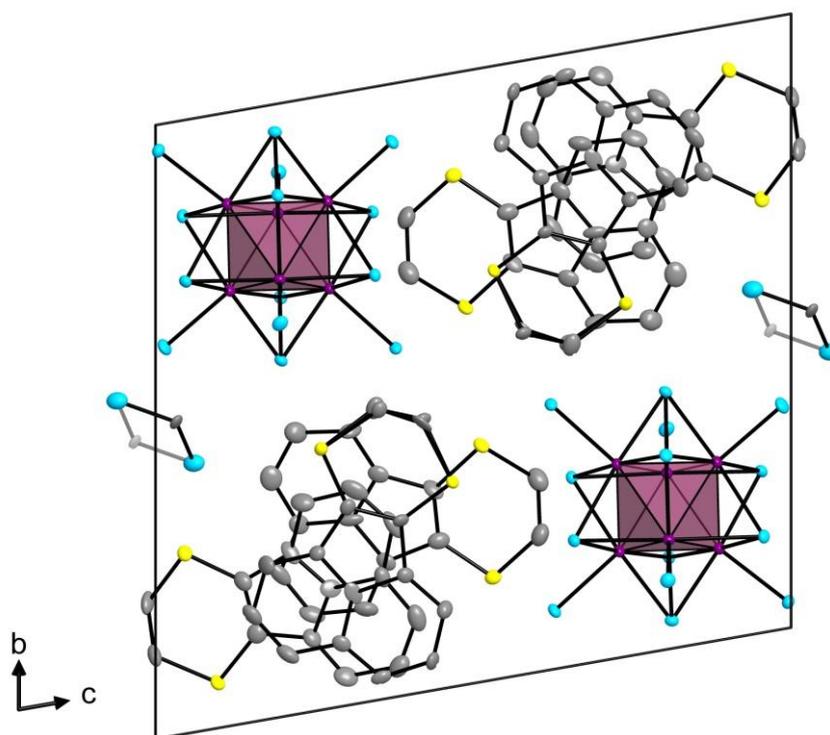


Abbildung 126: Erweiterte Elementarzelle von (SSET-Fluoranthen)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂. In der Einheitszelle befinden sich zwei [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster, sechs SSET-Fluoranthen-Moleküle und zwei Dichlormethan-Moleküle, so dass insgesamt zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten sind. Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die SSET-Fluoranthren-Moleküle ordnen sich entlang der kristallographischen a -Achse in Stapeln an. Die Reihenfolge der Moleküle im Stapel lautet ABCABC. Innerhalb der Stapel sind die Moleküle (A) und (B) um etwa 170° , die Moleküle (B) und (C) um etwa 70° und die Moleküle (A) und (C) um etwa 60° gegeneinander gedreht (Abb. 128). Alle drei SSET-Fluoranthren-Moleküle sind mit einem Faltungswinkel ($\angle C9-C14-\bar{d}_{(C1-C2)}$) von etwa 178° planar. Innerhalb der Stapel ordnen sich die Moleküle (A) und (B) zu (SSET-Fluoranthren $^{\bullet+}$) $_2$ -Paaren an (Abb. 127).

Betrachtet man die Abstände zwischen den SSET-Fluoranthren-Molekülen im Stapel, erkennt man eine Paar-Bildung zwischen den Molekülen (A) und (B). Die kürzesten Abstände zwischen diesen Molekülen liegen zwischen den C-Atomen der aromatischen Ringe und betragen ca. 3.23-3.39 Å. In diesem Bereich kann es zu π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen kommen. Der van der Waals-Radius für Kohlenstoff beträgt 1.7 Å, die Summe ist 3.4 Å. Zwischen den Molekülen (A) und (B) liegen sechs derartige intermolekulare C \cdots C-Abstände vor, die kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Kohlenstoffatome sind. Zwischen den Molekülen (A) und (C) bzw. (B) und (C) sind es hingegen nur drei kurze C \cdots C-Abstände. Diese kurzen intermolekularen Abstände sind in Abbildung 127 als gestrichelte Linien dargestellt.

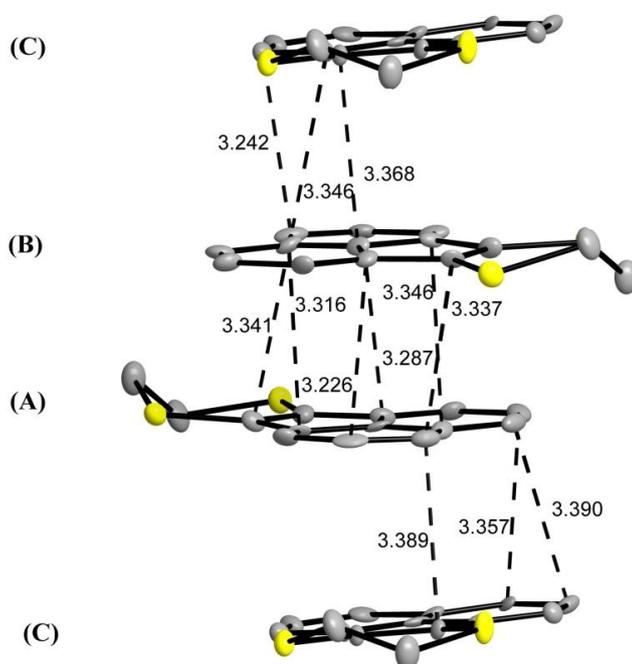


Abbildung 127: Stapelbildung der SSET-Fluoranthren-Kationen in der Struktur von (SSET-Fluoranthren) $_3$ [Mo $_6$ Cl $_{14}$] \cdot CH $_2$ Cl $_2$. Die Moleküle bilden einen Stapel, der entlang der kristallographischen a -Achse verläuft. Die kürzesten intermolekularen Abstände sind durch die gestrichelte Linien gekennzeichnet, die Abstände sind in Å angegeben.

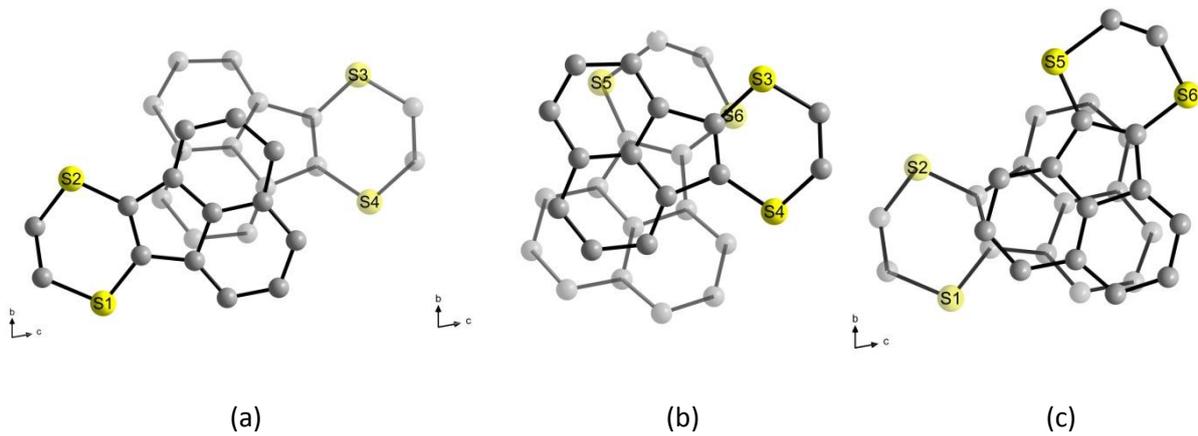


Abbildung 128: Aufsicht auf zwei aufeinander liegende SSET-Fluoranthren-Kationen aus Sicht der kristallographischen *a*-Achse. (a) Aufsicht auf die Moleküle (A) und (B); (b) Aufsicht auf die Moleküle (B) und (C); (c) Aufsicht auf die Moleküle (A) und (C).

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, dass $(\text{SSET-Fluoranthren})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ein Halbleiter ist. Die Auftragung des negativen natürlichen Logarithmus des elektrischen Widerstandes gegen die reziproke Temperatur (Abbildung 130) zeigt das Verhalten eines Halbleiters mit mit einer kleinen Bandlücke von 0.57 eV. Die spezifische Leitfähigkeit bei 311 K beträgt $\sigma_{311\text{K}} = 7.05 \cdot 10^{-8}$ S/cm und bei 364 K $\sigma_{364\text{K}} = 3.42 \cdot 10^{-7}$ S/cm.

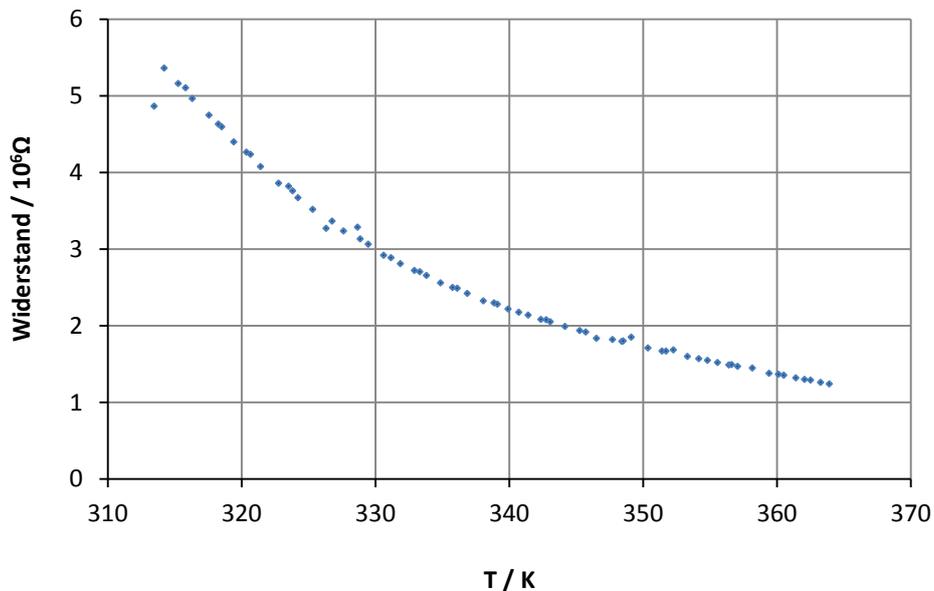


Abbildung 129: Die Leitfähigkeit von $(\text{SSET-Fluoranthren})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei einer Stromstärke von 0.1 mA. Die Höhe des zylindrischen Probenkörpers betrug 0.14 mm. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Halbleiters.

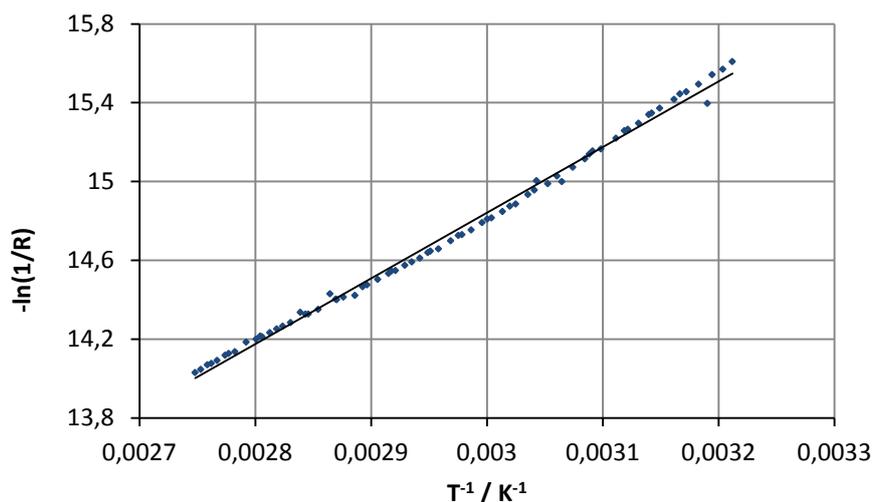
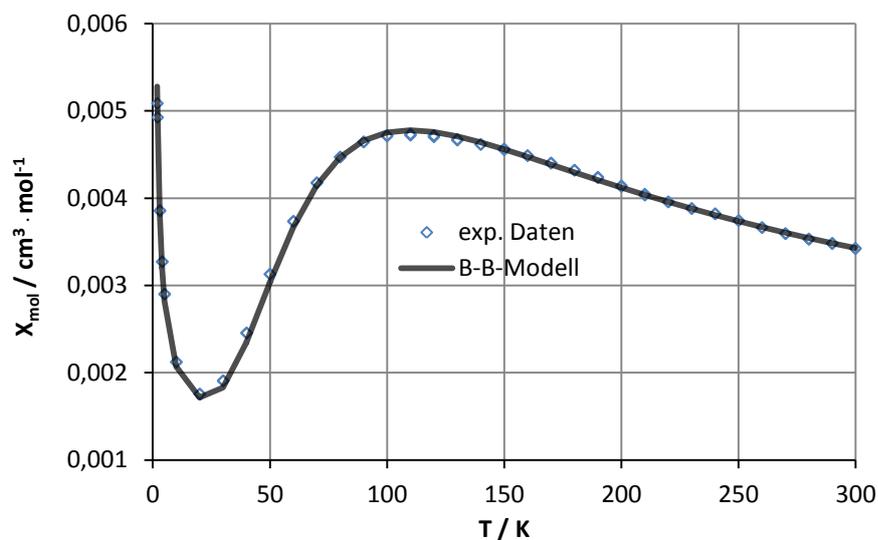


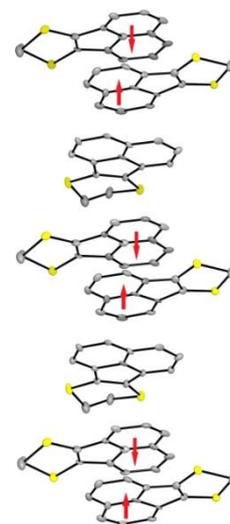
Abbildung 130: Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeitsmessung von (SSET-Fluoranthen)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂.

Die Messung der molaren magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur ist in Abbildung 131 dargestellt. Die Suszeptibilität steigt von 20 bis 100 K zunächst an und fällt danach exponentiell bzw. hyperbolisch ab. Dieses Verhalten ist typisch für antiferromagnetische Substanzen, die Néel-Temperatur beträgt etwa 100 K. Oberhalb dieser Temperatur ist die Substanz vorwiegend paramagnetisch, darunter überwiegt die Kopplung der freien Elektronenspins. Die experimentellen Daten wurden nach Gleichung (Gl. 2.18) angepasst. In Abbildung 131 stellt die durchgezogene Linie die beste Anpassung an das Bleaney-Bowers-Modell dar. Der beste Fit ergibt eine Kopplungskonstante $J = -124.03 \text{ cm}^{-1}$, einen Landé g -Faktor von 2.012, eine paramagnetische Verunreinigung $\rho = 0.99\%$ und einen TIP von $0.0013 \text{ emu/cm}^{-3}$. Die ermittelte Kopplungskonstante weist auf starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen in der Substanz (**XII**) hin. Auf Basis der Ergebnisse der Strukturaufklärung kann modellhaft ein Muster für die Spinkopplung zwischen den Paaren aufgestellt werden (Abb. 131). Die magnetischen Messungen bestätigen somit die Ergebnisse der Strukturaufklärung, welche die Paarbildung zwischen die SSET-Fluoranthen-Moleküle in Kristallgitter zeigt.

In Abbildung 132 ist die Auftragung für die korrigierten Werte von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen die Temperatur gezeigt. Im Temperaturbereich von 120 bis 300 K zeigt die magnetische Messung lineares Verhalten. Die Extrapolation der linear angepassten Messwerte liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta = -320.25 \text{ K}$. Dieser extrem hohe Wert bekräftigt eine sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkung in der magnetischen Struktur der Verbindung, die auch bei höheren Temperaturen immer noch einen Anteil hat.



(A)



(B)

Abbildung 131: (A) Die molare Suszeptibilität χ_{mol} in Abhängigkeit von der Temperatur von $(\text{SSET-Fluoranthen})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Messwerte wurden einer diamagnetischen Korrektur des Moments der Probenkapsel unterzogen. Die Messwerte zeigen das typische Verhalten eines Antiferromagneten. Leere Quadrate repräsentieren experimentelle Daten, die durchgezogene Linie stellt die beste Anpassung an das Bleaney-Bowers-Modell dar. (B) Schematische Darstellung für die Spinkopplung zwischen den SSET-Fluoranthen-Paaren.

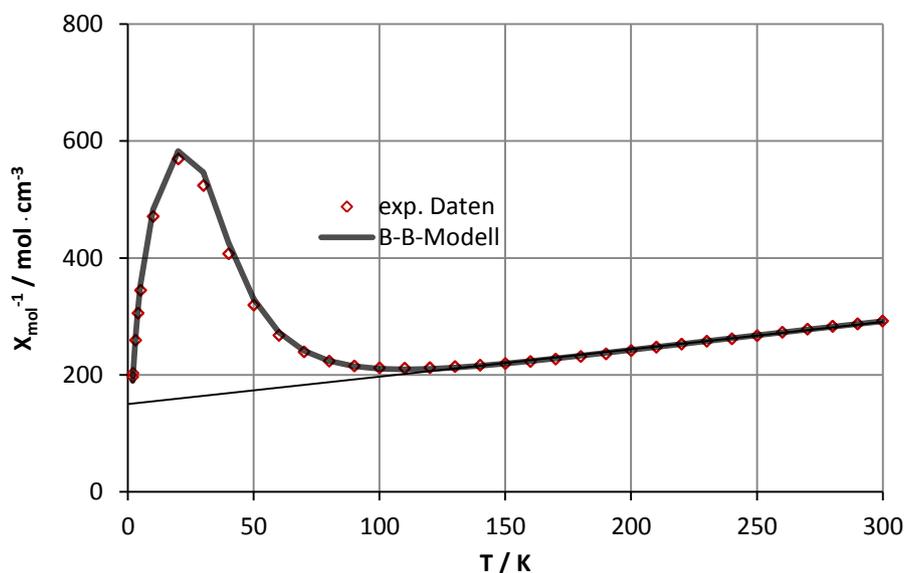


Abbildung 132: Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität gegen die absolute Temperatur für $(\text{SSET-Fluoranthen})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Es sind die diamagnetisch korrigierten Messwerte aufgetragen.

4.3 Analyse der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen der Radikalkationensalze I-XII

Ein wichtiger Punkt der Strukturdiskussion ist die Wechselwirkung zwischen Radikalkationen und den Clustern. Die intermolekularen Cl··S-, Cl··Se-, Cl··N- und Cl··H-Kontakte zwischen den Radikationen und Cluster, die kürzer als die Summe der van der Waals-Radien sind, und die deshalb zum Aufbau der Kristallstrukturen beitragen, werden in diesem Abschnitt diskutiert. Die Summe der van der Waals-Radien für Chlor und Schwefel beträgt 3.55 Å, für Chlor und Selen 3.65 Å, für Chlor und Stickstoff 3.30 Å und für Chlor und Wasserstoff 2.85 Å.

In Abbildung 133 sind die Cl··S- und Cl··H-Kontakte in der Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**I**) mit gestrichelten Linien dargestellt. Die S··Cl-Abstände betragen 3.39 Å und 3.53 Å, die Cl··H-Abstände betragen 2.6 Å und sind somit kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome. Die übrigen Cl··S- und Cl··H-Abstände sind größer als der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome und sind nicht stark genug, um eine bedeutende Rolle für den strukturellen Aufbau dieser Verbindung zu spielen.

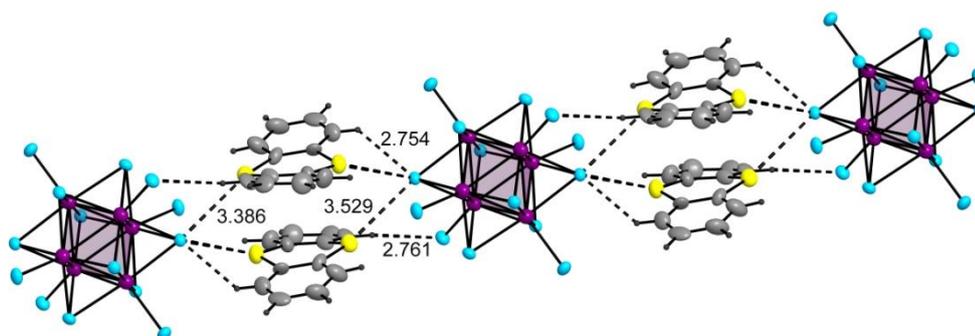


Abbildung 133: Darstellung der Cl··S- und Cl··H-Abstände in der Struktur von $(\text{TA})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Cl··S- und Cl··H-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

Abbildung 134 zeigt ein Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**II**) mit den entsprechenden Cl··S- und Cl··H-Wechselwirkungen. Die betreffenden Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die Cl··S-Abstände 3.47 Å und für die Cl··H-Abstände 2.65 Å und 2.70 Å

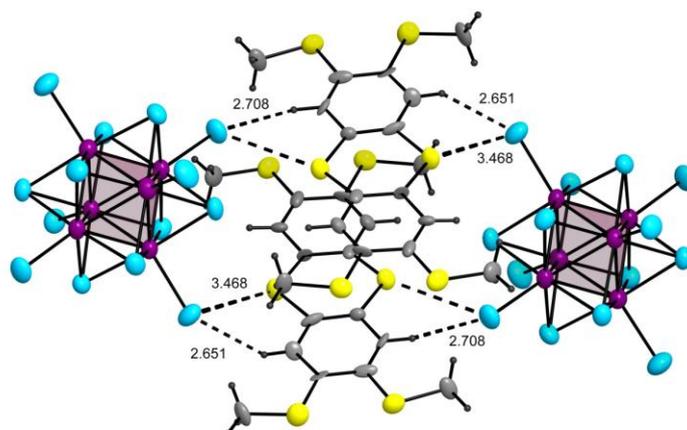


Abbildung 134: : Darstellung der Cl...S- und Cl...H-Abstände in der Struktur von $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Cl...S- und Cl...H-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

In der Struktur von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**III**) liegen Cl...S- und Cl...H-Wechselwirkungen vor. Die betreffenden Abstände sind mit gestrichelten Linien in Abbildung 135 gekennzeichnet und betragen für die Cl...S-Abstände 3.48 Å und für die Cl...H-Abstände 2.65 Å und 2.84 Å. Es liegen in der Struktur keine Wechselwirkungen zwischen Cl-Atomen des Clusters mit den Sauerstoffatomen des Kations vor.

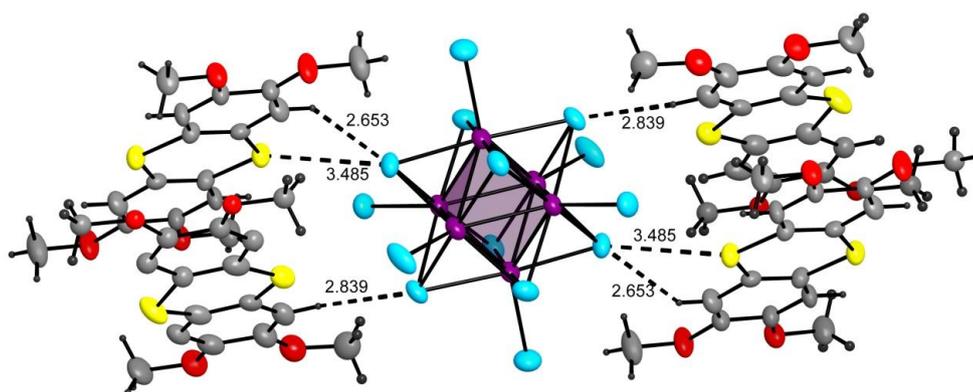


Abbildung 135: Darstellung der Cl...S- und Cl...H-Abstände in der Struktur von $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Cl...S- und Cl...H-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

In Abbildung 136 sind die Wechselwirkungen der SeA(OMe)_4 -Radikalkationen mit dem $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster in der Struktur von $(\text{SeA(OMe)}_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**IV**) dargestellt. Die $\text{Cl}\cdots\text{Se}$ - und $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die $\text{Cl}\cdots\text{Se}$ -Abstände 3.48 \AA und 3.61 \AA und für die $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Abstände 2.60 \AA und 2.77 \AA . Es liegen in der Struktur keine Wechselwirkungen zwischen Cl-Atomen des Clusters mit den Sauerstoffatomen des Kations vor.

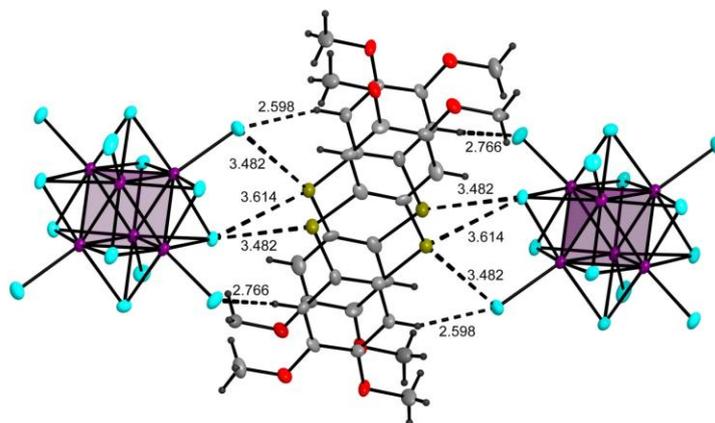


Abbildung 136: Darstellung der $\text{Cl}\cdots\text{S}$ - und $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Abstände in der Struktur von $(\text{SeA(OMe)}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die $\text{Cl}\cdots\text{Se}$ - und $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

In Abbildung 137 sind die Wechselwirkungen der N-Methylphenothiazin-Radikalkationen mit dem $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster in der Struktur von $(\text{N-Methylphenothiazin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**XI**) dargestellt. Die $\text{Cl}\cdots\text{S}$ - und $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die $\text{Cl}\cdots\text{S}$ -Abstände 3.44 \AA und für die $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Abstände 2.64 \AA und 2.68 \AA und sind somit deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome. In der Struktur liegen keine Wechselwirkungen der Cl-Atome des Clusters mit den Stickstoffatomen des Kations vor.

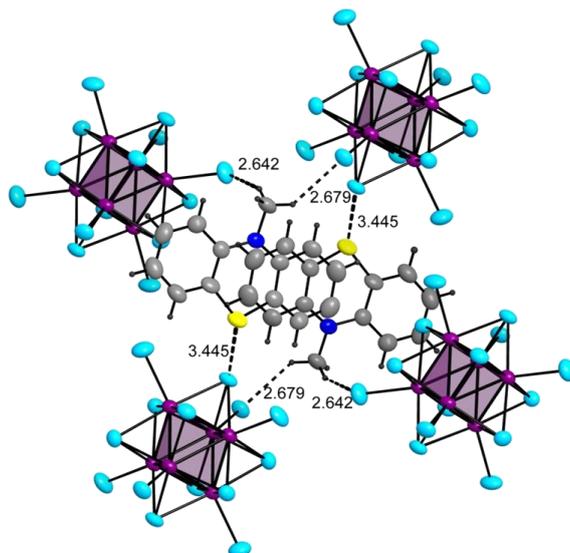


Abbildung 137: Darstellung der Cl...S- und Cl...H-Abstände in der Struktur von (N-Methylphenothiazin)₂[Mo₆Cl₁₄]. Die Cl...S- und Cl...H-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

In der Struktur von (SSET-Fluoranthen)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂ (**XII**) liegen S...Cl- und Cl...H-Wechselwirkungen vor. Die Schwefelatome der SSET-Fluoranthen-Radikalkationen wechselwirken mit dem [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster. Die betreffenden Abstände sind mit gestrichelten Linien in Abbildung 138 gekennzeichnet und betragen für die S...Cl-Abstände 3.48 Å zwischen Kation und Cl⁻-Anion, 3.45 Å und 3.53 Å sowie für die Cl...H-Abstände 2.72 Å und 2.78 Å. Zwischen den Radikalkationen und die Lösungsmittelmolekülen finden keine Wechselwirkungen statt.

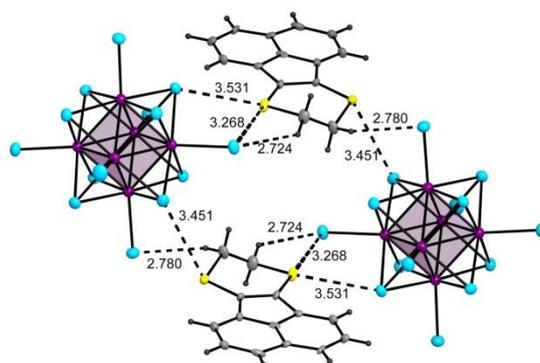


Abbildung 138: Darstellung der Cl...S- und Cl...H-Abstände in der Struktur von (SSET-Fluoranthen)₃[Mo₆Cl₁₄]Cl. Die Cl...S- und Cl...H-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

In der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**VII**) wechselwirken nur die Schwefelatome der OMTTF-Radikalkationen mit den Atomen der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster. Es liegen keine $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen vor. In Abbildung 139 sind die betreffenden Abstände mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die $\text{Cl}\cdots\text{S}$ -Abstände 3.31 Å, 3.40 Å und 3.46 Å. Die OMTTF-Radikalkationen sind von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clustern umgeben und bilden diskrete $(\text{OMTTF}^\bullet)^{2+}$ -Dimere.

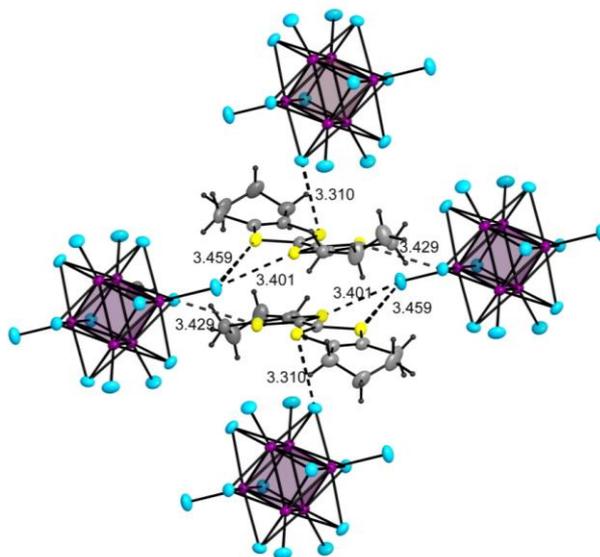


Abbildung 139: Darstellung der $\text{Cl}\cdots\text{S}$ -Abstände in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die $\text{Cl}\cdots\text{S}$ -Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

In der Struktur von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**V**) liegen keine $\text{Cl}\cdots\text{S}$ -Wechselwirkungen sondern nur $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen vor. In Abbildung 140 sind die ausgewählten Abstände mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Abstände 2.8 Å.

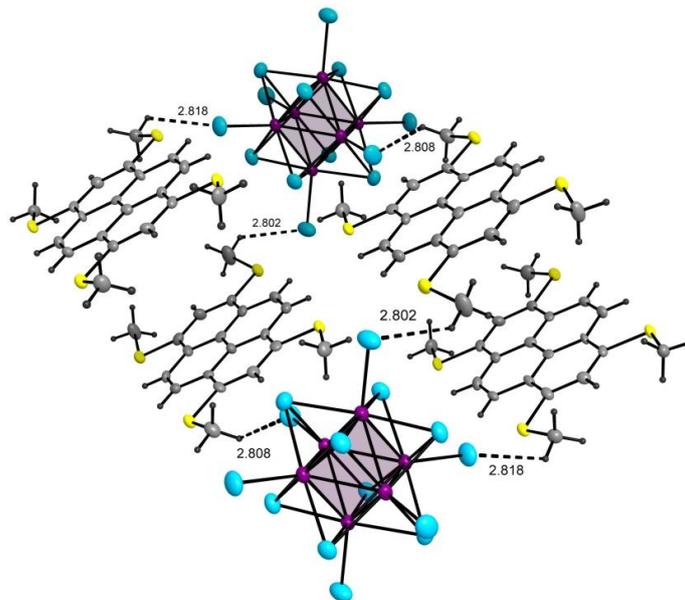


Abbildung 140: Darstellung der Cl···H-Abstände in der Struktur von $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die Cl···H-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

Auch in der Struktur von $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\text{Cl}$ (VI) liegen keine Cl···S-Wechselwirkungen sondern nur Cl···H-Wechselwirkungen vor. In Abbildung 141 sind die ausgewählten Abstände mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die Cl···H-Abstände 2.73 Å, 2.81 Å und 2.84 Å.

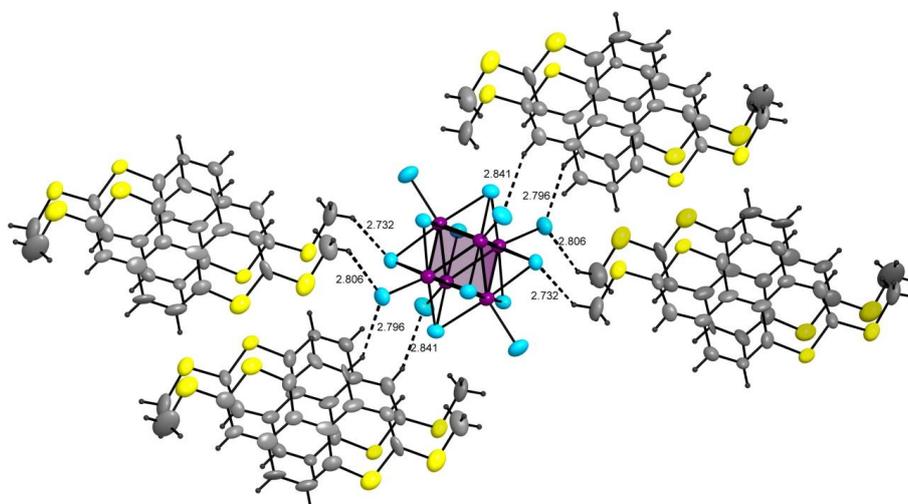


Abbildung 141: Darstellung der Cl···H-Abstände in der Struktur von $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\text{Cl}$. Die Cl···H-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

In der Struktur von $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**VIII**) sind $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen vorhanden. In Abbildung 142 sind die Abstände mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Abstände 2.68-2.85 Å. In der Struktur liegen keine Wechselwirkungen der Cl-Atome des Clusters mit den Stickstoffatomen des Kations vor.

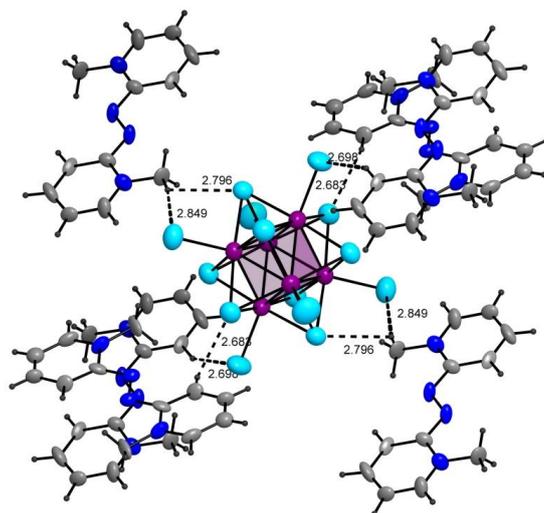


Abbildung 142: Darstellung der $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Abstände in der Struktur von $(\text{NMePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$. Die $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

Auch in der Struktur von $(\text{tertButylN-MePyAzin})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**IX**) sind $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen vorhanden, aber keine $\text{Cl}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen. In Abbildung 143 sind die Abstände mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Abstände 2.77-2.81 Å. Zwischen den Radikalkationen und die Lösungsmittelmolekülen finden keine Wechselwirkungen statt.

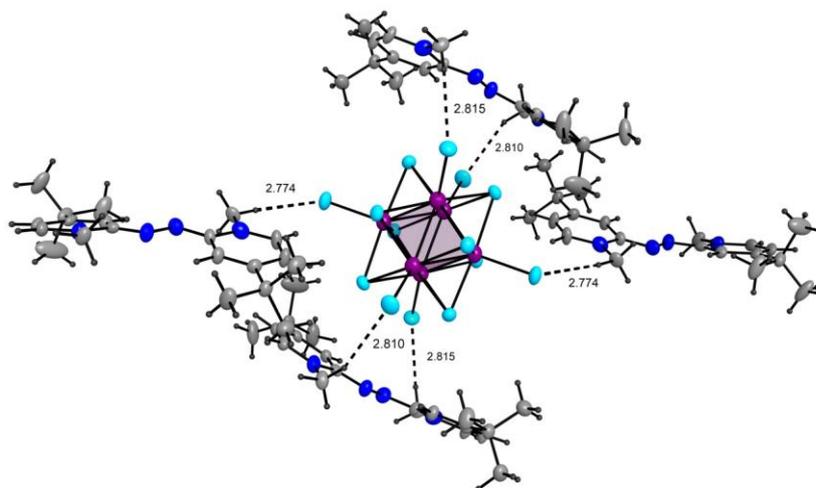


Abbildung 143: Darstellung der Cl...H-Abstände in der Struktur von $(tert\text{ButylN-MePyAzin})_2[Mo_6Cl_{14}] \cdot CH_2Cl_2$. Die Cl...H-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

In der Struktur von $(DBDAPMe_2)_2[Mo_6Cl_{14}] \cdot 2CH_2Cl_2$ (**X**) sind nur Cl...H-Wechselwirkungen vorhanden. Auch hier sind keine Cl...N-Wechselwirkungen vorhanden. In Abbildung 144 sind die Abstände mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die Cl...H-Abstände 2.77-2.79 Å.

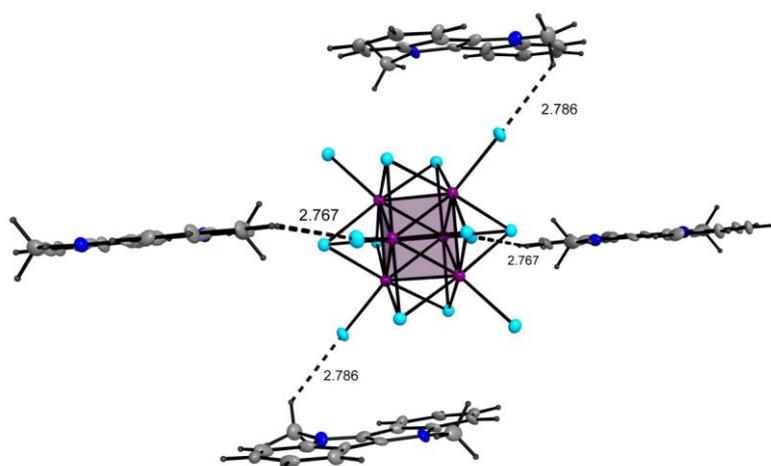


Abbildung 144: Darstellung der Cl...H-Abstände in der Struktur von $(DBDAPMe_2)_2[Mo_6Cl_{14}] \cdot 2CH_2Cl_2$. Die Cl...H-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Abstände sind in Å angegeben.

Zusammenfassend finden sich zwischen den einzelnen Einheiten der untersuchten Kristallstrukturen Atom-Atom-Abstände unterhalb der Summe der van der Waals-Radien. Die daraus resultierenden Wechselwirkungen sind jedoch geringfügig und schwach. In den schwefelhaltigen Strukturen werden sowohl Cl...S- als auch Cl...H-Wechselwirkungen beobachtet, allerdings werden in (Pyren(SMe)₄)₄[Mo₆Cl₁₄] (**V**) und ((MeS)₂DTPy)₂[Mo₆Cl₁₄]Cl (**VI**) nur Cl...H-Wechselwirkung beobachtet. In den Strukturen des Chalkogenanthrens sind die S...S-Wechselwirkung dominanter als die Wechselwirkung zwischen Kationen und Cluster. Die S...S-Wechselwirkung zwischen den Radikalkationen ist entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit. In der Struktur von (OMTTF)₂[Mo₆Cl₁₄] (**VII**) werden nur Cl...S-Wechselwirkungen beobachtet. Die S...S-Wechselwirkung zwischen den Radikalkationen ist jedoch dominanter. Die stickstoffhaltigen Strukturen weisen Cl...H-Wechselwirkungen auf.

5. Interpretation der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden 12 neue Radikalkationensalze mit demselben Anion, dem [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster, hergestellt und charakterisiert. Der [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster ist trotz der doppelten negativen Ladung ein schwach koordinierendes und schwach basisches Anion. Seine Größe ist beträchtlich und kann durch eine Kugel von Durchmesser 8 Å approximiert werden. Als Radikalkationenbildner wurde eine Reihe elektronenreicher und leicht oxidierbarer organischer Substanzen verwendet (siehe Abb. 10).

Die allgemein angewandte Synthesemethode war die Elektrokristallisation, für die (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄] als Leitsalz eingesetzt wurde. Die Radikalkationenbildner wurden in ihrer Neutralform in den Anodenraum der elektrochemischen Zelle gegeben. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan oder Acetonitril verwendet. Durch die relative Schwerlöslichkeit der Radikalkationensalze schieden sich die Zielverbindungen während der elektrochemischen Oxidation aus der Lösung ab. In einem Fall wurde die bereits oxidierte Form des Kations NMePyAzin^{•+} als Triflat-Salz eingesetzt. Mit (NBu₄)₂[Mo₆Cl₁₄] kam es zur Umsetzung unter Ionenaustausch und (NMePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄] wurde erhalten.

Vergleicht man die mittleren intramolekularen Bindungslängen in den [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Clustern der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen und auch mit den in der Literatur beschriebenen Verbindungen, erkennt man die hohe Stabilität des Clusters. Tabelle 22 zeigt die Ergebnisse aus der statistischen Betrachtung der intramolekularen Cluster-

Bindungslängen. Die Bindungslängen Mo-Mo, Mo-Clⁱ und Mo-Cl^a unterscheiden sich demnach kaum. Die Bindungslängen zwischen den Mo-Atomen und den innersphärischen Cl-Atomen sind geringfügig länger als die Bindungen zwischen den Mo-Atomen und den apical liegenden Cl-Atomen. Das Mo₆-Oktaeder ist regulär mit $2.597 \leq d_1 \leq 2.619 \text{ \AA}$ ($d_1 = \text{Mo-Mo}$). Die intramolekularen Mo-Mo-Bindungen sind somit deutlich kürzer als die Abstände in metallischem Molybdän (273 pm). Diese Beobachtung ist mit der Annahme von 12 Mo-Mo-Einfachbindungen entlang der Mo₆-Oktaederkanten des Clusters konsistent.

Die Clⁱ-Atome bilden reguläre Würfel der Kantenlänge $d_n = \text{Cl}^i\text{-Cl}^i$. Die Eckpunkte dieses Würfels stehen exakt über den Flächen des Mo₆-Oktaeders mit $2.459 \leq d_2 \leq 2.481 \text{ \AA}$ ($d_2 = \text{Mo-Cl}^i$). Die Cl^a-Atome bilden ein reguläres Oktaeder, dessen Eckpunkte exakt über den Würfelflächen des Clⁱ-Würfels liegen mit $2.406 \leq d_3 \leq 2.428 \text{ \AA}$ ($d_3 = \text{Mo-Cl}^a$).

Tabelle 22: Mittlere intermolekulare Bindungslängen im [Mo₆Cl₁₄]²⁻-Cluster.

Verbindung	$d_1(\text{Mo-Mo}) / \text{\AA}$	$d_2(\text{Mo-Cl}^i) / \text{\AA}$	$d_3(\text{Mo-Cl}^a) / \text{\AA}$
Leitsalz	2.606	2.469	2.425
(NBu ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] ^[53]	2.602	2.469	2.420
(TSF) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]Cl ^[20]	2.608	2.476	2.430
(TA) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	2.601	2.466	2.425
(TA(SMe) ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	2.609	2.463	2.426
(TA(OMe) ₄) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]	2.600	2.464	2.426
(SeA(SMe) ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	2.606	2.469	2.422
(Pyren(SMe) ₄) ₄ [Mo ₆ Cl ₁₄]	2.606	2.472	2.419
((MeS) ₂ DTPy) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	2.617	2.479	2.426
(OMTTF) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	2.619	2.462	2.406
(NMePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	2.597	2.459	2.427
(TertButylN-MePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] · 2CH ₂ Cl ₂	2.600	2.467	2.412
(DBDAPMe ₂) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] · 2CH ₂ Cl ₂	2.600	2.468	2.422
(N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]	2.608	2.481	2.428
(SSET-Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]Cl	2.602	2.474	2.424

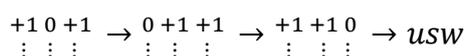
In den gefundenen Radikalkationensalzen sind verschiedene Anordnungen der Kationen zu finden. Die Kationen bilden diskrete Dimere, Stapel mit Paarbildung, aber auch nahezu äquidistante Stapel. Sowohl die Anordnung der Kationen und die damit verbundene Wechselwirkung zwischen den Radikalkationen als auch die Wechselwirkung zwischen Kationen und Cluster sind für die elektrische Leitfähigkeit entscheidend. In Tabelle 23 sind die Kristallstrukturen nach der ermittelten elektrischen Leitfähigkeit geordnet.

Tabelle 23: Zusammenfassung von Leitfähigkeitsverhalten und Magnetismus der im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellten Radikalionen-Salze. Die Substanzen sind nach der Leitfähigkeit geordnet.

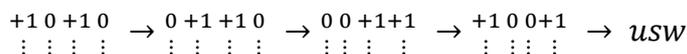
Substanz Zusammensetzung	Leitfähigkeitsverhalten (Bandlücke in eV)	Leitfähigkeit [S/cm]	Magnetismus	Charakteristik
((MeS) ₂ DTPy) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] (VI) 3:1	Halbleiter (0.54/ 0.82)	1.87·10 ⁻³ (300K) 1.06·10 ⁻² (334K)	Diamagnet	Stapel mit äquidistanten Abständen
(Pyren(SMe) ₄) ₄ [Mo ₆ Cl ₁₄] (V) 4:1	Halbleiter (0.18)	1.82·10 ⁻³ (304K) 3.43·10 ⁻³ (372K)	Diamagnet	Stapel mit äquidistanten Abständen
(DBDAPMe ₂) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]·2CH ₂ Cl ₂ (X) 3:1	Halbleiter (0.56)	2.51·10 ⁻⁷ (297K) 2.43·10 ⁻⁶ (363K)	-	gestapelte Trimere
(SSET-Fluoranthen) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄]·CH ₂ Cl ₂ (XII) 3:2	Halbleiter (0.57)	7.05·10 ⁻⁸ (311K) 3.42·10 ⁻⁷ (364K)	Antiferromagnet	Stapel mit Paarbildung
(TA(OMe) ₄) ₃ [Mo ₆ Cl ₁₄] (III) 3:1	Halbleiter (0.5)	2.56·10 ⁻⁸ (300K) 1.09·10 ⁻⁷ (354K)	Spuren von Paramagnet	Stapel mit Paarbildung
(TA(SMe) ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]·CH ₂ Cl ₂ (II) 2:1	Halbleiter (0.6)	1.53·10 ⁻⁷ (304K) 4.67·10 ⁻⁷ (334K)	Antiferromagnet	Stapel mit Paarbildung
(TA) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (I) 2:1	Halbleiter (0.83)	3.36·10 ⁻¹⁰ (310K) 3.06·10 ⁻⁹ (365K)	-	Diskrete Dimere
(SeA(OMe) ₄) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (IV) 2:1	-	-	schwach magnetisch	Stapel mit Paarbildung
(NMePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (VIII) 2:1	-	-	Paramagnet	Stapel mit Treppmuster
(<i>tert</i> ButylN-MePyAzin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄]·CH ₂ Cl ₂ (IX) 2:1	-	-	Paramagnet	Paarbildung
(OMTTF) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (VII) 2:1	Isoaltor	-	Diamagnet	Diskrete Dimere
(N-Methylphenothiazin) ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] (XI) 2:1	Isolator	-	Antiferromagnet	Dimere

Die 12 neuen Radikalkationensalze können nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit in drei Gruppen unterteilt werden: gute Leiter, schlechte Leiter und Isolatoren. Tabelle 23 zeigt, dass die Kristallstrukturen der ersten Gruppe der gutenleiter, eine Stapelung der Radikationen mit äquidistanten Abständen aufweisen. $((\text{MeS})_2\text{DTPy})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\text{Cl}$ (**VI**) und $(\text{Pyren}(\text{SMe})_4)_4[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**V**) sind gute Leiter. In beiden Kristallstrukturen sind die Radikalkationen planar und wie aus der Literatur [32] und [31] bekannt, in separaten Stapeln mit äquidistanten Abständen angeordnet. Die Planarität der Moleküle ermöglicht die Ausbildung von dichten Stapeln im Kristall. Auf diese Weise kommt es im Stapel zu einer Annäherung zwischen den Radikalkationen, sodass π - π -Wechselwirkungen zwischen den Radikalkationen innerhalb der Stapel stattfinden können. Zusätzlich sind $\text{S}\cdots\text{S}$ -Wechselwirkungen zwischen Molekülen benachbarter Stapel zu beobachten. Hinzu kommen die $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen zwischen den Radikalkationen und den $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clustern. Die hohe Leitfähigkeit ist eine Folge der unterschiedlichen Wechselwirkungen, die durch die Anordnung der Radikalkationen gegeben ist. Die zweite Gruppe besteht aus fünf Substanzen, die eine geringere Leitfähigkeit aufweisen. Die Leitfähigkeit sinkt zwischen der ersten Gruppe und der zweiten Gruppe um drei Zehnerpotenzen. Im Vergleich zu den Kristallstrukturen der Substanzen (**VI**) und (**V**) ordnen sich die Radikalkationen in $(\text{SSET-Fluoranthren})_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**XII**), $(\text{TA}(\text{OMe})_4)_3[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (**III**) und $(\text{TA}(\text{SMe})_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**II**) in Stapeln, dabei kommt es innerhalb der Stapel zu Paarbildung. Dies führt dazu, dass die Abstände zwischen den einzelnen Teilchen nicht mehr äquidistant sind. Als Folge der Paarung alternieren die Abstände im Stapel zwischen langen und kurzen Abständen, was das strukturelle Merkmal einer Peierls-Verzerrung ist. Dementsprechend ist auch die gemessene Leitfähigkeit geringer. In der Struktur von $(\text{DBDAPMe}_2)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**X**) sind die DBDAPMe_2 -Moleküle planar und ordnen sich in diskreten Trimeren mit einem äquidistanten Abstand von 3.37-3.38 Å an, wodurch die elektrische Leitfähigkeit ermöglicht wird. Alle untersuchten Radikalkationen-Salze sind elektrische Halbleiter mit kleinen Bandlücken (0.18-0.83 eV). Eine kleine Bandlücke ist wegen der geringen Anregungsenergie günstig, entscheidend ist jedoch die Anzahl der Ladungsträger und deren Beweglichkeit. Die Radikationensalze weisen bei höheren Temperaturen bessere Leitfähigkeiten auf. Die Substanzen der dritten Gruppe weisen Isolatorverhalten auf. Die Leitfähigkeit ist hier so gering, dass eine Bestimmung wegen der geringen Ströme im nA-Bereich nicht möglich war.

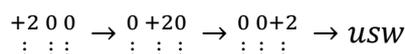
Tabelle 23 zeigt ebenfalls, dass die Kristallstrukturen, die eine Zusammensetzung von 3:1 für Substanz (VI), (X), (XII) und Substanz (III) und 4:1 für Substanz (V) eine höhere Leitfähigkeit aufweisen, da beim jeweiligen Kation eine Oxidationsstufe von <1 vorliegt und die Ladungen wandern können. Die anderen Substanzen weisen eine Zusammensetzung von 2:1 auf. Hier liegen nur Radikalkationen mit der Ladung +1 vor, erfüllen somit die Bedingung eines nichtstöchiometrischen Oxidationszustands des organischen Bestandteils nicht. Der Ladungstransport wird dadurch wenig unterstützt und die Substanzen weisen eine schlechte Leitfähigkeit auf. Aus der Zusammensetzung der Substanzen lässt sich die Valenzfluktuation ableiten. Für die Substanzen (VI) und (X) ergibt sich aus den Summenformeln als Ladungsverteilung auf die organische Moleküle (X)₃²⁺ (X steht für die organische Moleküle). Somit liegen zwei als Radikalkationen vor und das dritte als neutrales Molekül. Die Valenzfluktuation lässt sich folgendermaßen verstehen:



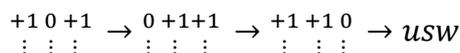
Für Substanz (V) ergibt sich aus der Summenformel als Ladungsverteilung auf die organischen Moleküle (X)₄²⁺, es liegen somit zwei als Radikalkationen vor und zwei als neutrale Moleküle. Das Modell für die Valenzfluktuation kann somit folgendermaßen formuliert werden:



Substanz (III) weist zwar eine Zusammensetzung von 3:1 auf, allerdings liegen hier keine Radikalkationen vor. Zwei der organische Moleküle liegen formal als neutrale Moleküle vor und das dritte als Dikation, demzufolge kann die Ladungsverteilung als (X)₂⁰(X)²⁺ aufgefasst werden. Dies ist auch einer der Gründe für die schwache Leitfähigkeit. In diesem Fall kann für die Valenzfluktuation folgendes Modell angenommen werden:



Substanz (XII) weist eine Zusammensetzung von 3:1 auf. Die Summenformel kann als (X)₂²⁺(X)⁰(Y)⁻² aufgefasst werden. Hier liegen zwei als Radikalkationen vor und ein neutrales Molekül.



Leider finden sich in der Literatur nur wenige Leitfähigkeitsmessungen von Substanzen, welche die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten organischen Moleküle als Radikalkationen enthalten. Die Leitfähigkeitswerte aus der Literatur zeigen die gleiche Reihenfolge wie in Tabelle 23. Die höchste Leitfähigkeit, die in der Literatur zu finden ist, weisen die (MeS)₂DTPy-Salze in den Verbindungen (MeS)₂DTPy[PF₆]_{0.67} (43 Scm⁻¹)^[36], (MeS)₂DTPy[BrI₂] (11 Scm⁻¹)^[36] und (MeS)₂DTPy[I_{2,2}] (13 Scm⁻¹)^[36]. In der Struktur von (MeS)₂DTPy[PF₆] bilden die (MeS)₂DTPy-Radikalkationen separate Stapel mit kleinen äquidistanten Abständen. Zusätzlich finden Wechselwirkungen zwischen benachbarten Stapeln statt. Die Verbindung Pyren(SMe)₄[I₃] weist im Vergleich zu Substanz (V) eine höhere Leitfähigkeit (11 Scm⁻¹) auf. Dies könnte an der dichteren Stapelung der Radikalkationen liegen. Alle anderen Verbindungen zeigen eine Leitfähigkeit in den gleichen Größenordnung (Tabelle 24).

Tabelle 24: Leitfähigkeiten von Radikalkationen-Salzen aus der Literatur.

Substanz	Leitfähigkeit (Pulver)/ Scm ⁻¹
(MeS) ₂ DTPy[PF ₆] ^[36]	43
(MeS) ₂ DTPy[I _{2,2}] ^[36]	13
(MeS) ₂ DTPy[BrI ₂] ^[36]	11
Pyren(SMe) ₄ [I ₃] ^[31,32]	5-10
Pyren(SMe) ₄ [ClO ₄] ^[31,32]	4.7·10 ⁻²
Pyren(SMe) ₄ [PF ₆] ^[31,32]	3.7·10 ⁻²
Pyren(SMe) ₄ [BF ₄] ^[31,32]	2.5·10 ⁻²
TA(OMe) ₄ [I ₃] ^[29]	5.3·10 ⁻⁶
TA(OMe) ₄ [SbCl ₆] ^[29]	9.4·10 ⁻⁹
TA[PF ₆] ^[67]	5·10 ⁻⁸ (RT) / 2.5·10 ⁻⁵ (110°C)
(N-Methylphenothiazin)[BF ₄] ^[46]	7·10 ⁻⁷
(N-Methylphenothiazin)[ClO ₄] ^[46]	1.8·10 ⁻⁷
(N-Methylphenothiazin)[SbF ₆] ^[46]	1.6·10 ⁻¹¹

Die magnetischen Messungen zeigen unterschiedliche Ergebnisse, woraus sich schließen lässt, dass das Clusteranion [Mo₆Cl₁₄]²⁻keinen direkten Einfluss hat, sondern die Teilstruktur der Radikalkationen die dort herrschende Spin-Spin-Wechselwirkung dominiert. Substanzen (II), (V), (VI) und (VII) sind strukturell unterschiedlich aufgebaut, weisen jedoch das gleiche magnetische Verhalten auf. Alle vier haben ein sehr kleines, unbedeutendes magnetisches Moment (0.31-0.57 B.M.). Die Substanzen sind diamagnetisch mit Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung. Substanzen (VIII) und (IX) zeigen ein fast perfektes paramagnetisches Verhalten. Bei beiden Substanzen liegen kleine negative Curie-Weiss-

Temperaturen vor, welche auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeuten. Substanzen **(II)**, **(XI)** und **(XII)** zeigen ein antiferromagnetisches Verhalten. Die Néel-Temperatur liegt für alle drei Verbindungen bei etwa 100 K. Verbindungen **(II)** und **(XII)** weisen in Stapelrichtung der Radikalkationen eine Peierls-Verzerrung auf. Die Suszeptibilitätsdaten der Substanzen **(II)**, **(XI)** und **(XII)** wurden mit dem Bleaney-Bowers-Modell angepasst. Alle drei Verbindungen zeigen eine große Kopplungskonstante, die auf starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen hindeutet.

Der Vergleich der Anordnung der Radikalkationen in den gefundenen Kristallstrukturen mit den bekannten Radikalkationensalzen aus der Literatur (siehe Kapitel 4), ergibt ähnliche Anordnungen. Auch literaturbekannte Radikalkationensalze des $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clusters zeigen unterschiedliche Anordnungen der Radikalkationen. Aufgrund des Literaturvergleichs als auch den geringfügigen und schwachen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anion sowie den unveränderten Bindungslängen in den $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clustern, wird die Rolle des Anions als inerte Ladungsträger angesehen. Der $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster spielt trotz seiner beträchtlichen Größe keine dirigierende Rolle bei der Anordnung der Radikalkationen im Kristallstruktur.

11. Sonstiges

11.1 Verwendete Reagenzien

Tabelle 25: Liste der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel mit Reinheitsgrad, der jeweiligen Anbieter.

Chemikalien	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Molybän(V)chlorid	MoCl ₅	AK-Bestand	
Molybdän	Mo	AK-Bestand	
Thianthren	C ₁₂ H ₈ S ₂	AK-Bestand	
(Mes) ₂ DTPy	C ₁₆ H ₁₂ S ₄	AK-Bestand	
NMePyAzin	C ₁₂ H ₁₄ N ₄	AK-Bestand	
TertbutylN-MePyAzin	C ₂₀ H ₃₀ N ₄	AK-Bestand	
OMTTF	C ₁₄ H ₁₈ S ₄	AK-Bestand	
Tetramethoxythianthren	C ₁₆ H ₁₆ S ₂ O ₄	AK-Bestand	
Tetramethoxyselenanthren	C ₁₆ H ₁₆ Se ₂ O ₄	AK-Bestand	
Tetrakis(methylthio)thianthren	C ₁₆ H ₁₆ S ₆	AK-Bestand	
Tetrakis(methylthio)pyren	C ₂₀ H ₁₈ S ₄	AK-Bestand	
DBDAPMe ₂	C ₁₆ H ₁₆ N ₂	AK-Bestand	
N-Methylphenothiazin	C ₁₂ H ₁₁ NS	AK-Bestand	
SSET- Fluoranthren	C ₁₄ H ₁₀ S ₂	AK-Bestand	
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Fischer	99,5%
Salzsäure	HCl	VWR Chemicals	
Tetrabutylammoniumchlorid	N(C ₄ H ₉) ₄ NCl	Avros Organics	99%
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	Fischer	99,5%
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	VWR	99,9%

11.2 Verwendete Programme

Tabelle 26: Liste der verwendeten Programme.

Programm	Funktion	Programmierer
Adobe Reader 11.0.11	Anzeigen von pdf-Dokumenten	Adobe Systems, 2012
Diamond 3.2i	Visualisierung von Kristallstrukturen	Crystal Impact, 2012
FindIt 1.97	Anorganische Kristallstrukturdatenbank	Fachinformationszentrum Karlsruhe, 2015
Match 3.02	Auswertung von Pulverdiffraktogrammen	Crystal Impact, 2015
Office 2007	Textverarbeitung	Microsoft, 2006
SciFinder	Literaturdatenbank	American Chemical Society, 2015
WinGX 2014.1	Programmoberfläche zur Verwaltung von Programmen zur Strukturanalyse	L.J. Farrugia, 2014
ShelXL-2015	Lösung und Verfeinerung von Einkristallstrukturdatensätzen	G. M. Sheldrick, 2015
MAGMUN	Magnetische Datenanpassung	Dr. Zhiqiang Xu (Memorial University)

12. Literaturverzeichnis

- [1] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.*, **1977**, 89, 534-549.
- [2] H.Akamatsu, H. Inokuchi, Y.Matsunaga, *Nature* **1954**, 173, 168-169.
- [3] L.B.Coleman, M.J.Cohen, D.J.Sandman, F.G.Yagamashi, A.F.Garito, A.J.Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125-1132.
- [4] W.A.Little, *Phys. Rev.* **1964**, 134, A1416.
- [5] F.Wudl, G.M.Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, 21, 1453-1454.
- [6] L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, 21, 1453-1454.
- [7] J.Ferraris, D.O.Cowan, V.Walatka, J.H.Pperlstein. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948-949.
- [8] S. Yasuzuka, K. Murata, T. Arimoto, R. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn* **2007**, 76, 033701/1-033701/4.
- [9] H.Czepat, Neuartige Charge-Transfer-Komplexe und Radikalkationen-Salze von Chalkogenanthrenen, *Dissertation, Universität Hamburg*, **2001**.
- [10] A. N. Bloch, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, T.O. Poehler, *Solid State Commun.* **1973**, 13, 753-757.
- [11] E.M.Engler, V.V.Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7376-7378.
- [12] K.Bechgaard, D.O.Gowan, A.N.Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 937-938.
- [13] H.K.Spencer, M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava, A.F.Garito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 867-868.
- [14] K.Bechgaard, C.S.Jacobsen, K.Mortensen, H.J.Pedersen, N.Thorup, *Solid State Commun.* **1980**, 33, 1119-1125.
- [15] K.Bechgaard, K.Carneiro, F.B.Rasmussen, M.Olsen, G.Rindorf, C.S.Jacobsen, H.J.Pedersen, J.C.Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2440-2442.
- [16] D.Jerome, A.Mazaud, M.Ribault, K.Bechgaard, *J.Phys.Lett.* **1980**, 41, L 95-98.
- [17] CSD (Cambridge Structure Database) Datenbank für organische Kristallstrukturen mit Suchprogramm ConQuest
- [18] C.J. Kepert, M. Kurmoo, P. Day, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1998**, 454, 487-518.
- [19] E. Amberger, H. Fuchs, S. Fuchs, K. Polborn, T. Lehnert, *Synthetic Metals*, **1987**, 19, 605-610.
- [20] T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 11046.
- [21] S. Perruchas, K. Boubekeur, P. Batail, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 1585-1596.

- [22] M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, J. D. Saxby: *Journal of the Chemical Society* **1965**, 571–575.
- [23] E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc* **1962**, 4963-4965.
- [24] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, Z. Havals, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2043-2049.
- [25] R. T. Tjahjanto, M. Peintinger, T. Bredow, J. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem. Ber.* **2012**, 3625-3635.
- [26] M. Dötze, G. Klar, Phosphorus, *Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **1993**, 84, 95-106.
- [27] M. Dötze, H. Czepat, J. Kudnig, G. Klar, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 1316-1322.
- [28] T. Weiß, G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.*, **1978**, 785-788.
- [29] W. Hinrichs, P. Berges und G. Klar, *Z. Naturforsch.* **1986**, 42b, 169–176, 1987.
- [30] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Nather, M. Kleine und J. W. Bats, *Phosphorus, Sulfur* **1996**, 115, 51–83.
- [31] G. Heywang, S. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 176-177.
- [32] G. Heywang, L. Born, S. Roth, *Synth. Met.* **1991**, 41-43, 1073-1078.
- [33] S. Lee, B. Chen, D. C. Fredrickson, F. J. DiSalvo, E. Lobkovsky, J. A. Adams, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1420-1433.
- [34] A. Kawamoto, J. Tanaka, A. Oda, H. Mizumura, I. Murata, K. Nakasuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2137-2145.
- [35] K. Nakasuji, M. Sasaki, T. Kotani, I. Murata, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, A. Kawamoto, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6970-6975.
- [36] K. Nakasuji, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, 62, 477-482.
- [37] S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast, D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 785, 310-323.
- [38] G. Schukat, E. Fanghänel, *Z. Chem.* **1976** (16.Jg., Heft 9) 360-361.
- [39] M. B. Zaman, J. Toyoda, Y. Morita, S. Nakamura, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, *Synth. Met.* **1999**, 102, 1691-1692.
- [40] H. Yamochi, N. Sogoshi, Y. Simizu, G. Saito, K. Matsumoto, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2216-2220.
- [41] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, A. Schott, *Ann. Chem. Pharm.* **1964**, 676, 32-65.
- [42] A. Ben Hamed, *Masterthesis, Universität Bonn* **2016**.
- [43] H. E. Ho, K. Oniwa, Y. Yamamoto, T. Jin, *Organic Letters*, **2016**, 18, 2487-2490.
- [44] S. S. C. Chu, D. Van der Helm, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2489-2490.

- [45] J.J.H. McDowell, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 5-10.
- [46] M. H. Litt, J. Radovic, *J. of Phy. Chem.* **1974**, 78, 1750-1754.
- [47] W. Qiguang, L. Youcheng, D. Yangbing, L. Zhongli, *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)* **1988**, 7, 153.
- [48] K. Nakasuji, H. Kubota, T. Kotani, I. Murata, G. Saito, T. Inoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Honda, C. Katayama, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3460-3466.
- [49] H. Tani, Y. Kawada, N. Azuma, N. Ono, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 278, 131-138.
- [50] L. Farrugia, WinGX, „*Single Crystal X-Ray Diffraction DATA*“, Version 1.80.05, Glasgow, **1997**.
- [51] K. Brandenburg, *DIAMOND*; Version 3.2k, Crystal Impact GbR; Bonn, **1997-2014**.
- [52] *WinXPow, Powder Diffraction Software*, Stoe & Cie Ltd., Darmstadt, **1999**.
- [53] *Match! – Phase Identification from Powder Diffraction*, Ver. 1.11e, Crystal Impact, Bonn, **2003-2011**.
- [54] P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau, *Comptes Rendus des Seances de L'Academie des Sciences*, **1995**, 233, 1078.
- [55] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, 49, 619.
- [56] J.H.v. Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [57] C.J.O'Conner, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 233-239.
- [58] MAGMUN, Z. Xu, K. He, L. Thompson, <http://www.ucs.mun.ca/~lthomp/magmun.html>
- [59] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrle, H. Baumann, *Z. anorg. all. Chem.*, **1967**, 353, 281-303.
- [60] H. G. von Schnering, G. Kliche, K. Peters, *J. Alloys. Compd.* **1992**, 183, 413-429.
- [61] "Collect", *data collection software*, Nonius B.V. **1999**.
- [62] Z. Otwinowski and W. Minor, " *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode* ", *Methods in Enzymology*, Volume 276: Macromolecular Crystallography, part A, p.307-326, **1997**, C.W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press (New York).
- [63] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112-122.
- [64] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie 6, aktualisierte Auflage* **2008**, Wiesbaden: GWV Fachverlag GmbH.
- [65] F.A. Cotton, T.E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 10-17.
- [66] E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T.M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne anorganische Chemie*. 3. Auflage ed. **2007**, Berlin: Walter de Gruyter.

- [67] R. G. Wooley, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3519-3525.
- [68] J. Beck; T. Bredow, R. T. Tjahjanto, *Z. Naturforsch. B* **2009**, 64, 145-152.
- [69] M. Dötze, G. Klar, Phosphorus, Sulfur and Silicon **1991**, 63, 217 ; **1993**, 84, 95.
- [70] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Nähter, Z. Havals, A. Gavezzotti und G. Filippini, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 120.
- [71] G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 1-137.
- [72] D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, A. L. Litvinov, A. Otsuka, R.N. Lyubovskaya, G. Saito, *Synth. Met.* **2002**, 131, 87-92.

Kristallografische Daten

(Thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄] (I)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer	
Summenformel	C ₂₄ H ₁₆ Cl ₁₄ Mo ₆ S ₄	
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$	
Zellabmessungen	a = 9.6721(18) Å	$\alpha = 65.475 (9)^\circ$.
	b = 10.6087(14) Å	$\beta = 75.296 (6)^\circ$.
	c = 11.3684(19) Å	$\gamma = 79.124 (10)^\circ$.
Volumen	1021.9(3) Å ³	
Z	1	
Absorptionskoeffizient	2.445 mm ⁻¹	
Reflexe / davon unabhängig	6149 / 4217 [R _{int} = 0.1130]	
Parameter	217	
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0546	
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.2984, wR2 = 0.1160	
Goodness-of-fit	0.784	
Restelektronendichte	0.865 / -0.939 eÅ ⁻³	

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (1)	4242 (2)	1789 (1)	4171 (1)	39 (1)
Mo (2)	6097 (2)	630 (1)	5717 (1)	40 (1)
Mo (3)	3534 (2)	-202 (1)	6447 (1)	40 (1)
Cl (1)	6703 (4)	2508 (3)	3512 (3)	42 (1)
Cl (2)	5354 (5)	-1297 (4)	7842 (3)	45 (1)
Cl (3)	3279 (5)	4151 (4)	3087 (4)	57 (1)
Cl (4)	7538 (5)	1483 (4)	6642 (4)	62 (1)
Cl (5)	1607 (5)	-482 (4)	8379 (4)	54 (1)
Cl (6)	8157 (4)	-907 (4)	5085 (4)	44 (1)
Cl (7)	3940 (5)	2113 (4)	6245 (3)	45 (1)
S (1)	136 (5)	3043 (4)	1898 (4)	47 (1)
S (2)	2035 (5)	5829 (4)	-87 (4)	47 (1)
C (1)	103 (18)	4452 (14)	2230 (13)	45 (5)
C (2)	-775 (17)	4505 (15)	3378 (14)	46 (5)
C (3)	-876 (17)	5583 (18)	3746 (14)	53 (5)
C (4)	-190 (20)	6780 (17)	2897 (16)	65 (6)
C (5)	620 (20)	6829 (16)	1695 (15)	63 (6)
C (6)	801 (16)	5673 (14)	1378 (14)	37 (4)
C (7)	1628 (17)	3050 (15)	646 (13)	41 (4)
C (8)	1990 (20)	1803 (16)	477 (14)	55 (5)
C (9)	3200 (20)	1680 (16)	-413 (16)	59 (5)
C (10)	4044 (17)	2750 (17)	-1115 (14)	49 (5)
C (11)	3652 (18)	4014 (15)	-993 (14)	50 (5)
C (12)	2438 (17)	4163 (14)	-91 (14)	38 (4)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mo (1)	34 (1)	47 (1)	33 (1)	-11 (1)	-4 (1)	-8 (1)
Mo (2)	38 (1)	48 (1)	33 (1)	-12 (1)	-6 (1)	-10 (1)
Mo (3)	35 (1)	48 (1)	32 (1)	-12 (1)	-3 (1)	-10 (1)
Cl (1)	36 (3)	44 (2)	38 (2)	-11 (2)	-3 (2)	-8 (2)
Cl (2)	46 (3)	52 (3)	31 (2)	-8 (2)	-8 (2)	-8 (2)
Cl (3)	51 (3)	55 (3)	50 (3)	-4 (2)	-12 (2)	-7 (2)
Cl (4)	60 (4)	81 (3)	55 (3)	-24 (2)	-14 (3)	-32 (3)
Cl (5)	48 (3)	56 (3)	46 (3)	-16 (2)	11 (2)	-17 (2)
Cl (6)	33 (3)	51 (2)	40 (2)	-9 (2)	-6 (2)	-5 (2)
Cl (7)	45 (3)	51 (2)	36 (2)	-17 (2)	-2 (2)	-10 (2)
S (1)	41 (3)	50 (3)	45 (3)	-15 (2)	1 (2)	-16 (2)
S (2)	40 (3)	52 (3)	44 (3)	-13 (2)	-4 (2)	-7 (2)
C (1)	58 (14)	64 (11)	23 (9)	-16 (8)	-10 (9)	-27 (10)
C (2)	31 (12)	55 (11)	44 (11)	-14 (9)	1 (9)	-6 (9)
C (3)	28 (12)	81 (12)	41 (11)	-19 (10)	-17 (10)	16 (10)
C (4)	94 (19)	65 (13)	47 (12)	-24 (10)	-30 (12)	-4 (12)
C (5)	91 (18)	52 (11)	40 (11)	-9 (9)	-20 (11)	-7 (11)
C (6)	25 (11)	34 (9)	55 (11)	-20 (8)	-8 (9)	-4 (8)
C (7)	40 (13)	44 (10)	33 (10)	-5 (8)	-5 (9)	-15 (9)
C (8)	60 (15)	55 (12)	59 (12)	-28 (10)	-7 (11)	-20 (11)
C (9)	54 (15)	52 (12)	68 (13)	-30 (10)	-7 (12)	8 (11)
C (10)	21 (12)	64 (12)	59 (12)	-22 (10)	-9 (10)	6 (10)
C (11)	45 (14)	39 (10)	44 (11)	7 (8)	-18 (10)	6 (10)
C (12)	25 (11)	49 (10)	31 (9)	-13 (8)	-3 (9)	7 (9)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) -Cl (4)	2.423 (4)
Mo (2) -Cl (3)	2.409 (4)
Mo (3) -Cl (5)	2.444 (4)
Mo (1) -Cl (7)	2.461 (4)
Mo (2) -Cl (7)	2.469 (5)
Mo (2) -Cl (7)	2.469 (5)
Mo (1) -Mo (2)	2.607 (2)
Mo (1) -Mo (3)	2.5951 (18)
Mo (2) -Mo (3)	2.605 (2)
S (1) -C (1)	1.680 (13)
S (1) -C (7)	1.750 (15)
S (2) -C (12)	1.737 (14)
S (2) -C (6)	1.750 (14)

(Tetrakis(methylthio)thianthren)₂[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂ (II)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₃₄ H ₃₆ Cl ₁₈ Mo ₆ S ₁₂
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Zellabmessungen	$a = 16.8416(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 15.5220(8)$ Å $\beta = 100.189(3)^\circ$. $c = 23.1462(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	5955.4(5) Å ³
Z	4
Absorptionskoeffizient	2.313 mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	20318 / 10773 [$R_{\text{int}} = 0.2737$]
Parameter	585
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0905$
R-Indices (alle Reflexe)	$R1 = 0.3325$, $wR2 = 0.228$
Goodness-of-fit	1.146
Restelektronendichte	1.342 / -0.725 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (1)	6350 (1)	4257 (1)	1851 (1)	36 (1)
Mo (2)	7857 (1)	3770 (1)	1991 (1)	39 (1)
Mo (3)	6824 (1)	2850 (1)	2431 (1)	39 (1)
Mo (4)	6940 (1)	3688 (1)	957 (1)	39 (1)
Mo (5)	7409 (1)	2277 (1)	1530 (1)	42 (1)
Mo (6)	5902 (1)	2754 (1)	1398 (1)	41 (1)
Cl (1)	7242 (3)	4299 (3)	2818 (2)	46 (1)
Cl (2)	8250 (3)	2409 (3)	2511 (2)	48 (1)
Cl (3)	7367 (3)	5087 (3)	1438 (2)	46 (1)
Cl (4)	5393 (3)	3310 (3)	2272 (2)	43 (1)
Cl (5)	5513 (3)	4108 (3)	854 (2)	47 (1)
Cl (6)	8365 (3)	3224 (3)	1118 (2)	50 (1)
Cl (7)	6414 (3)	1452 (3)	1961 (2)	54 (2)
Cl (8)	6511 (3)	2258 (3)	554 (2)	50 (1)
Cl (9)	5639 (3)	5548 (3)	2035 (2)	53 (1)
Cl (10)	9154 (3)	4393 (3)	2399 (2)	59 (2)
Cl (11)	6754 (3)	2363 (3)	3419 (2)	59 (2)
Cl (12)	7016 (3)	4263 (4)	-9 (2)	63 (2)
Cl (13)	8108 (3)	1002 (3)	1282 (2)	69 (2)
Cl (14)	4614 (3)	2075 (4)	1028 (2)	73 (2)
S (1)	4656 (3)	9394 (3)	6255 (2)	47 (2)
S (2)	6012 (3)	9245 (3)	5301 (2)	41 (1)
S (3)	2453 (3)	7937 (3)	4577 (2)	47 (1)
S (4)	3650 (3)	7765 (3)	3757 (2)	45 (1)
S (5)	7076 (3)	10719 (4)	7841 (2)	56 (2)
S (6)	8243 (3)	10645 (4)	6997 (2)	51 (2)
C (1)	4465 (9)	8973 (10)	5545 (6)	29 (5)
C (2)	3654 (10)	8724 (11)	5356 (6)	42 (5)
C (3)	3396 (10)	8314 (11)	4813 (7)	38 (5)
C (4)	3990 (10)	8249 (11)	4439 (6)	32 (5)
C (5)	4762 (10)	8532 (10)	4624 (6)	35 (5)
C (6)	5024 (10)	8895 (10)	5169 (6)	29 (4)
C (7)	5666 (10)	9701 (11)	6408 (7)	37 (5)
C (8)	5928 (10)	10011 (10)	6967 (7)	35 (5)

	x	y	z	U (eq)
C (9)	6717 (10)	10302 (11)	7133 (7)	33 (5)
C (10)	7281 (11)	10223 (10)	6736 (7)	38 (5)
C (11)	7012 (9)	9907 (10)	6197 (7)	29 (4)
C (12)	6214 (10)	9656 (11)	6009 (6)	32 (5)
C (13)	1907 (10)	8281 (12)	5132 (6)	53 (6)
C (14)	4508 (9)	7771 (12)	3397 (6)	45 (5)
C (15)	6258 (11)	10627 (12)	8218 (6)	57 (6)
C (16)	8758 (10)	10486 (11)	6394 (6)	44 (5)
S (7)	5151 (3)	6948 (4)	6137 (2)	54 (2)
S (8)	6432 (3)	6740 (3)	5143 (2)	47 (1)
S (9)	2864 (3)	5442 (4)	4547 (2)	63 (2)
S (10)	3983 (3)	5236 (4)	3687 (2)	56 (2)
S (11)	7631 (3)	8356 (3)	7627 (2)	50 (2)
S (12)	8764 (3)	8171 (4)	6756 (2)	60 (2)
C (17)	4932 (11)	6487 (11)	5449 (7)	38 (5)
C (18)	4137 (11)	6220 (12)	5314 (7)	46 (5)
C (19)	3840 (10)	5835 (11)	4782 (7)	37 (5)
C (20)	4388 (11)	5702 (11)	4352 (6)	33 (5)
C (21)	5162 (12)	6017 (11)	4515 (7)	49 (6)
C (22)	5442 (11)	6420 (12)	5060 (7)	44 (6)
C (23)	6160 (10)	7235 (10)	6240 (7)	33 (5)
C (24)	6449 (10)	7617 (11)	6803 (6)	45 (6)
C (25)	7233 (11)	7886 (12)	6957 (6)	42 (5)
C (26)	7763 (11)	7806 (12)	6552 (7)	43 (5)
C (27)	7478 (11)	7435 (10)	5996 (6)	35 (5)
C (28)	6677 (11)	7137 (12)	5841 (7)	44 (5)
C (29)	2380 (10)	5672 (12)	5136 (7)	65 (6)
C (30)	4773 (11)	5270 (12)	3293 (6)	59 (6)
C (31)	6856 (10)	8234 (11)	8060 (6)	53 (6)
C (32)	9251 (10)	7943 (12)	6178 (7)	65 (7)
C (33)	478 (16)	5239 (17)	5951 (8)	116 (11)
Cl (15)	-422 (7)	5662 (7)	5494 (4)	203 (5)
Cl (16)	1023 (6)	6394 (9)	6040 (4)	203 (5)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (1)	32 (1)	42 (1)	36 (1)	5 (1)	10 (1)	5 (1)
Mo (2)	31 (1)	49 (1)	37 (1)	6 (1)	10 (1)	2 (1)
Mo (3)	35 (1)	46 (1)	38 (1)	9 (1)	11 (1)	4 (1)
Mo (4)	34 (1)	48 (1)	37 (1)	8 (1)	11 (1)	3 (1)
Mo (5)	43 (1)	43 (1)	41 (1)	6 (1)	13 (1)	6 (1)
Mo (6)	37 (1)	47 (1)	41 (1)	2 (1)	9 (1)	-1 (1)
Cl (1)	42 (3)	55 (4)	41 (3)	-7 (2)	10 (2)	-1 (3)
Cl (2)	44 (3)	57 (4)	43 (3)	8 (2)	8 (2)	12 (3)
Cl (3)	40 (3)	41 (3)	56 (3)	10 (2)	9 (2)	-2 (3)
Cl (4)	37 (3)	48 (3)	47 (3)	9 (2)	17 (2)	1 (3)
Cl (5)	37 (3)	60 (4)	45 (3)	11 (2)	8 (2)	7 (3)
Cl (6)	40 (3)	73 (4)	42 (3)	4 (3)	16 (2)	8 (3)
Cl (7)	58 (4)	52 (4)	53 (3)	4 (3)	11 (3)	-7 (3)
Cl (8)	56 (3)	56 (4)	40 (3)	-9 (2)	14 (2)	-2 (3)
Cl (9)	47 (3)	53 (4)	61 (3)	-3 (3)	13 (3)	10 (3)
Cl (10)	41 (3)	72 (4)	62 (3)	11 (3)	4 (3)	-16 (3)
Cl (11)	63 (4)	76 (4)	42 (3)	24 (3)	15 (3)	9 (3)
Cl (12)	65 (4)	90 (5)	36 (3)	14 (3)	15 (3)	3 (3)
Cl (13)	83 (4)	62 (4)	67 (3)	1 (3)	23 (3)	27 (3)
Cl (14)	49 (3)	85 (5)	81 (4)	-5 (3)	3 (3)	-17 (3)
S (1)	34 (3)	72 (4)	34 (3)	-20 (3)	7 (2)	-10 (3)
S (2)	35 (3)	54 (4)	33 (2)	-11 (2)	5 (2)	-11 (3)
S (3)	37 (3)	48 (4)	55 (3)	-4 (3)	5 (3)	-9 (3)
S (4)	48 (3)	43 (4)	40 (3)	-7 (2)	1 (2)	-4 (3)
S (5)	46 (3)	70 (4)	50 (3)	-23 (3)	2 (3)	-3 (3)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S (6)	37 (3)	66 (4)	45 (3)	-11 (3)	-4 (2)	0 (3)
C (1)	14 (10)	43 (13)	23 (9)	-7 (8)	-13 (8)	-11 (9)
C (2)	38 (13)	57 (14)	29 (10)	11 (10)	0 (9)	26 (11)
C (3)	34 (12)	34 (13)	49 (11)	19 (10)	16 (10)	15 (10)
C (4)	34 (12)	38 (13)	17 (9)	-5 (8)	-16 (9)	-10 (10)
C (5)	43 (13)	39 (14)	25 (9)	-1 (8)	9 (9)	0 (10)
C (6)	25 (11)	27 (12)	35 (10)	9 (8)	9 (9)	7 (9)
C (7)	28 (12)	29 (12)	45 (11)	-1 (9)	-18 (10)	4 (10)
C (8)	45 (13)	19 (12)	42 (11)	-11 (8)	13 (9)	-9 (10)
C (9)	27 (11)	23 (12)	42 (11)	0 (9)	-13 (10)	18 (9)
C (10)	50 (14)	14 (11)	42 (11)	-5 (9)	-14 (11)	3 (10)
C (11)	13 (10)	28 (12)	50 (11)	1 (9)	13 (8)	5 (9)
C (12)	27 (11)	41 (13)	25 (9)	-11 (8)	-2 (9)	-2 (10)
C (13)	50 (14)	62 (15)	51 (11)	-1 (10)	17 (10)	-11 (12)
C (14)	25 (11)	62 (15)	46 (11)	-23 (10)	4 (9)	-9 (11)
C (15)	72 (15)	81 (17)	27 (9)	-18 (10)	28 (10)	-21 (13)
C (16)	45 (12)	58 (15)	31 (10)	-11 (9)	7 (9)	-18 (11)
S (7)	48 (4)	79 (5)	39 (3)	-14 (3)	14 (3)	-12 (3)
S (8)	45 (3)	58 (4)	40 (3)	-8 (3)	10 (3)	-7 (3)
S (9)	49 (4)	63 (5)	74 (4)	-9 (3)	-1 (3)	-7 (3)
S (10)	55 (4)	64 (4)	45 (3)	-1 (3)	-4 (3)	-1 (3)
S (11)	58 (4)	51 (4)	40 (3)	-2 (3)	4 (3)	-2 (3)
S (12)	57 (4)	68 (4)	50 (3)	-3 (3)	-1 (3)	-5 (3)
C (17)	42 (13)	20 (12)	46 (11)	16 (9)	-8 (10)	-15 (10)
C (18)	42 (13)	64 (16)	39 (11)	4 (10)	24 (10)	6 (12)
C (19)	28 (11)	21 (12)	57 (12)	20 (10)	-4 (10)	8 (9)
C (20)	47 (13)	28 (12)	26 (9)	3 (8)	8 (9)	17 (10)
C (21)	57 (15)	59 (16)	29 (11)	22 (10)	2 (10)	4 (12)
C (22)	48 (14)	53 (15)	32 (11)	10 (10)	8 (10)	1 (11)
C (23)	31 (11)	23 (12)	43 (10)	-2 (9)	-1 (9)	14 (10)
C (24)	36 (12)	83 (17)	11 (9)	-9 (9)	-8 (8)	22 (12)
C (25)	54 (14)	44 (14)	23 (9)	11 (9)	-6 (10)	2 (11)
C (26)	49 (13)	49 (14)	32 (10)	-11 (10)	11 (10)	-5 (11)
C (27)	50 (13)	29 (12)	29 (10)	4 (8)	15 (9)	10 (10)
C (28)	33 (12)	67 (16)	31 (10)	-9 (10)	-1 (10)	-9 (11)
C (29)	26 (12)	71 (18)	105 (16)	8 (13)	32 (11)	21 (12)
C (30)	76 (16)	58 (15)	44 (11)	-32 (10)	16 (11)	0 (13)
C (31)	69 (15)	51 (14)	37 (10)	1 (9)	7 (10)	54 (12)
C (32)	26 (12)	79 (18)	81 (14)	-20 (12)	-17 (11)	3 (12)
C (33)	180 (30)	130 (30)	37 (13)	43 (14)	28 (16)	50 (20)
Cl (15)	233 (12)	252 (13)	143 (7)	-46 (8)	82 (8)	25 (10)
Cl (16)	147 (9)	315 (16)	162 (8)	-30 (9)	71 (7)	13 (10)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) -Cl (9)	2.424 (1)		
Mo (2) -Cl (10)	2.432 (1)		
Mo (6) -Cl (14)	2.424 (1)		
Mo (1) -Cl (5)	2.459 (1)		
Mo (4) -Cl (5)	2.472 (1)		
Mo (6) -Cl (5)	2.460 (1)		
Mo (1) -Mo (2)	2.611 (2)		
Mo (1) -Mo (3)	2.612 (1)		
Mo (1) -Mo (4)	2.606 (2)		
S (1) -C (1)	1.746 (1)	S (7) -C (17)	1.723 (1)
S (1) -C (7)	1.711 (1)	S (7) -C (23)	1.735 (1)
S (2) -C (6)	1.703 (1)	S (8) -C (22)	1.738 (1)
S (2) -C (12)	1.720 (1)	S (8) -C (28)	1.755 (1)

(Tetramethoxythianthren)₃[Mo₆Cl₁₄] (III)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0.71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₄₈ H ₄₈ Cl ₁₄ Mo ₆ O ₁₂ S ₆
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	a = 10.513(3) Å α = 115.376 (14)°. b = 13.447(3) Å β = 103.207 (16)°. c = 14.045(4) Å γ = 93.490 (17)°.
Volumen	1717.7(8) Å ³
Z	2
Absorptionskoeffizient	2.843 mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	5355 /4345 [R _{int} = 0.0396]
Parameter	394
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0644
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1185, wR2 = 0.1786
Goodness-of-fit	1.038
Restelektronendichte	0.994 / -0.717 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (1)	6625 (1)	-391 (1)	10348 (1)	54 (1)
Mo (2)	5820 (1)	1420 (1)	10382 (1)	53 (1)
Mo (3)	4930 (1)	452 (1)	11415 (1)	55 (1)
Cl (1)	7243 (4)	1411 (3)	12040 (3)	68 (1)
Cl (2)	7407 (4)	553 (3)	9356 (4)	73 (1)
Cl (3)	5839 (4)	-2151 (3)	8611 (3)	62 (1)
Cl (4)	8755 (4)	-934 (4)	10795 (4)	88 (1)
Cl (5)	6905 (4)	3287 (3)	10885 (4)	76 (1)
Cl (6)	4300 (4)	1290 (3)	8695 (3)	64 (1)
Cl (7)	4867 (6)	1055 (3)	13298 (3)	94 (2)
S (1)	3810 (4)	5890 (3)	5804 (4)	69 (1)
S (2)	2815 (5)	3199 (3)	3701 (4)	81 (1)
S (3)	-763 (4)	4050 (3)	3638 (3)	57 (1)
O (1)	5197 (12)	3994 (9)	8211 (10)	81 (3)
O (2)	4204 (11)	2003 (8)	6652 (9)	78 (3)
O (3)	1854 (12)	6998 (9)	2820 (11)	88 (4)
O (4)	868 (12)	4983 (10)	1356 (10)	87 (4)
O (5)	239 (11)	1115 (7)	4877 (8)	78 (4)
O (6)	1219 (10)	2495 (7)	6928 (7)	66 (3)
C (1)	3862 (14)	4661 (11)	5908 (13)	59 (4)
C (2)	4465 (15)	4805 (12)	6991 (13)	65 (4)
C (3)	4617 (17)	3943 (13)	7218 (14)	73 (5)
C (4)	4092 (16)	2838 (13)	6360 (14)	67 (4)
C (5)	3507 (15)	2669 (11)	5304 (13)	60 (4)
C (6)	3419 (15)	3568 (12)	5065 (13)	61 (4)
C (7)	3019 (16)	5514 (13)	4454 (14)	70 (4)
C (8)	2770 (16)	6388 (13)	4206 (16)	71 (4)
C (9)	2124 (15)	6208 (12)	3173 (15)	66 (4)
C (10)	1635 (15)	5122 (14)	2349 (13)	66 (4)
C (11)	1843 (16)	4185 (13)	2540 (15)	76 (5)
C (12)	2549 (15)	4412 (12)	3600 (13)	61 (4)
C (13)	5869 (18)	5044 (14)	9074 (14)	84 (5)

	x	y	z	U (eq)
C (14)	3640 (19)	900 (12)	5810 (15)	85 (5)
C (15)	2410 (20)	8099 (16)	3550 (20)	113 (7)
C (16)	260 (20)	3903 (16)	512 (14)	99 (6)
C (17)	-70 (13)	3747 (10)	4710 (11)	49 (3)
C (18)	-152 (15)	2620 (10)	4408 (12)	61 (4)
C (19)	305 (13)	2227 (10)	5133 (11)	54 (4)
C (20)	845 (14)	2984 (10)	6257 (11)	55 (4)
C (21)	959 (14)	4099 (10)	6551 (11)	56 (4)
C (22)	521 (13)	4485 (10)	5802 (10)	51 (3)
C (23)	-300 (20)	325 (12)	3701 (13)	97 (7)
C (24)	1724 (17)	3230 (11)	8065 (11)	75 (5)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (1)	60 (1)	42 (1)	52 (1)	18 (1)	8 (1)	16 (1)
Mo (2)	65 (1)	37 (1)	49 (1)	16 (1)	9 (1)	12 (1)
Mo (3)	76 (1)	43 (1)	43 (1)	17 (1)	15 (1)	20 (1)
Cl (1)	70 (3)	48 (2)	59 (2)	13 (2)	-10 (2)	6 (2)
Cl (2)	70 (3)	69 (2)	93 (3)	41 (2)	38 (2)	26 (2)
Cl (3)	87 (3)	46 (2)	53 (2)	18 (2)	23 (2)	28 (2)
Cl (4)	74 (3)	83 (3)	107 (3)	46 (3)	16 (3)	35 (2)
Cl (5)	79 (3)	45 (2)	90 (3)	25 (2)	15 (2)	5 (2)
Cl (6)	93 (3)	51 (2)	49 (2)	24 (2)	16 (2)	24 (2)
Cl (7)	169 (5)	76 (3)	56 (2)	35 (2)	48 (3)	60 (3)
S (1)	73 (3)	58 (2)	84 (3)	37 (2)	28 (2)	17 (2)
S (2)	131 (4)	60 (2)	74 (3)	38 (2)	50 (3)	45 (3)
S (3)	67 (3)	43 (2)	51 (2)	20 (2)	1 (2)	3 (2)
O (1)	98 (9)	73 (7)	81 (7)	43 (7)	24 (7)	24 (6)
O (2)	99 (9)	61 (6)	86 (7)	45 (6)	23 (6)	24 (6)
O (3)	86 (9)	75 (7)	113 (9)	55 (8)	21 (7)	26 (6)
O (4)	104 (10)	78 (7)	94 (8)	51 (7)	28 (7)	34 (7)
O (5)	112 (9)	40 (5)	62 (6)	22 (5)	-11 (6)	13 (5)
O (6)	86 (8)	49 (5)	53 (5)	23 (5)	3 (5)	17 (5)
C (1)	44 (9)	53 (8)	84 (11)	27 (8)	29 (8)	17 (7)
C (2)	77 (12)	54 (8)	67 (9)	24 (8)	31 (8)	16 (8)
C (3)	86 (13)	57 (9)	78 (11)	31 (9)	25 (9)	21 (8)
C (4)	74 (11)	72 (10)	81 (11)	46 (10)	41 (9)	31 (8)
C (5)	69 (11)	50 (8)	71 (9)	29 (7)	33 (8)	22 (7)
C (6)	68 (11)	66 (9)	82 (10)	49 (9)	43 (8)	29 (8)
C (7)	67 (11)	72 (10)	93 (12)	48 (10)	40 (9)	25 (8)
C (8)	71 (11)	68 (9)	106 (13)	56 (10)	42 (10)	29 (8)
C (9)	60 (10)	57 (9)	94 (12)	42 (9)	28 (9)	21 (8)
C (10)	68 (11)	91 (12)	68 (9)	56 (10)	27 (8)	28 (9)
C (11)	76 (12)	62 (9)	90 (12)	33 (9)	24 (10)	20 (8)
C (12)	70 (11)	62 (9)	72 (9)	41 (8)	36 (8)	20 (8)
C (13)	95 (14)	90 (12)	73 (10)	43 (10)	21 (10)	15 (10)
C (14)	116 (15)	51 (9)	94 (12)	37 (9)	28 (11)	30 (9)
C (15)	97 (16)	96 (14)	170 (20)	80 (16)	45 (15)	35 (12)
C (16)	116 (17)	121 (16)	76 (12)	61 (13)	24 (11)	29 (13)
C (17)	35 (8)	49 (7)	62 (8)	25 (7)	11 (6)	12 (6)
C (18)	81 (11)	38 (7)	61 (8)	22 (7)	15 (8)	11 (7)
C (19)	56 (9)	40 (7)	52 (7)	15 (6)	3 (7)	10 (6)
C (20)	57 (9)	40 (7)	51 (7)	12 (6)	1 (7)	5 (6)
C (21)	67 (10)	34 (6)	45 (7)	5 (6)	-1 (7)	6 (6)
C (22)	47 (8)	43 (7)	52 (7)	20 (6)	-1 (6)	3 (6)
C (23)	153 (19)	51 (9)	58 (9)	16 (8)	-2 (11)	12 (10)
C (24)	102 (13)	61 (9)	56 (8)	32 (8)	-3 (9)	14 (8)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) –Cl (4)	2.427 (6)	Mo (1) –Cl (1)	2.471 (7)
Mo (2) –Cl (5)	2.423 (6)	Mo (2) –Cl (1)	2.468 (6)
Mo (3) –Cl (7)	2.430 (7)	Mo (3) –Cl (1)	2.454 (8)
Mo (1) –Mo (2)	2.610 (6)	S (1) –C (1)	1.723 (4)
Mo (1) –Mo (3)	2.592 (6)	S (1) –C (7)	1.717 (5)
Mo (2) –Mo (3)	2.600 (5)	S (2) –C (12)	1.730 (4)
		S (2) –C (6)	1.705 (5)

(Tetramethoxyselenanthren)₂[Mo₆Cl₁₄] (IV)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0.71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer		
Summenformel	C ₃₂ H ₃₂ Cl ₁₄ Mo ₆ O ₈ Se ₄		
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, <i>Pcca</i>		
Zellabmessungen	a = 14.1222 (8) Å	$\alpha = 90^\circ$.	
	b = 13.3558 (4) Å	$\beta = 90^\circ$.	
	c = 28.436 (14) Å	$\gamma = 90^\circ$.	
Volumen	5363.4(4) Å ³		
Z	8		
Absorptionskoeffizient	4.816 mm ⁻¹		
Reflexe / davon unabhängig	11681 / 6162 [R _{int} = 0.0568]		
Parameter	293		
R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.037		
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0824, wR2 = 0.0736		
Goodness-of-fit	0.931		
Restelektronendichte	0.950 / -0.875 eÅ ⁻³		

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (1)	5524 (1)	7845 (1)	7875 (1)	18 (1)
Mo (2)	5520 (1)	5887 (1)	7876 (1)	19 (1)
Mo (3)	6068 (1)	6861 (1)	7132 (1)	18 (1)
Cl (1)	4997 (1)	6881 (1)	8565 (1)	22 (1)
Cl (2)	6024 (1)	5018 (1)	7157 (1)	25 (1)
Cl (3)	6028 (1)	8708 (1)	7148 (1)	23 (1)
Cl (4)	6149 (1)	9160 (2)	8369 (1)	30 (1)
Cl (5)	6130 (1)	4568 (1)	8379 (1)	35 (1)
Cl (6)	7450 (1)	6818 (1)	6629 (1)	28 (1)
Cl (7)	7005 (1)	6859 (1)	7861 (1)	24 (1)
Se1	8952 (1)	5002 (1)	5769 (1)	21 (1)
Se2	8853 (1)	5557 (1)	4512 (1)	18 (1)
O (01)	9337 (2)	8824 (2)	5942 (1)	27 (1)
O (02)	9166 (2)	9211 (2)	5070 (1)	25 (1)
O (03)	8221 (2)	1398 (2)	5249 (1)	24 (1)
O (04)	8209 (2)	1772 (2)	4361 (1)	23 (1)
C (1)	9035 (3)	6270 (3)	5490 (2)	16 (1)
C (2)	9163 (3)	7051 (3)	5815 (2)	19 (1)
C (3)	9225 (3)	8012 (3)	5668 (2)	18 (1)
C (4)	9146 (3)	8229 (4)	5173 (2)	22 (1)
C (5)	9034 (3)	7473 (3)	4859 (1)	19 (1)

	x	y	z	U (eq)
C (6)	8984 (3)	6468 (3)	5008 (2)	18 (1)
C (7)	8635 (3)	4110 (3)	5285 (2)	19 (1)
C (8)	8462 (3)	3140 (3)	5444 (2)	17 (1)
C (9)	8344 (3)	2372 (4)	5134 (2)	19 (1)
C (10)	8347 (3)	2574 (4)	4640 (2)	18 (1)
C (11)	8473 (3)	3537 (3)	4484 (2)	18 (1)
C (12)	8643 (3)	4308 (3)	4801 (2)	16 (1)
C (13)	9345 (4)	8670 (4)	6446 (2)	31 (1)
C (14)	9007 (3)	9485 (4)	4584 (2)	27 (1)
C (15)	8318 (4)	1143 (4)	5734 (2)	28 (1)
C (16)	8159 (4)	1945 (4)	3864 (2)	33 (1)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (1)	20 (1)	20 (1)	15 (1)	-1 (1)	-1 (1)	0 (1)
Mo (2)	25 (1)	20 (1)	14 (1)	1 (1)	2 (1)	3 (1)
Mo (3)	20 (1)	21 (1)	14 (1)	1 (1)	1 (1)	0 (1)
Cl (1)	26 (1)	24 (1)	15 (1)	1 (1)	0 (1)	2 (1)
Cl (2)	33 (1)	23 (1)	19 (1)	-1 (1)	5 (1)	5 (1)
Cl (3)	25 (1)	21 (1)	21 (1)	3 (1)	-2 (1)	-4 (1)
Cl (4)	35 (1)	29 (1)	26 (1)	-8 (1)	-7 (1)	-4 (1)
Cl (5)	50 (1)	32 (1)	22 (1)	6 (1)	3 (1)	17 (1)
Cl (6)	24 (1)	40 (1)	21 (1)	2 (1)	5 (1)	2 (1)
Cl (7)	21 (1)	32 (1)	18 (1)	-1 (1)	-1 (1)	4 (1)
Se (1)	31 (1)	16 (1)	16 (1)	1 (1)	-1 (1)	-2 (1)
Se (2)	22 (1)	15 (1)	16 (1)	1 (1)	0 (1)	-1 (1)
O (1)	41 (2)	20 (2)	20 (2)	0 (2)	2 (2)	-3 (2)
O (2)	41 (2)	12 (2)	21 (2)	-1 (1)	-1 (2)	-2 (2)
O (3)	37 (2)	19 (2)	18 (2)	4 (2)	-1 (2)	-3 (2)
O (4)	39 (2)	14 (2)	14 (2)	-4 (1)	-3 (1)	-3 (2)
C (1)	14 (3)	10 (3)	25 (2)	4 (2)	5 (2)	2 (2)
C (2)	17 (3)	19 (3)	19 (2)	0 (2)	2 (2)	-3 (2)
C (3)	16 (3)	12 (3)	27 (3)	-3 (2)	1 (2)	1 (2)
C (4)	22 (3)	18 (3)	24 (3)	0 (2)	2 (2)	-1 (2)
C (5)	24 (3)	20 (3)	12 (2)	2 (2)	2 (2)	1 (2)
C (6)	14 (3)	19 (3)	22 (2)	-4 (2)	1 (2)	-1 (2)
C (7)	20 (3)	16 (3)	21 (3)	4 (2)	1 (2)	5 (2)
C (8)	18 (3)	18 (3)	16 (2)	1 (2)	-1 (2)	1 (2)
C (9)	18 (3)	13 (3)	25 (3)	1 (2)	-1 (2)	0 (2)
C (10)	19 (3)	18 (3)	17 (2)	-4 (2)	0 (2)	2 (2)
C (11)	18 (3)	23 (3)	14 (2)	1 (2)	2 (2)	0 (2)
C (12)	15 (3)	17 (3)	15 (2)	-1 (2)	-2 (2)	1 (2)
C (13)	45 (4)	28 (3)	20 (3)	-4 (2)	-3 (2)	-4 (3)
C (14)	38 (3)	19 (3)	23 (3)	0 (2)	-6 (2)	-1 (3)
C (15)	40 (3)	23 (3)	22 (3)	6 (2)	0 (2)	-1 (3)
C (16)	57 (4)	26 (3)	17 (3)	-3 (2)	-3 (2)	-10 (3)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (\AA)

Mo (1) -Cl (4)	2.4166 (12)	Mo (1) -Mo (2)	2.6146 (6)
Mo (2) -Cl (5)	2.4280 (13)	Mo (1) -Mo (3)	2.6033 (5)
Mo (5) -Cl (6)	2.4215 (12)	Mo (2) -Mo (3)	2.6009 (6)
Mo (1) -Cl (7)	2.4718 (12)	Se (1) -C (1)	1.873 (4)
Mo (2) -Cl (7)	2.4668 (13)	Se (1) -C (7)	1.874 (5)
Mo (3) -Cl (7)	2.4590 (12)		
Se (2) -C (6)	1.871 (4)	Se (2) -C (12)	1.883 (5)

(Tetrakis(methylthio)pyren)₄[Mo₆Cl₁₄] (V)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₈₀ H ₇₂ Cl ₁₄ Mo ₆ S ₁₆
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	$a = 9.2636(3)$ Å $\alpha = 108.60(2)^\circ$. $b = 14.0713(4)$ Å $\beta = 91.07(2)^\circ$. $c = 19.6986(4)$ Å $\gamma = 106.00(10)^\circ$.
Volumen	2323.13(11) Å ³
Z	2
Absorptionskoeffizient	2.768 mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	39291 / 10516 [$R_{\text{int}} = 0.1125$]
Parameter	555
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0663$
R-Indices (alle Reflexe)	$R1 = 0.1542$, $wR2 = 0.2166$
Goodness-of-fit	0.934
Restelektronendichte	1.434 / -1.147 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (01)	8620 (1)	3782 (1)	5020 (1)	24 (1)
Mo (02)	8969 (1)	4878 (1)	4158 (1)	25 (1)
Mo (03)	8830 (1)	5775 (1)	5523 (1)	24 (1)
Cl (01)	6849 (3)	2158 (2)	5039 (1)	41 (1)
Cl (02)	7352 (3)	6811 (2)	6236 (1)	42 (1)
Cl (03)	7686 (3)	4752 (2)	3041 (1)	42 (1)
Cl (04)	9205 (2)	6767 (2)	4676 (1)	32 (1)
Cl (05)	8560 (2)	4700 (2)	6317 (1)	29 (1)
Cl (06)	8808 (2)	2985 (2)	3725 (1)	30 (1)
Cl (07)	6602 (2)	4466 (2)	4714 (1)	31 (1)
S (01)	6281 (2)	8471 (2)	7979 (1)	22 (1)
S (02)	691 (2)	7986 (2)	8977 (1)	21 (1)
S (03)	4254 (2)	9276 (2)	12654 (1)	23 (1)
S (04)	9865 (2)	9774 (2)	11663 (1)	23 (1)
S (05)	5287 (2)	2980 (2)	-3212 (1)	28 (1)
S (06)	-360 (2)	2469 (2)	-2273 (1)	26 (1)
S (07)	3045 (2)	3835 (2)	1437 (1)	25 (1)
S (08)	8714 (2)	4322 (2)	509 (1)	25 (1)
C (01)	10291 (10)	10196 (7)	12630 (4)	31 (2)
C (02)	7894 (8)	9501 (6)	11533 (4)	19 (2)
C (03)	7231 (8)	9243 (6)	10807 (4)	18 (2)
C (04)	8111 (9)	9204 (6)	10219 (4)	23 (2)
C (05)	7438 (8)	8970 (6)	9533 (4)	18 (2)
C (06)	5825 (8)	8712 (6)	9380 (4)	19 (2)
C (07)	5130 (9)	8452 (6)	8672 (4)	20 (2)
C (08)	4949 (9)	8023 (7)	7180 (4)	28 (2)
C (09)	3566 (9)	8219 (6)	8547 (4)	21 (2)
C (10)	4926 (9)	8736 (5)	9954 (4)	17 (2)
C (11)	5630 (9)	9002 (6)	10680 (4)	18 (2)

	x	y	z	U (eq)
C (12)	6996 (9)	9536 (6)	12093 (4)	22 (2)
C (13)	5419 (9)	9277 (6)	11961 (4)	18 (2)
C (14)	4713 (8)	9022 (5)	11250 (4)	16 (2)
C (15)	3339 (8)	8512 (6)	9835 (4)	16 (2)
C (16)	2670 (8)	8246 (6)	9106 (4)	16 (2)
C (17)	259 (9)	7594 (6)	8008 (4)	25 (2)
C (18)	2441 (9)	8534 (6)	10423 (4)	21 (2)
C (19)	3114 (9)	8781 (6)	11105 (4)	19 (2)
C (20)	5554 (10)	9753 (7)	13458 (4)	35 (2)
C (21)	9066 (10)	4616 (7)	1468 (4)	31 (2)
C (22)	6735 (9)	4037 (6)	350 (4)	21 (2)
C (23)	6106 (9)	3770 (6)	-364 (4)	20 (2)
C (24)	7021 (9)	3735 (6)	-960 (4)	24 (2)
C (25)	6405 (9)	3488 (6)	-1644 (4)	25 (2)
C (26)	4777 (9)	3251 (6)	-1812 (4)	24 (2)
C (27)	4134 (9)	2998 (6)	-2516 (4)	24 (2)
C (28)	4103 (11)	3042 (9)	-3929 (5)	49 (3)
C (29)	2530 (9)	2757 (6)	-2673 (4)	27 (2)
C (30)	3846 (9)	3253 (6)	-1249 (4)	20 (2)
C (31)	4510 (9)	3531 (6)	-519 (4)	21 (2)
C (32)	5837 (9)	4071 (6)	905 (4)	23 (2)
C (33)	4255 (9)	3823 (6)	760 (4)	22 (2)
C (34)	3591 (9)	3565 (6)	48 (4)	18 (2)
C (35)	2258 (9)	3032 (6)	-1388 (4)	22 (2)
C (36)	1609 (9)	2780 (6)	-2107 (4)	24 (2)
C (37)	-680 (10)	2410 (8)	-3196 (4)	36 (2)
C (38)	1338 (9)	3054 (6)	-812 (4)	20 (2)
C (39)	1984 (9)	3312 (6)	-114 (4)	24 (2)
C (40)	4297 (9)	4242 (7)	2250 (4)	30 (2)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (01)	22 (1)	27 (1)	23 (1)	7 (1)	5 (1)	8 (1)
Mo (02)	22 (1)	33 (1)	20 (1)	9 (1)	2 (1)	10 (1)
Mo (03)	23 (1)	28 (1)	23 (1)	7 (1)	6 (1)	11 (1)
Cl (01)	41 (2)	32 (1)	47 (1)	11 (1)	19 (1)	7 (1)
Cl (02)	41 (2)	44 (1)	46 (1)	9 (1)	18 (1)	24 (1)
Cl (03)	37 (1)	61 (2)	29 (1)	20 (1)	-3 (1)	14 (1)
Cl (04)	32 (1)	36 (1)	36 (1)	17 (1)	9 (1)	17 (1)
Cl (05)	30 (1)	36 (1)	22 (1)	10 (1)	9 (1)	12 (1)
Cl (06)	27 (1)	31 (1)	24 (1)	2 (1)	3 (1)	6 (1)
Cl (07)	22 (1)	39 (1)	31 (1)	9 (1)	3 (1)	11 (1)
S (01)	17 (1)	24 (1)	22 (1)	6 (1)	5 (1)	6 (1)
S (02)	13 (1)	25 (1)	23 (1)	7 (1)	2 (1)	6 (1)
S (03)	21 (1)	28 (1)	21 (1)	8 (1)	5 (1)	9 (1)
S (04)	14 (1)	28 (1)	27 (1)	9 (1)	1 (1)	7 (1)
S (05)	24 (1)	38 (1)	30 (1)	17 (1)	12 (1)	15 (1)
S (06)	19 (1)	32 (1)	30 (1)	14 (1)	5 (1)	9 (1)
S (07)	20 (1)	28 (1)	28 (1)	10 (1)	9 (1)	8 (1)
S (08)	15 (1)	26 (1)	36 (1)	13 (1)	7 (1)	7 (1)
C (01)	30 (5)	44 (6)	22 (4)	12 (4)	-6 (4)	12 (4)
C (02)	14 (4)	13 (4)	28 (4)	5 (3)	0 (3)	4 (3)
C (03)	16 (4)	17 (4)	21 (4)	4 (3)	4 (3)	7 (3)
C (04)	24 (5)	20 (4)	25 (4)	4 (3)	4 (3)	12 (4)
C (05)	15 (4)	14 (4)	26 (4)	8 (3)	5 (3)	4 (3)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (06)	13 (4)	15 (4)	21 (4)	1 (3)	6 (3)	1 (3)
C (07)	17 (4)	17 (4)	21 (4)	3 (3)	3 (3)	2 (3)
C (08)	24 (5)	33 (5)	25 (4)	11 (4)	0 (3)	5 (4)
C (09)	18 (4)	18 (4)	24 (4)	5 (3)	6 (3)	2 (3)
C (10)	18 (4)	7 (4)	27 (4)	5 (3)	6 (3)	4 (3)
C (11)	19 (4)	13 (4)	19 (4)	4 (3)	4 (3)	2 (3)
C (12)	20 (5)	20 (4)	28 (4)	12 (3)	8 (3)	3 (4)
C (13)	20 (4)	15 (4)	22 (4)	6 (3)	7 (3)	9 (3)
C (14)	15 (4)	9 (4)	22 (4)	2 (3)	1 (3)	2 (3)
C (15)	7 (4)	18 (4)	24 (4)	6 (3)	5 (3)	3 (3)
C (16)	12 (4)	13 (4)	21 (4)	2 (3)	-2 (3)	3 (3)
C (17)	21 (5)	33 (5)	22 (4)	12 (4)	-1 (3)	6 (4)
C (18)	26 (5)	20 (4)	21 (4)	6 (3)	9 (3)	12 (4)
C (19)	17 (4)	16 (4)	22 (4)	7 (3)	4 (3)	4 (3)
C (20)	34 (6)	49 (6)	23 (5)	12 (4)	1 (4)	12 (5)
C (21)	29 (5)	38 (5)	25 (5)	9 (4)	-6 (4)	9 (4)
C (22)	20 (5)	11 (4)	29 (4)	5 (3)	3 (3)	2 (3)
C (23)	14 (4)	14 (4)	32 (5)	8 (3)	3 (3)	6 (3)
C (24)	28 (5)	18 (4)	33 (5)	12 (4)	10 (4)	11 (4)
C (25)	20 (5)	25 (5)	33 (5)	13 (4)	7 (4)	7 (4)
C (26)	23 (5)	21 (4)	32 (5)	9 (4)	9 (4)	13 (4)
C (27)	22 (5)	26 (5)	33 (5)	16 (4)	8 (4)	14 (4)
C (28)	34 (6)	82 (8)	40 (6)	27 (5)	8 (4)	23 (6)
C (29)	22 (5)	28 (5)	36 (5)	18 (4)	11 (4)	7 (4)
C (30)	21 (5)	13 (4)	27 (4)	6 (3)	2 (3)	7 (3)
C (31)	16 (4)	24 (4)	30 (4)	15 (4)	9 (3)	8 (4)
C (32)	17 (4)	16 (4)	33 (5)	8 (3)	5 (3)	3 (3)
C (33)	19 (5)	18 (4)	29 (4)	9 (3)	8 (3)	3 (4)
C (34)	20 (4)	11 (4)	23 (4)	7 (3)	6 (3)	4 (3)
C (35)	15 (4)	17 (4)	31 (4)	6 (3)	6 (3)	3 (3)
C (36)	30 (5)	24 (5)	26 (4)	10 (4)	7 (4)	15 (4)
C (37)	26 (5)	70 (7)	18 (4)	19 (4)	2 (4)	19 (5)
C (38)	22 (5)	19 (4)	23 (4)	8 (3)	4 (3)	12 (4)
C (39)	22 (5)	20 (4)	37 (5)	16 (4)	8 (4)	10 (4)
C (40)	22 (5)	38 (5)	21 (4)	5 (4)	-1 (3)	2 (4)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) -C1 (1)	2.430 (1)		
Mo (2) -C1 (3)	2.413 (1)		
Mo (3) -C1 (2)	2.416 (1)		
Mo (1) -C1 (7)	2.471 (1)	Mo (1) -Mo (2)	2.605 (2)
Mo (2) -C1 (7)	2.477 (1)	Mo (1) -Mo (3)	2.609 (1)
Mo (3) -C1 (7)	2.470 (1)	Mo (1) -Mo (4)	2.604 (2)

(Bis(methylthio)-1,6-dithiapyren)₃[Mo₆Cl₁₄] (VI)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₄₈ H ₃₆ Cl ₁₄ Mo ₆ S ₁₂
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	$a = 9.811(10)$ Å $\alpha = 106.51(5)^\circ$. $b = 10.628(15)$ Å $\beta = 100.25(7)^\circ$. $c = 16.392(2)$ Å $\gamma = 90.01(7)^\circ$.
Volumen	1610.2(3) Å ³
Z	2
Absorptionskoeffizient	1.416 mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	7868 / 5512 [R _{int} = 0.0996]
Parameter	364
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0554
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.2592, wR2 = 0.1144
Goodness-of-fit	0.825
Restelektronendichte	0.605 / -0.661 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (1)	3586 (1)	-892 (1)	248 (1)	45 (1)
Mo (2)	5739 (1)	-1571 (1)	-482 (1)	44 (1)
Mo (3)	6078 (1)	86 (1)	1071 (1)	44 (1)
Cl (1)	3982 (3)	729 (3)	1720 (2)	49 (1)
Cl (2)	8067 (3)	-561 (3)	320 (2)	47 (1)
Cl (3)	1722 (3)	-2057 (4)	571 (3)	71 (1)
Cl (4)	6701 (4)	-3660 (3)	-1063 (3)	66 (1)
Cl (5)	7492 (3)	157 (4)	2466 (3)	61 (1)
Cl (6)	6643 (3)	2427 (3)	1250 (3)	52 (1)
Cl (7)	5389 (3)	-2253 (3)	796 (3)	50 (1)
S (1)	7414 (4)	8552 (4)	4320 (3)	71 (2)
S (2)	514 (4)	6815 (4)	3821 (3)	65 (1)
S (3)	9062 (4)	9635 (4)	5998 (4)	73 (2)
S (4)	-1177 (4)	5887 (4)	2118 (4)	84 (2)
S (5)	8470 (3)	5900 (3)	5338 (3)	46 (1)
S (6)	10004 (4)	6961 (4)	7073 (3)	59 (1)
C (1)	7376 (14)	9055 (12)	5433 (9)	44 (4)
C (2)	6220 (12)	8931 (11)	5776 (9)	37 (4)
C (3)	4902 (14)	8369 (12)	5241 (12)	47 (5)
C (4)	3810 (13)	8274 (11)	5644 (9)	43 (4)
C (5)	2502 (15)	7786 (12)	5220 (10)	47 (4)
C (6)	2226 (13)	7324 (12)	4334 (11)	44 (4)
C (7)	545 (13)	6341 (11)	2714 (10)	49 (5)
C (8)	1680 (12)	6369 (11)	2357 (10)	41 (4)
C (9)	3031 (15)	6884 (13)	2880 (12)	51 (5)
C (10)	4140 (14)	6961 (13)	2453 (11)	64 (5)
C (11)	5453 (15)	7479 (14)	2921 (11)	56 (5)
C (12)	5715 (14)	7935 (13)	3820 (12)	48 (5)
C (13)	4668 (16)	7890 (12)	4323 (12)	49 (5)
C (14)	3282 (14)	7364 (12)	3815 (11)	40 (4)

	x	y	z	U (eq)
C (15)	8795 (14)	10141 (13)	7083 (10)	81 (6)
C (16)	-1064 (16)	5754 (18)	1035 (13)	133 (9)
C (18)	8383 (12)	6368 (11)	6453 (9)	36 (4)
C (19)	7172 (12)	6251 (11)	6727 (10)	41 (4)
C (20)	5855 (14)	5721 (12)	6181 (10)	42 (5)
C (21)	5282 (12)	4347 (12)	3420 (10)	43 (4)
C (22)	6572 (12)	4843 (11)	3904 (10)	33 (4)
C (23)	6763 (13)	5296 (11)	4799 (10)	40 (4)
C (24)	5678 (12)	5251 (13)	5259 (12)	45 (5)
C (25)	9690 (13)	7421 (13)	8168 (10)	77 (6)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (1)	38 (1)	54 (1)	43 (1)	13 (1)	11 (1)	-5 (1)
Mo (2)	41 (1)	51 (1)	39 (1)	9 (1)	10 (1)	1 (1)
Mo (3)	38 (1)	54 (1)	39 (1)	12 (1)	8 (1)	-1 (1)
Cl (1)	45 (2)	62 (3)	44 (3)	15 (2)	14 (2)	7 (2)
Cl (2)	37 (2)	65 (3)	38 (3)	15 (2)	7 (2)	5 (2)
Cl (3)	56 (2)	85 (3)	83 (4)	37 (3)	20 (3)	-14 (2)
Cl (4)	83 (3)	57 (3)	57 (4)	10 (2)	20 (3)	13 (2)
Cl (5)	50 (2)	83 (3)	42 (3)	13 (2)	-3 (2)	-1 (2)
Cl (6)	45 (2)	60 (3)	43 (3)	4 (2)	5 (2)	-9 (2)
Cl (7)	50 (2)	59 (3)	46 (3)	20 (2)	13 (2)	0 (2)
S (1)	55 (3)	76 (3)	87 (5)	32 (3)	15 (3)	3 (2)
S (2)	59 (3)	60 (3)	80 (4)	21 (3)	27 (3)	9 (2)
S (3)	60 (3)	61 (3)	96 (5)	29 (3)	1 (3)	-4 (2)
S (4)	59 (3)	99 (4)	102 (5)	43 (4)	15 (3)	2 (3)
S (5)	38 (2)	46 (3)	56 (3)	15 (2)	14 (2)	-2 (2)
S (6)	38 (2)	67 (3)	67 (4)	17 (3)	2 (3)	-3 (2)
C (1)	72 (10)	33 (9)	21 (11)	9 (8)	-13 (9)	4 (8)
C (2)	43 (9)	34 (9)	35 (12)	10 (8)	8 (9)	14 (7)
C (3)	49 (10)	29 (9)	79 (16)	23 (9)	38 (12)	19 (7)
C (4)	55 (9)	34 (9)	21 (12)	-17 (7)	-4 (10)	-10 (7)
C (5)	58 (11)	43 (10)	31 (13)	-6 (8)	11 (11)	13 (8)
C (6)	39 (9)	28 (9)	59 (15)	6 (9)	6 (10)	1 (7)
C (7)	69 (10)	27 (9)	60 (15)	22 (9)	21 (11)	10 (7)
C (8)	35 (8)	35 (9)	64 (13)	22 (8)	25 (10)	11 (7)
C (9)	70 (11)	21 (9)	74 (16)	23 (9)	27 (12)	15 (8)
C (10)	70 (11)	78 (12)	66 (15)	35 (10)	48 (12)	-2 (9)
C (11)	53 (10)	67 (12)	71 (16)	39 (11)	37 (12)	10 (9)
C (12)	50 (10)	42 (10)	68 (15)	33 (10)	22 (11)	10 (7)
C (13)	81 (12)	16 (9)	69 (16)	25 (9)	47 (13)	28 (8)
C (14)	42 (9)	32 (9)	55 (14)	20 (9)	17 (11)	14 (7)
C (15)	77 (11)	73 (13)	74 (18)	8 (11)	-13 (12)	23 (9)
C (16)	122 (15)	180 (20)	130 (20)	117 (19)	-9 (16)	-41 (14)
C (18)	35 (8)	33 (9)	32 (12)	0 (7)	-2 (8)	8 (6)
C (19)	48 (9)	32 (9)	40 (13)	14 (8)	-4 (9)	12 (7)
C (20)	47 (10)	31 (9)	55 (14)	11 (9)	27 (11)	6 (7)
C (21)	47 (9)	48 (10)	33 (12)	7 (8)	9 (10)	6 (7)
C (22)	28 (8)	39 (9)	29 (12)	1 (8)	11 (9)	2 (6)
C (23)	39 (8)	27 (9)	47 (14)	3 (8)	-1 (10)	1 (6)
C (24)	38 (8)	39 (9)	69 (15)	22 (9)	33 (11)	19 (8)
C (25)	48 (9)	86 (13)	80 (18)	16 (11)	-21 (11)	-20 (8)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) -Cl (3)	2.422 (2)
Mo (2) -Cl (4)	2.419 (3)
Mo (3) -Cl (5)	2.437 (3)
Mo (1) -Cl (7)	2.491 (2)
Mo (2) -Cl (7)	2.479 (3)
Mo (3) -Cl (7)	2.467 (3)
Mo (1) -Mo (2)	2.613 (2)
Mo (1) -Mo (3)	2.626 (3)
Mo (1) -Mo (4)	2.614 (3)

(Octamethylen-TTF)₂[Mo₆Cl₁₄] (VII)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₂₈ H ₃₂ Cl ₁₄ Mo ₆ S ₈
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellabmessungen	<i>a</i> = 9.501(4) Å α = 90°. <i>b</i> = 12.198(6) Å β = 98.29(3)°. <i>c</i> = 21.376(10) Å γ = 90°.
Volumen	2451.6(2) Å ³
Z	2
Absorptionskoeffizient	2.618 mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	9865 / 5558 [R _{int} = 0.0872]
Parameter	253
R-Indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0469
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1519, wR2 = 0.1002
Goodness-of-fit	0.887
Restelektronendichte	0.776 / -0.996 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (1)	5986 (1)	888 (1)	5614 (1)	36 (1)
Mo (2)	3946 (1)	1189 (1)	4668 (1)	37 (1)
Mo (3)	6342 (1)	281 (1)	4472 (1)	37 (1)
Cl (1)	7233 (2)	2052 (2)	6420 (1)	63 (1)
Cl (2)	2592 (2)	2737 (2)	4222 (1)	61 (1)
Cl (3)	8060 (2)	616 (2)	3768 (1)	62 (1)
Cl (4)	3677 (2)	1706 (2)	5762 (1)	46 (1)
Cl (5)	4350 (2)	560 (2)	3613 (1)	46 (1)
Cl (6)	8191 (2)	-11 (2)	5394 (1)	52 (1)
Cl (7)	6180 (2)	2231 (2)	4776 (1)	50 (1)
S (1)	8808 (2)	3476 (2)	4197 (1)	47 (1)

	x	y	z	U (eq)
S (2)	7094 (2)	5104 (2)	4718 (1)	49 (1)
S (3)	10435 (2)	2986 (2)	5634 (1)	46 (1)
S (4)	8797 (2)	4720 (2)	6095 (1)	45 (1)
C (1)	7312 (8)	3940 (7)	3707 (4)	45 (2)
C (2)	6923 (9)	3467 (8)	3061 (4)	64 (3)
C (3)	5387 (9)	3691 (10)	2823 (4)	78 (3)
C (4)	4987 (10)	4858 (9)	2921 (4)	81 (3)
C (5)	5157 (9)	5175 (8)	3619 (4)	63 (3)
C (6)	6528 (8)	4700 (7)	3952 (4)	48 (2)
C (7)	10602 (8)	3166 (6)	6443 (3)	41 (2)
C (8)	11519 (9)	2374 (7)	6869 (4)	55 (2)
C (9)	11140 (12)	2477 (8)	7532 (4)	87 (3)
C (10)	10862 (11)	3566 (9)	7755 (4)	88 (3)
C (11)	9771 (9)	4207 (7)	7343 (4)	52 (2)
C (12)	9854 (7)	3967 (6)	6658 (3)	37 (2)
C (13)	8487 (7)	4203 (6)	4846 (4)	40 (2)
C (14)	9209 (8)	4000 (6)	5451 (4)	41 (2)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (1)	32 (1)	42 (1)	36 (1)	-1 (1)	7 (1)	-1 (1)
Mo (2)	34 (1)	40 (1)	37 (1)	-1 (1)	6 (1)	2 (1)
Mo (3)	32 (1)	41 (1)	38 (1)	-1 (1)	8 (1)	-3 (1)
C1 (1)	62 (1)	73 (2)	53 (2)	-14 (1)	5 (1)	-25 (1)
C1 (2)	74 (2)	54 (1)	54 (1)	1 (1)	-2 (1)	24 (1)
C1 (3)	56 (1)	70 (2)	66 (2)	-2 (1)	33 (1)	-8 (1)
C1 (4)	45 (1)	48 (1)	46 (1)	-6 (1)	13 (1)	7 (1)
C1 (5)	52 (1)	54 (1)	33 (1)	2 (1)	5 (1)	5 (1)
C1 (6)	29 (1)	67 (2)	58 (2)	-4 (1)	3 (1)	1 (1)
C1 (7)	52 (1)	43 (1)	56 (1)	1 (1)	16 (1)	-11 (1)
S (1)	40 (1)	53 (1)	48 (1)	1 (1)	8 (1)	1 (1)
S (2)	44 (1)	57 (1)	44 (1)	0 (1)	4 (1)	7 (1)
S (3)	44 (1)	53 (1)	41 (1)	0 (1)	6 (1)	10 (1)
S (4)	41 (1)	50 (1)	47 (1)	2 (1)	8 (1)	5 (1)
C (1)	43 (5)	62 (6)	30 (5)	2 (4)	3 (4)	-5 (4)
C (2)	65 (6)	83 (7)	42 (6)	0 (5)	5 (5)	-14 (5)
C (3)	51 (6)	127 (10)	53 (7)	-20 (6)	-8 (5)	-5 (6)
C (4)	51 (6)	141 (10)	45 (7)	15 (6)	-15 (5)	18 (6)
C (5)	48 (5)	91 (7)	45 (6)	16 (5)	-5 (5)	19 (5)
C (6)	45 (5)	63 (6)	35 (5)	9 (4)	1 (4)	-7 (4)
C (7)	43 (5)	46 (5)	34 (5)	7 (4)	0 (4)	-6 (4)
C (8)	53 (5)	65 (6)	48 (6)	5 (5)	8 (4)	13 (5)
C (9)	125 (10)	89 (8)	45 (6)	4 (6)	9 (6)	29 (7)
C (10)	93 (8)	131 (10)	38 (6)	-15 (6)	2 (6)	39 (7)
C (11)	51 (5)	57 (6)	45 (6)	1 (4)	2 (4)	-2 (4)
C (12)	30 (4)	41 (5)	38 (5)	-2 (4)	5 (4)	-3 (4)
C (13)	33 (4)	50 (5)	37 (5)	0 (4)	8 (4)	1 (4)
C (14)	32 (4)	43 (5)	47 (5)	0 (4)	8 (4)	-6 (4)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) -Cl (1)	2.408 (1)		
Mo (2) -Cl (2)	2.403 (1)		
Mo (3) -Cl (3)	2.409 (1)		
Mo (1) -Cl (7)	2.456 (1)		
Mo (2) -Cl (7)	2.456 (1)		
Mo (3) -Cl (7)	2.476 (1)		
Mo (1) -Mo (2)	2.618 (2)		
Mo (1) -Mo (3)	2.619 (1)		
Mo (2) -Mo (3)	2.620 (2)		
C (1) -C (6)	1.342 (0)		
C (7) -C (12)	1.330 (0)		
C (13) -C (14)	1.396 (2)		
S (1) -C (13)	1.710 (1)	S (1) -C (1)	1.735 (1)
S (2) -C (13)	1.712 (1)	S (2) -C (6)	1.721 (1)
S (3) -C (14)	1.710 (1)	S (3) -C (7)	1.728 (1)
S (4) -C (14)	1.725 (1)	S (4) -C (12)	1.718 (1)

(NMePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄] (VIII)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₁₄ Mo ₆ N ₈
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	a = 9.787(5) Å α = 103.83(2)° b = 9.951(6) Å β = 93.93(4)° c = 11.641(7) Å γ = 93(3)°
Volumen	1095.5(11) Å ³
Z	2
Absorptionskoeffizient	5.060 mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	7829 / 3773 [R _{int} = 0.2151]
Parameter	237
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0746
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.2924, wR2 = 0.1480
Goodness-of-fit	0.901
Restelektronendichte	0.615 / -0.607 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (1)	10368 (2)	5249 (2)	3532 (2)	52 (1)
Mo (2)	8315 (2)	4142 (2)	4373 (2)	53 (1)
Mo (3)	9238 (2)	6682 (2)	5344 (2)	52 (1)
Cl (1)	7304 (5)	5538 (6)	6112 (5)	50 (2)
Cl (2)	8039 (6)	6019 (6)	3343 (5)	58 (2)
Cl (3)	9475 (5)	2827 (6)	2683 (4)	54 (2)
Cl (4)	11226 (6)	7655 (6)	4528 (5)	57 (2)
Cl (5)	6056 (6)	3068 (7)	3577 (5)	77 (2)
Cl (6)	10804 (6)	5540 (6)	1566 (5)	69 (2)
Cl (7)	8248 (6)	8904 (7)	5822 (6)	86 (2)
N (1)	5420 (20)	9525 (17)	9748 (15)	60 (6)
N (2)	7250 (20)	8150 (20)	9970 (20)	76 (7)
N (3)	4537 (17)	5460 (20)	-50 (18)	63 (6)
N (4)	3400 (20)	7370 (20)	890 (20)	81 (7)
C (1)	4990 (20)	6240 (30)	2160 (20)	67 (7)
C (2)	6730 (30)	9870 (20)	11746 (19)	55 (7)
C (3)	7750 (30)	9490 (30)	12440 (20)	85 (9)
C (4)	8570 (20)	8500 (30)	11830 (20)	67 (8)
C (5)	8290 (30)	7830 (30)	10650 (20)	84 (9)
C (6)	6920 (20)	7470 (30)	8670 (20)	85 (10)
C (7)	4340 (20)	6320 (30)	1030 (20)	68 (8)
C (8)	6450 (20)	9210 (30)	10480 (20)	64 (7)
C (9)	4770 (20)	7360 (30)	3150 (20)	69 (8)
C (10)	3960 (30)	8390 (30)	3080 (20)	78 (8)
C (11)	3240 (20)	8350 (30)	1970 (20)	76 (8)
C (12)	2610 (20)	7340 (30)	-275 (18)	90 (10)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (1)	54 (2)	57 (2)	43 (1)	9 (1)	4 (1)	7 (1)
Mo (2)	50 (2)	59 (2)	45 (1)	6 (1)	6 (1)	2 (1)
Mo (3)	52 (2)	51 (2)	52 (2)	7 (1)	6 (1)	13 (1)
Cl (1)	46 (4)	52 (4)	49 (3)	9 (3)	0 (3)	4 (3)
Cl (2)	54 (4)	66 (5)	52 (4)	12 (3)	2 (3)	9 (3)
Cl (3)	54 (4)	57 (4)	47 (3)	7 (3)	-4 (3)	4 (3)
Cl (4)	61 (4)	52 (4)	59 (4)	13 (3)	5 (3)	8 (3)
Cl (5)	47 (4)	97 (6)	71 (4)	-4 (4)	-5 (3)	-6 (4)
Cl (6)	85 (5)	76 (5)	48 (4)	15 (3)	11 (3)	12 (4)
Cl (7)	93 (5)	73 (5)	95 (5)	18 (4)	23 (4)	31 (4)
N (1)	114 (18)	26 (13)	43 (12)	5 (9)	19 (11)	16 (11)
N (2)	68 (15)	40 (15)	120 (20)	20 (14)	10 (14)	27 (12)
N (3)	50 (14)	63 (17)	77 (13)	17 (12)	16 (11)	10 (10)
N (4)	74 (16)	51 (16)	130 (20)	38 (15)	48 (14)	36 (13)
C (1)	74 (18)	80 (20)	62 (17)	51 (15)	-1 (14)	6 (15)
C (2)	85 (19)	25 (15)	45 (15)	-7 (12)	16 (13)	-23 (13)
C (3)	100 (20)	70 (20)	80 (20)	19 (17)	-26 (18)	-12 (18)
C (4)	67 (19)	90 (20)	61 (18)	45 (16)	-5 (14)	5 (16)
C (5)	90 (20)	120 (30)	61 (19)	47 (18)	3 (15)	27 (19)
C (6)	78 (19)	110 (20)	50 (16)	-26 (16)	9 (13)	45 (17)
C (7)	44 (16)	80 (20)	75 (19)	7 (16)	-6 (13)	-22 (15)
C (8)	56 (17)	60 (19)	80 (20)	38 (15)	-27 (14)	1 (14)
C (9)	47 (16)	70 (20)	90 (20)	10 (16)	23 (13)	26 (14)
C (10)	58 (19)	90 (20)	100 (20)	42 (18)	7 (16)	10 (16)
C (11)	62 (18)	70 (20)	100 (20)	11 (17)	40 (16)	14 (15)
C (12)	90 (20)	150 (30)	43 (15)	50 (17)	-35 (13)	-13 (18)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) -Cl (6)	2.437 (14)	Mo (1) -Cl (2)	2.454 (12)
Mo (2) -Cl (5)	2.427 (13)	Mo (2) -Cl (2)	2.466 (12)
Mo (3) -Cl (7)	2.419 (13)	Mo (3) -Cl (2)	2.459 (15)
Mo (1) -Mo (2)	2.600 (12)		
Mo (1) -Mo (3)	2.598 (13)		
Mo (2) -Mo (3)	2.595 (15)		
N (1) -N (1i)	1.345 (6)	N (1) -C (8)	1.375 (7)
N (3) -N (3i)	1.342 (6)	N (3) -C (7)	1.378 (7)

(tertButylN-MePyAzin)₂[Mo₆Cl₁₄]·2CH₂Cl₂ (IX)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₄₂ H ₆₄ Cl ₁₈ Mo ₆ N ₈
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$
Zellabmessungen	a = 13.397(15) Å α = 90°. b = 16.397(3) Å β = 99.49(11)°. c = 15.439(3) Å γ = 90°.
Volumen	3345.1(10) Å ³
Z	2
Absorptionskoeffizient	3.368 mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	32558 / 7670 [R_{int} = 0.1597]
Parameter	342
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0587
R-Indices (alle Reflexe)	R_1 = 0.1822, wR_2 = 0.1540
Goodness-of-fit	0.922
Restelektronendichte	0.926 / -0.690 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (01)	5400 (1)	5028 (1)	6191 (1)	44 (1)
Mo (02)	3869 (1)	5606 (1)	5116 (1)	45 (1)
Mo (03)	4286 (1)	4055 (1)	5105 (1)	45 (1)
Cl (01)	2873 (2)	4660 (2)	4076 (2)	54 (1)
Cl (02)	3641 (2)	4706 (2)	6347 (2)	55 (1)
Cl (03)	5777 (2)	3561 (1)	6126 (2)	55 (1)
Cl (04)	5015 (2)	3500 (2)	3863 (2)	57 (1)
Cl (05)	5929 (2)	5063 (2)	7757 (2)	69 (1)
Cl (06)	3317 (2)	2827 (2)	5215 (2)	70 (1)
Cl (07)	2369 (2)	6383 (2)	5247 (2)	78 (1)
N (01)	7255 (6)	1650 (5)	6306 (6)	63 (3)
N (02)	6038 (6)	1348 (6)	5133 (6)	61 (2)
N (03)	3850 (6)	887 (5)	3661 (7)	67 (3)
N (04)	5073 (6)	1160 (6)	4876 (7)	63 (3)
C (01)	3965 (9)	1572 (13)	7603 (10)	126 (7)
C (02)	4920 (20)	2797 (10)	8241 (15)	182 (10)

	x	y	z	U (eq)
C (03)	5385 (10)	1332 (11)	8874 (10)	117 (6)
C (04)	5046 (11)	1881 (8)	8051 (9)	86 (4)
C (05)	5803 (8)	1792 (6)	7421 (8)	62 (3)
C (06)	6881 (9)	1967 (7)	7739 (8)	68 (3)
C (07)	7536 (9)	1876 (7)	7168 (9)	69 (3)
C (08)	8012 (7)	1564 (8)	5718 (8)	74 (4)
C (09)	6217 (7)	1501 (6)	5998 (8)	58 (3)
C (10)	5521 (8)	1563 (7)	6564 (8)	59 (3)
C (11)	3152 (8)	716 (8)	4298 (9)	78 (4)
C (12)	3506 (8)	826 (8)	2781 (8)	74 (4)
C (13)	4115 (8)	1046 (8)	2208 (8)	75 (4)
C (14)	5184 (8)	1292 (7)	2542 (9)	67 (3)
C (15)	5311 (10)	2239 (7)	1258 (9)	83 (4)
C (16)	5955 (10)	785 (8)	1219 (9)	86 (4)
C (17)	6876 (8)	1803 (10)	2277 (9)	95 (5)
C (18)	5820 (8)	1521 (8)	1839 (8)	68 (3)
C (19)	5493 (8)	1329 (7)	3405 (8)	65 (3)
C (20)	4865 (7)	1121 (7)	4007 (8)	57 (3)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (01)	42 (1)	51 (1)	38 (1)	2 (1)	3 (1)	1 (1)
Mo (02)	40 (1)	50 (1)	45 (1)	2 (1)	5 (1)	5 (1)
Mo (03)	42 (1)	46 (1)	45 (1)	2 (1)	5 (1)	-3 (1)
Cl (01)	41 (1)	67 (2)	49 (2)	3 (1)	-3 (1)	-5 (1)
Cl (02)	48 (1)	69 (2)	49 (2)	3 (1)	13 (1)	-4 (1)
Cl (03)	57 (1)	52 (1)	56 (2)	12 (1)	4 (1)	6 (1)
Cl (04)	64 (2)	56 (2)	52 (2)	-5 (1)	7 (1)	3 (1)
Cl (05)	66 (2)	96 (2)	41 (2)	2 (2)	1 (1)	1 (2)
Cl (06)	72 (2)	58 (2)	80 (2)	3 (2)	11 (2)	-17 (1)
Cl (07)	58 (2)	91 (2)	87 (3)	6 (2)	21 (2)	26 (2)
N (01)	57 (5)	70 (6)	58 (7)	9 (5)	-3 (5)	-2 (5)
N (02)	48 (5)	85 (6)	49 (6)	-7 (5)	2 (4)	2 (5)
N (03)	53 (5)	65 (6)	89 (8)	-9 (6)	25 (5)	-2 (4)
N (04)	51 (5)	70 (6)	64 (7)	-5 (5)	1 (5)	-8 (4)
C (01)	59 (8)	240 (20)	76 (12)	6 (13)	18 (7)	15 (10)
C (02)	320 (30)	92 (12)	180 (20)	-3 (13)	170 (20)	36 (15)
C (03)	81 (9)	202 (17)	68 (11)	61 (11)	17 (8)	13 (10)
C (04)	116 (10)	97 (10)	48 (9)	1 (7)	23 (8)	23 (8)
C (05)	77 (7)	51 (6)	57 (8)	19 (6)	7 (6)	20 (6)
C (06)	75 (7)	66 (7)	57 (9)	10 (6)	-8 (6)	13 (6)
C (07)	75 (7)	65 (7)	60 (9)	7 (6)	-7 (7)	-3 (6)
C (08)	47 (6)	114 (10)	63 (9)	17 (8)	19 (6)	-3 (6)
C (09)	51 (6)	45 (6)	74 (9)	11 (6)	0 (6)	-2 (5)
C (10)	68 (7)	63 (7)	47 (8)	2 (6)	11 (6)	16 (6)
C (11)	61 (7)	101 (9)	79 (10)	-13 (8)	32 (7)	-33 (6)
C (12)	61 (7)	113 (10)	46 (8)	-13 (7)	2 (6)	-8 (7)
C (13)	53 (6)	118 (10)	51 (8)	-2 (8)	3 (6)	-11 (7)
C (14)	59 (6)	65 (7)	82 (10)	9 (7)	24 (6)	3 (6)
C (15)	92 (8)	80 (8)	78 (10)	15 (8)	14 (7)	16 (7)
C (16)	102 (9)	101 (10)	62 (9)	-3 (8)	36 (8)	20 (8)
C (17)	48 (6)	154 (13)	82 (11)	3 (10)	7 (6)	-31 (8)
C (18)	60 (6)	94 (9)	53 (8)	3 (7)	20 (6)	-4 (6)
C (19)	62 (6)	90 (8)	44 (8)	1 (6)	14 (6)	1 (6)
C (20)	38 (5)	80 (7)	51 (8)	-10 (6)	2 (5)	-1 (5)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) –Cl (5)	2.404 (03)	Mo (1) –Cl (2)	2.466 (03)
Mo (2) –Cl (7)	2.417 (03)	Mo (2) –Cl (2)	2.464 (03)
Mo (3) –Cl (6)	2.416 (03)	Mo (3) –Cl (2)	2.472 (03)
Mo (1) –Mo (2)	2.596 (12)		
Mo (1) –Mo (3)	2.600 (12)		
Mo (2) –Mo (3)	2.604 (12)		
N (2) –N (3)	1.324 (11)		
N (2) –C (9)	1.342 (14)		
N (3) –C (20)	1.326 (14)		
N (1) –C (8)	1.476 (14)	N (4) –C (11)	1.492 (12)
N (1) –C (9)	1.414 (12)	N (4) –C (20)	1.430 (15)

(DBDAPMe)₃[Mo₆Cl₁₄]·2CH₂Cl₂ (X)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₅₀ H ₄₆ Cl ₁₈ Mo ₆ N ₆
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	a = 10.13(16)Å α = 93.374(10)°. b = 12.08(19)Å β = 108.198(09)°. c = 14.26(16)Å γ = 110.525(04)°.
Volumen	1524.7(4) Å ³
Z	1
Absorptionskoeffizient	1.938 mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	16946 / 5283 [R _{int} = 0.1961]
Parameter	364
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0634
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.2169, wR2 = 0.1297
Goodness-of-fit	0.950
Restelektronendichte	0.849 / -0.732 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (01)	6156 (2)	9849 (1)	11230 (1)	30 (1)
Mo (02)	3693 (1)	8416 (1)	9788 (1)	30 (1)
Mo (03)	6138 (2)	9524 (1)	9409 (1)	30 (1)
Cl (01)	7754 (4)	9702 (4)	12852 (3)	40 (1)
Cl (02)	1985 (4)	6331 (3)	9471 (3)	38 (1)
Cl (03)	7699 (4)	8919 (4)	8690 (3)	42 (1)
Cl (04)	8409 (4)	10894 (3)	10799 (3)	32 (1)
Cl (05)	3799 (4)	8809 (3)	11536 (3)	33 (1)
Cl (06)	5912 (4)	7895 (3)	10396 (3)	34 (1)
Cl (07)	3749 (4)	8194 (3)	8068 (3)	32 (1)
Cl (08)	887 (5)	8423 (4)	2570 (3)	58 (1)
Cl (09)	-541 (5)	7092 (4)	528 (3)	62 (1)
N (01)	3579 (15)	6102 (12)	2677 (9)	46 (4)

	x	y	z	U (eq)
N (02)	6562 (16)	8075 (12)	4727 (9)	43 (4)
N (03)	5463 (15)	5973 (12)	6087 (9)	46 (4)
C (01)	4263 (18)	6869 (14)	567 (11)	38 (4)
C (02)	5850 (20)	7256 (14)	3878 (12)	42 (4)
C (03)	2682 (18)	7563 (15)	4464 (11)	44 (5)
C (04)	4003 (18)	7499 (13)	4311 (11)	35 (4)
C (05)	2850 (20)	8371 (15)	5279 (12)	49 (5)
C (06)	5640 (20)	9078 (16)	5810 (12)	49 (5)
C (07)	4340 (20)	9112 (15)	5917 (12)	48 (5)
C (08)	5400 (20)	8265 (15)	4988 (12)	43 (5)
C (09)	6205 (17)	6635 (14)	3110 (11)	38 (4)
C (10)	7510 (18)	6612 (13)	2978 (11)	39 (4)
C (11)	7290 (19)	5851 (15)	2119 (11)	48 (5)
C (12)	5800 (20)	5206 (14)	1357 (12)	45 (5)
C (13)	4512 (19)	5216 (14)	1492 (10)	42 (5)
C (14)	4748 (18)	5942 (14)	2373 (11)	37 (4)
C (15)	1954 (17)	5630 (15)	2062 (12)	54 (5)
C (16)	8223 (17)	8771 (15)	5220 (11)	52 (5)
C (17)	4586 (17)	5190 (15)	5239 (11)	38 (4)
C (18)	2993 (18)	3846 (15)	3846 (13)	44 (5)
C (19)	1749 (17)	3088 (15)	3037 (11)	40 (4)
C (20)	355 (18)	3022 (14)	3099 (11)	43 (4)
C (21)	250 (17)	3708 (14)	3902 (10)	42 (4)
C (22)	1603 (18)	4511 (14)	4708 (11)	39 (4)
C (23)	2993 (16)	4556 (14)	4645 (10)	36 (4)
C (24)	4912 (19)	6552 (15)	6773 (11)	49 (5)
C (25)	-383 (18)	8331 (14)	1340 (12)	50 (5)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (01)	28 (1)	31 (1)	28 (1)	3 (1)	9 (1)	7 (1)
Mo (02)	27 (1)	32 (1)	27 (1)	6 (1)	10 (1)	8 (1)
Mo (03)	28 (1)	31 (1)	28 (1)	2 (1)	11 (1)	7 (1)
C1 (01)	41 (3)	43 (3)	25 (2)	2 (2)	7 (2)	11 (2)
C1 (02)	29 (2)	31 (2)	42 (2)	3 (2)	9 (2)	1 (2)
C1 (03)	35 (2)	49 (3)	45 (2)	4 (2)	21 (2)	16 (2)
C1 (04)	28 (2)	33 (2)	30 (2)	4 (2)	9 (2)	8 (2)
C1 (05)	30 (2)	33 (3)	32 (2)	7 (2)	13 (2)	7 (2)
C1 (06)	33 (2)	31 (2)	33 (2)	5 (2)	10 (2)	10 (2)
C1 (07)	26 (2)	32 (3)	33 (2)	4 (2)	9 (2)	7 (2)
C1 (08)	45 (3)	63 (3)	57 (3)	13 (2)	17 (2)	11 (3)
C1 (09)	58 (3)	67 (4)	56 (3)	14 (3)	19 (2)	19 (3)
N (01)	58 (10)	52 (10)	25 (8)	9 (7)	14 (7)	18 (8)
N (02)	69 (11)	38 (9)	38 (8)	7 (7)	25 (8)	33 (8)
N (03)	58 (10)	37 (10)	36 (9)	10 (7)	12 (7)	16 (8)
C (01)	39 (11)	38 (11)	31 (10)	17 (8)	6 (8)	10 (9)
C (02)	61 (13)	31 (11)	41 (11)	9 (9)	26 (9)	20 (10)
C (03)	43 (11)	52 (13)	29 (10)	14 (9)	7 (8)	13 (9)
C (04)	38 (11)	23 (10)	40 (10)	1 (8)	19 (8)	3 (8)
C (05)	77 (15)	41 (12)	43 (11)	21 (9)	38 (10)	25 (11)
C (06)	56 (13)	51 (13)	36 (10)	23 (9)	12 (9)	19 (10)
C (07)	68 (14)	29 (11)	44 (11)	19 (9)	19 (10)	16 (10)
C (08)	61 (13)	38 (12)	50 (11)	20 (9)	39 (10)	23 (10)
C (09)	23 (10)	39 (11)	44 (10)	17 (8)	6 (8)	8 (8)
C (10)	46 (11)	25 (10)	53 (11)	8 (8)	30 (9)	12 (8)
C (11)	72 (13)	45 (12)	26 (9)	16 (8)	27 (9)	11 (10)
C (12)	57 (13)	26 (11)	45 (11)	14 (8)	17 (10)	10 (9)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (13)	62 (13)	39 (11)	20 (9)	13 (8)	23 (8)	7 (9)
C (14)	48 (11)	46 (12)	38 (10)	28 (9)	33 (9)	22 (9)
C (15)	26 (10)	51 (13)	55 (11)	3 (9)	-3 (8)	-2 (9)
C (16)	22 (10)	53 (13)	53 (11)	0 (9)	5 (8)	-7 (9)
C (17)	39 (11)	38 (11)	33 (10)	14 (8)	3 (7)	19 (9)
C (18)	32 (11)	38 (11)	70 (13)	27 (10)	22 (10)	16 (9)
C (19)	27 (10)	52 (12)	31 (9)	16 (8)	-1 (8)	12 (9)
C (20)	45 (11)	37 (11)	31 (10)	2 (8)	3 (8)	8 (9)
C (21)	34 (10)	50 (12)	23 (8)	-2 (8)	2 (7)	3 (9)
C (22)	46 (11)	33 (11)	46 (10)	15 (8)	22 (9)	19 (9)
C (23)	21 (10)	41 (12)	25 (9)	1 (8)	-7 (7)	3 (8)
C (24)	69 (13)	56 (13)	38 (10)	6 (9)	33 (9)	32 (10)
C (25)	47 (11)	33 (11)	48 (10)	6 (8)	-2 (8)	7 (9)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) -Cl (1)	2.432 (04)	Mo (1) -Cl (6)	2.474 (04)
Mo (2) -Cl (2)	2.422 (04)	Mo (2) -Cl (6)	2.458 (04)
Mo (3) -Cl (3)	2.413 (04)	Mo (3) -Cl (6)	2.473 (04)
Mo (1) -Mo (2)	2.607 (19)		
Mo (1) -Mo (3)	2.596 (18)		
Mo (2) -Mo (3)	2.596 (18)		
N (2) -C (16)	1.494 (19)		
N (3) -C (24)	1.513 (19)		

(N-Methylphenothiazin)₂[Mo₆Cl₁₄] (XI)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 293 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₂₆ H ₂₂ Cl ₁₄ Mo ₆ N ₂ S ₂
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P 2_1/n$
Zellabmessungen	a = 10.30(2)Å α = 90°. b = 15.15(4)Å β = 105.52(10)°. c = 13.81(3)Å γ = 90°.
Volumen	2076.15(8) Å ³
Z	1
Absorptionskoeffizient	3.062mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	19807 / 4750 [R _{int} = 0.0574]
Parameter	227
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0389
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1062
Goodness-of-fit	1.078
Restelektronendichte	0.800 / -0.995 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (01)	6085 (1)	4038 (1)	460 (1)	33 (1)
Mo (02)	6468 (1)	5741 (1)	436 (1)	33 (1)
Mo (03)	4636 (1)	5097 (1)	1228 (1)	31 (1)
C1 (01)	7769 (1)	4693 (1)	-322 (1)	41 (1)
C1 (02)	5023 (1)	6707 (1)	1152 (1)	42 (1)
C1 (03)	7059 (1)	4882 (1)	2020 (1)	40 (1)
C1 (04)	4177 (1)	5177 (1)	2858 (1)	45 (1)
C1 (05)	4307 (1)	3481 (1)	1191 (1)	39 (1)
C1 (06)	7501 (1)	2773 (1)	1098 (1)	61 (1)
C1 (07)	8424 (1)	6698 (1)	1000 (1)	58 (1)
S	471 (1)	4589 (1)	2369 (1)	57 (1)
N	2782 (4)	3986 (3)	4210 (3)	43 (1)
C (01)	951 (5)	5046 (4)	3560 (4)	44 (1)
C (02)	220 (5)	5799 (4)	3697 (4)	51 (1)
C (03)	539 (6)	6236 (4)	4596 (5)	61 (2)
C (04)	1655 (7)	5929 (5)	5389 (5)	66 (2)
C (05)	2381 (6)	5186 (4)	5260 (4)	55 (2)
C (06)	2041 (5)	4726 (3)	4332 (4)	40 (1)
C (07)	2418 (5)	3408 (4)	3389 (4)	42 (1)
C (08)	3109 (5)	2594 (4)	3428 (4)	50 (1)
C (09)	2799 (6)	2042 (4)	2607 (5)	59 (2)
C (10)	1819 (6)	2293 (4)	1705 (4)	58 (2)
C (11)	1126 (6)	3070 (4)	1660 (4)	57 (2)
C (12)	1395 (5)	3630 (4)	2507 (4)	46 (1)
C (13)	4088 (5)	3819 (4)	4944 (4)	56 (2)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (01)	28 (1)	41 (1)	30 (1)	2 (1)	9 (1)	1 (1)
Mo (02)	27 (1)	42 (1)	29 (1)	-2 (1)	8 (1)	-6 (1)
Mo (03)	28 (1)	42 (1)	25 (1)	0 (1)	9 (1)	-3 (1)
C1 (01)	28 (1)	60 (1)	39 (1)	0 (1)	13 (1)	0 (1)
C1 (02)	45 (1)	42 (1)	40 (1)	-7 (1)	15 (1)	-4 (1)
C1 (03)	31 (1)	58 (1)	29 (1)	2 (1)	3 (1)	-3 (1)
C1 (04)	48 (1)	61 (1)	30 (1)	-3 (1)	16 (1)	-6 (1)
C1 (05)	40 (1)	43 (1)	37 (1)	5 (1)	14 (1)	-6 (1)
C1 (06)	53 (1)	60 (1)	71 (1)	16 (1)	17 (1)	19 (1)
C1 (07)	46 (1)	74 (1)	52 (1)	-6 (1)	7 (1)	-26 (1)
S	41 (1)	70 (1)	52 (1)	-4 (1)	-1 (1)	8 (1)
N	40 (2)	45 (3)	43 (2)	7 (2)	11 (2)	-6 (2)
C (01)	40 (3)	49 (4)	47 (3)	3 (3)	16 (2)	-9 (2)
C (02)	45 (3)	45 (4)	67 (4)	0 (3)	24 (3)	-2 (3)
C (03)	76 (4)	52 (4)	64 (4)	6 (3)	33 (3)	-5 (3)
C (04)	85 (5)	62 (5)	60 (4)	1 (3)	36 (4)	-5 (4)
C (05)	65 (4)	63 (4)	41 (3)	1 (3)	19 (3)	-7 (3)
C (06)	44 (3)	41 (3)	40 (3)	9 (2)	17 (2)	-3 (2)
C (07)	38 (3)	48 (3)	44 (3)	-1 (3)	17 (2)	-12 (2)
C (08)	49 (3)	47 (4)	62 (4)	1 (3)	25 (3)	1 (3)
C (09)	58 (3)	53 (4)	75 (4)	-3 (3)	36 (3)	-5 (3)
C (10)	45 (3)	68 (5)	66 (4)	-13 (3)	24 (3)	-13 (3)
C (11)	46 (3)	77 (5)	50 (3)	-13 (3)	16 (3)	-15 (3)
C (12)	28 (2)	57 (4)	52 (3)	5 (3)	11 (2)	-2 (2)
C (13)	48 (3)	65 (4)	42 (3)	4 (3)	-12 (3)	-6 (3)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) -Cl (6)	2.426 (15)	Mo (1) -Cl (1)	2.483 (11)
Mo (2) -Cl (7)	2.435 (13)	Mo (2) -Cl (1)	2.482 (13)
Mo (3) -Cl (4)	2.424 (11)	Mo (3) -Cl (1)	2.479 (11)
Mo (1) -Mo (2)	2.611 (06)		
Mo (1) -Mo (3)	2.603 (06)		
Mo (2) -Mo (3)	2.611 (05)		
N-C (07)	1.402 (07)	S-C (12)	1.719 (06)
N-C (06)	1.392 (07)	S-C (01)	1.729 (06)
N-C (13)	1.473 (06)		

(SSET-Fluoruthen)₃[Mo₆Cl₁₄]·CH₂Cl₂ (XII)

Tabelle: Daten zur Einkristallstrukturbestimmung

Messbedingungen	Mo-K α (0,71073 Å), 123 K, κ -CCD-Diffraktometer
Summenformel	C ₄₃ H ₃₂ Cl ₁₅ Mo ₆ S ₆
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$
Zellabmessungen	a = 10.23(5)Å α = 78.98(3)°. b = 16.72(8)Å β = 84.87(2)°. c = 16.83(8)Å γ = 74.37(2)°.
Volumen	2718.1 (2) Å ³
Z	2
Absorptionskoeffizient	2.345mm ⁻¹
Reflexe / davon unabhängig	18459 / 9932 [R _{int} = 0.0811]
Parameter	639
R-Indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0448
R-Indices (alle Reflexe)	R1 = 0.1523, wR2 = 0.0826
Goodness-of-fit	0.865
Restelektronendichte	0.905 / -0.980 eÅ ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Mo (1)	8703 (1)	1780 (1)	8076 (1)	18 (1)
Mo (2)	9201 (1)	3161 (1)	7260 (1)	17 (1)
Mo (3)	11035 (1)	1729 (1)	7295 (1)	17 (1)
Mo (4)	9066 (1)	2910 (1)	8835 (1)	19 (1)
Mo (5)	11398 (1)	2873 (1)	8047 (1)	18 (1)
Mo (6)	10913 (1)	1491 (1)	8869 (1)	18 (1)
Cl (1)	6853 (2)	1121 (2)	8062 (1)	25 (1)
Cl (2)	8125 (2)	4319 (1)	6222 (1)	24 (1)
Cl (3)	12309 (2)	949 (2)	6278 (1)	25 (1)
Cl (4)	7730 (2)	3643 (2)	9858 (1)	33 (1)
Cl (5)	13186 (2)	3586 (2)	8040 (1)	28 (1)

	x	y	z	U (eq)
C1 (6)	12041 (2)	426 (1)	9955 (1)	24 (1)
C1 (7)	8896 (2)	2034 (1)	6584 (1)	20 (1)
C1 (8)	13078 (2)	1493 (1)	8079 (1)	19 (1)
C1 (9)	11208 (2)	2633 (1)	9531 (1)	21 (1)
C1 (10)	9572 (2)	4195 (1)	8026 (1)	22 (1)
C1 (11)	10522 (2)	453 (1)	8122 (1)	20 (1)
C1 (12)	8682 (2)	1561 (1)	9573 (1)	21 (1)
C1 (13)	7030 (2)	3163 (1)	8032 (1)	21 (1)
C1 (14)	11448 (2)	3071 (1)	6548 (1)	19 (1)
S (1)	6333 (3)	1672 (2)	5312 (2)	32 (1)
S (2)	4651 (3)	3851 (2)	5125 (2)	32 (1)
S (3)	3942 (2)	2940 (2)	460 (2)	29 (1)
S (4)	5231 (3)	741 (2)	978 (2)	31 (1)
S (5)	8734 (3)	4251 (2)	12604 (2)	28 (1)
S (6)	8954 (3)	3339 (2)	14672 (2)	33 (1)
C (1)	6505 (8)	2230 (6)	3628 (6)	21 (2)
C (2)	7091 (8)	1515 (6)	3314 (6)	28 (2)
C (3)	7305 (8)	1584 (6)	2466 (6)	29 (3)
C (4)	6966 (9)	2334 (7)	1952 (6)	32 (3)
C (5)	6319 (9)	3085 (6)	2258 (6)	24 (2)
C (6)	5866 (9)	3918 (6)	1819 (6)	33 (3)
C (7)	5233 (9)	4590 (6)	2206 (6)	33 (3)
C (8)	5017 (9)	4461 (6)	3064 (6)	27 (3)
C (9)	5439 (9)	3677 (6)	3505 (6)	22 (2)
C (10)	6115 (8)	3004 (6)	3084 (6)	23 (2)
C (11)	6051 (9)	2421 (6)	4456 (6)	25 (2)
C (12)	5420 (8)	3269 (6)	4373 (6)	23 (2)
C (13)	5227 (9)	2226 (6)	6051 (6)	33 (3)
C (14)	5329 (9)	3130 (6)	6017 (6)	33 (3)
C (15)	3374 (8)	2646 (6)	2125 (6)	24 (3)
C (16)	2795 (8)	3431 (6)	2314 (6)	31 (3)
C (17)	2495 (9)	3484 (7)	3132 (7)	33 (3)
C (18)	2752 (9)	2813 (7)	3736 (6)	32 (3)
C (19)	3369 (9)	1990 (6)	3569 (6)	24 (2)
C (20)	3772 (9)	1226 (7)	4112 (6)	33 (3)
C (21)	4403 (9)	488 (6)	3836 (6)	32 (3)
C (22)	4671 (9)	473 (6)	2996 (6)	29 (3)
C (23)	4314 (8)	1195 (6)	2464 (6)	21 (2)
C (24)	3662 (8)	1950 (6)	2757 (6)	21 (2)
C (25)	3932 (9)	2320 (6)	1377 (6)	24 (2)
C (26)	4455 (9)	1431 (6)	1597 (6)	26 (2)
C (27)	5105 (9)	2238 (6)	-127 (5)	28 (2)
C (28)	4885 (9)	1359 (6)	-15 (5)	25 (2)
C (29)	9990 (8)	1952 (6)	13932 (5)	18 (2)
C (30)	10363 (8)	1280 (5)	14552 (5)	22 (2)
C (31)	10980 (9)	480 (6)	14361 (5)	23 (2)
C (32)	11260 (8)	359 (6)	13553 (6)	19 (2)
C (33)	10882 (8)	1024 (6)	12925 (6)	20 (2)
C (34)	11114 (9)	1004 (6)	12081 (6)	28 (3)
C (35)	10665 (9)	1744 (6)	11521 (6)	29 (3)
C (36)	10066 (9)	2512 (6)	11746 (5)	26 (2)
C (37)	9851 (8)	2564 (5)	12543 (5)	18 (2)
C (38)	10282 (8)	1809 (6)	13111 (6)	21 (2)
C (39)	9311 (8)	3227 (5)	13025 (5)	20 (2)
C (40)	9391 (8)	2857 (5)	13861 (5)	18 (2)
C (41A)	8040 (30)	4720 (20)	13521 (19)	20 (2)
C (42A)	8980 (30)	4445 (14)	14211 (15)	18 (2)
C (41B)	8697 (18)	4766 (11)	13454 (10)	29 (5)
C (42B)	8004 (16)	4381 (9)	14193 (9)	24 (5)
C1 (15)	10807 (3)	4382 (2)	10605 (2)	47 (1)
C (43)	10860 (20)	4895 (14)	9675 (13)	22 (6)

Tabelle: Anisotrope Auslenkungsparameter (10^3 \AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mo (1)	20 (1)	17 (1)	17 (1)	-4 (1)	-1 (1)	-5 (1)
Mo (2)	19 (1)	17 (1)	15 (1)	-3 (1)	-1 (1)	-2 (1)
Mo (3)	18 (1)	18 (1)	16 (1)	-4 (1)	-1 (1)	-4 (1)
Mo (4)	18 (1)	18 (1)	16 (1)	-5 (1)	0 (1)	-2 (1)
Mo (5)	21 (1)	19 (1)	16 (1)	-5 (1)	1 (1)	-3 (1)
Mo (6)	18 (1)	18 (1)	17 (1)	-4 (1)	-1 (1)	-4 (1)
Cl (01)	26 (1)	18 (1)	21 (1)	-7 (1)	0 (1)	-4 (1)
Cl (02)	21 (1)	21 (1)	18 (1)	-5 (1)	-4 (1)	-3 (1)
Cl (03)	16 (1)	21 (1)	19 (1)	-5 (1)	-2 (1)	-2 (1)
Cl (04)	16 (1)	23 (1)	22 (1)	-6 (1)	1 (1)	0 (1)
Cl (05)	18 (1)	22 (1)	16 (1)	-4 (1)	1 (1)	-5 (1)
Cl (06)	26 (1)	20 (1)	19 (1)	-6 (1)	-2 (1)	-6 (1)
Cl (07)	21 (1)	24 (1)	16 (1)	-3 (1)	3 (1)	-3 (1)
Cl (08)	20 (1)	17 (1)	24 (1)	-5 (1)	-2 (1)	-4 (1)
Cl (09)	26 (1)	20 (1)	20 (1)	-4 (1)	-4 (1)	3 (1)
Cl (10)	26 (1)	26 (1)	21 (1)	-10 (1)	1 (1)	0 (1)
Cl (11)	29 (1)	23 (1)	19 (1)	0 (1)	-1 (1)	-5 (1)
Cl (12)	22 (1)	28 (1)	28 (2)	-4 (1)	-1 (1)	-10 (1)
Cl (13)	38 (2)	35 (2)	24 (2)	-13 (1)	9 (1)	-2 (1)
Cl (14)	28 (1)	27 (2)	30 (2)	0 (1)	-5 (1)	-14 (1)
Cl (15)	50 (3)	37 (2)	55 (3)	-7 (2)	-13 (2)	-7 (2)
S (1)	32 (2)	31 (2)	26 (2)	-9 (1)	3 (1)	0 (1)
S (2)	26 (2)	32 (2)	28 (2)	-5 (1)	-2 (1)	-3 (1)
S (3)	35 (2)	30 (2)	30 (2)	-11 (1)	1 (1)	-1 (1)
S (4)	33 (2)	27 (2)	34 (2)	-2 (1)	-8 (1)	-4 (1)
S (5)	50 (2)	23 (2)	19 (2)	-6 (1)	8 (1)	-1 (1)
S (6)	41 (2)	23 (2)	22 (2)	-3 (1)	-4 (1)	-11 (1)
C (01)	22 (6)	37 (7)	15 (5)	-9 (5)	-2 (4)	0 (5)
C (02)	23 (6)	41 (7)	12 (5)	0 (5)	4 (4)	0 (5)
C (03)	21 (6)	31 (6)	29 (6)	-4 (5)	-3 (5)	-12 (5)
C (04)	20 (6)	31 (6)	24 (6)	-10 (5)	-4 (4)	-5 (5)
C (05)	6 (5)	43 (7)	26 (6)	-18 (6)	1 (4)	-4 (5)
C (06)	22 (6)	27 (6)	42 (7)	-9 (6)	-8 (5)	0 (5)
C (07)	20 (6)	37 (7)	53 (8)	-26 (7)	2 (5)	-15 (5)
C (08)	19 (6)	60 (8)	30 (7)	-28 (7)	9 (5)	-18 (6)
C (09)	24 (6)	33 (6)	19 (6)	-8 (5)	2 (4)	-15 (5)
C (10)	28 (6)	55 (8)	26 (6)	-13 (6)	4 (5)	-23 (6)
C (11)	30 (6)	34 (7)	31 (7)	4 (6)	-10 (5)	-13 (5)
C (12)	13 (5)	32 (7)	43 (7)	-13 (6)	4 (5)	-4 (5)
C (13)	13 (5)	28 (6)	24 (6)	-9 (5)	3 (4)	-5 (5)
C (14)	4 (5)	24 (6)	33 (6)	-5 (5)	5 (4)	-6 (4)
C (15)	25 (6)	44 (7)	32 (7)	-14 (6)	-3 (5)	-7 (5)
C (16)	38 (7)	35 (7)	23 (6)	3 (5)	-5 (5)	-11 (5)
C (17)	19 (5)	22 (6)	35 (7)	-4 (5)	0 (5)	-7 (5)
C (18)	8 (5)	30 (6)	30 (6)	-16 (5)	1 (4)	0 (4)
C (19)	15 (5)	24 (6)	32 (6)	-10 (5)	-3 (4)	-10 (5)
C (20)	20 (6)	17 (6)	37 (7)	-1 (5)	3 (5)	4 (5)
C (21)	27 (6)	35 (7)	38 (7)	-9 (6)	6 (5)	-11 (5)
C (22)	23 (6)	48 (8)	36 (7)	-7 (6)	0 (5)	-20 (6)
C (23)	16 (6)	29 (6)	30 (7)	-6 (6)	7 (5)	-13 (5)
C (24)	24 (6)	48 (8)	38 (7)	-28 (7)	9 (5)	-20 (6)
C (25)	13 (5)	27 (6)	49 (8)	-17 (6)	3 (5)	-2 (5)
C (26)	24 (6)	19 (6)	43 (7)	-11 (5)	0 (5)	-8 (5)
C (27)	15 (5)	26 (6)	28 (6)	-12 (5)	-2 (4)	-9 (5)
C (28)	15 (5)	11 (5)	43 (7)	-3 (5)	-5 (5)	-5 (4)
C (29)	24 (5)	19 (5)	18 (5)	0 (4)	-1 (4)	-13 (4)
C (30)	25 (5)	11 (5)	19 (5)	0 (4)	2 (4)	-8 (4)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (31)	24 (5)	19 (5)	18 (5)	0 (4)	-1 (4)	-13 (4)
C (32)	12 (5)	36 (7)	24 (6)	-12 (5)	6 (4)	-18 (5)
C (33)	18 (5)	18 (5)	19 (6)	-2 (5)	-5 (4)	-4 (4)
C (34)	33 (6)	29 (6)	20 (6)	-6 (5)	-14 (5)	-7 (5)
C (35)	31 (6)	35 (7)	28 (6)	-18 (6)	1 (5)	-14 (5)
C (36)	20 (6)	32 (6)	37 (7)	-21 (6)	-1 (5)	-6 (5)
C (37)	16 (5)	22 (6)	26 (6)	-9 (5)	0 (4)	-10 (4)
C (38)	14 (5)	13 (5)	31 (6)	1 (5)	-2 (4)	-8 (4)
C (39)	33 (6)	22 (6)	13 (5)	3 (5)	3 (4)	-11 (5)
C (41)	17 (5)	18 (5)	21 (6)	-3 (5)	3 (4)	-9 (4)
C (40)	22 (6)	24 (6)	18 (6)	0 (5)	3 (4)	-4 (5)

Tabelle: Ausgewählte Atomabstände (Å)

Mo (1) -Cl (14)	2.435 (2)	Mo (4) -Cl (10)	2.422 (2)
Mo (2) -Cl (09)	2.432 (2)	Mo (5) -Cl (13)	2.413 (2)
Mo (3) -Cl (11)	2.423 (2)	Mo (6) -Cl (12)	2.436 (2)
Mo (1) -Cl (1)	2.476 (2)	Mo (1) -Cl (3)	2.472 (2)
Mo (2) -Cl (1)	2.467 (2)	Mo (3) -Cl (3)	2.479 (2)
Mo (5) -Cl (1)	2.468 (3)	Mo (4) -Cl (3)	2.473 (2)
Mo (2) -Mo (5)	2.599 (12)		
Mo (2) -Mo (4)	2.607 (12)		
Mo (2) -Mo (6)	2.602 (13)		
S (1) -C (01)	1.797 (09)	S (3) -C (15)	1.798 (10)
S (1) -C (03)	1.694 (09)	S (3) -C (17)	1.709 (08)
S (2) -C (02)	1.802 (08)	S (4) -C (16)	1.818 (08)
S (2) -C (04)	1.687 (10)	S (4) -C (18)	1.746 (08)
S (5) -C (29)	1.822 (15)	C (03) -C (04)	1.423 (13)
S (5) -C (31)	1.682 (08)	C (17) -C (18)	1.375 (12)
S (6) -C (30)	1.797 (15)	C (31) -C (32)	1.425 (12)
S (6) -C (32)	1.688 (09)		

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Beck, danke ich recht herzlich für das entgegengebrachte Vertrauen, die freundliche Unterstützung, Verständnis und Geduld.

Herrn Prof. Dr. Robert Glaum danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Jörg Daniels danke ich für die zahlreichen Aufnahmen der Beugungsdatensätze am Röntgendiffraktometer.

Herrn Norbert Wagner danke ich für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen und der magnetischen Messungen.

Frau Dr. Petra Krieger-Beck und Frau Getrud Dittmann möchte ich für die Bereitstellung der verwendeten, leicht oxidierbaren organischen Verbindungen danken.

Frau Marianne Stanko danke ich für die Abnahme mancher Laborarbeit und der Hilfe bei präparativen Fragen.

Danke auch an den gesamten Arbeitskreis für die nette Atmosphäre und die vielen guten Ratschläge, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Zum Abschluss möchte ich meinen Eltern für Ihre Unterstützung, Ihren Rückhalt und Ihr Vertrauen danken. Dieser Dank geht auch an meine geliebte Frau und an meine Geschwister.

