

**Neue Salze mit den Cluster-Komplex-Anionen $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$
($\text{X}^a = \text{Cl, I}$)**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Martin Stefan Beran

aus Moers

Köln 2010

Vorsitz:

Berichterstatter:

Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Prof. Dr. Gerd Meyer

Prof. Dr. Axel Klein

Tag der mündlichen Prüfung:

28.01.2011

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von September 2008 bis Oktober 2010 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand in der Präparation, Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von Komplexverbindungen mit der monomeren Cluster-Einheit $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X}^a = \text{Cl}, \text{I}$).

Es konnten 12 neue Verbindungen mit den Anionen $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_a\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X}^a = \text{Cl}, \text{I}$) synthetisiert und charakterisiert werden. Die Verbindungen lassen sich im Fall von Kronenethern als Komplexbildnern in die Klassen $[\text{Kat}^+(\text{KE})]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ und $[\text{Kat}^+(\text{KE})_2]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ einteilen (KE = Kronenether).

Die erste Klasse läßt sich in einfach apikal und doppelt apikal co-koordinierte Verbindungen unterteilen – $[\text{Kat}^+(\text{KE})\text{L}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ (L = MeCN) und $[\text{Kat}^+(\text{KE})\text{L}_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ (L = DMSO). Solvensmoleküle, die ohne koordinative Wechselwirkungen mit kristallisieren, treten in allen beschriebenen Verbindungstypen außer $[\text{Kat}^+(\text{KE})\text{L}_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ auf.

Eine weitere Klasse neu synthetisierter Komplexverbindungen stellen oktaedrisch koordinierte Kat^{2+} -1:1-Verbindungen dar – $[\text{Kat}^{2+}\text{L}_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ ($\text{Kat}^{2+} = \text{Ca}, \text{Mn}$; L = DMSO, DMF). Der Verbindungstyp $[\text{Kat}^{2+}\text{L}_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ läßt sich mit Hilfe der Radienquotientenregel beschreiben, die für alle drei Verbindungen die Koordinationszahl 8 prognostiziert.

Die Kristalle sind überwiegend salzartig aufgebaut – teilweise mit schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Solvens- und Kronenethermolekülen als schwachen Protonendonatoren einerseits und den Chloratomen des Cluster-Komplex-Anions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ als Protonenakzeptoren andererseits.

Hinsichtlich ihrer lumineszenten Eigenschaften konnte gezeigt werden, dass die Kationenteilstruktur, selbst wenn Wechselwirkungen zwischen letzterer und dem Cluster gefunden werden konnten, keinen Einfluss auf die spektrale Verteilung der Absorption und Emission hat. Anhand von Tieftemperaturuntersuchungen der Absorption, Emission und Lebensdauer des angeregten Zustands konnten interessante Temperatureinflüsse festgestellt werden. Hier ist besonders die bathochrome Verschiebung der Emission (77 K versus 298 K) zu nennen die mit $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ größer ist als ein theoretisches Modell vorhersagt, sowie die lange Lebensdauer von 270 μs bei 77 K (170 μs bei 298 K).

Durch Korrelation von Einkristallstrukturdaten und FIR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben sich Hinweise auf die Aufhebung der Entartung der Schwingungen durch starke Varianz der intra-Cluster-Bindungslängen in $[\text{Rb}(\text{Db}18\text{-K-}6(\text{MeCN}))]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ und dem daraus resultierenden Symmetriebruch.

Abstract

Abstract

The aim of the current work was the preparation, characterisation and analysis of attributes of complex compounds containing the monomeric cluster complex anion $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X}^a = \text{Cl, I}$).

Twelve new compounds have been synthesized and characterized with the anionic species $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X}^a = \text{Cl, I}$). These compounds can be classified into two classes if crown-ether was used as a complexing agent, viz. $[\text{Cat}^+(\text{CE})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ and $[\text{Cat}^+(\text{CE})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ ($\text{Cat}^+ = \text{alkali metal or hydronium}$; $\text{CE} = \text{crown ether}$).

The first class can be divided into two sub-classes of which one is facile, apically capped, whilst the other sub-class is double apically capped – $[\text{Cat}^+(\text{CE})\text{L}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ ($\text{L} = \text{MeCN}$) and $[\text{Cat}^+(\text{CE})\text{L}_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ ($\text{L} = \text{DMSO}$). Lattice solvent molecules can be found in all sub-classes except $[\text{Cat}^+(\text{CE})\text{L}_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$. A new class of synthesized complex compounds $[\text{Cat}^{2+}\text{L}_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ ($\text{Cat}^{2+} = \text{Ca, Mn}$; $\text{L} = \text{DMSO, DMF}$) exhibit octahedrally coordinated Cat^{2+} . The compounds of the $[\text{Cat}^{2+}\text{L}_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ structure type can be described properly by the radius rule that predicts a coordination number of 8 for both complex ions.

The crystals are salt-like with weak hydrogen bonding to some extent between solvent molecules and the crown-ether molecules. The crown ethers and the solvents act as proton donors, while the chlorine atoms of the cluster complex anion $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ as proton acceptors.

A study of the luminescent characteristics of these compounds shows that there is no influence of the cationic sub-lattice on the spectral distribution of the absorption nor the emission. Furthermore, low-temperature studies on the absorption, emission and lifetime of the excited states of the compounds display interesting temperature dependancies. The bathochromic shift of the low temperature emission (77 K versus 298 K) of $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ is larger than predicted in a theoretical model. In addition, the long lifetime of 270 μs at the low temperature of 77 K in comparison with 170 μs at 298 K is worth noting.

Crystal structure data and FIR spectroscopic analysis suggest removal of the degeneracy of some intra-cluster vibrations, namely strong variation of intra-cluster bond lengths in $[\text{Rb}(\text{Db}18\text{-K-6}(\text{MeCN}))_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{MeCN}$ leading to the breakdown of symmetry.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	10
1.1	Metall-Cluster	10
1.1.1	Innere Liganden	12
1.1.2	Äußere Liganden	12
1.1.3	Elektronische Eigenschaften	13
1.1.4	Schematisches Molekülorbitaldiagramm von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$	14
1.2	Kronenether	15
1.2.1	Entdeckung der Kronenether	15
1.2.2	Nomenklatur der Kronenether	16
1.2.3	Physikalische und chemische Eigenschaften	18
1.2.4	Analytik von Kronenethern	19
2.	Ergebnisse und Diskussion	20
2.1	Neue Kristallstrukturen	21
2.1.1	Erkenntnisse aus Kristallstrukturen	27
2.1.1.1	Betrachtung der intramolekularen Clusterbindungen	39
2.1.1.2	Erkenntnisse aus $\text{Cl}\cdots\text{H}$ Abstandshistogrammen	39
2.1.1.3	Vergleich von $[\text{Mo}_6\text{Y}^i_8\text{X}^a_6]^{2-}$ ($\text{Y} = \text{Cl}$, $\text{X} = \text{Cl}$, I)	40
2.2	Erkenntnisse aus UV/Vis- und Photolumineszenzspektren	41
2.2.1	Die Lumineszenz des $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ – theoretische Betrachtung	41
2.2.2	UV/Vis-Spektroskopie	44
2.2.3	Photolumineszenzspektroskopie	44
2.3	Erkenntnisse aus FIR und Raman-Spektren	53
3.	Ausblick	54
4.	Untersuchungsmethoden	55
4.1	Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie	55
4.2	Röntgen-Pulver-Diffraktometrie	56
4.3	Schwingungsspektroskopie	57
4.4	Normalkoordinaten und Normalschwingungen	59
4.5	Gauß-Verteilung	64
4.6	UV / Vis-Spektroskopie	64
4.7	Photolumineszenzspektroskopie	64
4.8	Thermogravimetrie	68
4.9	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	68
5.	Experimenteller Teil	69
5.1	Synthesemethoden	69
5.1.1	Ampullenansätze	69
5.1.2	Isothermes Verdampfen im Becherglas	70
5.1.3	Überschichtungsverfahren	70
5.2.	Eduktsynthese: $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}^i_8\text{Cl}^{a-a}_{4/2}\text{Cl}^a_2$	72
5.3	Neue Kristallstrukturen	76

5.3.1	[ML₆][{Mo₆}Cl₁₄] mit M = Ca, L = DMSO und M = Mn, L = DMSO, DMF	76
5.3.1.1	Die Synthese von [ML ₆][{Mo ₆ }Cl ₁₄] mit M = Ca, L = DMSO und M = Mn, L = DMSO, DMF	76
5.3.1.2	Die Kristallstruktur von ML ₆ [{Mo ₆ }Cl ₁₄] mit M = Ca, L = DMSO und M = Mn, L = DMSO, DMF	76
5.3.1.3	Das IR-Spektrum von [Ca(DMSO) ₆][{Mo ₆ }Cl ₁₄]	82
5.3.1.4	Das EDX-Spektrum von [Ca(DMSO) ₆][{Mo ₆ }Cl ₁₄]	83
5.3.2	[(DMSO)₂H]₂{Mo₆}Cl₁₄]	85
5.3.2.1	Die Synthese des [(DMSO) ₂ H] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	85
5.3.2.2	Die Kristallstruktur von [(DMSO) ₂ H] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	85
5.3.2.3	Das IR-Spektrum von [(DMSO) ₂ H] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	89
5.3.3	[H₃O(B15-K-5)]₂{Mo₆}Cl₁₄]	90
5.3.3.1	Die Synthese von [H ₃ O(B15-K-5)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	90
5.3.3.2	Die Kristallstruktur von [H ₃ O(B15-K-5)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	90
5.3.3.3	Die Thermogravimetrie von [H ₃ O(B15-K-5)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	93
5.3.4	[H₃O(B15-K-5)]₂{Mo₆}Cl₁₄·2L; mit L = DMSO, DMF	94
5.3.4.1	Die Synthese von [H ₃ O(B15-K-5)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄ ·2L; mit L = DMSO, DMF	94
5.3.4.2	Die Kristallstruktur von [H ₃ O(B15-K-5)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄ ·2L; mit L = DMSO, DMF	94
5.3.4.3	Das IR-Spektrum von [H ₃ O(B15-K-5)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄ ·2DMF	98
5.3.5	[Kat⁺(12-K-4)]₂{Mo₆}Cl₁₄] mit Kat ⁺ = Rb, H ₃ O	99
5.3.5.1	Die Synthese von [Kat ⁺ (12-K-4)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄ mit Kat ⁺ = Rb, H ₃ O	99
5.3.5.2	Die Kristallstruktur von [Kat ⁺ (12-K-4)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄ mit Kat ⁺ = Rb, H ₃ O	99
5.3.5.3	Das Pulverdiffraktogramm von [H ₃ O(12-K-4)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	107
5.3.5.4	Das IR-Spektrum von [H ₃ O(12-K-4)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	108
5.3.6	[H₃O(Dch-18-K-6)]₂{Mo₆}Cl₁₄·2DMSO	109
5.3.6.1	Die Synthese von [H ₃ O(Dch-18-K-6)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄ ·2DMSO	109
5.3.6.2	Die Kristallstruktur von [H ₃ O(Dch-18-K-6)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄ ·2DMSO	109
5.3.6.3	Die Thermogravimetrie von [H ₃ O(Dch-18-K-6)] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄ ·2DMSO	114
5.3.7	[K(Db-18-K-6)(DMSO)₂]₂{Mo₆}Cl₁₄]	116
5.3.7.1	Die Synthese von [K(Db-18-K-6)(DMSO) ₂] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	116
5.3.7.2	Die Kristallstruktur von [K(Db-18-K-6)(DMSO) ₂] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	116
5.3.7.3	Das Pulverdiffraktogramm von [K(Db-18-K-6)(DMSO) ₂] ₂ {Mo ₆ }Cl ₁₄	120

5.3.7.4	IR-Spektroskopie von [K(Db18-K-6)(DMSO) ₂] ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄]	121
5.3.8	[Rb(Db18-K-6)MeCN]₂[{Mo₆}Cl₁₄]·2MeCN	123
5.3.8.1	Die Synthese von [Rb(Db18-K-6)MeCN] ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄] ·2MeCN	123
5.3.8.2	Die Kristallstruktur von [Rb(Db18-K-6)MeCN] ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄] ·2MeCN	123
5.3.8.3	Das Pulverdiffraktogramm von [Rb(Db18-K-6)MeCN] ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄] ·2MeCN	129
5.3.8.4	Das IR-Spektrum von [Rb(Db18-K-6)MeCN] ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄] ·2MeCN und [Cs(Db18-K-6)MeCN] ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄] ·2MeCN	130
5.3.9	(NBu₄)₂[{Mo₆}Cl₈I₆]·2MeCN	131
5.3.9.1	Die Synthese von (NBu ₄) ₂ [{Mo ₆ }Cl ₈ I ₆] ·2MeCN	131
5.3.9.2	Die Kristallstruktur von (NBu ₄) ₂ [{Mo ₆ }Cl ₈ I ₆] ·2MeCN	131
5.3.9.3	Der Vergleich von (NBu ₄) ₂ [{Mo ₆ }Cl ₈ I ₆] ·2MeCN mit (NBu ₄) ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄]	134
5.3.10	Na₃MoCl₆	135
5.3.10.1	Die Synthese von Na ₃ MoCl ₆	135
5.3.10.2	Die Kristallstruktur von Na ₃ MoCl ₆	136
5.4	Statistische Betrachtungen	139
5.4.1	Statistische Betrachtung der Bindungslängen Mo-Mo, Mo-Cl ^a und Mo-Cl ⁱ	139
5.4.1.1	Mo-Mo-Abstandshistogramme	140
5.4.1.2	Mo-Cl ^a -Abstandshistogramme	142
5.4.1.3	Mo-Cl ⁱ -Abstandshistogramme	143
5.4.2	Statistische Betrachtung von H··Cl-Wasserstoffbrückenbindungen	144
5.5	UV/Vis-Spektroskopie	146
5.6	Photolumineszenzspektroskopie	149
5.6.1	Normalisierte Anregungsspektren	149
5.6.2	Normalisierte Emissionsspektren	150
5.6.3	Lebensdauer der angeregten Zustände	152
5.6.4	Temperaturverhalten der Photolumineszenz	152
5.6.5	Darstellung des HOMO und LUMO von [{Mo ₆ }Cl ₁₄] ²⁻	154
5.7	FIR-Spektroskopie	156
5.8	Raman-Spektroskopie	161
6.	Anhang	163

1. Einleitung

1.1 Metall-Cluster

Die frühen Übergangsmetall-Halogen-Cluster-Komplexe $[\{M_6\}Y_8]^{n+}$ ($M = Mo, W; Y = Cl, Br, I; M = Nb; Y = I$) und $[\{M_6\}Y_{12}]^{n+}$ ($M = Nb, Ta; Y = Cl, Br$) sind seit langem und mit unverändertem Interesse Gegenstand der Festkörperforschung. Unter Zugabe von Liganden, die die Halogenbrücken unterbrechen, sind isolierte Spezies zugänglich. Durch die Kontrolle der Ligandenhülle (Y_8 beziehungsweise Y_{12}) lassen sich chemische und physikalische Eigenschaften maßschneidern. Zusätzlich sind die diskreten, molekularen Cluster als Bausteine für den Aufbau von ausgedehnten Cluster-Systemen unterschiedlicher Dimensionalität verwendbar.

Oktaedrische Cluster der elektropositiveren Gruppen 3-7 sind mit π -Donor Liganden, wie zum Beispiel (Pseudo-)Halogene, Chalkogenide und Alkoxide bekannt.

Die beiden Archetypen $[\{M_6\}Y_8]^{n+}$ und $[\{M_6\}Y_{12}]^{n+}$ bestehen aus dem stabilen M_6 -Metalloktaeder-Cluster und entweder 8 Halogenatomen über den Flächen oder 12 über den Kanten. Sechs axiale X^a -Liganden an den Cluster-Oktaederecken vervollständigen die Koordination der Cluster-Typen $[\{M_6\}Y_8X_6]^{n-6z}$ und $[\{M_6\}Y_{12}X_6]^{n-6z}$.

($z =$ Ladung der Y und X) (Abb. 1).

Schäfer und *von Schnering* entwickelten die Nomenklatur weiter, indem sie der Ligandenhülle des M_6 -Kerns den Superfix i für innere und a für äußere Liganden hinzufügten [1]. Eine luzidere Schreibweise des im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Clusters $[\{Mo_6\}Cl_{14}]^{2-}$ ist also $[\{Mo_6\}Cl_8^i Cl_6^a]^{2-}$.

Oktaedrische Cluster vom Typ $[\{M_6\}Y_8]^{n+}$ und $[\{M_6\}Y_{12}]^{n+}$ sind für $M = Nb, Ta, Mo$ und W in Lösung bekannt [2, 3].

Molybdän und Wolfram Cluster findet man hauptsächlich im $[\{M_6\}Y_8]^{n+}$ -Typ während die Cluster der 5d-Metalle den $[\{M_6\}Y_{12}]^{n+}$ -Typ bilden.

Die beiden beschriebenen Cluster-Typen werden auch noch von anderen Metallen gebildet, so zum Beispiel von Palladium und Platin und den Seltenerd-Metallen. Eine Übersicht, welche Metalle in oktaedrischen Cluster-Phasen bekannt sind bietet Abbildung 2.

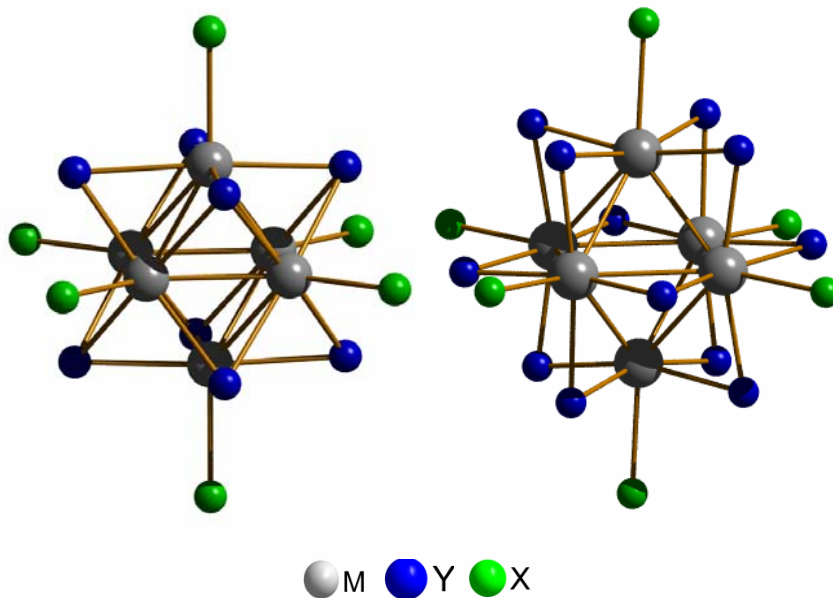


Abb. 1: $[\{M_6\}Y^i_8X^a_6]^{z-}$ und $[\{M_6\}Y^i_{12}X^a_6]^{z-}$

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn				
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd				
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg				
Ac													
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Abb. 2: Metalle; die als Cluster im $[\{M_6\}Y_8]^{n+}$ - oder $[\{M_6\}Y_{12}]^{n+}$ -Typ bekannt sind.

Die Chemie der meisten dieser Verbindungen ist auf kondensierte Phasen mit gemeinsamen Metallatomen und / oder endohedralen Atomen im M_6 -Oktaeder fokussiert [4-8]. Ursächlich für dieses chemische Verhalten ist ein Elektronenmangel für intra-Cluster-Bindungen, den diese Verbindungen durch Kondensation oder endohedrale Fremdatome ausgleichen – beispielsweise in $Cs_4Pr_6I_{13}C_2$.

Da diese Schreibweise aber wenig über die chemische Konstitution und Koordination verrät, schlug *Meyer* 2008 vor, die Komplex-Nomenklatur von *Werner*, die einen gegebenen Komplex von innen nach außen beschreibt, auf Cluster, insbesondere mit endohedralen Atomen, zu erweitern. Nach der Komplexschreibweise von *Werner* wird beispielsweise das Dikaliumhexachloroplatinat (IV) mit der Ladungsabfolge + - +, also als $[PtCl_6]K_2$

geschrieben. Meyer schlug nun vor, im Rahmen einer anti-Werner-Schreibweise diese Ladungsabfolge umzukehren. Der oben genannte Praseodym-Cluster wird demnach als $\{C_2Pr_6\}I_{13}Cs_4$ geschrieben (- + - +).

Eine weitere Verfeinerung der Nomenklatur ermöglicht es, bereits in der Schreibweise auf Verbrückungen hinzuweisen [9]. Mo_6Cl_{12} , welches in der Äquatorebene über Chlor verbrückt ist, wird daher als $\{\square Mo_6\}Cl_8^i Cl_{4/2}^{a-a} Cl_2^a$ geschrieben. Das leere Kästchen zeigt, dass hier kein interstitielles Atom vorliegt.

In der Tat zeigen die Cluster der Gruppen 5 und 6 nur eine schwache Neigung zur inter-Cluster-Kondensation oder der Einlagerung von endohedralen Atomen - hier liegen genug Elektronen zur Ausbildung der 12 M_6 Oktaeder-Metall-Metall-Bindungen vor ($24e^-$; $6 \cdot 6e^-$ (Mo) + $2e^-$ (Ladung der isolierten Cluster-Spezies) - $14e^-$ (14 Halogen Liganden). Entsprechend reichhaltig ist die Chemie der isolierten, elektronenpräzisen Cluster-Komplexe. Die Verknüpfung über verbrückende Halogenatome in $\{Mo_6\}Y_8^i Cl_{4/2}^{a-a} Cl_2^a$ lässt sich mit diversen neutralen Liganden aufbrechen, darunter Stickstoff-Donoren [10-12], Sauerstoff-Donoren [11-14], Phosphine [11, 15, 16] und Lösemittelmoleküle [11, 17, 18].

Im Gegensatz zum sehr stabilen $\{Mo_6Y_8^i\}^{4+}$ (beständig in rauchender Schwefelsäure) lassen sich die axialen Liganden $\{Mo_6Y_8^i\}X_6^a$ relativ einfach substituieren.

1.1.1 Innere Liganden

Im Gegensatz zur Reaktivität der axialen, äußeren Liganden ist die Reaktivität der inneren Liganden deutlich geringer und der Austausch selbiger nur unter deutlich härteren Bedingungen realisierbar. Basische Bedingungen etwa unterbrechen die kubische Koordination über den Metalloctaederflächen (Y_8^i). Die inneren Liganden von $[\{Mo_6\}Cl_8(OH)_6^a]^{2-}$ werden durch Hydroxid teilweise substituiert und man erhält $[\{Mo_6\}Cl_{8-z}^i(OH)_z(OH)_6]^{2-}$. Die Kinetik folgt dabei einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung [19, 20]. Es ist auch eine Reihe von gemischten Halogen-Chalkogenid-Derivaten bekannt. Verbindungen der allgemeinen Formel $[\{Mo_6\}Y_{8-z}^i Q_z]^{+n}$ ($Y = Cl, Br, I$; $Q = S, Se, Te$; $z = 1, 3, 4, 6, 8$; $n = 3, 1, 0, -2, -4$,) wurden aus $\{Mo_6\}Cl_8^i Cl_{4/2}^{a-a} Cl_2^a$ und den entsprechenden elementaren Chalkogenen bei $900^\circ C$ hergestellt [21-23].

Durch die sehr große Stabilität des Clusters und der Möglichkeit des selektiven Austauschs der Liganden, lassen sich die elektronischen Eigenschaften des Clusters einstellen. So sind einige der strukturell in Bezug stehenden Chevrel-Phasen, wie $Pb_2Mo_6Q_8$ ($Q = S, Se, Te$) supraleitend [24, 25].

In jüngerer Zeit wird daher wieder vermehrt der Austausch der inneren Liganden (Y^i) erforscht, da man die Hoffnung hegt, mit $[\{\text{Mo}_6\}\text{Q}_8]^{2-}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) Einheiten in Lösung potentielle Prekursoren für neue Chevrel-Phasen zu erhalten.

1.1.2 Äußere Liganden

Sheldon führte kinetische Untersuchungen an den Austauschreaktionen der äußeren Liganden durch, indem er mit ^{36}Cl markierte $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ -Spezies in wässriger Lösung mit Bromiden umsetzte. Er fand dabei heraus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt erster Ordnung ist. *Lessmeister* und *Schäfer* erhielten ähnliche Resultate für $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ und zusätzlich für $[\{\text{W}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ bei der Untersuchung der Ligandenaustauschkinetik mit Brom und Iod [26]. Dabei fanden beide Gruppen heraus, dass die einzelnen axialen Positionen äquivalent sind. *Preetz* untersuchte die Dauer der Gleichgewichtseinstellung zwischen zwei Clustern mit unterschiedlichen Liganden mittels ^{19}F -, ^{15}N - und ^{95}Mo -NMR-Spektroskopie [27, 28].

1.1.3 Elektronische Eigenschaften

Der sehr robuste $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8]^{4+}$ Cluster-Kern und seine redoxchemischen wie auch photophysikalischen Eigenschaften machen $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ -Derivate zu einer vielversprechenden Substanzklasse im Bereich der Solarenergiespeicherung.

Voltametrie in Acetonitril zeigt zwei Ein-Elektronen Prozesse bei -1,53 und 1,56 Volt (gegen SCE), die den Spezies $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{1-}$ und $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{3-}$ entsprechen [29, 30].

Aus dem Latimer-Diagramm [31] geht hervor, dass bei Annihilierung von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{3-}$ mit $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{1-}$ genug Energie freigesetzt wird, um den Cluster in den angeregten Zustand zu promovieren und elektro-generierte-Chemolumineszenz (ECL) zu zeigen (Abb. 3).

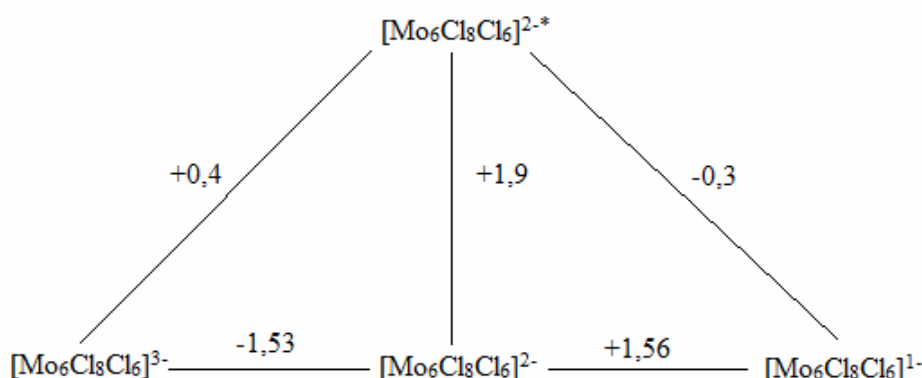


Abb. 3: Latimer-Diagramm von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-*}$. Energien in eV gegen SCE.
Rekonstruiert aus [31].

Dieses Phänomen wurde zur Untersuchung von Elektronen-Transfer-Reaktionen diverser angeregter Cluster-Spezies $[M_6X_8Y_6]^{2-}$ ($M = Mo, W; X = Cl, Br, I; Y = Cl, Br, I$) verwendet [32-34].

Gray et al. fanden in den achtziger Jahren, dass der angeregte Zustand $[Mo_6Cl_8Cl_6]^{2-*}$ eine sehr lange Lebensdauer von 180 μs besitzt. Tatsächlich ist dies eine der längsten Lebensdauern für eine rein anorganische Verbindung. Des Weiteren ist die Emission stark bathochrom verschoben. Während die Absorption im nahen UV ihr Maximum aufweist, liegt jenes der Emission im nahen IR [35]. Der angeregte Zustand wird von molekularem Sauerstoff durch die Bildung von Singulett-Sauerstoff gequencht [36].

Die hohe Intensität im Infraroten und Korrelation mit der Anwesenheit von Sauerstoff machen den Cluster attraktiv für die medizinische Forschung im Rahmen einer Hochleistungs-IR-Quelle und für die Sensorik im Einsatzgebiet der Sauerstoffsensoren [37, 38].

1.1.4 Schematisches Molekülorbitaldiagramm von $[\{ Mo_6 \} Cl_8 Cl_6]^{2-}$

Abbildung 4 zeigt die 5 d-Orbitale die zur Ausbildung von Bindungen in $[\{ Mo_6 \} Cl_8 Cl_6]$ verfügbar sind.

Betrachtet man nur die Wechselwirkungen der $6 \cdot 5$ d-Orbitale des $\{ Mo_6 \}$ -Clusters, so ist jeweils ein Orbital, zum Beispiel $d_{x^2-y^2}$, an Bindungen zu den vier das Molybdänatom nahezu planar umgebenden Cl^i beteiligt. Ein weiteres Orbital, etwa d_z^2 , steht für die Bindung zu Cl^a zur Verfügung. Dieses d_z^2 -Orbital und die drei verbleibenden d-Orbitale des $MoCl_4^i Cl^a$ -Fragments stehen für Wechselwirkungen zwischen den Molybdänatomen zur Verfügung. Aus diesen $6 \cdot 4$ d-Orbitalen entstehen 12 bindende Linear-Kombinationen die entlang der 12 Oktaederkanten Molybdän-Molybdän-Bindungen ausbilden.[39]

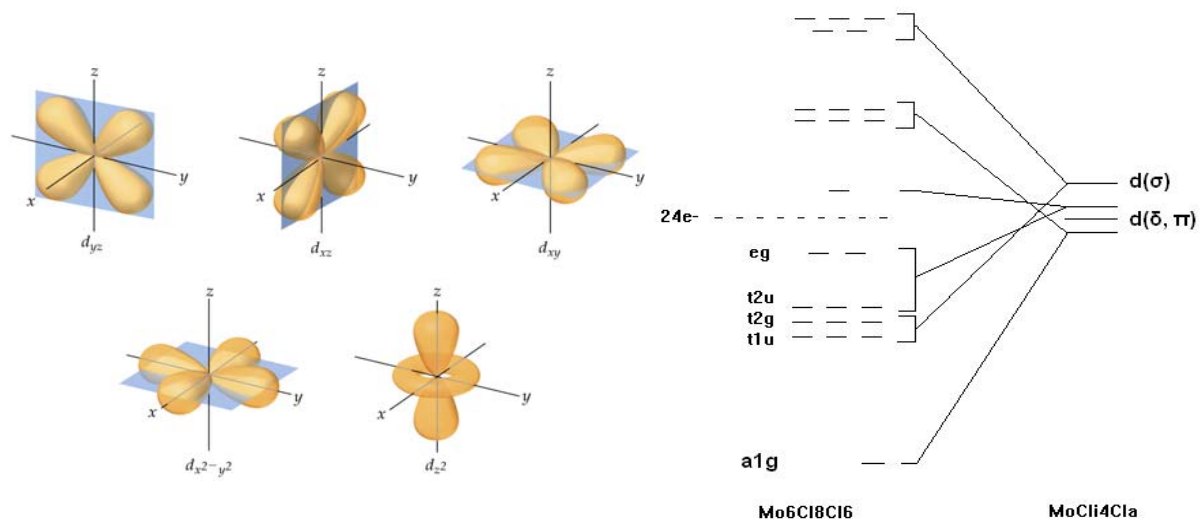


Abb. 4: Die 5 d-Orbitale [40] (links) und ein MO-Schema für $[\{Mo_6\}Cl_8Cl_6]^{2-}$ (rechts)[39].

1.2 Kronenether

1.2.1 Entdeckung der Kronenether

Als Kronenether bezeichnet man makrocyclische Polyether. Sie wurden von *Pedersen* 1960 entdeckt, als er den Einfluss von bi- und multi-dentaten phenolischen Liganden auf die katalytische Aktivität der Vanadylgruppe (VO) untersuchte [41]. Der Ligand, den er hierzu eigentlich synthetisieren wollte, war bis[2-(*o*-Hydroxyphenoxy)ethyl]ether; dessen Synthese in Abb. 5 dargestellt ist (III).

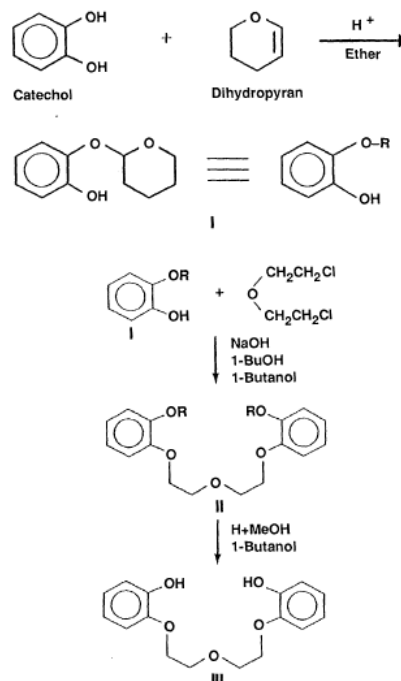


Abb. 5: Bis[2-(*o*-Hydroxyphenoxy)ethyl]ether-Synthese.

Abbildung aus [21] entnommen.

Durch eine Verunreinigung des teilweise geschützten Catechols mit nicht-geschütztem kam es zur Bildung eines Nebenprodukts. Das nur schlecht in Methanol lösliche Nebenprodukt zeigte nach Zugabe von NaOH eine stark vergrößerte Löslichkeit. Weitere Experimente zeigten, dass die erhöhte Löslichkeit mit jedem in Methanol löslichen Natriumsalz auftrat. Die Chemie der Kronenether war geboren.

1.2.2 Nomenklatur der Kronenether

Abb. 6 zeigt einige typische Vertreter der Substanzklasse der Kronenether und ihre Hohlraumdurchmesser. Ihre Nomenklatur ist nicht IUPAC-konform, dafür aber sehr pragmatisch. Substituenten am Grundgerüst $(C_2H_4O)_n$ (mit $n = 4 - 20$) werden zuerst genannt, gefolgt von der Anzahl der Ringatome. Ein zwischengestelltes „Krone“ beziehungsweise „crown“ trennt die Ringatome von den koordinierenden Heteroatomen ab. Einige typische Vertreter dieser Substanzklasse sind in Abb. 6 dargestellt.

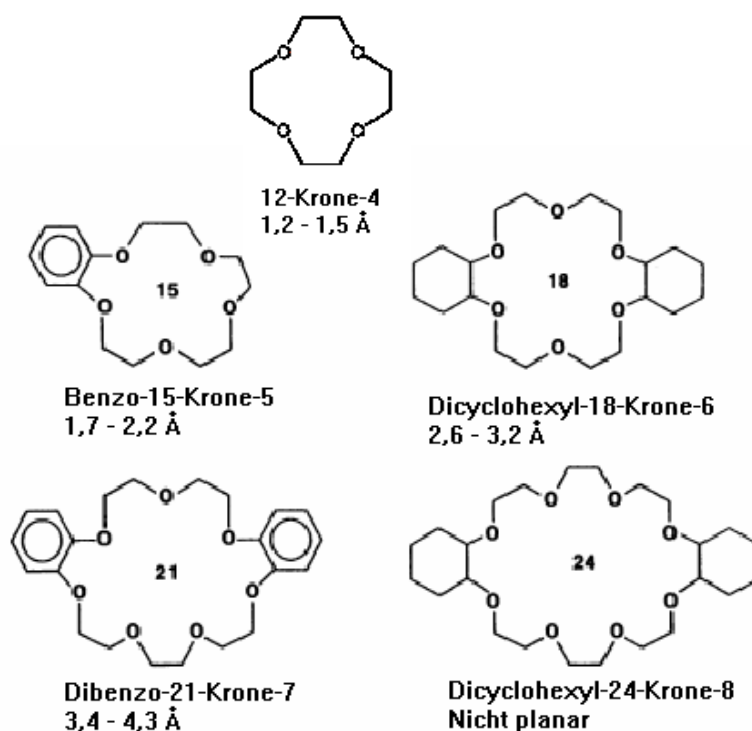


Abb. 6: Einige Kronenether und ihre Hohlraumdurchmesser.

Mischformen der oben gezeigten Kronenether sind ebenfalls bekannt – beispielsweise Benzo-12-Krone-4 oder Dibenzo-18-Krone-6.

Die Bezeichnung Kronenether oder Koronanden weist auf die räumliche Gestalt dieser cyclischen Polyether hin. Abb. 7 zeigt das Raumfüllungsmodell eines 1:1-Rubidium-Komplexes von Dibenzo 18-Krone-6, der das Kation *krönt*.

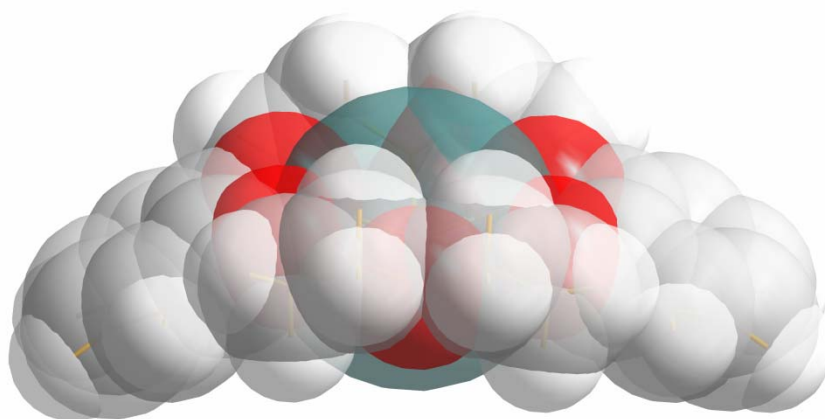


Abb. 7: Raumfüllungsmodell von $[\text{Rb}(\text{Db-18-K-6})]^+$.

Es sind auch Kronenether bekannt, die anstelle von Sauerstoff Schwefel oder Stickstoff als Heteroatome im Ring aufweisen. Die Einführung einer Aminfunktion im Ring ermöglicht auch die Ausbildung von Bicyclen.

Diese werden aufgrund ihrer *einhiillenden* Eigenschaften auch als Kryptanden bezeichnet. Abb. 8 zeigt solch einen Kryptanden, der nach der Anzahl der Heteroatome pro Brücke als 2.2.2.-Kryptand bezeichnet wird.

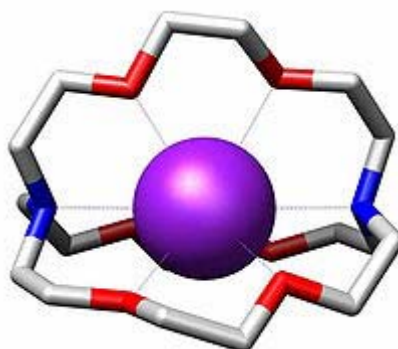


Abb. 8: 2.2.2.-Kryptand. Abbildung aus [42] übernommen.

1.2.3 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Variabilität des Hohlraumdurchmessers der Kronenether drückt ihre koordinative Flexibilität aus. Je nach Verhältnis zwischen Hohlraum- und Kationendurchmesser werden 1:1-, 3:2- und 2:1-Komplexe ausgebildet.

Kronenether mit aromatischen Substituenten sind neutrale, farblose Substanzen mit definierten Schmelzpunkten. Sie sind schlecht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in aromatischen Lösemitteln und sehr gut löslich in Dichlormethan und Chloroform.

Gesättigte Kronenether sind farblose viskose Öle oder Feststoffe mit niedrigem Schmelzpunkt. Im Vergleich zu aromatischen Kronenethern sind sie besser löslich.

Die Besonderheit und ihr großes chemisches Potential erhalten Kronenether durch ihre Präferenz, Komplexe mit Alkalimetallkationen zu bilden. Letztere bilden keine Komplexe mit Liganden, die für Nebengruppenelemente typisch sind. Kronenether hingegen bilden kristallisierbare Komplexe mit fast allen Alkali- und Erdalkalimetallen, des Weiteren mit Ammonium- und Hydroniumionen. Einige Kronenether bilden auch Komplexe mit Nebengruppenelementen. So komplexiert zum Beispiel Dicyclohexyl-18-Krone-6 Co(II). Generell sind gesättigte Kronenether bessere Komplexbildner als ihre ungesättigten Verwandten.

Makrocyclische Polyether erhöhen ihre eigene und die Löslichkeit von komplexierbaren Salzen in Lösemitteln, in denen auch der Komplex löslich ist. Einige gesättigte Kronenether, beispielsweise Dicyclohexyl-18-Krone-6, lösen sogar Alkalimetalle in aprotischen Solventien und ermöglichen somit ionische Reaktionen in aprotischen Medien. Diese Eigenschaft ist vielversprechend im Hinblick auf den Einsatz in der Katalyse, zur Verbesserung der chemischen Reaktivität, Separation und Rückgewinnung von Salzen, Elektrochemie und Analytik.

Bezüglich der Erhöhung der Löslichkeit ist jedoch nicht nur die Art des Kations, sondern auch die des Anions entscheidend. So ist in einer Benzol-Lösung, die 50 mmol/l Dicyclohexyl-18-Krone-6 enthält, die Löslichkeit von NaI im Vergleich mit NaCl um den Faktor 30 erhöht. Während das komplexierte Kation durch den aliphatischen Teil des Kronenethers gut in aprotischen Medien wie Benzol solvatisiert werden kann, gilt dies für kleine, schlecht polarisierbare, nach dem HSAB-Konzept harte Anionen nicht.

Kronenether mit einigen oder mehreren Schwefel- oder Stickstoff- anstelle von Sauerstoffatomen weisen schlechtere Komplexbildungseigenschaften für Alkali- und Erdalkalimetalle auf. Die Komplexbildung mit Silber wird allerdings nicht verschlechtert,

sondern deutlich verbessert. Dafür sind nicht allein elektrostatische Wechselwirkungen, sondern vor allem auch die Ausbildung von kovalenten Bindungen verantwortlich [43, 44]. Bicyclen weisen durch ihre bessere sterische Abschirmung im Vergleich zu ihren monocyclischen Analoga, also beispielsweise 2.2.2.-Kryptand versus 18-Krone-6, eine um zwei oder mehr Größenordnungen erhöhte Stabilitätskonstante in Wasser auf [45, 46].

1.2.4 Analytik von Kronenethern

Um zu bestimmen, ob ein Kronenether-Komplex vorliegt, können laut *Pedersen* drei Kriterien herangezogen werden:

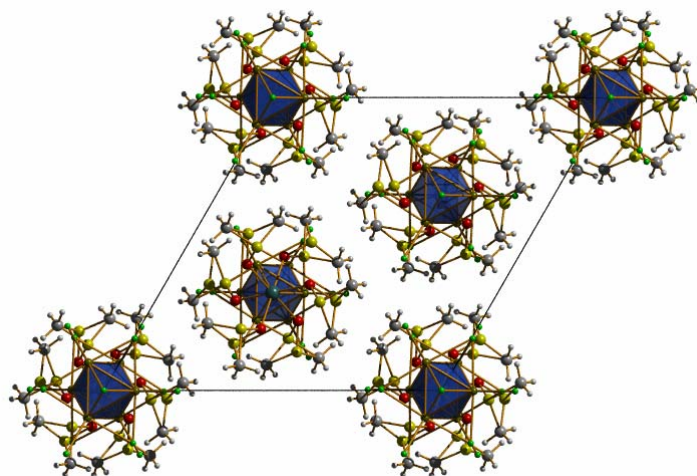
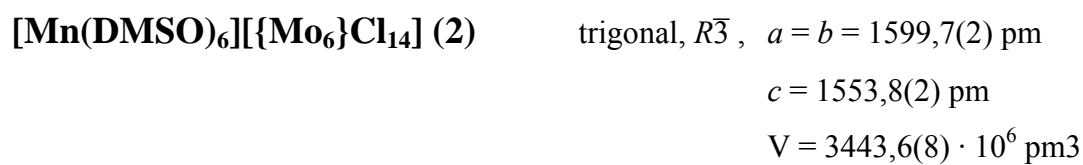
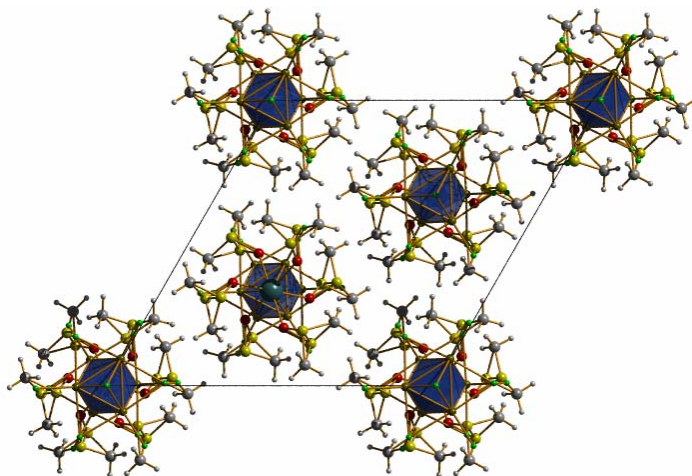
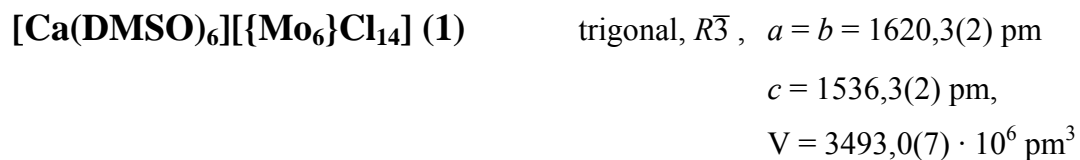
1. Einkristallstrukturbestimmung des Kronenether-Komplexes [47].
2. Bei aromatischen Komplexen charakteristische Veränderungen der UV-Absorption.
3. Veränderte Löslichkeit des Kronenethers und der Salze in unterschiedlichen Lösemitteln.

Eine weitere Möglichkeit, einen kristallisierten Kronenether zu identifizieren, ist durch die IR-Spektroskopie gegeben. Aliphatische Kronenether zeigen hier die charakteristische $\nu(\text{Alkyl-O-Alkyl})$ -Streckschwingung um 1100 cm^{-1} , aromatische Kronenether zusätzlich noch eine $\nu(\text{Aryl-O-Alkyl})$ Schwingungsbande über 1200 cm^{-1} [48].

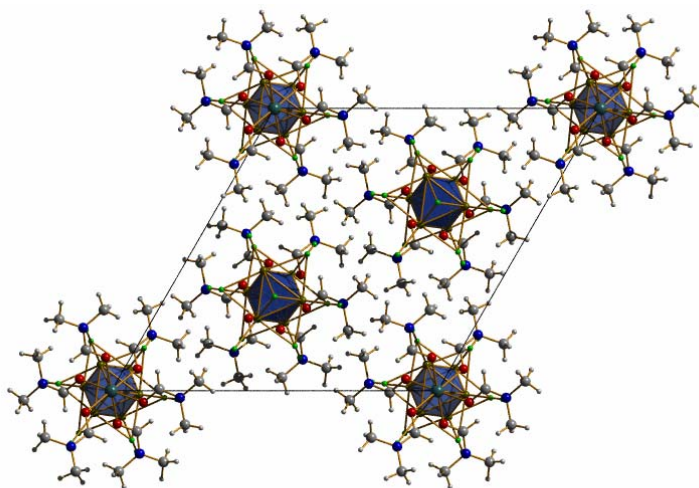
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Neue Kristallstrukturen

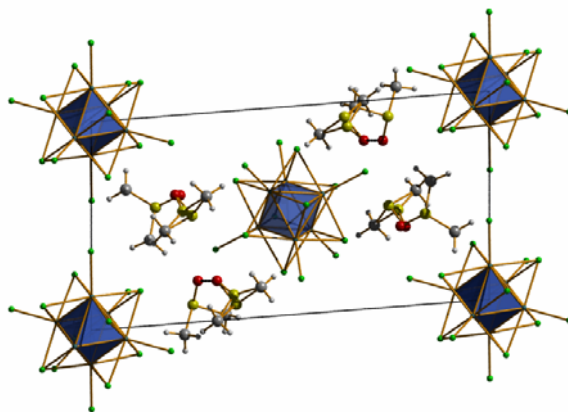
Im Rahmen dieser Arbeit konnten folgende neue Verbindungen synthetisiert und ihre Kristallstrukturen bestimmt werden:



[Mn(DMF)₆][{Mo₆}Cl₁₄] (3) trigonal, $R\bar{3}$, $a = b = 1735,5(2)$ pm
 $c = 1415,3(2)$ pm
 $V = 3691,5(7) \cdot 10^6$ pm³

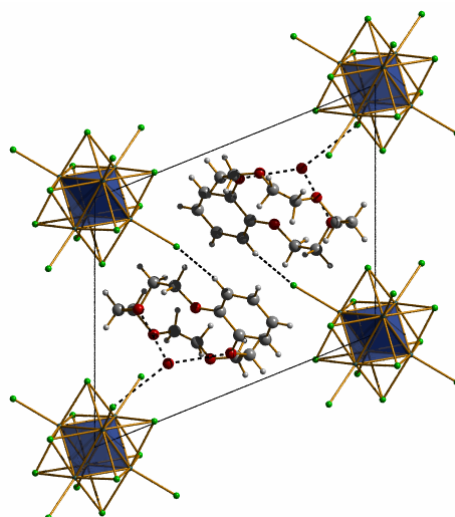


[(DMSO)₂H]₂[{Mo₆}Cl₁₄] (4) triklin, $P\bar{1}$, $a = 979,9(2)$ pm $\alpha = 84,95(2)^\circ$
 $b = 1002,4(2)$ pm $\beta = 80,17(2)^\circ$
 $c = 1944,0(3)$ pm $\gamma = 85,99(2)^\circ$
 $V = 1871(7) \cdot 10^6$ pm³



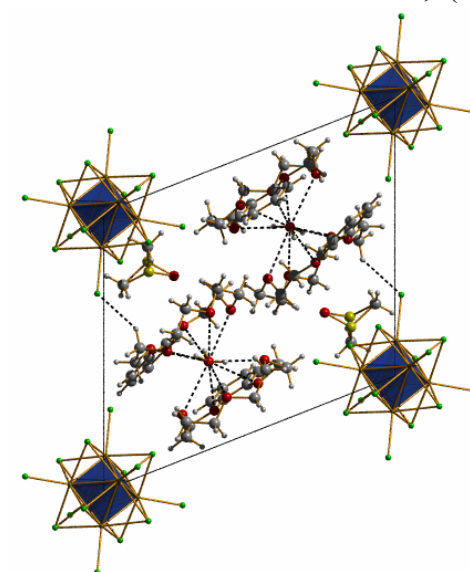
[(H₃O)B15-K-5]₂[{Mo₆}Cl₁₄] (5)

triklin, $P\bar{1}$, $a = 919,2(1)$ pm $\alpha = 111,33(2)^\circ$
 $b = 1121,3(2)$ pm $\beta = 99,14(2)^\circ$
 $c = 1378,3(2)$ pm $\gamma = 92,23(2)^\circ$
 $V = 1299,3(3) \cdot 10^6$ pm³



[H₃O(B15-K-5)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]·2DMSO (6)

triklin, $P\bar{1}$, $a = 1016,2(2)$ pm $\alpha = 68,05(2)^\circ$
 $b = 1422,3(2)$ pm $\beta = 85,56(2)^\circ$
 $c = 1550,8(2)$ pm $\gamma = 75,82(2)^\circ$
 $V = 2213,7(5) \cdot 10^6$ pm³



[Rb(12-K-4)₂]₂{[Mo₆]Cl₁₄} (7)

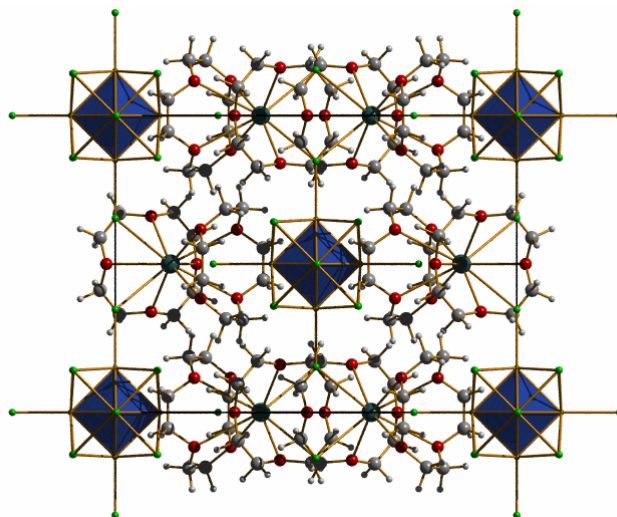
monoklin, *C*2/m

a = 2009(3) pm

b = 1234,5(2) pm *β* = 123,66(1)°

c = 1484,9(2) pm

V = 3065,2(7) · 10⁶ pm³



[H₃O(12-K-4)₂]₂{[Mo₆]Cl₁₄} (8)

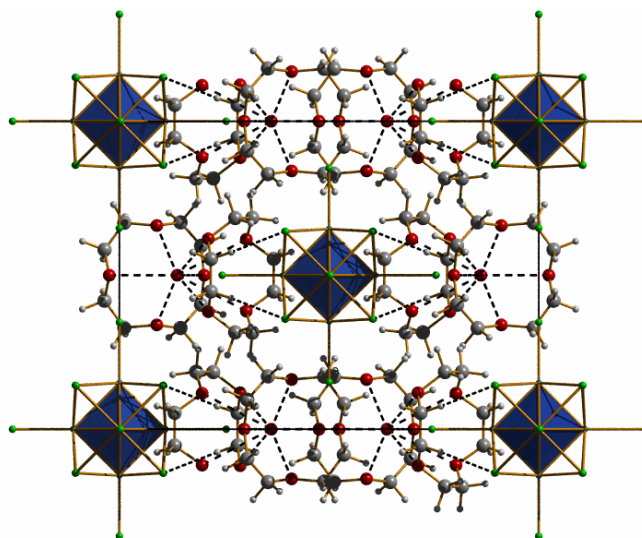
monoklin, *C*2/m

a = 2007,5(3) pm

b = 1230,7(1) pm *β* = 123,21(1)°

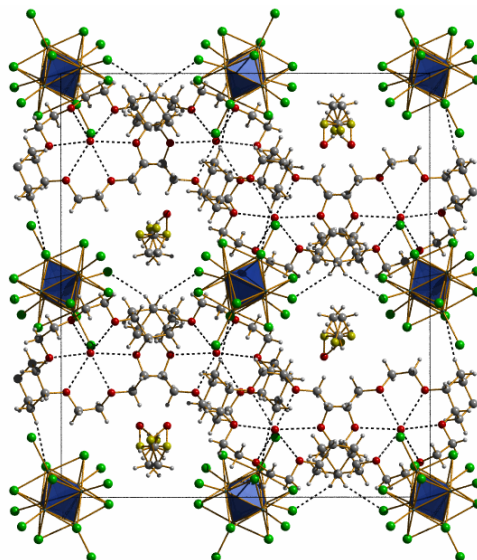
c = 1480,8(2) pm

V = 3060,8(7) · 10⁶ pm³



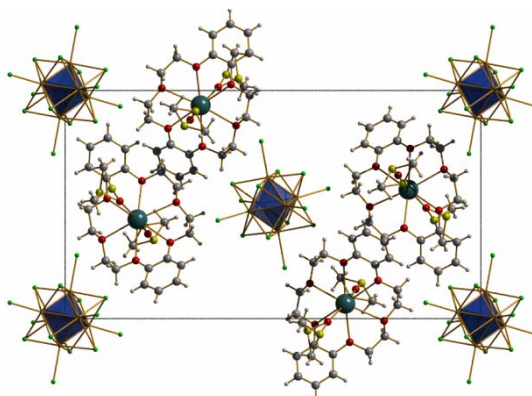
[H₃O(Dch18-K-6)]₂[{Mo₆}Cl₁₄]·2DMSO (9)

orthorhombisch, *Pbca* $a = 1231,60(8)$ pm
 $b = 2323,1(2)$ pm
 $c = 2665,8(2)$ pm
 $V = 7627(1) \cdot 10^6$ pm³



[K(Db18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄] (10)

monoklin, *P2₁/n* $a = 936,0(1)$ pm
 $b = 1509,0(9)$ pm $\beta = 99,03(1)^\circ$
 $c = 2787,7(3)$ pm
 $V = 3889(5) \cdot 10^6$ pm³



[Rb(Db18-K-6)MeCN]₂{Mo₆Cl₁₄} · 2MeCN (11)

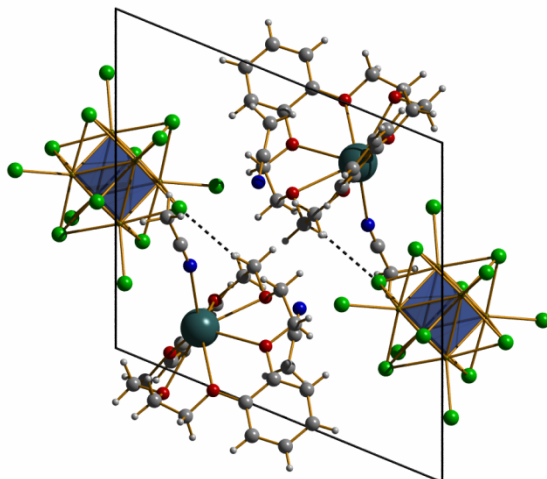
triklin, $P\bar{1}$

$a = 1001,9(2)$ pm $\alpha = 66,68(2)^\circ$

$b = 1318,2(2)$ pm $\beta = 81,44(2)^\circ$

$c = 1366,7(2)$ pm $\gamma = 79,92(2)^\circ$

$V = 1787,9(5) \cdot 10^6$ pm³



(NBu₄)₂{Mo₆Cl₈I₆} · 2MeCN (12)

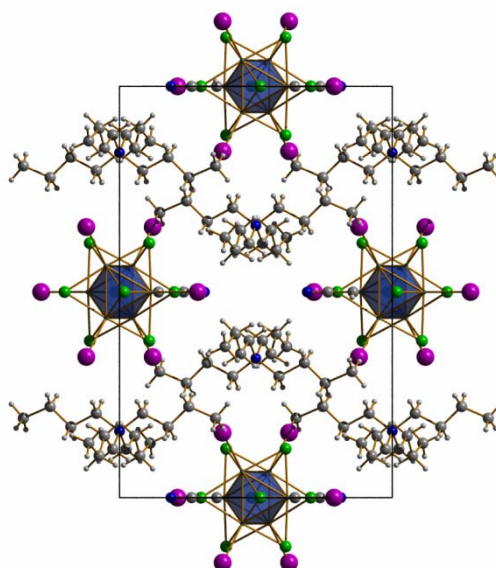
monoklin, $C2/m$

$a = 1757,7(3)$ pm

$b = 2071,6(3)$ pm $\beta = 128,73(2)^\circ$

$c = 1174,9(2)$ pm

$V = 3337(5) \cdot 10^6$ pm³



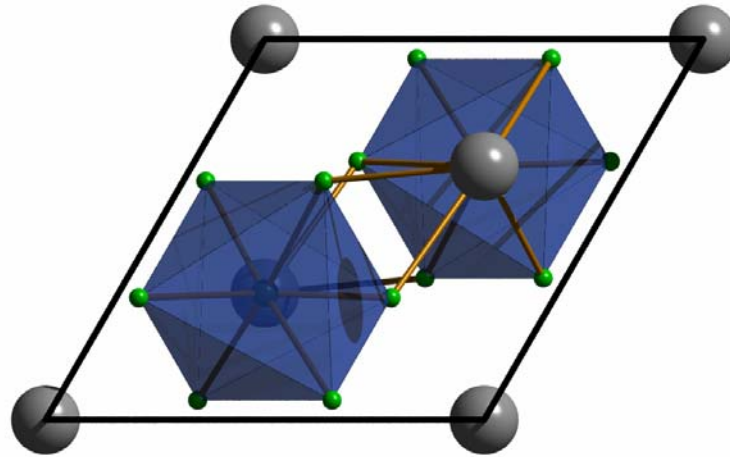
Na_3MoCl_6 (13)

1. Trigonal, $P\bar{3}1c$

$$a = b = 684,12(9) \text{ pm}$$

$$c = 1225,3(2) \text{ pm}$$

$$V = 501,0(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$



2.1.1 Erkenntnisse aus Kristallstrukturbestimmungen

Die Verbindungen **1**, **2**, **3**, die zueinander isomorph (**1** und **2**) beziehungsweise isostrukturell (**3**) sind, kristallisieren alle mit einer kubisch-dichtesten Packung in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Sie zeigen, dass sich die Radienquotientenregel auch auf komplexe Ionen anwenden lässt. Hier wurde anders als sonst üblich der reziproke Radienquotient verwendet, da die Cluster-Komplex-Anionen $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ größer als die komplexen Kationen sind.

$$r^- / r^+ (\mathbf{1}): 0,87$$

$$r^- / r^+ (\mathbf{2}): 0,90$$

$$r^- / r^+ (\mathbf{3}): 0,78$$

Für alle drei Verbindungen folgt aus den Quotienten und den Kristallstrukturen die Koordinationszahl 8 (Abb. 9).

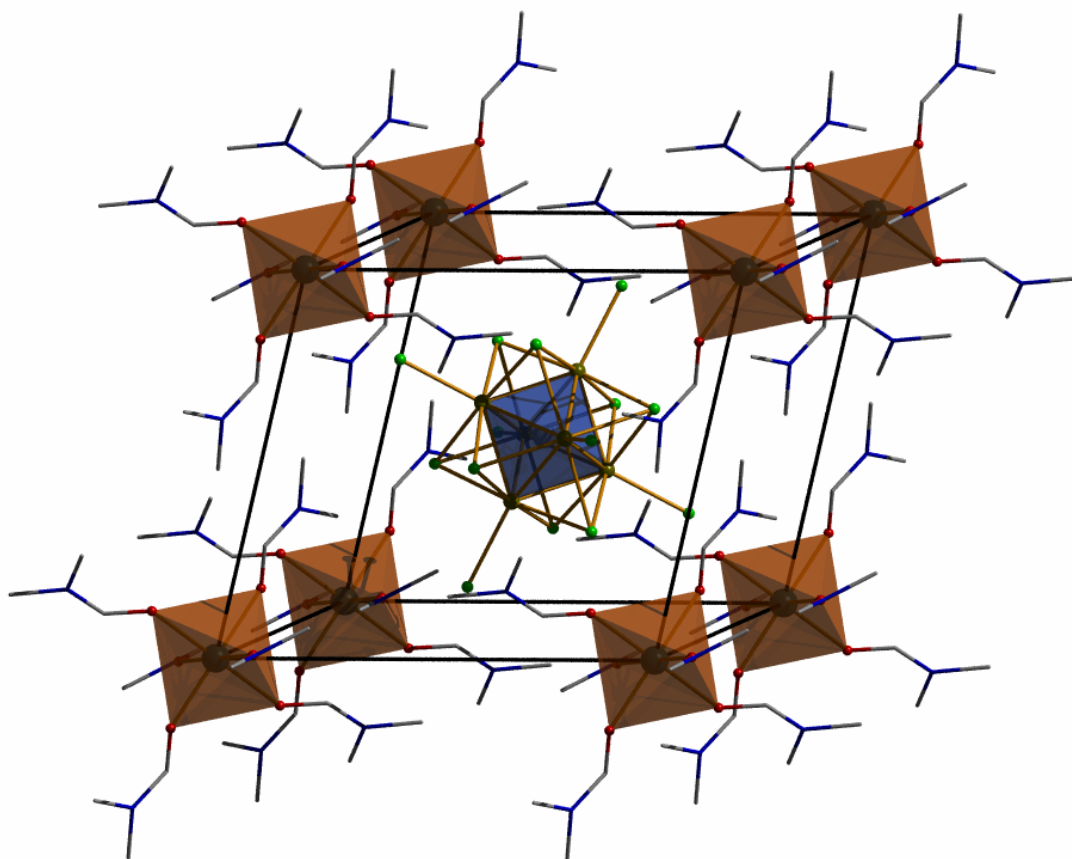


Abb. 9: Superkoordinationspolyeder in $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$. KZ = 8. Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Verbindung 4 $[(\text{DMSO})_2\text{H}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Abstände und Winkel der beiden DMSO-Moleküle in direkter Nachbarschaft und die Bedingung der Ladungsneutralität der

Verbindung machen einen protonierten DMSO-Dimer-Komplex erforderlich. Die S-O-O Winkel liegen zwischen $115,2(4)^\circ$ und $131,4(4)^\circ$ (Abb. 10).

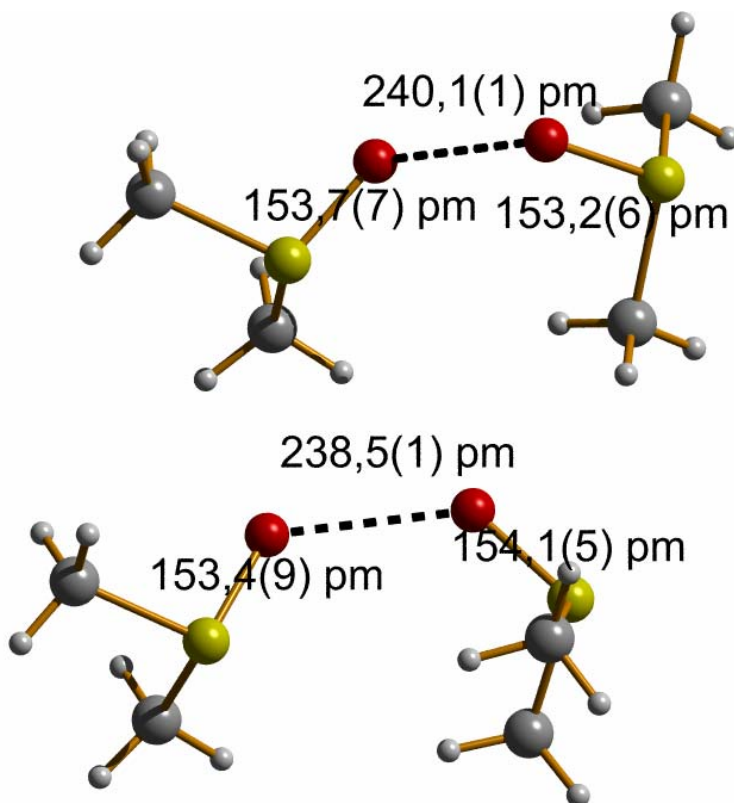


Abb. 10: $[(\text{DMSO})_2\text{H}]^+$ in **4**.

Verbindung 5 ($[(\text{H}_3\text{O})\text{B15-K-5}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$) und Verbindung

6 ($[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{DMSO}$) zeigen die strukturelle Vielfalt, die innerhalb eines gegebenen Systems aus Cluster und Kronenether möglich sind. Durch die größere Gestalt des Clamshell-Komplexes im Vergleich zum Sunrise-Komplex verändert sich die Struktur insbesondere in Richtung der Stapelung der Kronenether, wodurch Hohlräume entstehen, die durch Solvensmoleküle aufgefüllt werden (**6**) (Abb. 11). In Verbindung **6** konnten die Wasserstoffatome in der Differenz-Fourierkarte lokalisiert werden. Die Abstände wurden mit dem Abstandsfixierungsbefehl DFIX auf die für O-H-Bindungen aus Neutronenbeugungsmessungen ermittelten Abstände von 98,3 pm fixiert [49].

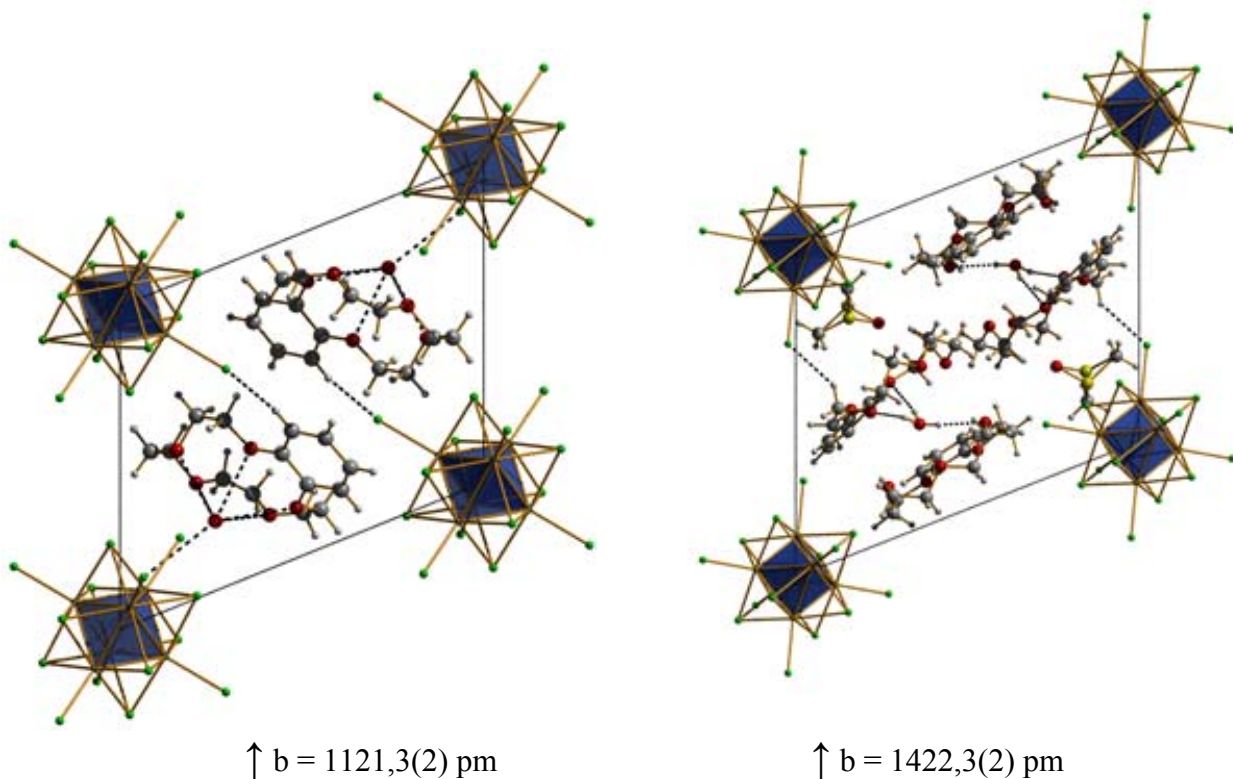


Abb. 11: Vergleich der Strukturen 5 und 6.

Verbindung 7 zeichnet sowohl eine ungewöhnliche Rubidium-Koordination als auch das Auftreten von Ketten der Zusammensetzung ${}^1_{\infty}[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ aus. Die Ketten, die parallel $[010]$ liegen, sind wohl über Sekundär-Wechselwirkungen ($d(\text{Cl-C})$: 382(2) pm) miteinander verknüpft. Obwohl die beiden Chloratome, die Rubidium koordinieren, mit 348,3(1) pm relativ weit entfernt sind, ist die Annahme einer zumindest koordinativen Wechselwirkung gerechtfertigt, wie man an der Öffnung des Sandwich-Komplexes zum Clamshell-Komplex sehen kann. Die 4 + 4 + 2-Koordination des Rubidiums führt zu einem ungewöhnlichen Koordinationspolyeder, das als Dodekaeder aus 7 unregelmäßigen Dreiecken, einem regelmäßigen Dreieck und 4 unregelmäßigen Vierecken zusammengesetzt ist.

Die beiden Chloratome scheinen hier durch ihre Wechselwirkung mit dem Rubidiumkation selbiges aus der Mitte des Clamshell-Komplexes auszulenken. Für die Gegenargumentation, dass der Clamshell-Komplex durch seine Nicht-Koplanarität das Rubidium durch Repulsion aus seiner Mitte zwingt, finden sich keine Belege. Die attraktive Wechselwirkung zwischen Chlor und Rubidium, beziehungsweise die repulsive Annäherung der freien Chlor-Elektronenpaare an die freien Elektronenpaare der Heteroatome des Kronenethers sind wahrscheinlich für die Abweichung von der koplanaren Sandwich-Komplexierung verantwortlich. Abb. 12 zeigt die zuvor beschriebenen Charakteristika der Verbindung.

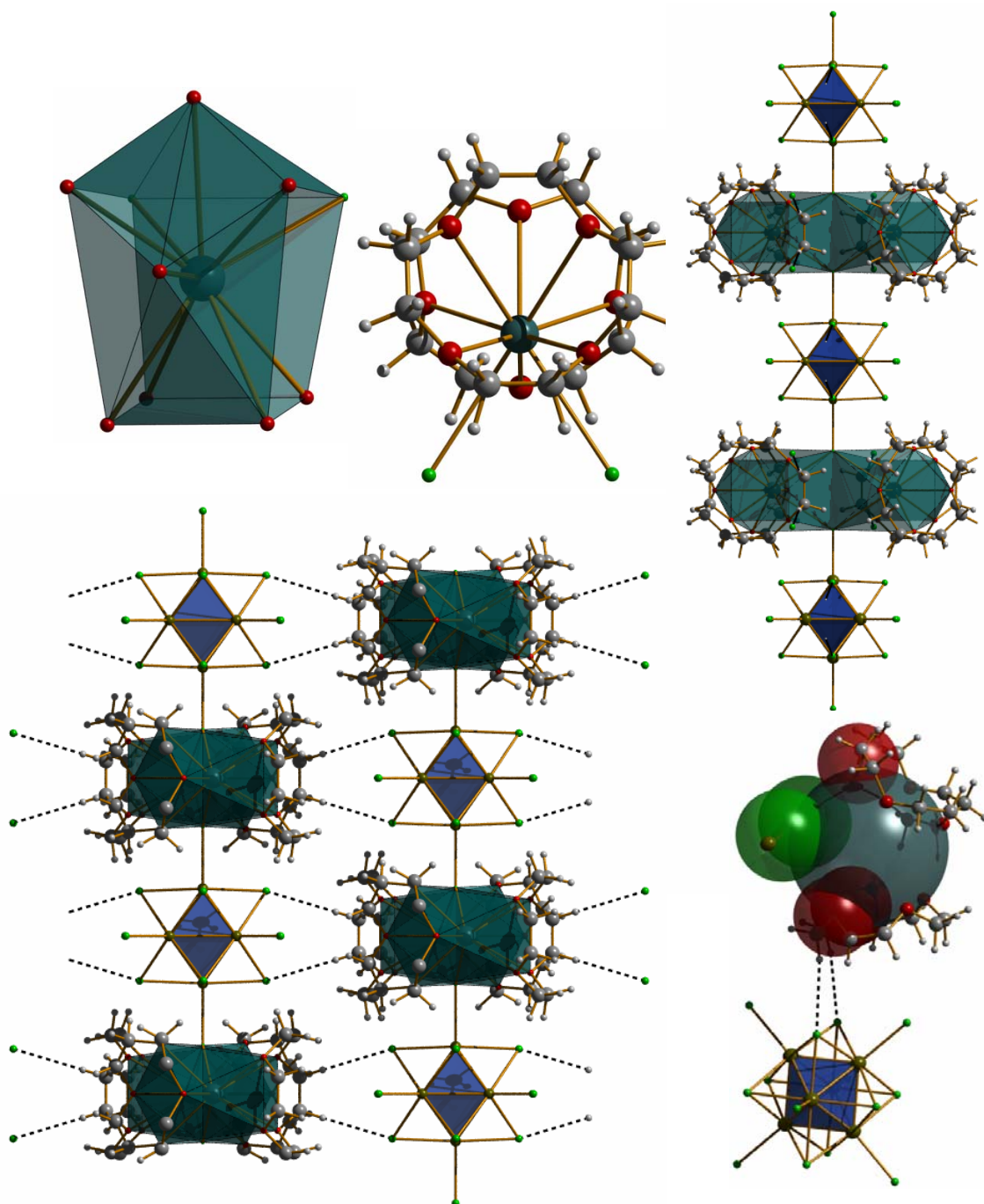


Abb. 12: Kuboktaedrische Koordination des Rubidiums, Auslenkung des Rubidiums aus der Komplexmitte, Kette der Zusammensetzung $[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^1_{\infty}$, Verknüpfung der Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen und Entstehung der Clamshell-Komplexgeometrie (v.l.n.r.u.v.o.n.u.).

Die neue Verbindung 9 ($[(\text{H}_3\text{O})\text{Dch-18-K-6}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$) ist nach einer CSD-Datenbank-Recherche die erste Verbindung, die ein beliebiges mit Dch-18-K-6 komplexiertes Kation mit dem Cluster in einer Kristallstruktur vereint [50].

Auch hier liegt kein in-cavity-Komplex des Hydroniumions, sondern ein sunrise-Komplex vor (Abb. 13). Die Dicyclohexyl-Substituenten zeigen in die Richtung, in der das Hydroniumion aus der Kronenethermitte ausgelenkt ist. Das Sauerstoffatom des Hydroniumions befindet sich $98,7(6)$ pm über der Ausgleichsebene, die durch die

Heteroatome des Kronenethers definiert wird. Eine mögliche Ursache ist eine Wechselwirkung zwischen dem Hydroniumion und einem Chlor^a-Liganden eines benachbarten Clusters ($d(\text{Cl}^a\text{-O})332,1(6)$). Je nachdem, ob man nun den $\text{Cl}^a\text{-O}$ -Abstand von 332,1(6) als zusätzliche H_3O^+ -Koordination auffasst, ist die Struktur als salzartig oder dreidimensional vernetzt zu verstehen (Abb. 13).

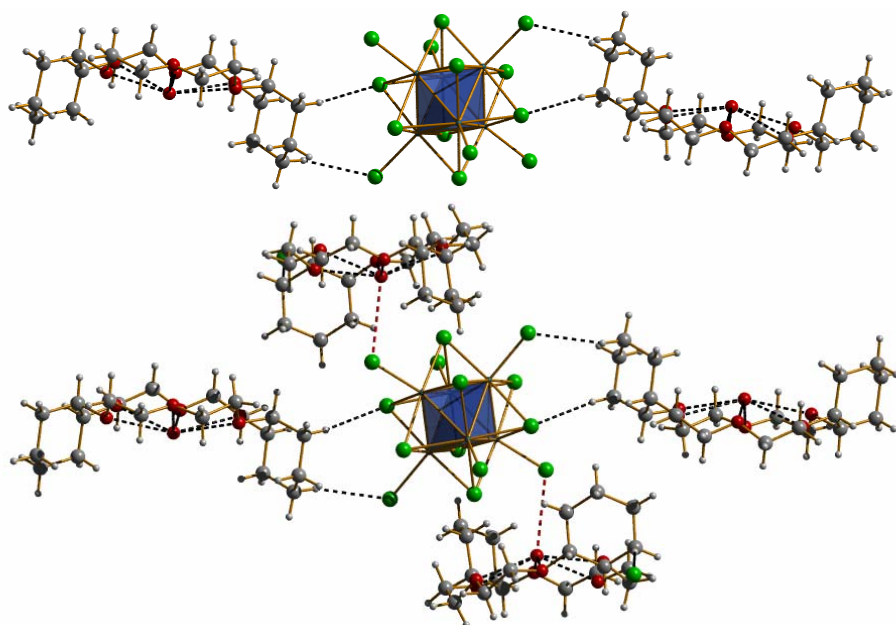


Abb. 13: Über Wasserstoffbrücken stabilisierte, salzartige Struktur $[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch-18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ (oben) und / oder durch zusätzliche Cl^a Koordination aufgebaute dreidimensionale Gerüststruktur. DMSO-Moleküle nicht mit abgebildet.

In Verbindung 9 liegt eine interessante Kronenetherarchitektur in Form von Doppelwellen vor. Die Periode der Welle in Richtung $[100]$ entspricht der vollen kristallographischen a-Achse und in Richtung $[010]$ einer halben kristallographischen b-Achse. Die auskristallisierten Solvensmoleküle liegen immer in den Extrema der so entstehenden Doppelwelle, während der Cluster an den Wendepunkten der Welle in Richtung $[100]$ zu finden ist (Abb. 14).

Die Thermogravimetrie der Probe weist zwei Massenverluste auf, die dem Abbau der Struktur zuzurechnen sind. Der erste bei 195 °C wird dem Austritt der beiden DMSO-Moleküle aus der Struktur zugeordnet. Reines DMSO siedet bei 189 °C. Der zweite Massenverlust, der über einen größeren Temperaturbereich ab 279 °C stattfindet, entspricht dem Abbau der Kationenteilstruktur.

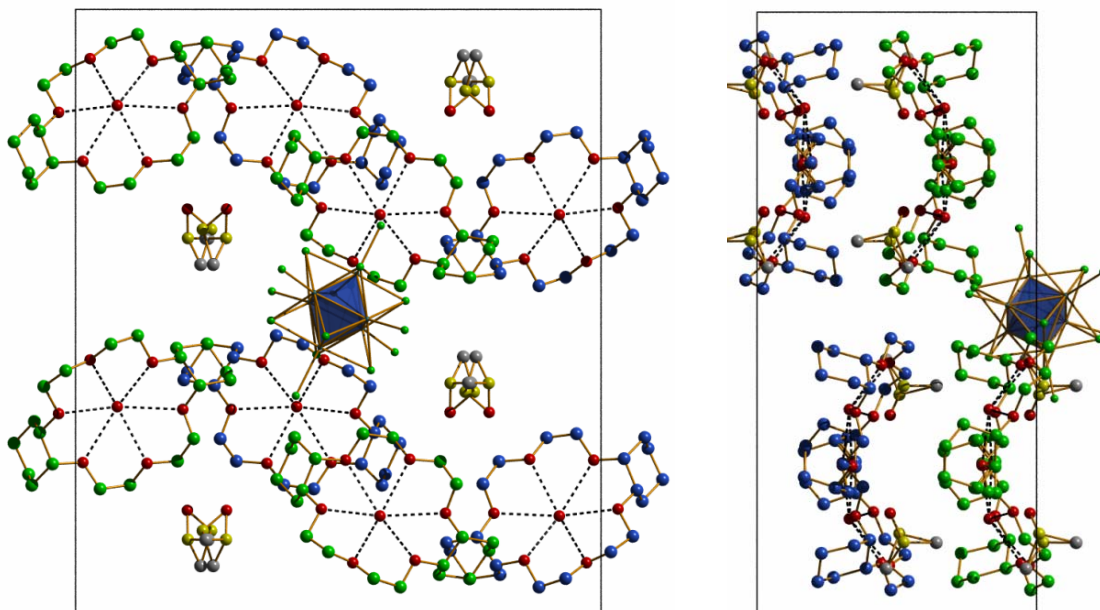


Abb. 14: Doppelwellen in $[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch-18-K-6})]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{DMSO}$. Blickrichtung links $[010]$ und rechts $[100]$. Grün dargestellte Kronenether befinden sich in der linken Abbildung näher am Betrachter.

Verbindung 10 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Hier liegt ein interessanter in-cavity-Komplex eines Kalium-Kations in Db18-K-6 mit einer apikalen Co-Koordination zweier DMSO-Moleküle vor. Es handelt sich laut CSD um den ersten kristallisierten $[\text{K}(\text{Db18-K-6})]$ -Komplex mit zweifacher apikaler Koordination durch DMSO. Darüber hinaus schließt diese doppelte apikale Koordination keinen Winkel von 180° ein, sondern beugt sich strukturellen Gegebenheiten durch eine Abweichung von dieser idealen Symmetrie um 14° . Ursächlich für dieses Verhalten ist die Annäherung eines weiteren $[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2]^+$ -Komplexes, die zu einer Annäherung zweier Methylgruppen auf $218,57(2)$ pm führt. Durch eine senkrechte Koordination der beiden DMSO-Moleküle würde dieser Abstand noch deutlich unterschritten werden und zur Repulsion zwischen den entsprechenden Methylgruppen – genauer den Wasserstoffatomen – xy führen. Durch die auch in dieser Verbindung auftretende Fehlordnung der Schwefelatome der DMSO-Moleküle könnte man auch argumentieren, dass die gemessenen Winkel stark von der in der Kristallstruktur verborgenen Realität abweichen. Jedoch addieren sich die Besetzungen der pro DMSO-Molekül vorliegenden zwei Schwefelatombesetzungen, wenn man sie freigibt auf $1,0431$ (etwa $90 : 10$) und $1,01617$ (etwa $60 : 40$). Abbildung 15 zeigt die Auslenkung aus der senkrechten apikalen Koordination im Raumfüllungsmodell.

Addiert man den van-der-Waals-Radius des Kaliums (288 pm) und den aus den van-der-Waals-Radii der Konstituenten ermittelten Durchmesser des $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ (855 pm), erhält man eine sinnvolle räumliche Begrenzung für Superkoordinationspolyeder von 1143 pm.

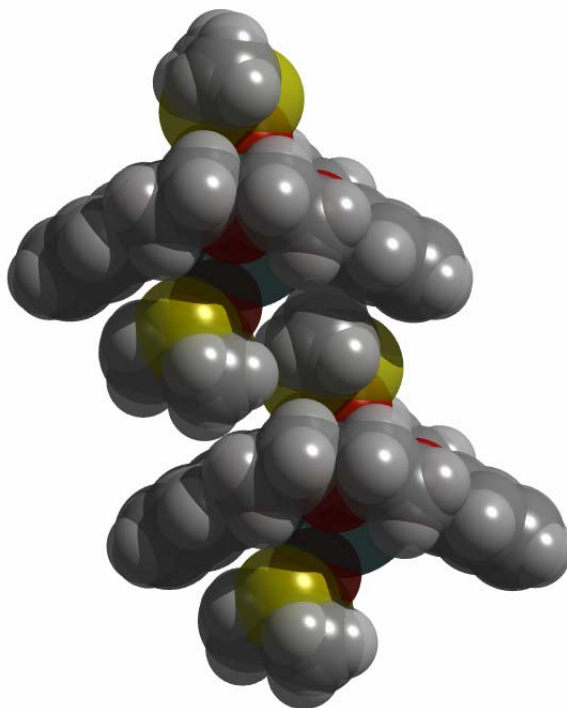


Abb. 15: Raumfüllungsmodell zweier $[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2]^+$ -Komplexe in **10**.
Mittig in der Abbildung ist das Ausweichen aus dem Repulsionsbereich zu erkennen.

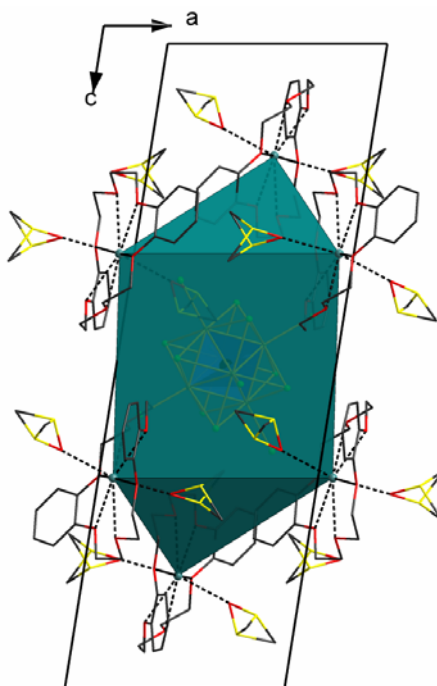


Abb. 16: Superkoordinationspolyeder zweifach überkapptes
Prisma in $[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

$[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ist hier innerhalb dieser Distanz von zehn $[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2]^+$ -Komplexkationen in Form eines zweifach überkappten Prismas umgeben (Abb. 16).

Ein π - π -Stacking tritt in Verbindung **10** nicht auf. Durch die doppelte apikale Koordination zweier DMSO-Moleküle ist eine Anordnung zweier Db18-K-6-Moleküle mit der für π - π -Stacking notwendigen Ausrichtung nicht möglich.

Da dem Kristallisationsprozess Komplexbildungsgleichgewichte mit unbekanntem Gleichgewichtskonstanten vorgelagert sind, und damit kinetische Aspekte einen direkten Einfluss auf die Konstituenten der Kristallstruktur haben, kann nicht diskutiert werden, ob π - π -Stacking oder die doppelte apikale Koordination durch DMSO energetisch günstiger sind.

Verbindung 11 ($[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{MeCN}$) hat eine salzartige Struktur, die in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Es liegt das komplexe Kation $[(\text{Rb})\text{Db18-K-6}(\text{MeCN})]^+$ in Form eines sunrise-Komplexes vor. Neben dem Cluster $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ liegen pro Formeleinheit noch zwei Acetonitril-Moleküle, deren nächster Nachbar ein Cl^i eines benachbarten Clusters ist, vor ($d(\text{Cl}^i\text{-C}(\text{CH}_3\text{CN})) = 393,9(7)$ pm). Die Kronenether-Benzosubstituenten sind hinsichtlich der Auslenkung des Rubidiums relativ zur Kronenetherausgleichsebene transständig.

Des Weiteren tritt in **11** π - π -Stacking auf. Der Winkel den die entsprechenden Benzosubstituenten miteinander bilden, beträgt $0,0(2)^\circ$, der Abstand der π -Systeme beträgt $350,2(5)$ pm – sie liegen also perfekt koplanar zueinander. Die parallel verschobene Anordnung erlaubt es, die energieminimierenden Dispersionseffekte mit der energetisch ungünstigen elektrostatischen π - π -Repulsion in einem in der Summe energieminimierenden Kompromiss zu vereinen [51].

Rubidium hat in **11** durch die 6+1-Koordination eine schiefe hexagonale Pyramide als Koordinationspolyeder (Abb. 17). Der größte Rb-O-Abstand beträgt $308,2(3)$ pm und die zusätzliche apikale Koordination erfolgt durch ein Stickstoffatom eines Acetonitrilmoleküls, welches in einem Abstand von $298(1)$ pm vorliegt.

Es ist interessant und erwähnenswert, dass sich in **11** kein analoger Komplex zu **10** gebildet hat, also $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})(\text{MeCN})_2]^+$, sondern $[(\text{Rb})\text{Db18-K-6}(\text{MeCN})]^+$. Letzterer ermöglicht zuvor beschriebenes π - π -Stacking, so dass völlig unterschiedliche Strukturen resultieren.

Das Raman-Spektrum von Verbindung **11** zeigt eine Bandenaufspaltung von $\nu_1 \equiv q_{\text{Mo}} + q_{\text{Cl}}^a$ [52]. Die Aufspaltung beträgt 11 cm^{-1} . Geometrische Parameter aus der Kristallstruktur, die eine Verzerrung der O_h -Symmetrie zeigen, sind die Mo-Mo-Cl^a-Winkel, die um mehr als 2°

variieren, intramolekulare Mo-Mo-Abstände, die um 4 % variieren und intramolekulare Mo-Cl_a-Abstände, die sogar um 6 % variieren.

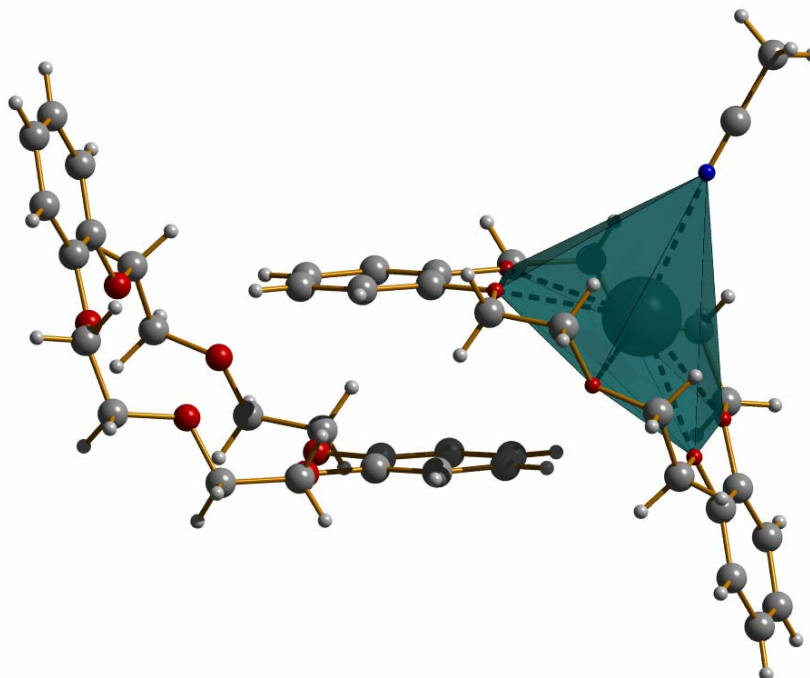


Abb. 17: Hexagonal pyramidale Koordination und π - π -Stacking in $[\text{Rb}(\text{Db}18\text{-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$.

Dies könnte für eine Aufhebung der Entartung durch Symmetriebruch sprechen; jedoch weist auch **3** $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ solch eine Schwingungsaufspaltung auf und dort variieren die entsprechenden interatomaren Abstände und Winkel nur sehr wenig. Da die Kristallstruktur von **3** allerdings in der Raumgruppe $R\bar{3}$ gelöst wurde, sind die interatomaren Abstände und Winkel dort entsprechend der höheren Symmetrie gemittelt und die molekulare Struktur des Clusters eventuell ebenso verzerrt wie in $[\text{Rb}(\text{Db-18-K-6})\text{MeCN}][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$. Die Aufspaltung der ν_1 -Schwingung von $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ beträgt 11 cm^{-1} . Die Raman-Spektren und die entsprechende Schwingung sind in Abb. 18 gezeigt.

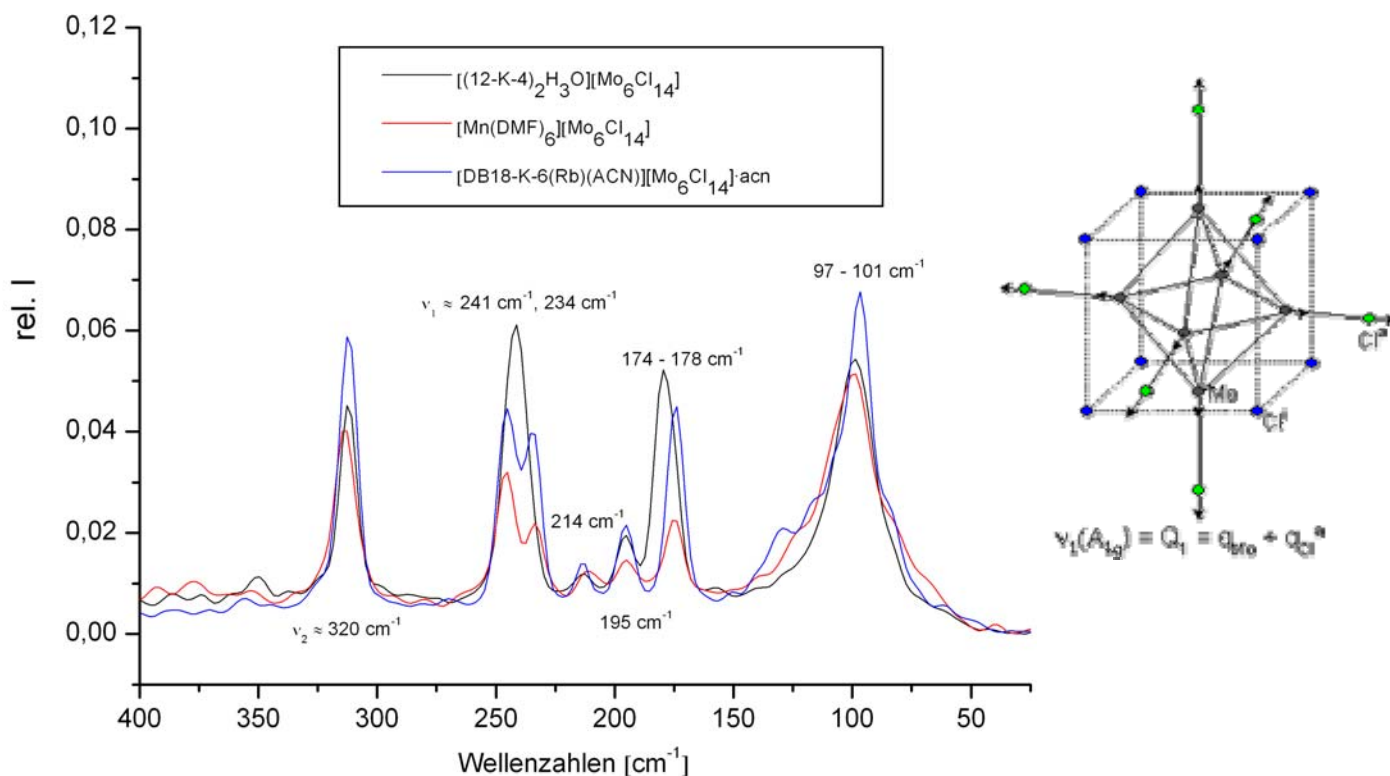


Abb. 18: Raman Spektren einiger Cluster-Spezies. Bandenaufspaltung von ν_1 . Schwingung rechts dargestellt [52].

Verbindung 12 ((NBu₄)₂[{Mo₆}Cl₈I₆]·2MeCN) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/m mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur ist salzartig aufgebaut mit Kationen und Anionen, die miteinander nicht in Wechselwirkung treten. Stattdessen werden die [{Mo₆}Cl₈I₆]²⁻-Cluster über Wasserstoffbrückenbindungen zu Acetonitrilmolekülen „stabilisiert“. Die Abstände betragen $d(\text{Cl}^i\text{-C}(\text{CH}_3)) = 352(2)$ pm. Eine Methylgruppe stellt natürlich keinen starken Protonendonor dar. Dennoch sind die Abstände so gering, dass von einer Wechselwirkung ausgegangen werden kann.

Die Verknüpfung über diese schwachen Wechselwirkungen führt zu Ketten der Zusammensetzung $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6(\text{MeCN})_2]_n^1$ (Abb. 19). Die Wasserstoffatompositionen wurden berechnet. Da der methyliche Kohlenstoff speziell liegt, werden sie symmetriebedingt verdoppelt und sind daher nur halb besetzt.

Die Kristallstruktur von **12** ist ansonsten aus NBu₄⁺-Doppelschichten und dazwischen eingelagerten Schichten aus [{Mo₆}Cl₈I₆]²⁻ und Acetonitril aufgebaut.

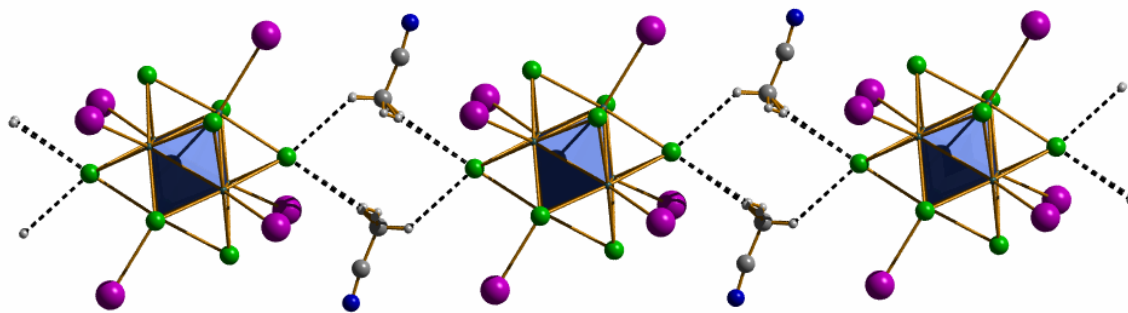


Abb. 19: Ketten der Zusammensetzung $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6(\text{MeCN})_2]^{1\infty}$ in $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$.

In dem Lösemittel-freien Analogon $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$, das ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde, aber keine neue Kristallstruktur darstellt, liegt eine andere Situation vor. Hier hat der Cluster Cl-C(CH₂)-Kontakte von 357,3(7) pm - 374,3(9) pm zu den Kohlenstoffatomen, von deren Wasserstoffatomen Sekundär-Wechselwirkungen möglich sind. Die $(\text{NBu}_4)^+$ -Kationen bilden hier natürlich keine alternierenden Schichten mit Acetonitril, sondern liegen in einer voluminöseren, den Raum gleichmäßig beanspruchenden Konformation vor (Abb. 20).

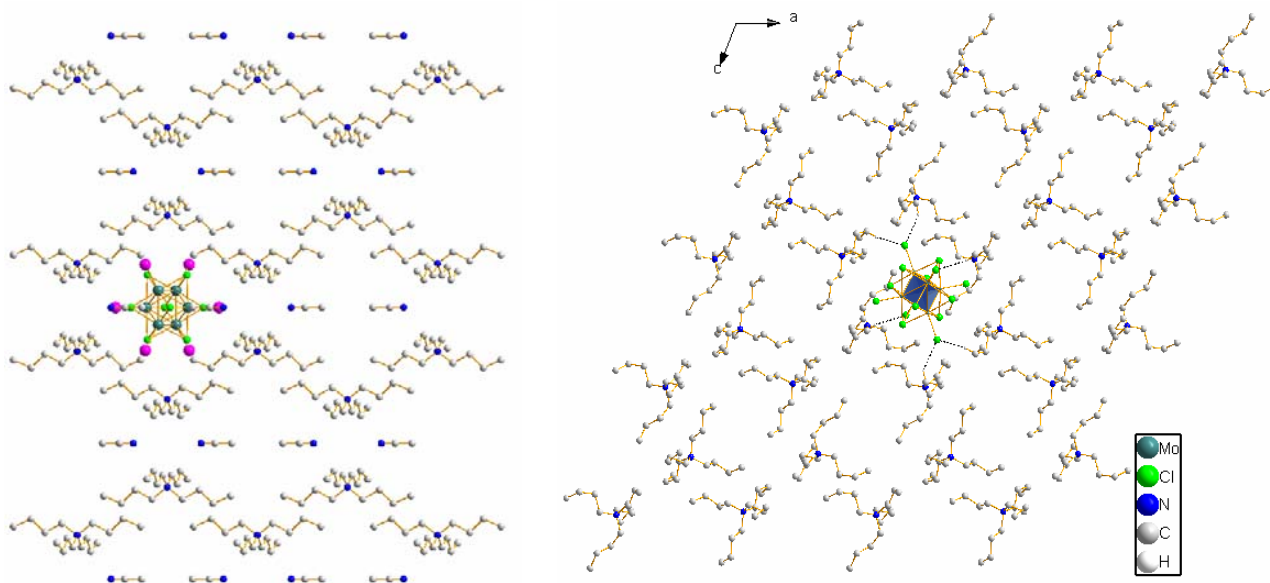


Abb. 20: Unterschiedliche Kationenteilstrukturen in $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]$ und $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ und die Einbettung des Clusters relativ dazu.

Verbindung 13 (Na_3MoCl_6) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}1c$ im Na_3CrCl_6 -Strukturtyp [53]. Na_3MoCl_6 ist nicht isotyp zu K_3MoCl_6 , in der die Kaliumatome an der hexagonal dichtesten Packung beteiligt sind und Mo(III) die Oktaederlücken zwischen den K_3Cl_6 Doppelschichten besetzt [54, 55].

Die trigonale Symmetrie deutet sich bereits durch den Kristallhabitus an (Abb. 21)

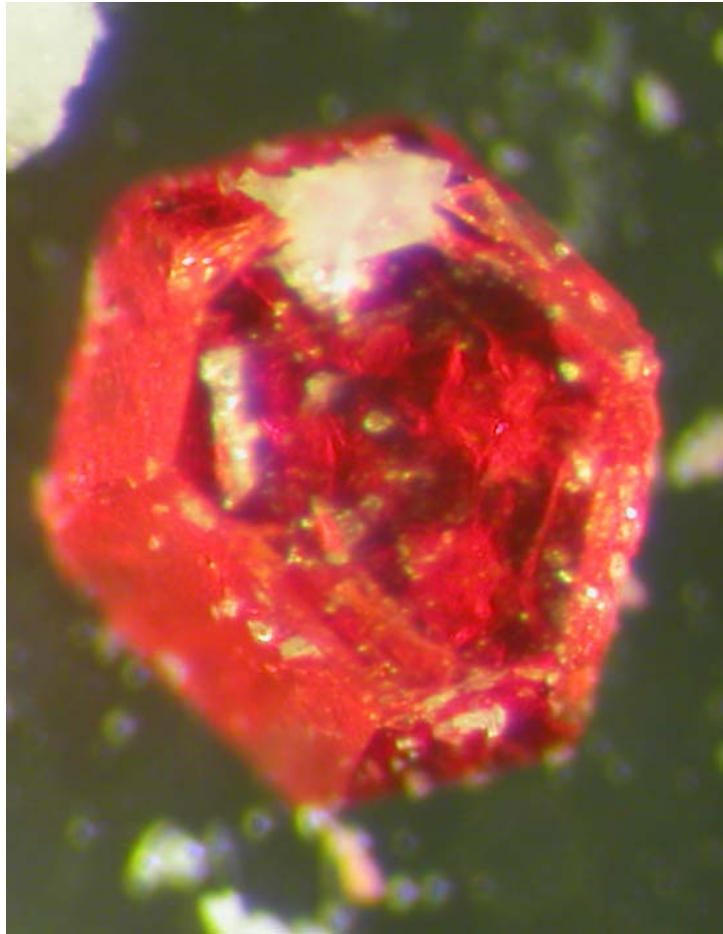


Abb. 21: Na₃MoCl₆-Kristall.

2.1.1.1 Erkenntnisse aus intramolekularen Cluster-Abstandshistogrammen

Von den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden Histogramme über die intramolekularen Mo-Mo-, Mo-Clⁱ- und Mo-Cl^a-Abstände angefertigt.

[Db18-K-6(Rb)MeCN][{Mo₆}Cl₁₄]·2MeCN weist, wie oben beschrieben, einen stark verzerrten Cluster auf und wurde bei jeder Bindungsart separat behandelt. Die folgende Ergebnistabelle berücksichtigt die verzerrte Verbindung nicht.

Tab. 1: Ergebnisse aus der statistischen Betrachtung der intra-Cluster-Bindungslängen.

Bindungsart	d [pm]	d [pm], Literatur: [52]	Varianz [pm]
d(Mo-Mo)	261,10(4)	260,2	3
d(Mo-Cl ⁱ)	247,54(4)	246,6	4
d(Mo-Cl ^a)	242,79(8)	242	7

Die Varianzen entsprechen den Erwartungen. Da Cl^a wesentlich reaktiver als Clⁱ ist, ist die größte Varianz von 7 pm dort zu finden. Ein Zusammenhang zwischen der Varianz der Bindungslängen und ihrer Stabilität besteht. Die intramolekularen Molybdänabstände sind mit 261,10 pm deutlich kürzer als die interatomaren Abstände in metallischem Molybdän (273 pm) und viel länger als die Mo-Mo-Vierfachbindung in [Mo₂(CH₃)₈]⁴⁻ (214,9 pm) oder in [Mo₂(μ-O₂CAdamantyl)₄(THF)₂] (208,7 pm) [39]. Diese Beobachtung ist mit der Annahme von 12 Molybdän-Molybdän-Einfachbindungen entlang der {Mo₆}-Oktaederkanten konsistent.

2.1.1.2 Erkenntnisse aus Clⁱ⋯H-Abstandshistogrammen

Die statistische Auswertung der Chlor-Wasserstoff-Kontakte über Abstandshistogramme ergab keinen Abstandsbereich, in dem bevorzugt Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Wenn dies der Fall wäre, sollte sich ein eindeutiges Maximum in der Verteilung der Chlor-Wasserstoff-Abstände zeigen (Kap. 4.5.2).

2.1.1.3 Vergleich von [{Mo₆}Clⁱ₈Cl^a₆]²⁻ mit [{Mo₆}Clⁱ₈I^a₆]²⁻

Eine systematische Untersuchung der molekularen Struktur der [{Mo₆}Yⁱ₈X^a₆]²⁻-Cluster wurde in mehreren Studien von *Preetz* und *Brückner* durchgeführt [28, 52, 56]. Cluster vom Typ [{Mo₆}Yⁱ₈X^a₆]²⁻ bestehen aus einer oktaedrischen M₆-Einheit, einer würfelförmigen Yⁱ₈-

Einheit und, von den Ecken des Mo₆-Oktaeders ausgehend, sechs äußeren Liganden (X^a). Die Substitution der Yⁱ und / oder X^a, hat einige interessante Konsequenzen. So erhöht sich nicht nur der Mo-X^a-Abstand, wenn man X^a durch schwerere Halogenide substituiert, sondern auch der Mo-Mo-Abstand (d(Mo-Mo(Cl^a)): 261,05 pm, d(Mo-Mo(I^a)): 261,36).

⁹⁵Mo-NMR Studien weisen Verschiebungen auf, die einer erhöhten Ladungsträgerkonzentration an den Metallatomen entsprechen [56]. Die erhöhte Ladungsträgerkonzentration an den Metallatomen (bei Iod) kommt durch die geringere Elektronegativität des Iods im Vergleich zu den anderen Halogeniden zustande. Dadurch werden aber aufgrund des closed-shell-Grundzustands antibindende Metall-Metall-Zustände besetzt, wodurch der {Mo₆}-Oktaeder leicht expandiert.

Abhängig von der Natur der Yⁱ und X^a kann die M₆-Einheit in dem Yⁱ₈-Würfel liegen ([{Mo₆}Iⁱ₈X^a₆]²⁻), mit ihm deckungsgleich sein oder über die Flächen des Würfels herausragen ([{Mo₆}Clⁱ₈I^a₆]²⁻).

In Abbildung 22 sind Cluster vom Typ [{Mo₆}Clⁱ₈Cl^a₆]²⁻ und [{Mo₆}Clⁱ₈I^a₆]²⁻ mit Yⁱ₄-Ebenen gezeigt. Sie stammen aus Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden. Der oben beschriebene Trend, dass bei elektronegativeren X^a die Mo-Mo-Abstände kürzer werden, weil antibindende Orbitale geleert werden und sich damit der Abstand zwischen Mo und Y₄ ebenfalls verändert, kann bestätigt werden, auch wenn die Abweichungen nur marginal sind, da in beiden Fällen Chloratome den Yⁱ₈-Würfel bilden.

[{Mo₆}Cl₁₄]²⁻: d(Mo-Ebene Cl₄): 9,52(7) pm d(Mo-Mo): 260,8(1) pm

[{Mo₆}Cl₈I₆]²⁻: d(Mo-Ebene Cl₄): 10,70(8) pm d(Mo-Mo): 261,6(1) pm

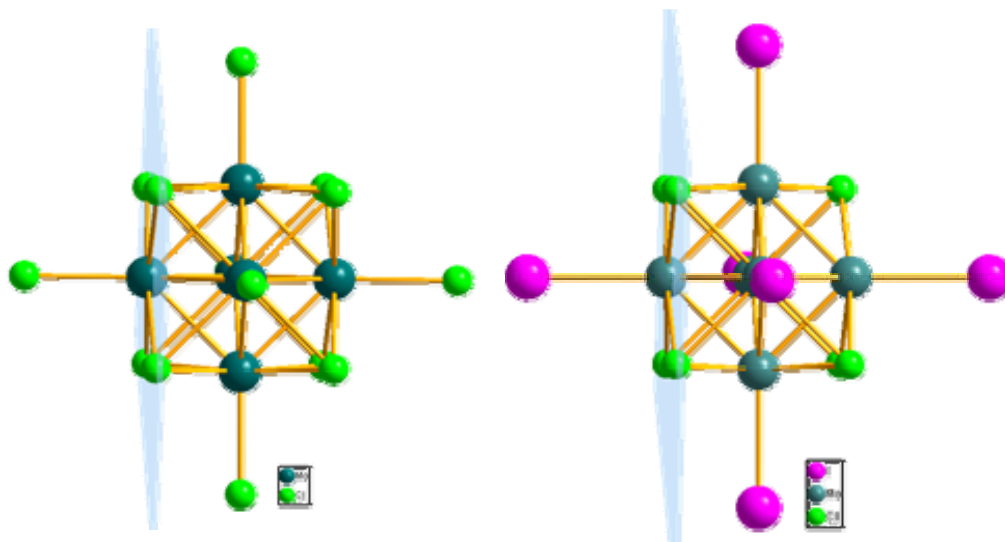


Abb. 22: [{Mo₆}Cl₁₄]²⁻ und [{Mo₆}Cl₈I₆]²⁻ aus zwei im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen.

2.2 Erkenntnisse aus UV/Vis- und Photolumineszenzspektren

2.2.1 Die Lumineszenz von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ - theoretische Betrachtung

Durch Linearkombination dreier d_{ij} -Orbitale und des d_z^2 -Orbitals des hexanuklearen $\{\text{Mo}_6\}$ -Grundgerüsts erhält man 12 bindende und 12 antibindende Molekülorbitale.

Das LUMO des Clusters wird durch das Termsymbol ${}^3T_{1u}$ beschrieben. Die aufgrund der hohen Clustersymmetrie zunächst entarteten niederenergetischen Triplet-Niveaus (${}^3T_{1u}$) werden durch Spin-Bahn-Kopplung erster und zweiter Ordnung energetisch stark diversifiziert. Theoretischen Berechnungen von *Azumi et al.* zufolge werden auf diese Weise vier energetisch nicht äquidistante strahlende Zustände ausgebildet, von denen das höchste Niveau, welches nur schwach lumineszent ist, vernachlässigt werden kann [57]. Die drei verbleibenden Sub-Triplett-Zustände sind in Abb. 23, die aus [58] entnommen wurde, abgebildet. In der Abbildung sind berechnete relative Energien und Lebensdauern enthalten.

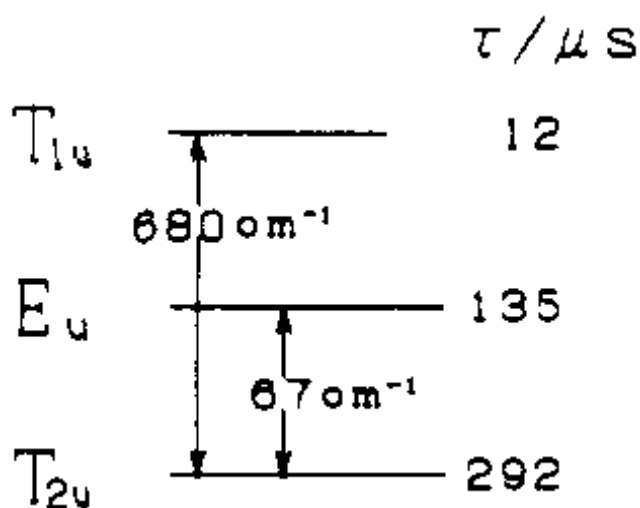


Abb. 23: Sub-Triplett-Zustände, die durch Spin-Bahn-Kopplung aus ${}^3T_{1u}$ entstehen. Aus [57].

Durch die unterschiedliche spektrale Lage und Besetzung der Niveaus erwächst ein kompliziertes, aber hochinteressantes λ_{Max} / T -Verhalten [60, 61]. Im Temperaturbereich 13 K-70 K findet man laut *Azumi* durch das komplizierte Zusammenspiel aus unterschiedlich Boltzmann-populierten Niveaus eine bathochrome Verschiebung der Gesamt-Emissionsbande. Im Bereich zwischen 80 K und 120 K bleibt das Maximum der Emission relativ konstant. Schließlich, im Bereich von 140 K-280 K, wird das Emissionsmaximum hypsochrom verschoben. Abbildung 24 zeigt eine auf dem theoretischen Modell beruhende Auftragung des Emissionsmaximums gegen die Temperatur. Sie wurde aus [58] entnommen.

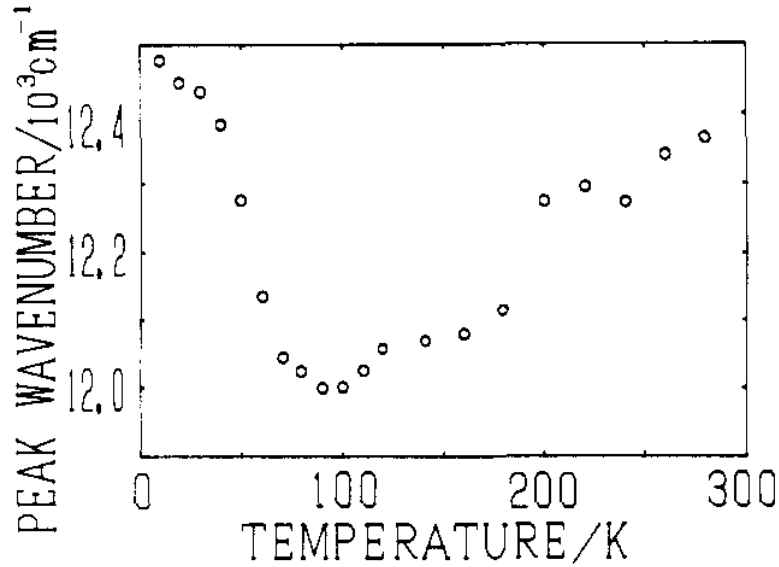


Abb. 24: T-Verhalten des Emissionsmaximums (λ_{Max}) [58].

Die berechnete Gesamt-Lebensdauer aller drei lumineszenten Zustände zeigt ebenfalls ein ungewöhnliches T-Verhalten. *Azumi et al.* konnten experimentelle Daten der Phosphoreszenz-Lebensdauern von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}\}^{2-}]$ eindrucksvoll mit einem theoretischen Modell reproduzieren. In Abbildung 25 stellen die Punkte experimentelle Daten für $(\text{NEt}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ und die Kurve das theoretische Modell dar [57].

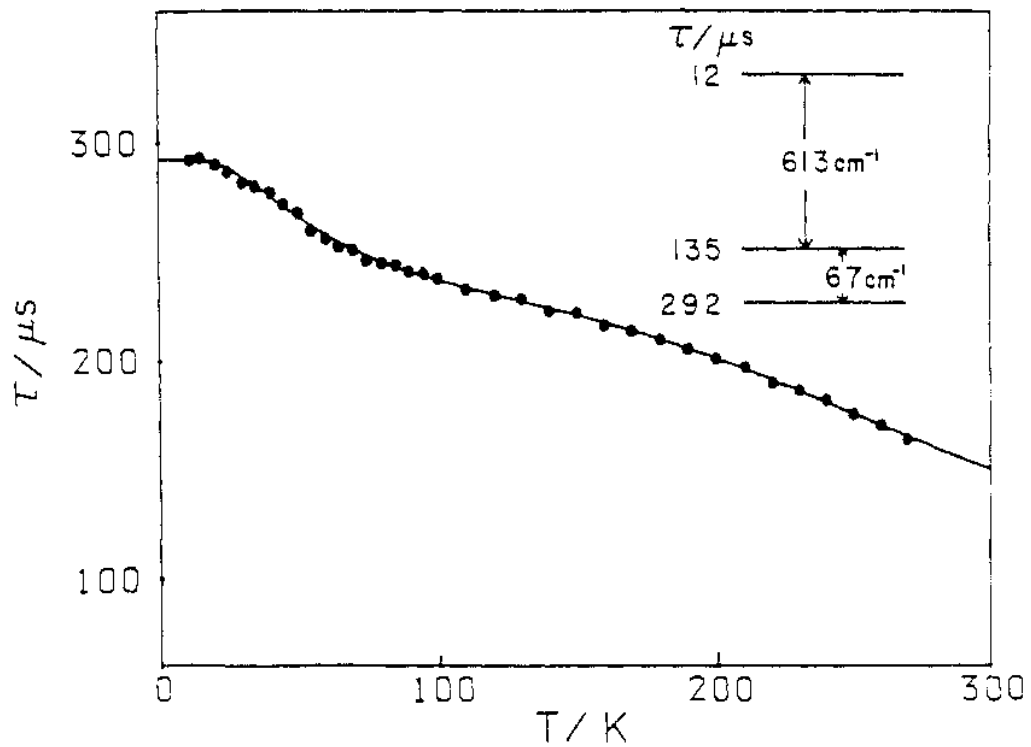


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer τ_R von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}\}^{2-}]$ [57].

Zu den wohl interessantesten Eigenschaften der molekularen $[\{\text{Mo}_6\}\text{Y}_8\text{X}_6]^n$ Spezies ($n = -2, -1, \dots, +4$) zählt ihre Lumineszenz, die von einem großen Stokes-Shift begleitet wird, eine der größten Lebensdauern rein anorganischer, lumineszenter Spezies aufweist und zudem sehr intensiv ist [31, 59, 60]. Da im Rahmen dieser Arbeit elf neue Verbindungen, die das Chromophor $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$, aber unterschiedliche Kationenteilstrukturen enthalten, synthetisiert wurden, wurde der Einfluss letzterer auf die lumineszenten Eigenschaften des Clusters untersucht.

2.2.2 UV/Vis-Spektroskopie

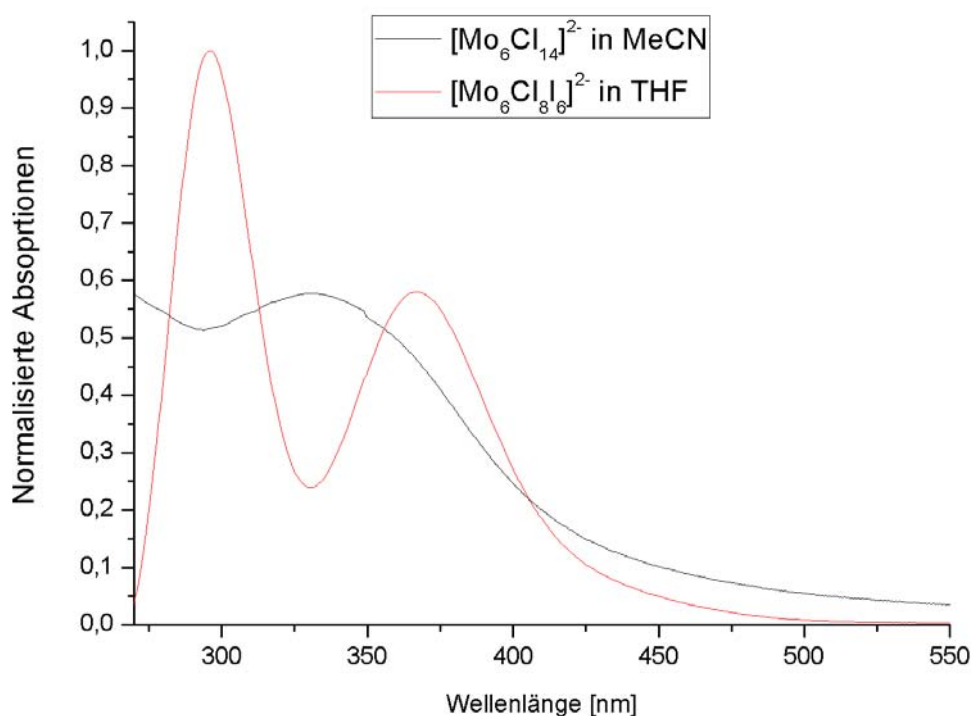


Abb. 26: Normalisierte Absorptionsspektren von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ in MeCN und $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ in THF.

Die für die Lumineszenz relevanten Übergänge wurden für $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ bei 330 nm und für $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ bei 360 nm gefunden (Abb.26).

Die bathochrome Verschiebung der Absorption beim Gang zu schwereren Halogeniden deckt sich mit einer Absorption nach dem Ligand-Metal-Charge-Transfer-(LMCT)-Mechanismus, bei dem Elektronen von den Liganden (Cl^{a} , I^{a}) auf die Metallatome übertragen werden. Die Emission hingegen ist unempfindlich gegen den Charakter der Liganden. Ein metallzentrierter strahlender Übergang ist hierfür die sinnvollste Erklärung [60]. Dies erkennt man beispielsweise auch an den Orbitalkoeffizienten des HOMO und des LUMO, wie sie aus einer

sehr einfachen Berechnung mit dem Computerprogramm GAUSSIAN erhältlich sind (Details zur Rechnung im entsprechenden Kapitel) (Abb. 27).

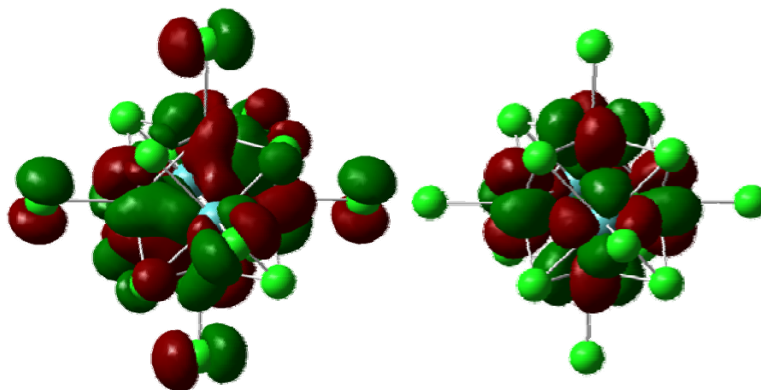


Abb. 27: Mit GAUSSIAN berechnete HOMO- (links) und LUMO-Zustände (rechts). HOMO ist ligandenzentriert, LUMO metallzentriert.

Die Darstellungen der Grenzorbitale zeigen den axialen Liganden-Charakter des HOMO und den metallzentrierten Charakter des LUMO.

2.2.3 Photolumineszenzspektroskopie

Verbindungen, die das Chromophor $[\{Mo_6\}Cl_{14}]^{2-}$ enthalten, zeigen bei Anregung mit nahem UV eine intensiv Feuerwehr-rote Lumineszenz (Abb. 28).



Abb. 28: Zwei Verbindungen, die das Chromophor $[\{Mo_6\}Cl_{14}]^{2-}$ enthalten, unter UV-Bestrahlung.

Bei der Photolumineszenzspektroskopie wurde die Emission bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm bei etwa 720 nm detektiert. Der Stokes-Shift ist mit $> 1,64 \text{ eV}$ ($> 13000 \text{ cm}^{-1}$) groß.

Wie man an den normalisierten Anregungsspektren der Photolumineszenzmessungen sehen kann, sind für die gleiche Intensität der Emission unterschiedliche Anregungsintensitäten nötig (Abb. 29). Die Verbindung, die am wenigsten Anregungsintensität benötigt, ist auch gleichzeitig die mit der einfachsten Kationenteilstruktur. Daher könnten die unterschiedlichen Energieverluste bei den einzelnen Verbindungen auf die Anzahl der Freiheitsgrade, die natürlich mit der Komplexität der Kationenteilstruktur steigt, zurückzuführen sein. Auf diese Weise kann die Anregungsenergie dissipiert werden und über vibronische aber auch einzelne, andere elektronische Übergänge, wie beispielsweise $n \rightarrow \pi^*$, fehlgeleitet werden.

Etwaige Kristalldefekte spielen ebenfalls eine Rolle. Derartige Defekte können die zugeführte Energie in Form von Gitterphononen fehlleiten, indem sie den angeregten Zustand strahlungslos desaktivieren.

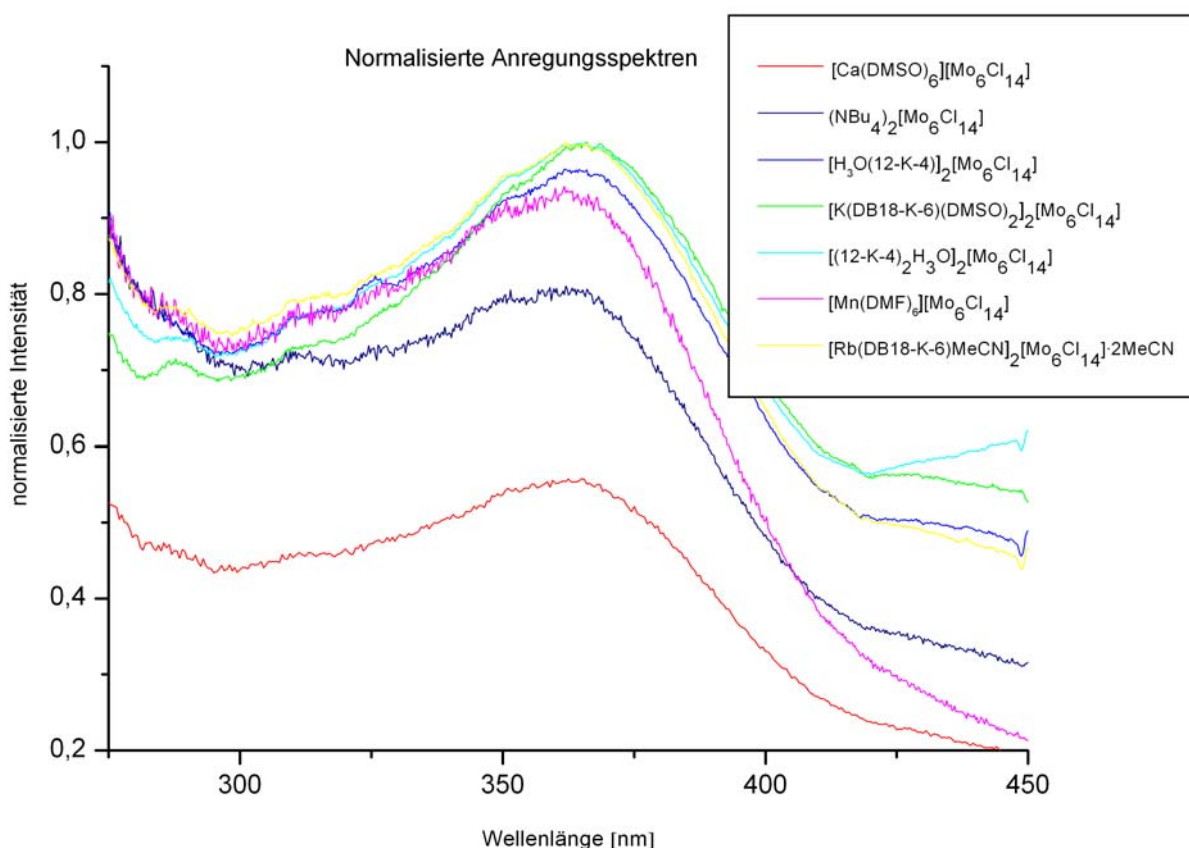


Abb. 29: Normalisierte Photolumineszenzanregungsspektren.

Interessanter ist allerdings die große Breite der Photolumineszenzanregungsspektren. Sie weisen auf einen großen Unterschied der Gleichgewichtsatompositionen im Grund- und im

elektronisch angeregten Zustand hin (siehe Abb. 38: Konfigurations-Koordinaten-Diagramm). In diesem Zusammenhang spricht man auch von einem starken Elektron-Phonon-Kopplungsschema. Dies bedeutet, dass im Anschluss an die Absorption und die Emission eine starke Relaxation der Kernabstände des Clusters über die entsprechenden Schwingungsniveaus erfolgt. Diese Schwingungsfineinstruktur ist hier allerdings sehr kompliziert und nicht wie üblich von einer bestimmten Schwingung dominiert. Stattdessen scheinen verschiedene Schwingungsmoden an der Relaxation beteiligt zu sein. Dies hängt wahrscheinlich mit den drei lumineszenten Sub-Triplett-Zuständen zusammen, die unterschiedliche Kopplungsmuster aufweisen [58]. Eine genaue Zuordnung kann deshalb leider nicht erfolgen.

Generell enthält ein Absorptionsspektrum, durch Schwingungsrelaxation nach dem Übergang, Informationen über die Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands in Gestalt der Hyperfeinaufspaltung des Absorptionssignals. Das Emissionssignal beinhaltet hingegen Informationen über die Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands durch Hyperfeinaufspaltung.

Die normalisierten Emissionsspektren zeigen ihre Emissionsmaxima zwischen 716 nm und 727 nm (Abb. 30). Diese Varianz ist nicht groß genug, um sie irgendwelchen strukturellen Einflüssen zuzuordnen, zumal es sich bei den spektroskopierten Verbindungen größtenteils um salzartige Verbindungen mit wenig oder gar keinen Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und Anion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ und der Kationenteilstruktur handelt, wie aus den Kristallstrukturbestimmungen bekannt ist.

Von einigen Verbindungen wurde ebenfalls die Lebensdauer des lumineszenten Zustands bestimmt. Da die lumineszenten Zustände nach einem exponentiellen Gesetz strahlend geleert werden, ist es möglich, über eine logarithmische Auftragung der Intensitäten die GesamtLebensdauern zu erhalten [61] (Abb. 31).

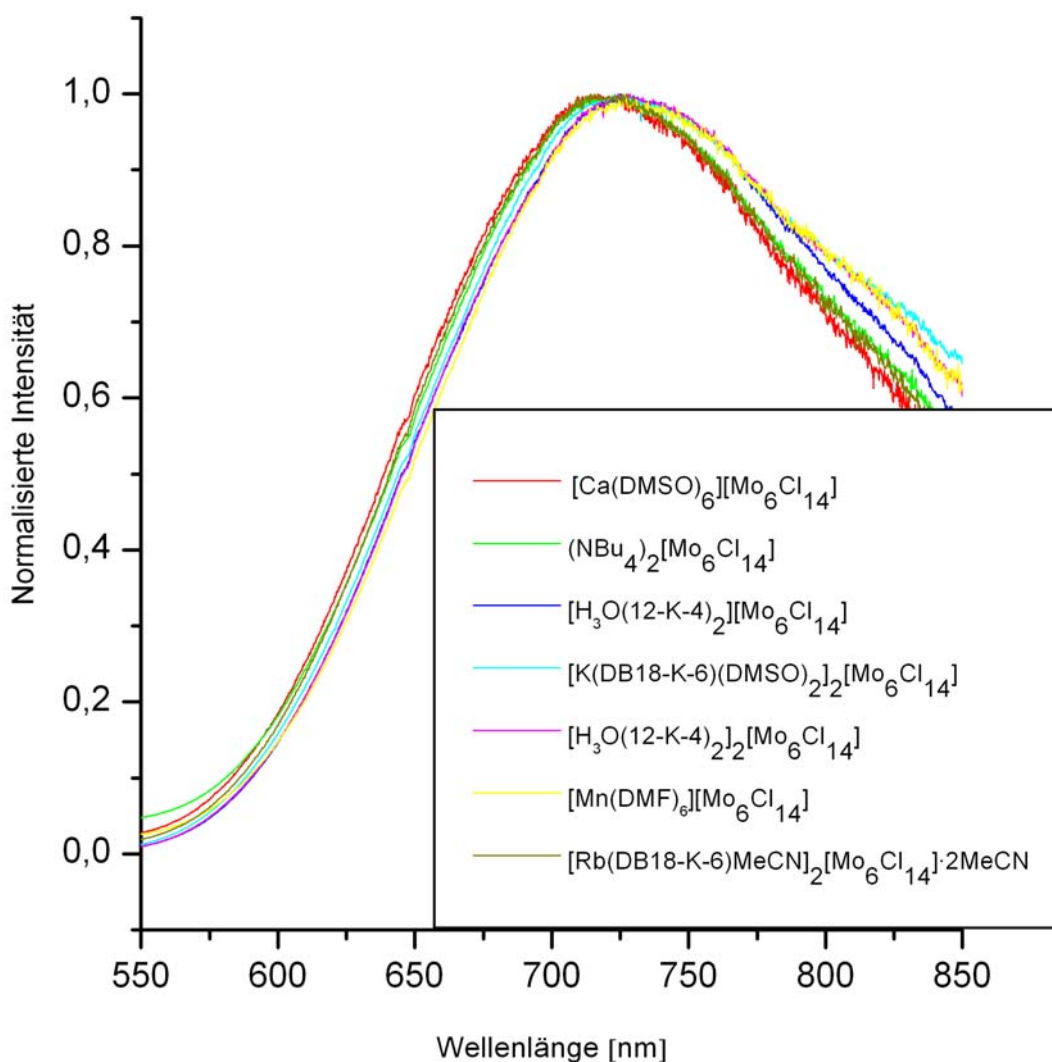


Abb. 30: Normalisierte Emissionsspektren einiger Verbindungen.

Auch an den Lebensdauern erkennt man, dass es sich bei den lumineszenten Zuständen um Triplet Zustände handeln muss – durch die starke Spin-Bahn-Kopplung wird die Spin-Auswahlregel aufgeweicht und solch ein Übergang stärker sichtbar.

Die Raumtemperatur-Lebensdauern liegen zwischen 0,11 ms und 0,17 ms. Warum die Lebensdauern um etwa 35 % variieren, kann nur diskutiert werden. Die Kristallinität der einzelnen Verbindungen etwa kommt hierfür in Betracht. An Kristalldefekten liegt ein anderes Kristallfeld vor. Hierdurch können Überschneidungen zwischen dem Potential, das den strahlenden Zustand darstellt, und einem Potential, welches strahlungslose Desaktivierung darstellt, entstehen.

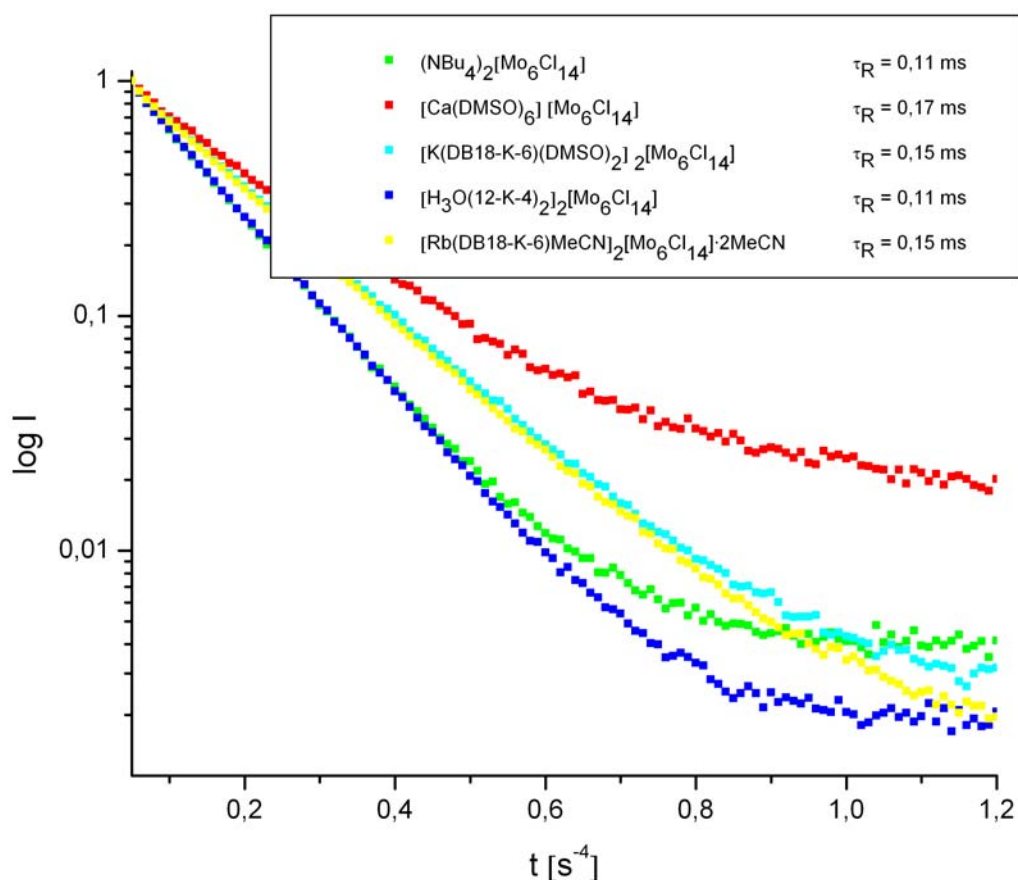


Abb. 31: Lebensdauermessungen einiger Verbindungen.

Für einige Verbindungen wurde das Absorptions- und Emissionsverhalten bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs (77 K) untersucht.

Exemplarisch wird nun **1** ($[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$) diskutiert (Abb. 32-34). Im Anregungsspektrum deutet sich eine neue, sehr schwache Absorption bei etwa 450 nm an. Möglicherweise ist die neue Absorptionsbande bei 77 K mit der bathochromen Verschiebung (s. u.) der Emission korreliert. Die 450 nm Bande könnte einem Übergang in ein durch Spin-Bahn-Kopplung aufgepaltenes Unterniveau entsprechen. Bei 77 K könnten einige der Schwingungsfreiheitsgrade des Clusters ausgefroren sein, so dass diese Absorption weniger Signalverbreiterung durch Schwingungsrelaxation erfährt und sichtbar wird.

Die Emission zeigt bei 360 nm-Anregung eine starke bathochrome Verschiebung im Vergleich zur Raumtemperatur-Emission. Das 77 K-Emissionsmaximum verschiebt sich von circa 718 nm auf etwa 820 nm ($[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$). Die anderen, bei 77 K untersuchten Verbindungen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten.

Da der Detektor des Gerätes bei größeren Wellenlängen als 850 nm nicht mehr registriert (und zudem zu größeren Wellenlängen an Genauigkeit einbüßt), bleibt die genaue Form des

77 K-Emissionssignals verborgen. Aus der Literatur geht jedoch hervor, dass es sich nicht um ein symmetrisches Signal handelt [62]. Dies deutet ebenfalls auf ein aus mehreren Übergängen bestehendes Signal hin. Die Lebensdauer verlängert sich bei Kühlung auf 77 K von 0,17 ms auf 0,27 ms (Abb. 34).

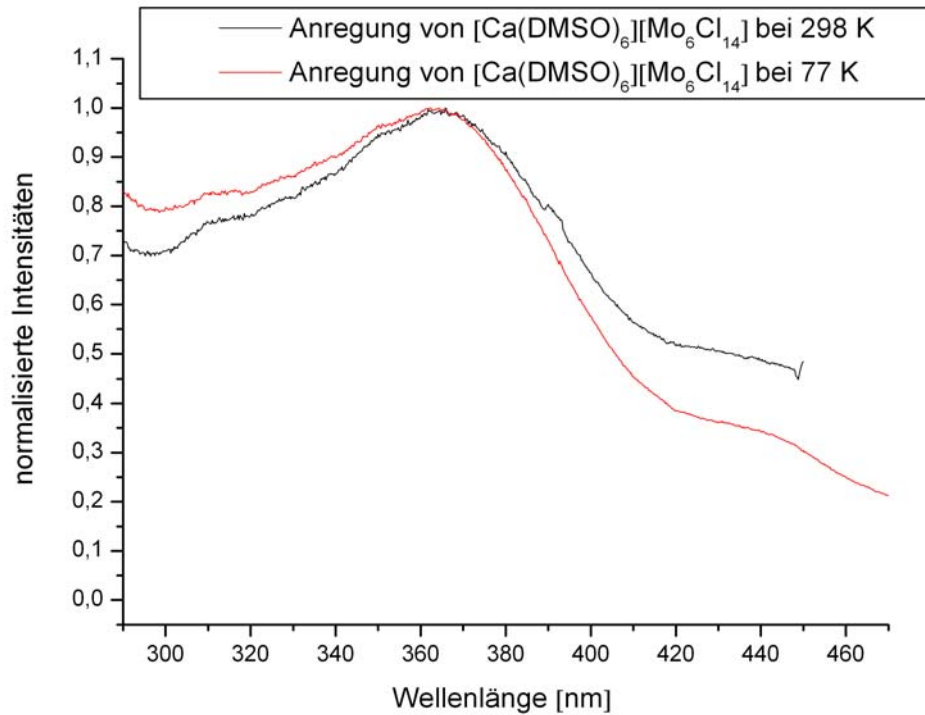


Abb. 32: Vergleich der Anregungsspektren von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ bei 77 K und 298 K.

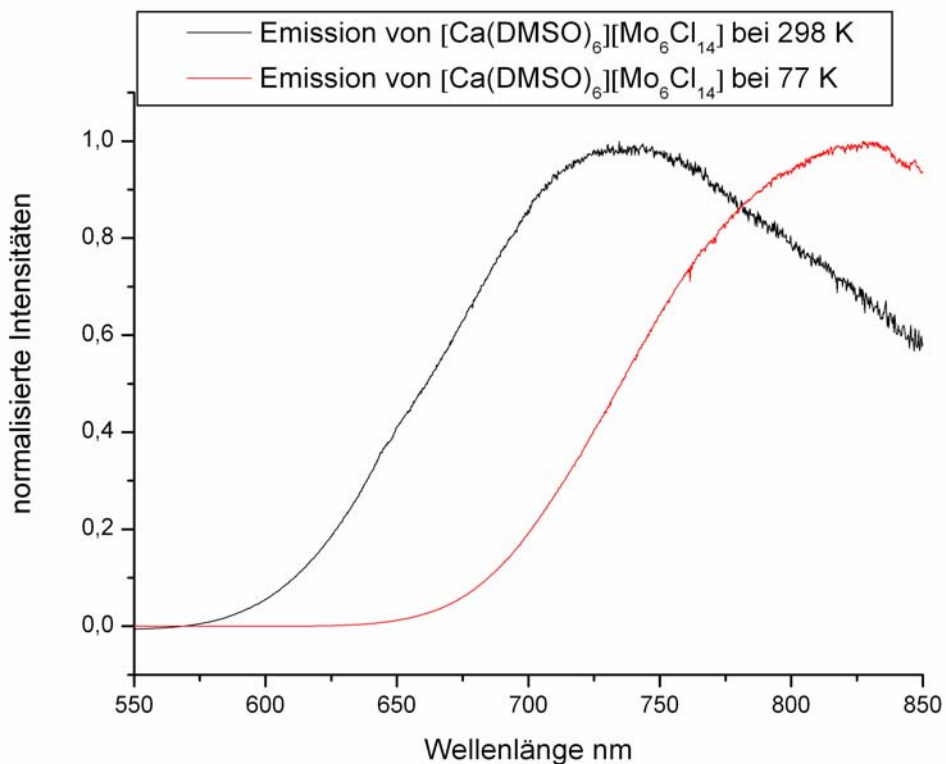


Abb. 33: RT-Emission (oben) und 77 K-Emission (unten) von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

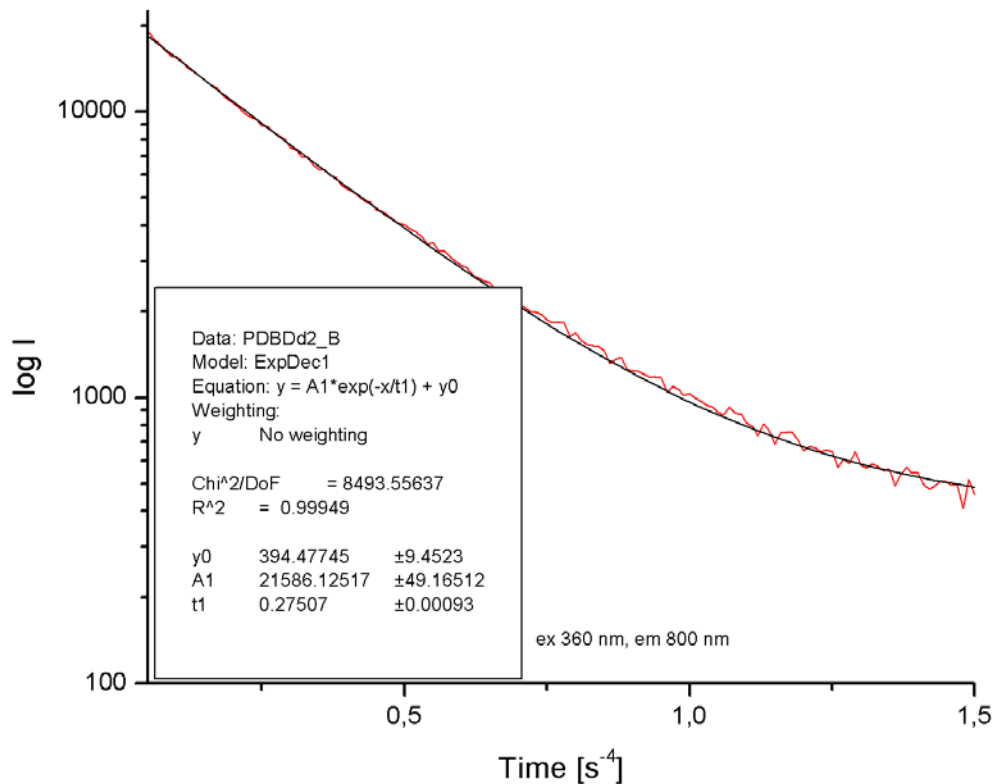


Abb. 34: Lebensdauerbestimmung des lumineszenten Zustands von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ bei 77 K..

Während sich die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ qualitativ gut in das anfangs besprochene theoretische Modell einfügt, ist dies für die spektrale Verteilung des Emissionssignals nicht der Fall. Hierzu wurden die entsprechenden Diagramme aus [57, 58] um die Lebensdauern und Emissionsmaxima von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ bei 77 K und 298 K ergänzt (Abb. 35, 36).

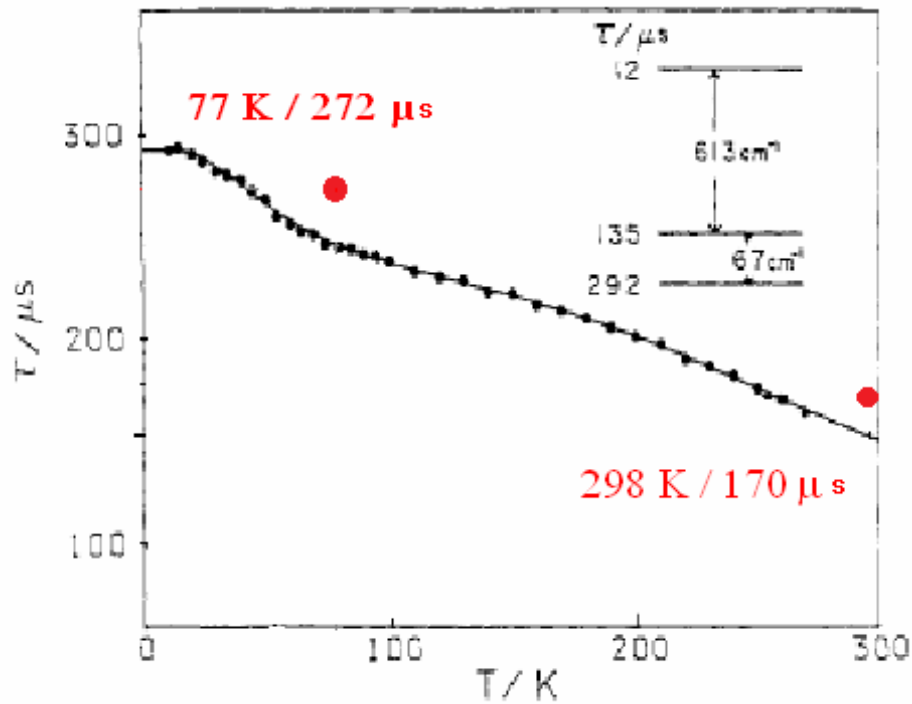


Abb. 35: Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer τ_R von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ [57]. Ergänzt (rot) durch zwei Lebensdauern bei verschiedenen Temperaturen von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$.

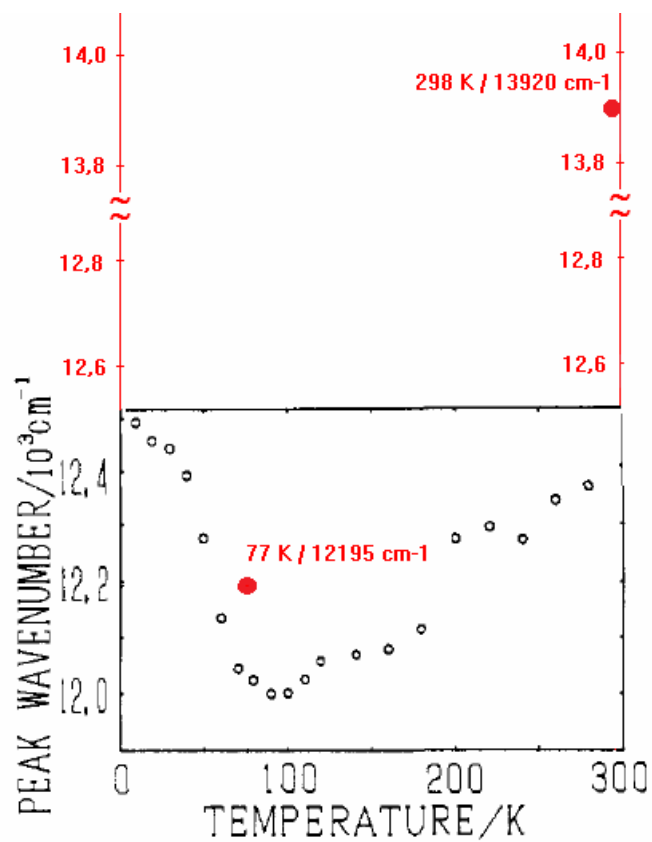


Abb. 36: T-Verhalten des Emissionsmaximums (λ_{Max}) [58]. Ergänzt (rot) um zu Abb. 34 korrespondierende Emissionsmaxima.

Die beobachtete bathochrome Verschiebung von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$, die durch die Temperaturniedrigung hervorgerufen wird, beträgt etwa 1730 cm^{-1} . Eine Verschiebung dieser Größenordnung wird durch das theoretische Modell nicht erklärt (Abb. 36). Es ist möglich, dass der Cluster bei tiefen Temperaturen und / oder im angeregten Zustand in seiner molekularen Struktur verzerrt wird. Dass dies prinzipiell schon bei Raumtemperatur möglich ist, könnte $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ zeigen. Auf diese Weise würden sich Atomorbitalüberlappung, Energien der resultierenden Molekülorbitale und damit letztendlich auch die Energie der elektronisch angeregten Zustände verändern.

Ein kumulativer Effekt aus den theoretisch behandelten Energiediversifizierungen durch Spin-Bahn-Kopplung erster und zweiter Ordnung und strukturellen Einflüssen könnte für die große Diskrepanz zwischen dem theoretischen Modell und den experimentellen Daten verantwortlich sein. Tab. 2 fasst noch einmal photolumineszenzspektroskopische Charakteristika zusammen.

Tab. 2: Zusammenfassung der Daten aus der Photolumineszenzspektroskopie.

Verbindung	T [K]	Anregung [nm]	Emission [nm]	Stokes-Shift [cm^{-1}]	Lebensdauer τ_R [μs]
$(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$	298	360	~725	13985	110
$[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$	298	360	~718	13850	170
	77	360 + 450	~820	10027 15523	270
$[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$	298	360	~720	13889	150
	77	360 + 450	~830	10174 15730	-
$[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$	298	360	~720	13889	110
$[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$	298	360	~720	13889	150
	77	360 + 450	~830	10174 15730	-

2.3 Erkenntnisse aus FIR- und Raman-Spektren

Mit der FIR- und Raman-Spektroskopie konnten die internen Schwingungen des Clusters untersucht werden. Die entsprechenden Spektren finden sich in Kap. 4.6 und 4.7. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Literatur [77, 88].

Tab. 3: FIR-aktive Schwingungen von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ und $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$.

$[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$		$[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$	
Schwingung [cm^{-1}]	Zuordnung [63]	Schwingung [cm^{-1}]	Zuordnung [63]
106	$\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Mo-Cl}^{\text{a}}$	-	siehe Text
220	Mo-Mo	131	ν_{14}
245	ν_{14}	230	Mo-Mo
330	Mo-Cl^{i} (Kopplung X^{a})	300	Mo-Cl^{i} (Kopplung X^{a})
360 (Schulter)	Mo-Cl^{i}	360	Mo-Cl^{i}

Tab. 4: Raman-aktive Schwingungen von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ und [

$[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$		$[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$		$[\text{Rb}(\text{Db}18\text{-K-6})\text{MeCN}][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$	
Schwingungen [cm^{-1}]	Zuordnung [64]	Schwingungen [cm^{-1}]	Zuordnung [64]	Schwingungen [cm^{-1}]	Zuordnung [64]
99	$\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Mo-Cl}^{\text{a}}$	99	$\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Mo-Cl}^{\text{a}}$	97	$\text{Cl}^{\text{I}}\text{-Mo-Cl}^{\text{a}}$
180	Mo-Mo	176	Mo-Mo	174	Mo-Mo
195	Mo-Mo	195	Mo-Mo	195	Mo-Mo
213	Mo-Cl^{a}	211	Mo-Cl^{a}	212	Mo-Cl^{a}
241	ν_1	234, 245	ν_1	234, 245	ν_1
313	ν_2	313	ν_2	313	ν_2
$(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{MeCN}$					
Schwingung [cm^{-1}]	Zuordnung [65]				
106	ν_1				

3. Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit kategorisierten Strukturtypen $[\text{Kat}^+(\text{KE})\text{L}_x]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot y\text{L}$ (mit $x = 0, 1, 2$; $y = 0, 2$; $\text{Kat}^+ = \text{Kation}$; $\text{KE} = \text{Kronenether}$, $\text{L} = \text{Solvensmolekül}$) und $[\text{Kat}^+(\text{KE})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot x\text{L}$ (mit $x = 0, 2$) für Kronenether- Kat^+ -Cluster-Systeme weisen sicherlich noch Lücken auf.

Bei Verwendung von einwertigen Kationen wären Strukturen mit sogenannten *club-sandwich*-Komplexen interessant: $[(\text{Kat}^+)_2(\text{KE})_3][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$. Hierbei werden zwei Kationen von drei Kronenethermolekülen komplexiert.

Die Verwendung von zweiwertigen Kationen könnte zu den Strukturtypen $[\text{Kat}^{2+}(\text{KE})\text{L}_x][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot y\text{L}$ (mit $x = 0, 1, 2$; $y = 0, 1, 2, \dots, N$) und $[\text{Kat}^{2+}(\text{KE})_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot x\text{L}$ (mit $x = 0, 1, 2, \dots, N$) führen.

Durch Variation der Cluster-Konstitution $[\text{Mo}_6\text{Y}^i_8\text{X}^a_6]^2$ (mit $\text{Y}^i \neq \text{X}^a = \text{F, Cl, Br, I}$ und $\text{X}^a = \text{F, Cl, Br, I}$) in den zuvor beschriebenen Strukturtypen lassen sich wahrscheinlich zu den chloridischen Analoga gut vergleichbare Verbindungen synthetisieren. Des Weiteren könnte man die axialen Halogenid-Liganden des Cluster-Komplexes mit neutralen Liganden substituieren – so sollten kationische Cluster und damit Kristallstrukturen mit Anionen als Gegenionen zum Cluster zugänglich sein.

Um die Verzerrung der Clustergeometrie in $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ besser zu verstehen, wären Tieftemperatur-Einkristallstrukturbestimmungen interessant – eventuell ist die Substanz bei Raumtemperatur in der Nähe eines temperaturbedingten Phasenumwandlungspunktes.

Um das Verständnis der Lumineszenz des Clusters zu erhöhen, wären zusätzliche temperaturabhängige experimentelle Daten, wie sie zum Beispiel durch thermostatische Kontrolle der Messtemperatur erhalten werden könnten, wünschenswert. Temperaturkontrolle und Variation der Liganden Y^i und X^a sollten zusätzliche Erkenntnisse über den Absorptionsprozess des Clusters nach dem LMCT-Mechanismus bieten. Temperaturkontrolle während der Messung und die Untersuchung des analogen $[\{\text{W}_6\}\text{Y}^i_8\text{X}^a_6]$ könnten neue Erkenntnisse über die metallzentrierte Emission bereithalten - insofern ein Detektor zur Verfügung steht, der das gesamte Emissionssignal registriert. Eine umfassende, theoretische Behandlung nach den modernsten Verfahren könnte die Situation um die durch Spin-Bahn-Kopplung energetisch diversifizierten Sub-Triplett-Niveaus ebenfalls weiter erhellen.

4. Untersuchungsmethoden

4.1 Einkristall-Röntgen-Diffraktometrie

Für die Intensitätsdatensätze dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Diffraktometer verwendet. Es kamen sowohl ein einkreisiges, wie auch ein zweikreisiges Image Plate-Diffraction System (IPDS I, IPDS II) der Firma *STOE & Cie* zum Einsatz.

Bei dem IPDS I wird der Kristall um die Ψ -Achse mit definierten Ψ -Inkrementen gedreht und eine variable Zeit lang mit MoK_α -Strahlung senkrecht zur Ψ -Achse bestrahlt.

Bei dem zweikreisigen IPDS II kann zusätzlich zu beliebigen Ψ -Winkeln ein ω -Bereich von 0° - 180° angefahren werden.

Bei Ψ -Winkeln von 0° und 90° wird der ω -Kreis mit Hilfe eines Servomotors in vorgegebenen Inkrementen (max. Auflösung $0,002^\circ$) zur Erfassung der Intensitäten ausgerichtet. Belichtungszeit und Detektorabstand (340 mm Durchmesser; Abstand: 40 mm – 200 mm) werden je nach Streukraft des Kristalls angepasst.

Der so erhaltene Intensitätsdatensatz wurde mit dem Programm X-RED reduziert [66], mit dem Programm X-AREA integriert und eine kristallographische Zellbestimmung durchgeführt.

Die Strukturlösung wurde mit den Programmen SIR-92, SHELXS-97 oder der Pattersonmethode durchgeführt [67]. Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL-97 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet [68]. Hierbei werden die berechneten Strukturfaktorquadrate $|F_0|^2$ an die gemessenen $|F_c|^2$ angepasst. Zunächst wurden die Atompositionen mit isotropen, d.h. sphärischen, Auslenkungsparametern verfeinert, und diese Vereinfachung anschließend unter Verwendung von anisotropen Auslenkungsparametern, d.h. Ellipsoiden, fallen gelassen.

Strukturlösungs- und Strukturverfeinerungsprogramme sind in der Programmzusammensetzung WINGX der Version 1.70.01 implementiert. Soweit nicht anders erwähnt, wurden Wasserstoffatompositionen unter Verwendung von Standardbindungslängen und -winkeln berechnet. Hierbei wurden die an dem Wasserstoffatom gebundenen Elemente durch die entsprechenden Auslenkungsparameter berücksichtigt.

Die numerische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm X-RED [66] durchgeführt, der Kristallhabitus mit dem Programm X-SHAPE [69] angepasst. Sekundäre Extinktionseffekte, d.h. mangelnde Intensität durch starke Reflexion des Primärstrahls an einer stark reflektierenden Netzebene, wurden ggf. durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt. Abschließend wurde das Wichtungsschema optimiert.

Bei kleinen und großen Beugungswinkeln sind die Intensitäten ungenauer bestimmt als bei mittleren Beugungswinkeln. Bei der Summation der Differenzen werden diese deswegen mit unterschiedlichen Gewichten in der Strukturverfeinerung berücksichtigt.

Zur Gütebestimmung des Strukturmodells wurden Zuverlässigkeitsfaktoren verwendet. Der konventionelle R-Wert (R_1), der gewichtete R-Wert (wR_2) sowie der Goodness of fit (S).

Diese sind wie folgt definiert:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \Delta_1}{\sum_{hkl} |F_0|} = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad \omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega \Delta_2^2}{\sum_{hkl} \omega (F_0^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} \omega (F_0^2)^2}}$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_0^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \text{ mit } \omega = \frac{1}{(\sigma^2 (F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P)} \text{ und } P = \frac{1}{3} \max(0, F_0^2) + \frac{2}{3} F_c^2$$

m = Zahl der Messung

n = Zahl der Parameter

Beim wR_2 - sowie beim S_2 handelt es sich um Zuverlässigkeitsfaktoren, die sich auf die quadratischen Strukturfaktoren beziehen.

Zur Visualisierung wurde das Programm DIAMOND 3 [70] verwendet.

4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung der Phasenreinheit wurden zwei verschiedene Röntgenpulverdiffraktometer verwendet.

Beim Transmissionsdiffraktometersystem *STADIP* der Firma *STOE & Cie* erfolgt die Bestrahlung mit Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \cdot 10^{-10}$ m). Die *Huber-Guinier* kamera *G670* verwendet Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0,7093 \cdot 10^{-10}$ m).

Bei luftstabilen Verbindungen wurde die Probe auf einem Flächenträger aufgebracht (STADIP, Cu- K_α). Flächenträgermessungen erreichen im Allgemeinen ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis. Die Messung von luftlabilen Verbindungen erfolgte in einer abgeschmolzenen Glaskapillare (*Mark-Röhrchen*, STADIP, Cu- K_α und G670, Mo- K_α).

4.3 Schwingungsspektroskopie

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen wurden mit dem *IR-Spektrometer IFS 66v/S* des Herstellers *Bruker* durchgeführt. Die Anregung erfolgt mit einer SiC-Glowbar. Die Messung erfolgte an einem KBr-Pressling der zu untersuchenden Verbindung.

Die fein gemörserte Probensubstanz wird hierbei unter Druck in einem Presswerkzeug mit Kaliumbromid zum sogenannten KBr-Pressling verdichtet. Molekülschwingungen und Molekülrotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt.

Um die Vorgänge im Molekül bei der Absorption von infraroter Strahlung zu beschreiben, kann man auf ein Modell der klassischen Mechanik zurückgreifen. Nach dem Hooke'schen Gesetz ist die rücktreibende Kraft einer Schwingung proportional zur Auslenkung.

$$F = -k \cdot \Delta r$$

Die Energie der Schwingung beschreibt man am einfachsten mit dem Modell des harmonischen Oszillators.

$$V(r) = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 \mu v_{OSC}^2 x^2$$

mit: V = potentielle Energie

k = Kraftkonstante der Schwingung

x = Auslenkung

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \text{reduzierte Masse}$$

v_{OSC} = Schwingungsfrequenz des Oszillators

Mit der oben stehenden Gleichung läßt sich die Schwingungsfrequenz einer Molekülschwingung und damit die Lage des Signals im Spektrum berechnen

$$v_{OSC} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Aus der Gleichung läßt sich ableiten, dass die Schwingungsfrequenz umso größer ist, je größer die Kraftkonstante beziehungsweise die Stärke einer Bindung ist. Dies ist die Grundlage der Spektreninterpretation. Abbildung 36 zeigt Schwingungen, wie sie von einem dreiatomigen Molekül ausgeführt werden können:

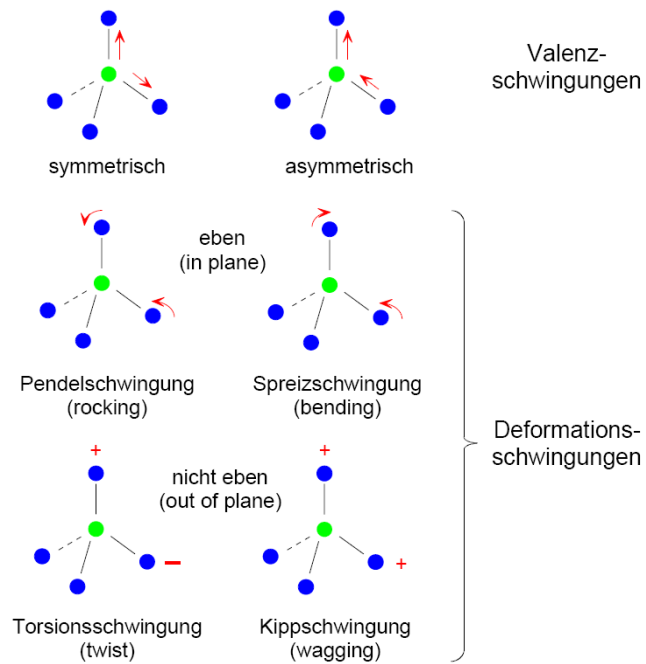


Abb. 37: Schwingungsmöglichkeiten am Beispiel einer Methyl-Gruppe.

In der Abbildung bedeutet ein + eine Schwingung in die Papierebene und ein – eine Schwingung aus der Papierebene.

Valenzschwingungen werden mit dem griechischen Buchstaben ν bezeichnet, Deformationsschwingungen in der Ebene mit einem δ und jene, die eine Veränderung des Torsionswinkels hervorrufen, mit einem τ .

4.4 Normalkoordinaten und Normalschwingungen

Die kinetische Energie eines N-atomigen Moleküls ist

$$T = \frac{1}{2} \sum_N m_N \left[\left(\frac{d\Delta x_n}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_n}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_n}{dt} \right)^2 \right] \quad (1)$$

mit $q_1 = \sqrt{m_1 \Delta x_1}, q_2 = \sqrt{m_2 \Delta y_1}, q_3 = \sqrt{m_1 \Delta z_1}, q_4 = \sqrt{m_2 \Delta x_2}, \dots$ folgt (2)

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3)$$

Die potentielle Energie des Systems ist eine komplexe Funktion aller Koordinaten. Für kleine Auslenkungen kann man sie in Form einer Taylor-Reihe entwickeln. Der erste konstante Term V_0 kann als Null angenommen werden, wenn man die potentielle Energie bei $q_i = 0$ als

Standard verwendet. $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0$ muss auch verschwinden, da die potentielle Energie bei $q_i = 0$

ebenfalls Null ist. Vernachlässigt man zusätzlich Terme höherer Ordnung, so gelangt man zu

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} b_{ij} q_i q_j \quad (4)$$

Ohne Kreuzprodukte wie $q_i q_j$ könnte man durch Newtons Gleichung das Problem direkt lösen.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (5)$$

mit (3), (4) kann (5) geschrieben werden als

$$\ddot{q}_i + \sum_j b_{ij} q_j = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (6)$$

wenn $b_{ij} = 0$ ist für $i \neq j$ folgt daraus

$$\ddot{q}_i + b_{ii} q_i = 0 \quad (7)$$

diese Gleichung läßt sich lösen durch

$$q_i = q_i^0 \sin(\sqrt{b_{ii}} t + \delta_i) \quad (8)$$

hierbei sind q_i^0 die Amplitude und δ_i die Phasenkonstante.

Da diese Vereinfachungen im Allgemeinen nicht gerechtfertigt sind, muss man die Koordinaten q_i in einen Satz neuer Koordinaten Q_i transformieren.

$$q_k = \sum_i B_{ki} Q_i \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (9)$$

Q_i sind die sogenannten *Normalkoordinaten*.

Auf diese Weise können bei richtiger Wahl der Koeffizienten b_{ki} sowohl die kinetische als auch die potentielle Energie ohne Kreuzprodukte ausgedrückt werden.

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \quad (10)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (11)$$

Kombination von (10) und (11) mit (5) ergibt

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0 \quad (12)$$

Die Lösung der Gleichung ist

$$Q_i = Q_i^0 \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \quad (13)$$

mit der Frequenz

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \quad (14)$$

Solch eine Schwingung nennt man *Normalschwingung*.

Für ein N-atomiges Molekül gibt es $3N-6$ Normalschwingungen, für ein lineares Molekül $3N-5$. Die Schwingung eines Moleküls ist also eine Superposition aus $3N-6$ beziehungsweise $3N-5$ Normalschwingungen, die durch (13) definiert sind.

Wie in Gleichung (9) gezeigt wurde, hängen die ursprünglichen Auslenkungs koordinaten mit den Normalkoordinaten über

$$q_k = \sum_i B_{ki} Q_i \quad (9)$$

zusammen.

Da alle Normalschwingungen voneinander unabhängig sind, kann man die Betrachtung auf einen speziellen Fall beschränken, d. h. $Q_1^0 \neq 0, Q_2^0 = Q_3^0 = 0$. Aus (9) und (13) folgt dann

$$q_k = B_{k1} Q_1 = B_{k1} Q_1^0 \sin(\sqrt{\lambda_1} t + \delta_1) = A_{k1} \sin(\sqrt{\lambda_1} t + \delta_1) \quad (15)$$

Aus der Anregung einer Normalschwingung resultiert also die Schwingung aller Atomkerne des betrachteten Systems gemäß (15). Alle Kerne schwingen demnach mit der gleichen Frequenz und in Phase. Gleichung (15) kann also noch verallgemeinert werden zu

$$q_k = A_k \sin(\sqrt{\lambda} t + \delta) \quad (16)$$

mit (6) folgt

$$-\lambda A_k + \sum_j b_{kj} A_j = 0 \quad (17)$$

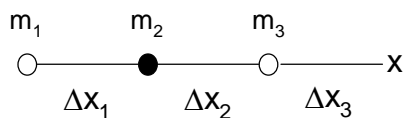
Dies ist ein System simultaner Gleichungen erster Ordnung in Bezug auf A. Damit alle $A \neq 0$ sind, muss gelten

$$\begin{vmatrix} b_{11} - \lambda & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} - \lambda & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

(18) ist eine Säkulargleichung dritter Ordnung, allgemein ist die Ordnung $3N$. Findet man ein λ_1 für das (18) gilt, kann man mit (17) alle A_{k1}, A_{k2}, \dots für alle Nuklei des Systems finden. Das gleiche gilt für alle λ des Systems. Die allgemeinste Lösung kann als eine Superposition aller Normalschwingungen beschrieben werden.

$$q_k = \sum_l B_{kl} Q_l^0 \sin(\sqrt{\lambda_1} t + \delta_l) \quad (19)$$

Anwendung auf ein spezielles System, wie zum Beispiel die Schwingungen von CO_2 , veranschaulicht das zuvor Gesagte. Die Massen der Nuklei und die Auslenkungen des Moleküls seien wie folgt definiert:



Dann ist die potentielle Energie

$$V = \frac{1}{2} k [(\Delta x_1 - \Delta x_2)^2] + [(\Delta x_2 - \Delta x_3)^2] \quad (20)$$

Und weil $m_1 = m_3$ ist, berechnet sich die kinetische Energie aus

$$T = \frac{1}{2} m_1 (\Delta \dot{x}_1^2 + \Delta \dot{x}_3^2) + \frac{1}{2} m_2 \Delta \dot{x}_2^2 \quad (21)$$

Unter Berücksichtigung von (2) erhält man für diese Energien

$$2V = k \left[\left(\frac{q_1}{\sqrt{m_1}} - \frac{q_2}{\sqrt{m_2}} \right)^2 + \left(\frac{q_2}{\sqrt{m_2}} - \frac{q_3}{\sqrt{m_1}} \right)^2 \right] \quad (22)$$

$$2T = \sum \dot{q}_i^2 \quad (23)$$

Vergleicht man (22) mit (4), so ergibt sich

$$b_{11} = \frac{k}{m_1} \quad b_{22} = \frac{2k}{m_2}$$

$$b_{12} = b_{21} = -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \quad b_{23} = b_{32} = -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}}$$

$$b_{13} = b_{31} = 0 \qquad b_{33} = \frac{k}{m_1}$$

Setzt man diese Terme in die Säkulargleichung (18) ein, so erhält man

$$\begin{vmatrix} \frac{k}{m_1} - \lambda & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & 0 \\ \frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{2k}{m_2} - \lambda & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ 0 & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_1} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \qquad (24)$$

Und durch Lösen selbiger:

$$\lambda_1 = \frac{k}{m_1}, \lambda_2 = k\mu, \lambda_3 = 0$$

mit

$$\mu = \frac{2m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

Mit (17) erhält man nun folgende drei Gleichungen

$$\begin{aligned} -\lambda A_1 + b_{11} A_1 + b_{12} A_2 + b_{13} A_3 &= 0 \\ -\lambda A_2 + b_{21} A_1 + b_{22} A_2 + b_{23} A_3 &= 0 \\ -\lambda A_3 + b_{31} A_1 + b_{32} A_2 + b_{33} A_3 &= 0 \end{aligned}$$

Verwenden wir nun die Beziehung (16), so lassen sich diese Gleichungen umschreiben:

$$\begin{aligned} (b_{11} - \lambda)q_1 + b_{12}q_2 + b_{13}q_3 &= 0 \\ b_{21}q_1 + (b_{22} - \lambda)q_2 + b_{23}q_3 &= 0 \\ b_{31}q_1 + b_{32}q_2 + (b_{33} - \lambda)q_3 &= 0 \end{aligned}$$

Unter Verwendung von $\lambda_1 = k/m_1$ erhalten wir

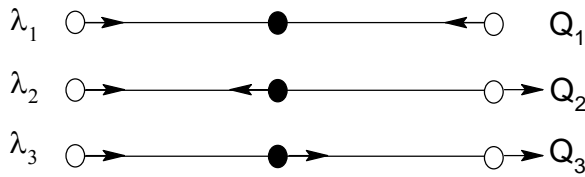
$$q_1 = -q_3, q_2 = 0$$

Für die analogen Beziehungen erhält man

$$q_1 = q_3, q_2 = -2\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} q_1 \qquad \text{für } \lambda_2 = k\mu$$

$$q_1 = q_3, q_2 = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} q_1 \qquad \text{für } \lambda_3 = 0$$

Diese Verschiebungen lassen sich wie folgt darstellen



Es fällt sofort auf, dass es sich bei λ_3 um eine Translations-
-Mode handelt ($\Delta x_1 = \Delta x_2 = \Delta x_3$), die folglich nicht weiter behandelt werden muss.

Mit der Beziehung zwischen allgemeinen Koordinaten und Normalkoordinaten (9) erhalten wir

$$\begin{aligned} q_1 &= B_{11}Q_1 + B_{12}Q_2 + B_{13}Q_3 \\ q_2 &= B_{21}Q_1 + B_{22}Q_2 + B_{23}Q_3 \\ q_3 &= B_{31}Q_1 + B_{32}Q_2 + B_{33}Q_3 \end{aligned}$$

In der Normalschwingung mit der Normalkoordinate Q_i , geben $B_{i1} : B_{i2} : B_{i3}$ die relativen Auslenkungen wider. Sie sind in diesem Fall:

$$\begin{aligned} B_{11} : B_{12} : B_{13} &= 1 : 0 : -1 \\ B_{21} : B_{22} : B_{23} &= 1 : -2\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} : 1 \end{aligned}$$

Nun hat man die beiden Normalschwingungsmoden parallel zur Molekülachse des CO_2 betrachtet. Es gibt aber noch zwei weitere Normalschwingungen, die senkrecht zur Molekülachse auslenken. Ihre Behandlung ist platztechnisch sehr anspruchsvoll und wird deswegen hier vermieden.

Mit den Normalkoordinaten kann man die Schrödingergleichung dieses Systems als

$$\sum_i \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial Q_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \right) \Psi_n = 0 \quad (25)$$

schreiben. Da die Normalkoordinaten unabhängig voneinander sind, können wir entsprechend ψ_n umformulieren

$$\Psi_n = \Psi_1(Q_1) \cdot \Psi_2(Q_2) \dots \quad (26)$$

und das einfachere eindimensionale Problem lösen.

(26) in (25) ergibt

$$\frac{d^2 \Psi_n}{dQ_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) \Psi_i = 0$$

mit $E = E_1 + E_2 + \dots$ und $E_i = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$ und $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i}$

Normalkoordinaten- und Normalschwingungsherleitung wurde aus [48, 71] entnommen.

4.5 Gauß-Verteilung

Die Normal- oder Gauß-Verteilung ist ein in den Naturwissenschaften häufig zum Einsatz kommende kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung. Zentrale Bedeutung erlangt die Gauß-Verteilung durch den zentralen Grenzwertsatz. Dieser sagt aus, dass bei einer Summe aus n unabhängigen, identisch verteilten Variablen, im Grenzwert $n \rightarrow \infty$, diese normalverteilt ist.

Die Verteilungsfunktion der Gauß-Verteilung ist:

$$F_{(x)} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right)^2\right) dt$$

wobei μ der Erwartungswert und σ die Standardabweichung ist.

4.6 UV/Vis-Spektroskopie

Bei der UV/Vis-Spektroskopie verursacht die energiereiche Strahlung einen elektronischen Übergang der zu untersuchenden Materie. Untersucht werden können sowohl Ionen als auch elektrisch neutrale Atome und Moleküle. Übergänge zwischen Orbitalen dürfen nur bei einem Paritätswechsel stattfinden ($g \rightarrow u$, $u \rightarrow g$ nicht aber $g \rightarrow g$ und $u \rightarrow u$). Dies ist die Regel von La Porte. Das Überlappungsverbot hingegen beschreibt die Bedingung, dass zwei Orbitale räumlich überlappen müssen, damit zwischen ihnen ein Übergang stattfinden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Absorptionsspektrometer *U-2900 der Firman Hitachi* verwendet.

4.7 Photolumineszenzspektroskopie

Zu den bemerkenswertesten Eigenschaften der Anionen $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ gehören unter anderem die sehr hohe Intensität der Lumineszenz, das Maximum der Emission im nahen IR, obwohl die Absorption im nahen UV erfolgt (der große Stokes-Shift), die sehr lange Lebensdauer des angeregten Zustands, die mit bis zu 180 μs zu den längsten Lebensdauern rein anorganischer Verbindungen zählt, sowie die Korrelation mit der Anwesenheit von molekularem Sauerstoff, durch den die Lumineszenz, beziehungsweise der angeregte Zustand $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-*}$, über die Entstehung von Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ gequenchet wird (Fluoreszenz-Quenching). Die Eigenschaft des Clusters, ultraviolettes Licht mit guten Raten in infrarotes Licht zu konvertieren, macht den Cluster beispielsweise für die Medizin als Hochleistungs-IR-Strahlenquelle in der Tomographie interessant. Die Korrelation mit der Anwesenheit von Sauerstoff und die darüber hinaus geringe Abhängigkeit von der Temperatur (bis 473 K)

finden Beachtung im Zusammenhang mit der Sauerstoff-Sensorik für Verbrennungsprozesse, wie sie zum Beispiel in Kraftwerken extrem wichtig sind. Die optimale Kontrolle der Zusammensetzung der Gasphase, also auch des Sauerstoffpartialdrucks, ist essentiell für eine effiziente Energiekonversion [72].

Bei der Photolumineszenzspektroskopie wird mit elektromagnetischer Strahlung (meist UV) ein Chromophor (auch Lumophor oder Phosphor genannt) vom elektronischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand angeregt (Abb. 38).

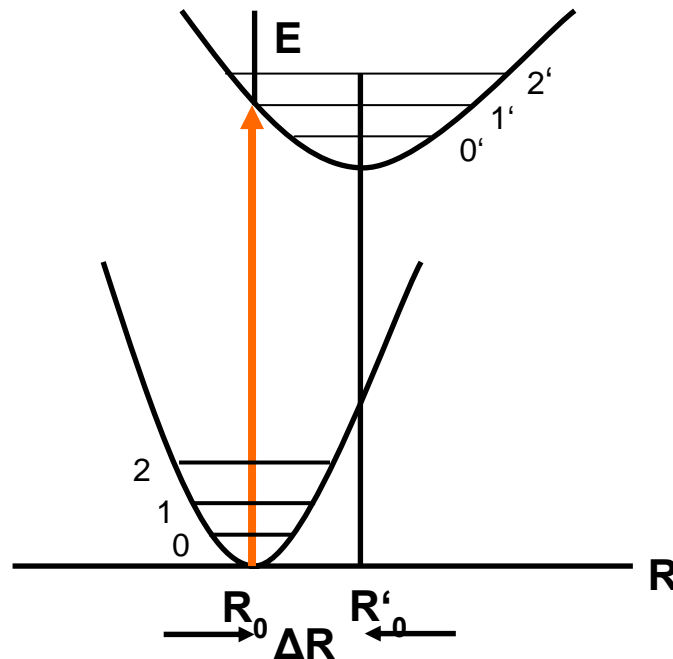


Abb. 38: Konfigurations-Koordinaten-Diagramm.

In Abb.38 sind der elektronische Grund- und der angeregte Zustand in Form zweier Parabeln dargestellt. In den Parabeln sind jeweils einige Schwingungsniveaus als Horizontalen eingezeichnet.

Da Elektronenübergänge viel schneller als Schwingungsübergänge sind, werden erstere in guter Näherung als senkrechte Linien eingezeichnet. Horizontale Auslenkungen verbildlichen hingegen Veränderungen der Kernabstände, wie sie Schwingungen darstellen. Ein Absorptions-Emissionsprozess wird im Folgenden kurz erklärt:

Zunächst erfolgt ein senkrechter elektronischer Übergang von der unteren Parabel, die den elektronischen Grundzustand darstellt, bis die darüber liegende, den elektronisch angeregten Zustand darstellende Parabel, geschnitten wird. Dort haben alle Schwingungszustände außer dem Grundniveau (Ruhelage) ihre größte Wahrscheinlichkeit. Darauf folgt die viel

langsamere Schwingungsrelaxation zum Minimum des Potentials des elektronisch angeregten Zustands.

Von dort erfolgt Emission, wiederum senkrecht, bis zu einem angeregten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands (s. o.). Daraufhin erfolgt wieder Schwingungsrelaxation zum Schwingungsgrundniveau des elektronischen Grundzustands. R_0 und R'_0 sind die Gleichgewichtskernabstände des Grund- und des angeregten Zustands. Die Differenz ΔR zwischen ihnen ist ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Die in den Parabeln dargestellten Schwingungsniveaus sind Wellenfunktionen und ihre Energien daher gequantelt.

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, \dots$$

Ein elektronischer Übergang erfolgt mit der größten Wahrscheinlichkeit vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands senkrecht, bis die Parabel, die den elektronisch angeregten Zustand darstellt, geschnitten wird. Es finden aber auch Übergänge mit $R < R_0$ und $R > R_0$ statt, sie haben nur eine geringere Wahrscheinlichkeit. Erstere sind im Vergleich zum R_0 -Übergang hypsochrom verschoben und verbreitern das Signal zu höheren Energien, und letztere sind relativ betrachtet bathochrom verschoben und verbreitern das Signal zu niedrigeren Energien. Je größer also ΔR ist, desto breiter werden die Signale.

Die Verbreiterung der Signale durch Elektron-Phonon-Kopplung kann zu zusätzlichen Erkenntnissen führen. So kann das Absorptionsspektrum Informationen über die Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands und das Emissionsspektrum Informationen über die Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands in Form von Hyperfeinaufspaltung beinhalten.

Um einen guten Überblick über die Faktoren, die einen optischen Übergang beeinflussen, zu bekommen, ist es sinnvoll, sich die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen dem Schwingungsniveau des Grundzustands, $v = 0$ und dem $v = v'$ Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustand anzuschauen [61].

Sie ist definiert durch:

$$W \propto \langle e|r|g \rangle \langle \chi_{v'} | \chi_0 \rangle$$

In der Formel sind e und g die Wellenfunktionen des elektronisch angeregten (e) und des Grundzustands (g), r ist der elektronische-Dipol-Operator. $\chi_{v'}$ und χ_0 sind die am Übergang beteiligten vibronischen Wellenfunktionen.

Der erste Teil der Gleichung, $\langle e|r|g \rangle$, ist das elektronische Matrixelement welches vom zweiten Teil, der die Schwingungsüberlappung ausdrückt, unabhängig ist. Ersterer beschreibt die Intensität eines Übergangs und letzterer bestimmt die Breite.

Wenn beispielsweise $\Delta R = 0$ ist, dann ist $\langle \chi_{v'}|\chi_0 \rangle$ maximal für $v = 0$ und $v' = 0$, da die vibronischen Wellenfunktionen ihr Maximum beim gleichen Wert von R , nämlich R_0 haben. Dies ist der sogenannte Null-Phononen-Übergang, da keine Schwingungen am Übergang beteiligt sind (Schwingungsgrundzustand = Ruhelage). Dieser Übergang äußert sich im Spektrum als eine scharfe Linie. Ist $\Delta R \neq 0$, dann sind am Übergang Schwingungen beteiligt und das Signal wird breiter.

Man teilt deswegen Übergänge mit Hilfe von ΔR ein.

$\Delta R = 0$: Schwaches Kopplungsschema

$\Delta R > 0$: Mittleres Kopplungsschema

$\Delta R \gg 0$ Starkes Kopplungsschema

Für das elektronische Matrixelement muss man noch bestimmte Auswahlregeln in Betracht ziehen, da nicht jeder Übergang zwischen g und e erlaubt ist.

1. Spinauswahlregel: Sie verbietet Übergänge zwischen verschiedenen Spin-Zuständen ($\Delta S \neq 0$).
2. Paritätsauswahlregel: Sie verbietet Übergänge zwischen Niveaus gleicher Parität, z. B. Übergänge innerhalb von d-Orbitalen.

Verboten bedeutet in diesem Zusammenhang schwächer erlaubt, denn verschiedene Faktoren können diese geltenden Gesetze aufweichen, wie etwa Spin-Bahn-Kopplung und Elektron-Phonon-Kopplung [61].

4.8 Thermogravimetrie

TG-Untersuchungen wurden mit dem *Netzsch STA 409* oder dem *Mettler Toledo Excellence* durchgeführt. Hierbei wird die phasenreine Probensubstanz in einem Korund-Tiegel auf einer Feinwaage platziert. Als Referenz dient hierbei ein identischer aber unbeschickter Korund-Tiegel. Die beiden Tiegel werden ständig gewogen, während kontrolliert erhitzt wird. Durch Temperaturdifferenzen der Tiegel können enthalpische Informationen erhalten werden und durch Massenverluste im Probentiegel gravimetrische. Das *Netzsch STA 409* ist in einer Handschuhbox integriert. Messungen erfolgten hier also in einer Stickstoffatmosphäre. Messungen am *Mettler Toledo Excellence* erfolgten unter Stickstoffdurchfluss von $25 \text{ cm}^3 / \text{min}$ und mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C} / \text{min}$.

4.9 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei der EDX-Spektroskopie wird eine Probe mit einem Elektronenstrahl einheitlicher Energie angeregt. Die Energie ist dabei so groß, dass kernnahe Elektronen aus ihren Schalen herausgeschlagen werden (Abb. 38). Das System (Ion mit kernnaher Fehlstelle) relaxiert im Anschluss, indem es die kernnahe Lücke mit einem energiereicheren Elektron aus der Valenzschale besetzt. Die dabei emittierte überschüssige Energie wird als elektromagnetische Strahlung (Röntgenquant) emittiert und ist charakteristisch für den Übergang und das Element. Zusätzlich entsteht durch Abbremsung der Elektornen im Coulombfeld der Kerne Röntgenbremsstrahlung, die das Hintergrundrauschen der EDX-Spektroskopie bildet. Über Integration der elementspezifischen Röntgenquantsignale kann die Stöchiometrie der Probe aufgeklärt werden. Die quantitative Analytik durch Integration der Signale ist für Elemente ab einer Ordnungszahl von 10 durchführbar [73].

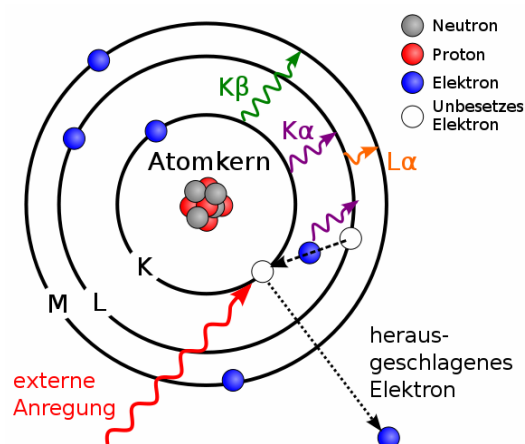


Abb. 39: Schema zur EDX-Spektroskopie [73].

5. Experimenteller Teil

5.1 Synthesemethoden

5.1.1 Ampullenansätze

Ampullenansätze wurden beispielsweise zur Synthese des Edukts MoCl_2 oder der Verbindung Na_3MoCl_6 **13** durchgeführt.

Hierbei wurden je nach geplantem Temperaturprogramm Duranglasrohre oder Kieselglasrohre zur Herstellung von circa 10 cm langen Ampullen verwendet. Hierzu wurden zunächst in ein Glasrohrsegment mit einem Brenner Böden eingeschmolzen (Duranglas: Erdgas / Sauerstoff-Brenner; Kieselglas: Wasserstoff / Sauerstoff-Brenner). Anschließend wurden die halboffenen Ampullen in der Handschuhbox (Abb. 40) mit Reaktanden bestückt, am offenen Ende mit einem Ventilsystem (*Quickfit*) (Abb. 40) versehen und ausgeschleust.

Die mit dem *Quickfit* versehene Ampulle wurde dann an einer Vakuumlinie evakuiert und mit dem entsprechenden Brenner abgeschmolzen (Abb. 41). Das nun geschlossene System konnte in einem Röhrenofen einem vorgegebenen Temperaturprogramm folgend erhitzt werden.



Abb. 40: Handschuhbox der Firma MBRAUN (links) und Duranglasampulle mit angeschlossenen *Quickfit* (rechts).

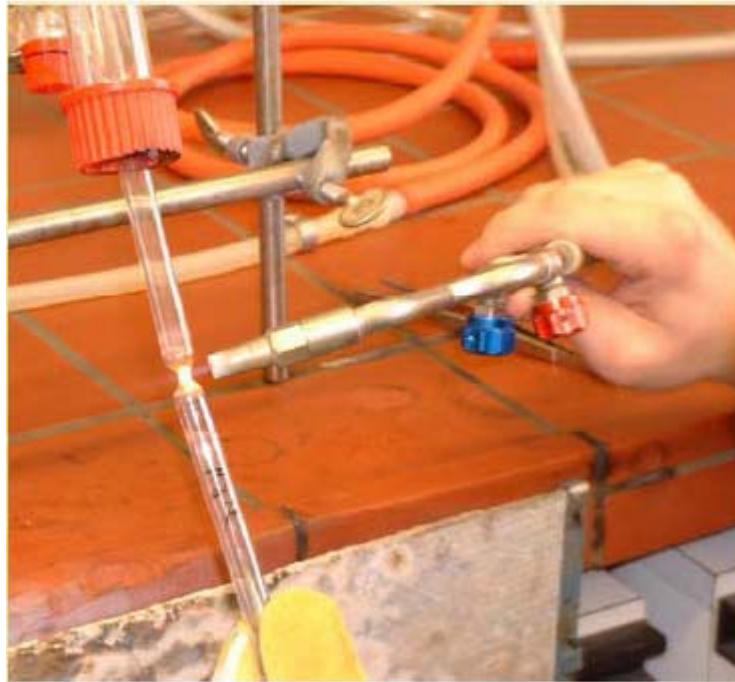


Abb. 41: Abschmelzen einer Kieselglasampulle.

5.1.2 Isothermes Verdampfen im Becherglas

Die einfachste, aber auch am schwersten zu kontrollierende Synthesemethode, ist die des isothermen Verdampfens im Becherglas. Hierbei werden die Reaktanden in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst, das Becherglas mit PARAFILM[®] abgedeckt und mit einigen Nadelstichen perforiert. Entsteht eine Spezies, deren Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel klein ist, können unter Umständen sehr schnell Kristalle erhalten werden. Ist die Löslichkeit dagegen hinreichend groß, muss zunächst Lösungsmittel isotherm verdampfen, bevor Kristalle erhalten werden können. In beiden Fällen entstehen durch Übersättigung der Lösung zunächst einer oder auch mehrere Kristallisationskeime, die durch weiteres Verdampfen von Lösungsmittel wachsen. Für optimales Kristallwachstum sind Temperaturkonstanz und ruhige Lagerung der Bechergläser wünschenswert.

5.1.3 Überschichtungsverfahren

Eine weitere Kristallisationsmethode ist das Überschichtungsverfahren. Hierbei werden die Reaktanden in einer möglichst kleinen Fraktion Lösungsmittel gelöst und mit dem vier- bis fünffachen Volumen eines mischbaren Fällungsmittels vorsichtig überschichtet, so dass eine Phasengrenzlinie entsteht. Im Zuge der Diffusion des Fällungsmittels in die konzentrierte Lösung wachsen an der Phasengrenze Kristalle (Abb. 42).

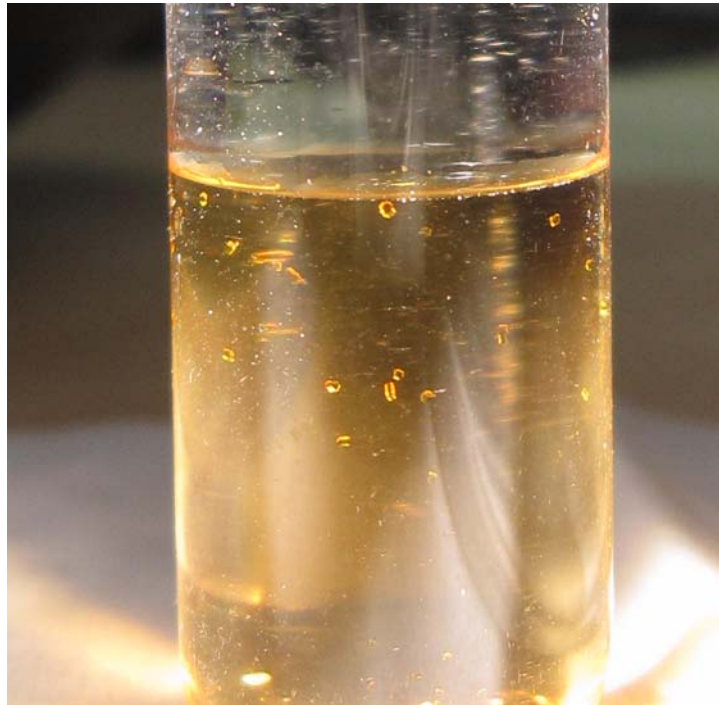


Abb. 42: Überschichtungsansatz und Kristallwachstum an der Phasengrenze.
Hier DMSO / Cyclohexan zur Synthese von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

5.2 Eduktsynthese: $\text{MoCl}_2 = \{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}^{a-a}_{4/2}\text{Cl}_2$

Die Synthese von MoCl_2 erfolgt über eine Komproportionierung von Mo und MoCl_5 . Hierzu wurden Mo und MoCl_5 eingewogen und in einer Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einem Röhrenofen mit einer Heizrate von $50\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf $850\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und drei Tage getempert. Abschließend wurde mit $2\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Abb. 43 zeigt das Phasendiagramm des Systems Molybdän-Chlor. Abb. 44 zeigt den Verlauf des Temperaturprogramms.

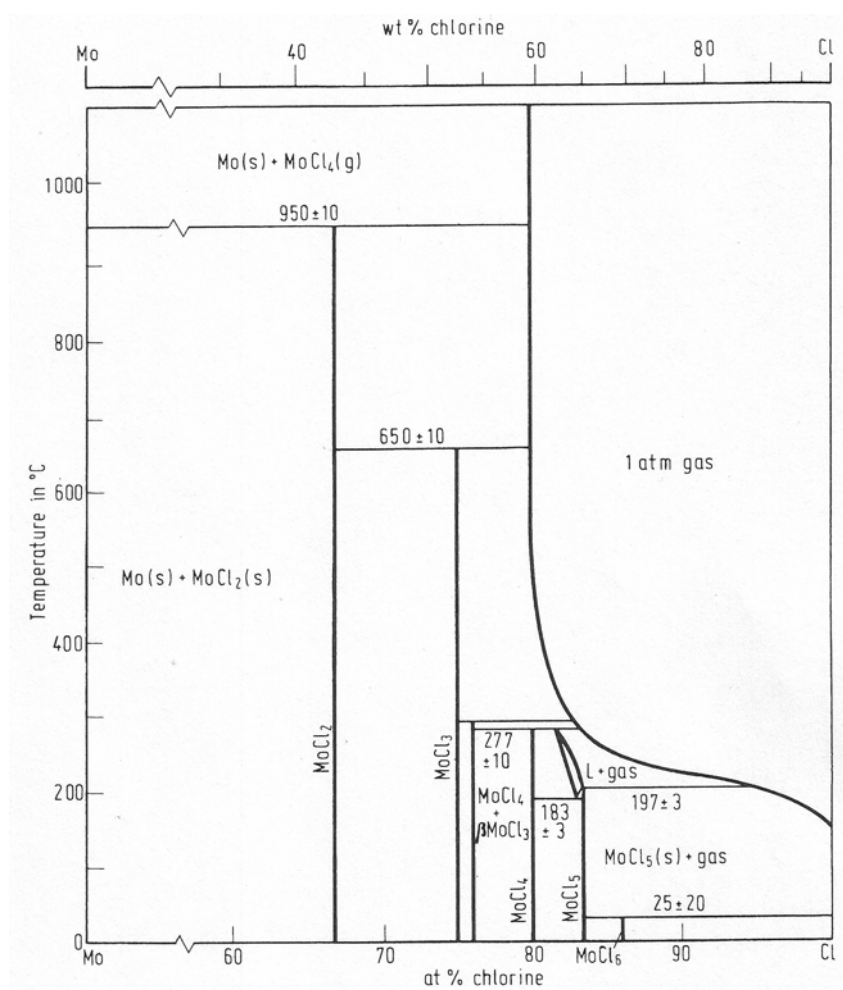


Abb. 43: Phasendiagramm des Systems Molybdän-Chlor. Aus [74] übernommen.

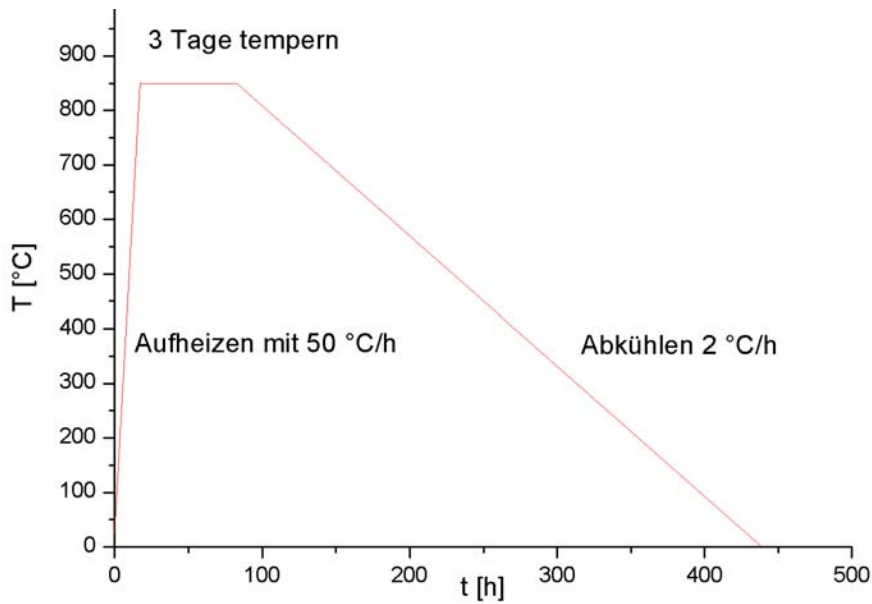


Abb. 44: Temperaturprogramm der Synthese von $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12}$.

Während des Temperns und der langen Abkühlzeit komproportionieren gasförmige Molybdänchloride MoCl_{2+x} mit dem ebenfalls in der Ampulle befindlichen Molybdän zu $\text{MoCl}_2 \equiv \{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12} \equiv \{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_4^a \equiv \{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_4^{a-a} \text{Cl}_2^a$. Der Vorteil der Beteiligung von mindestens einer gasförmigen Spezies liegt in den stark erhöhten Diffusionslängen im gasförmigen Aggregatzustand.

MoCl_2 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Bbcm$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle [1]. Ein Ausschnitt der Struktur ist in Abb. 45 gezeigt.

In der Abbildung schaut man auf die kristallographische C -Fläche. In diesen beiden Dimensionen (x, y) erfolgt auch die Verknüpfung über vier äquatoriale Cl^a -Liganden.

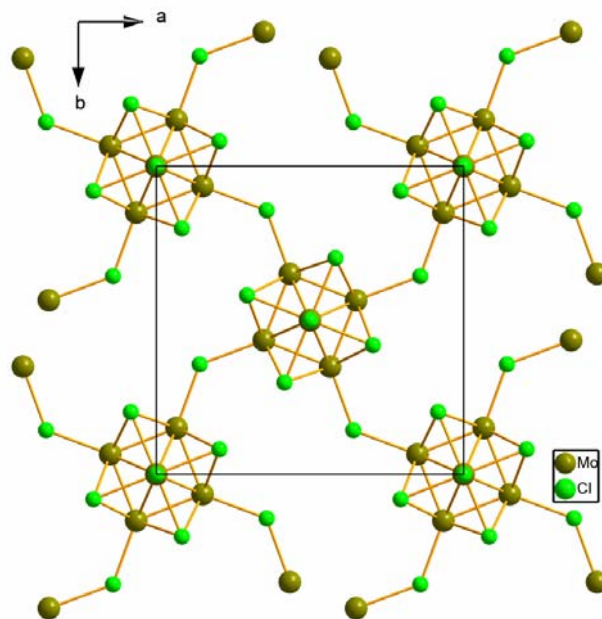


Abb. 45. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$.

Wie anhand von Abb. 46 gezeigt werden kann, erfolgt die Synthese nahezu quantitativ.

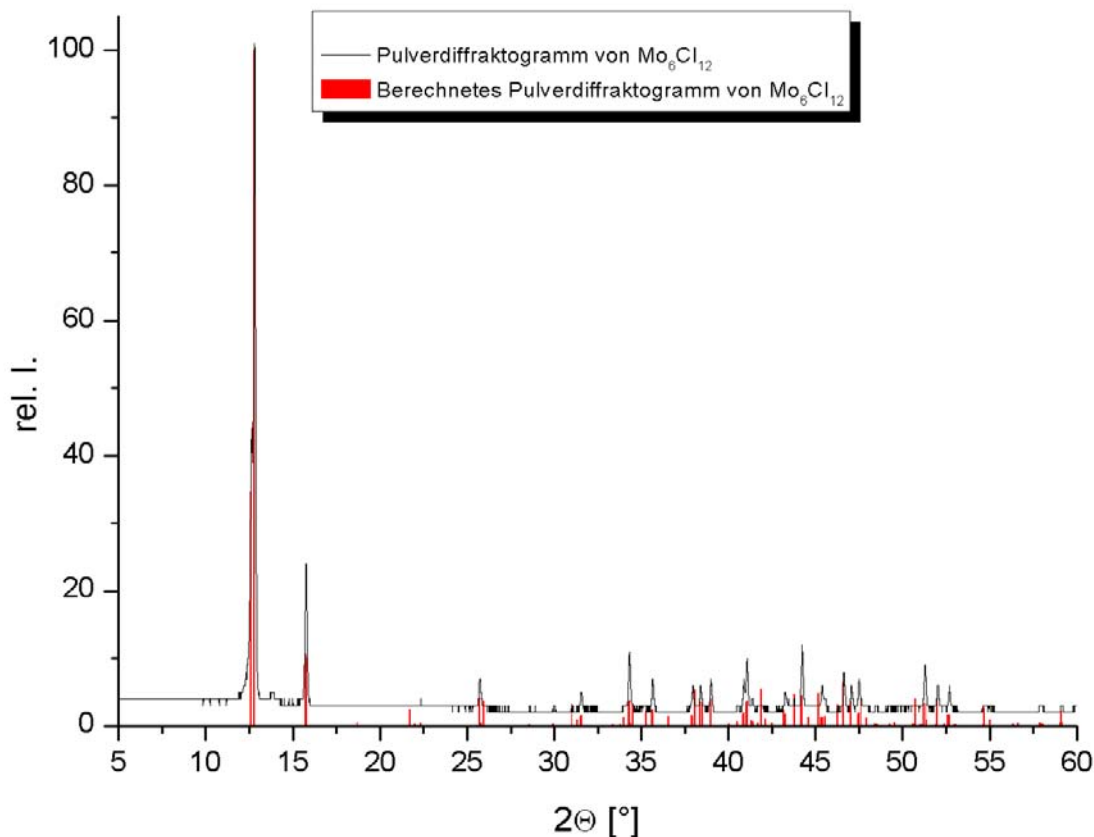


Abb. 46: Vergleich des experimentellen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von Mo₆Cl₁₂.

Um die Temperaturstabilität des Eduktes aller in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen zu kontrollieren, wurde Mo₆Cl₁₂ thermogravimetrisch untersucht. Hierzu wurde die Probe in einen gewichtskonstanten Korundtigel eingebracht und mit einem leeren Referenztiegel mit einer Heizrate von 10 K pro Minute von 22 °C - 600 °C erhitzt und dabei ständig gewogen (Abb. 47).

Die Verflüchtigung der Substanz erfolgte erst bei über 600 °C. Der stetige Massenverlust im niedrigeren Temperaturbereich ist wahrscheinlich auf Feuchtigkeit, die die Probe beim Lagern in der Atmosphäre adsorbiert haben könnte, zurückzuführen. Bei dem *Spike* bei einer Temperatur von etwa 475 °C handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein Messartefakt.

Da zur Zeit der Messung intensive Bauarbeiten im Gebäude durchgeführt wurden, und die bei der Thermogravimetrie verwendete Waage extrem empfindlich ist, scheint dies die naheliegende Ursache zu sein.

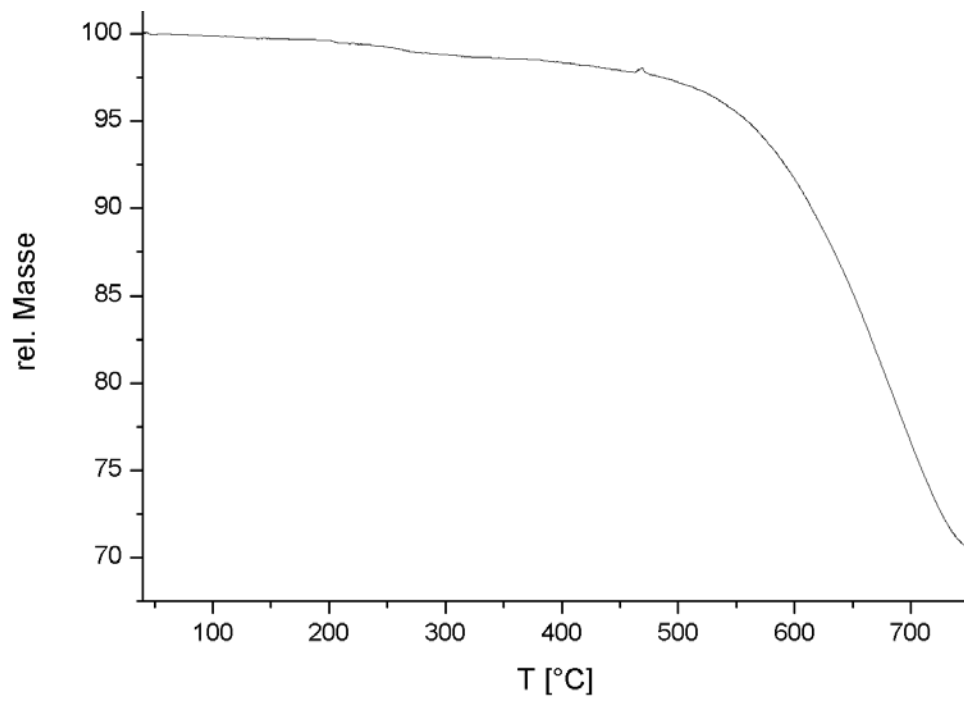


Abb. 47: Thermogravimetrie von Mo₆Cl₁₂

5.3 Neue Kristallstrukturen

5.3.1 $[\text{ML}_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ mit $\text{M} = \text{Ca}$, $\text{L} = \text{DMSO}$ und $\text{M} = \text{Mn}$, $\text{L} = \text{DMSO}$, DMF

5.3.1.1 Die Synthese von $[\text{ML}_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ mit $\text{M} = \text{Ca}$, $\text{L} = \text{DMSO}$ und $\text{M} = \text{Mn}$, $\text{L} = \text{DMSO}$, DMF

Zur Synthese der drei isotypen beziehungsweise isostrukturellen Verbindungen $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$, $[\text{Mn}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ und $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ wurden 0,1 mmol CaCl_2 (11,1 mg), beziehungsweise 0,1 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (19,8 mg) und je 0,1 mmol $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12}$ (100,1 mg) in DMSO beziehungsweise DMF gelöst und mit Cyclohexan überschichtet. Bereits am nächsten Tag konnten gut ausgeprägte Kristalle von rhomboedrischem Habitus entnommen werden.

5.3.1.2 Die Kristallstruktur des $[\text{ML}_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ mit $\text{M} = \text{Ca}$, $\text{L} = \text{DMSO}$ und $\text{M} = \text{Mn}$, $\text{L} = \text{DMSO}$, DMF

Die beiden isotypen Verbindungen $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$, $[\text{Mn}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ und die isostrukturelle Verbindung $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 48).

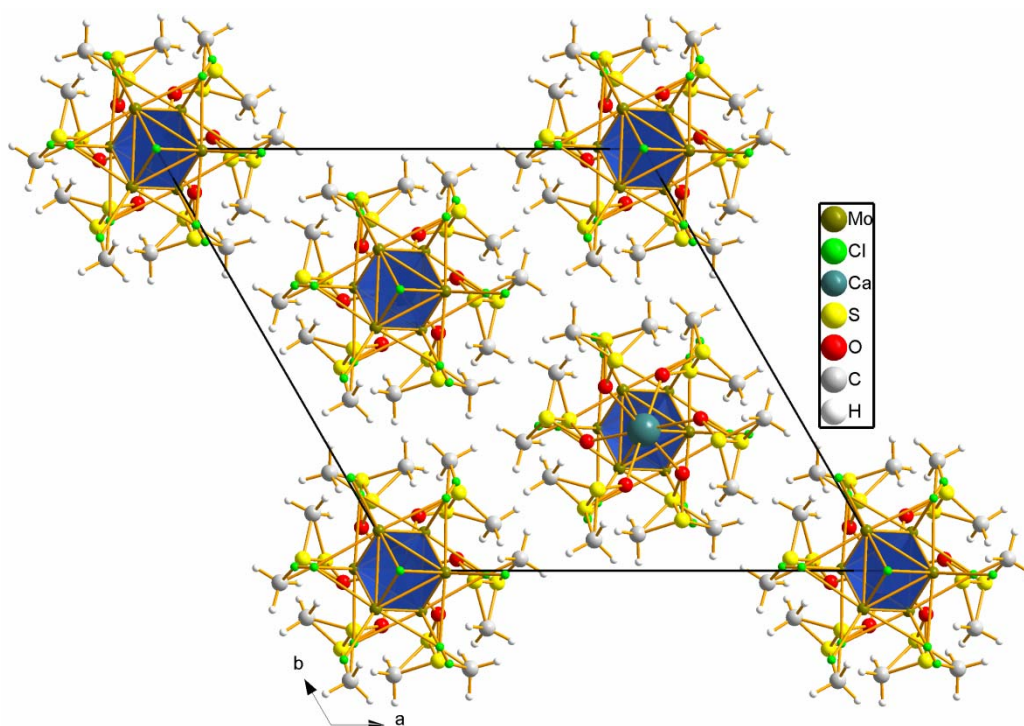


Abb. 48: Elementarzelle von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ mit Blickrichtung $[001]$.

Im Falle der beiden Verbindungen $[M^{II}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ mussten die Schwefelatome aufgrund von Fehlordnung auf zwei kristallographisch unabhängigen Lagen verfeinert werden. Der Ligand DMF in $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ liegt hingegen geordnet vor.

In den Kristallstrukturen liegen komplexe $[\text{ML}_6]^{2+}$ -Oktaeder-Kationen sowie das $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Anion vor. Die Strukturen bauen sich aus einer kubisch-dichtesten Packung der $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Anionen auf (Abb. 49). Die dadurch erzeugten Oktaederlücken werden vollständig von $[\text{ML}_6]^{2+}$ -Kationen besetzt.

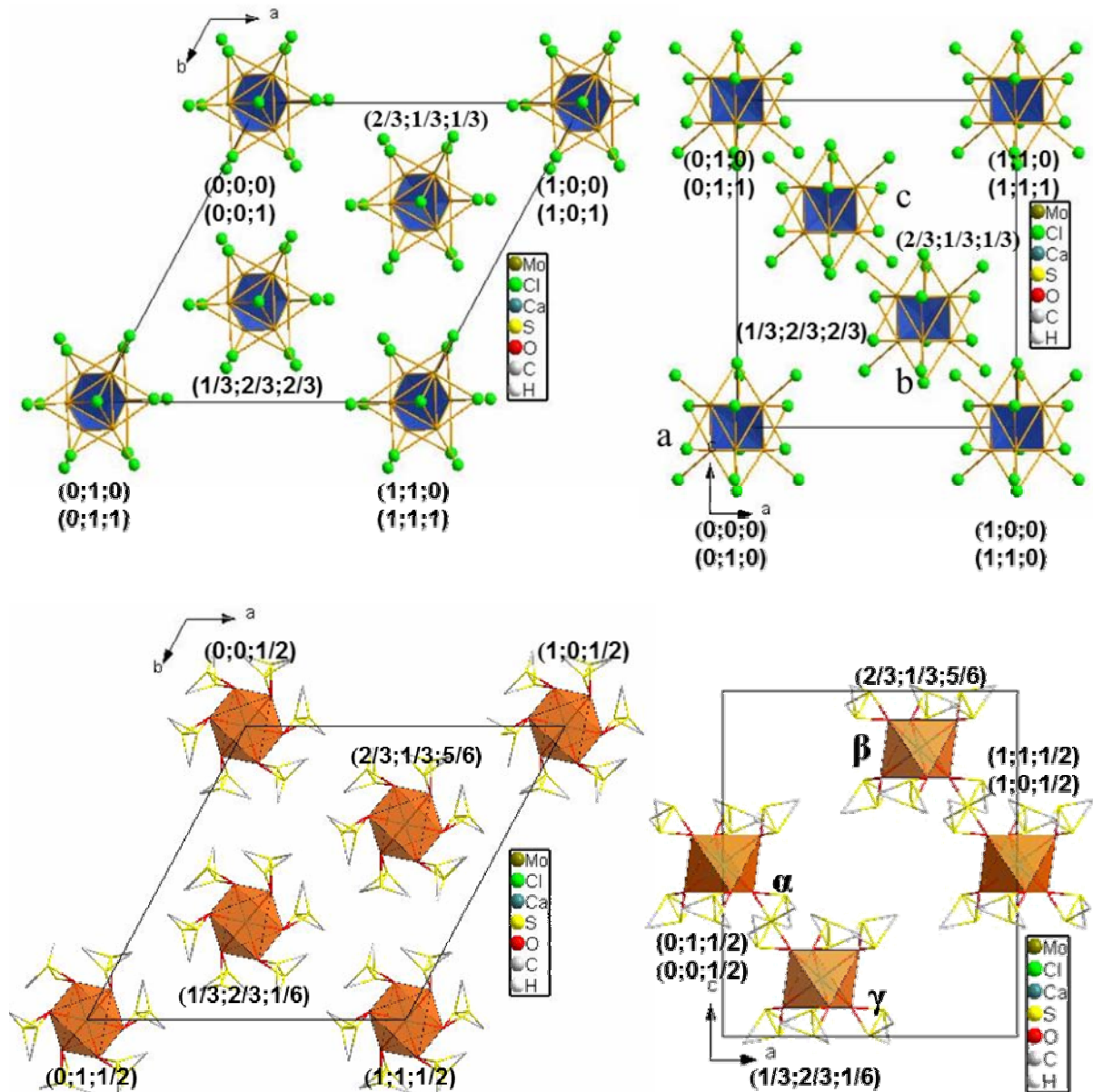


Abb. 49: Kubisch-dichteste-Packung der $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Clusteranionen (oben). Vollständige Besetzung der Oktaederlücken (unten). Blickrichtung links parallel $[001]$ und rechts parallel $[010]$. Schichtfolge a , b , c und Oktaederlücken α , β , γ sowie Koordinaten der Packungsteilchen in der Abbildung implementiert.

Durch die Packung entstehen kationische und anionische Schichten parallel [111]. Innerhalb der Schichten liegen entweder $[ML_6]^{2+}$ -Komplekkationen oder $[\{Mo_6\}Cl_{14}]^{2-}$ -Clusteranionen vor, die innerhalb einer Schicht keine Wechselwirkungen aufweisen (Abb. 50).

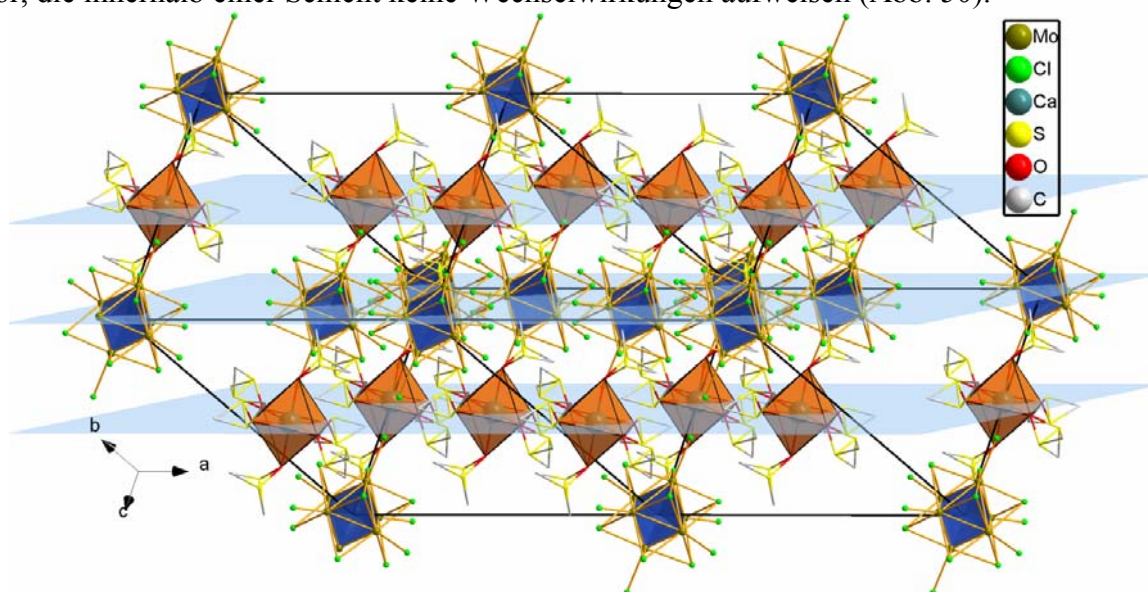


Abb. 50: Schichten parallel [111] mit orange dargestellten ML_6^{2+} -Koordinationspolyeder. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome nicht mit dargestellt.

n

Zwischen den Schichten können im Falle von $[Mn(DMF)_6][\{Mo_6\}Cl_{14}]$ Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Chloratomen und den Wasserstoffatomen der DMF-Liganden gefunden werden, $d(Cl-C)$: 377,3(5) pm.

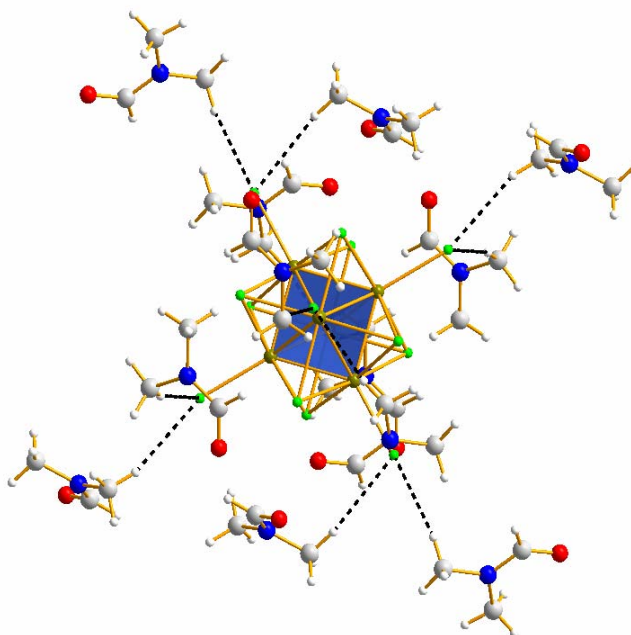


Abb. 51: Darstellung der Sekundär-Wechselwirkungen zwischen Chlor und Wasserstoff in $[Mn(DMF)_6][\{Mo_6\}Cl_{14}]$. Blickrichtung parallel [111].

Die M^{2+} -Sauerstoffabstände betragen $d(\text{Ca-O}(\text{DMSO})) = 231,7(4)$ pm, $d(\text{Mn-O}(\text{DMSO})) = 217,6(4)$ pm und $d(\text{Mn-O}(\text{DMF})) = 216,3(3)$ pm. Dennoch ist die c -Achse in $[\text{Mn}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ trotz des kleineren Komplex-Kations im Vergleich zu $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ elongiert. Die Ursache ist im größeren Abstand des $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ -Komplex-Kation zum $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ Cluster-Komplex-Anion entlang der c -Achse zu finden (777,46 pm vs. 768,13 pm). Die deutlich längeren a - und b -Achsen in $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ kommen durch den größeren DMF-Liganden zustande. Die kürzere c -Achse ist auf die Planarität, beziehungsweise Ausordnung des DMF-Liganden zurückzuführen, während die Fehlordnung in den beiden Verbindungen mit DMSO-Liganden die Planarität scheinbar aufhebt und c -Komponenten aufweist.

Eine Darstellung der betreffenden $[\text{ML}_6]^{2+}$ findet sich in Abbildung 52. Relevante Winkel und Abstände sowie die Volumina sind in Tab. 3 aufgeführt. Durch die hohe Symmetrie der Verbindung gibt es nur je zwei kristallographisch unterscheidbare Abstände und Winkel. Die Abstände sind zudem innerhalb der Fehlergrenzen identisch und wurden gemittelt.

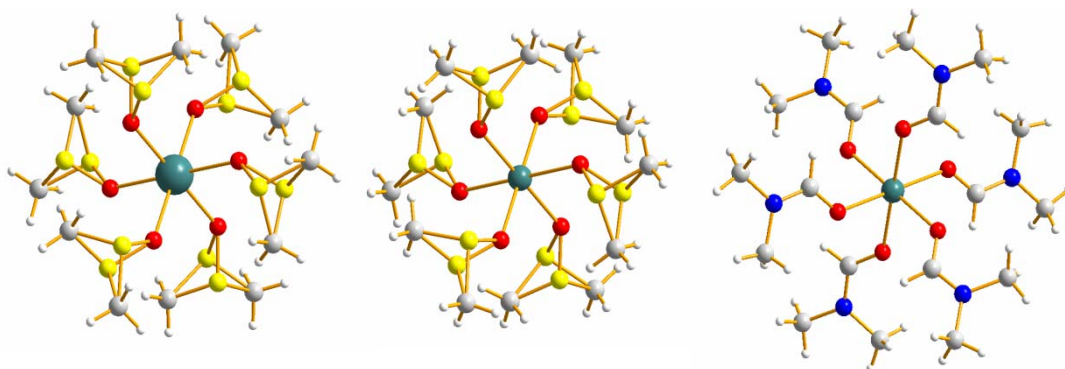


Abb. 52: $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ und $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]^{2+}$ mit Blickrichtung parallel $[001]$.

Kozhomuratova et al. publizierten 2006 die Kristallstruktur des $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ [75]. Wider Erwarten kristallisiert diese Verbindung jedoch nicht in der Raumgruppe $R\bar{3}$, sondern in $P\bar{1}$. Vergleicht man das dort abgebildete Komplex-Kation $[\text{Ca}(\text{DMF})_6]^{2+}$ mit dem in dieser Arbeit synthetisierten Komplex-Kation $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]^{2+}$, so sind die Unterschiede offensichtlich (Abb. 48). Das Kristallsystem und die Metrik des $[\text{Ca}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ ist triklin, $a = 1018,9$ pm; $b = 1020,6$ pm; $c = 1237,7$ pm; $\alpha = 98,814^\circ$; $\beta = 103,56^\circ$; $\gamma = 98,596^\circ$. Berechnet man die reduzierte Zelle des in dieser Arbeit dargestellten $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$, so erhält man: triklin, $a = b = c = 1018,9$ pm; $\alpha = \beta = \gamma = 103,16^\circ$ – die reduzierten Elementarzellen sind also unterschiedlich und die Verbindungen damit nicht isotyp.

In Tabelle 5 werden die drei in dieser Arbeit und der von *Kozhomuratova et al.* beschriebene $[M^{II+}L_6]^{2+}$ -Oktaeder miteinander verglichen. Die interatomaren Abstände sind stimmig. Die Ca-O-Abstände in der Verbindung von *Kozhomuratova* sind natürlich länger (ca. 6,5 %) als die Mn-O-Abstände in der $[Mn(DMF)_6]^{2+}$.

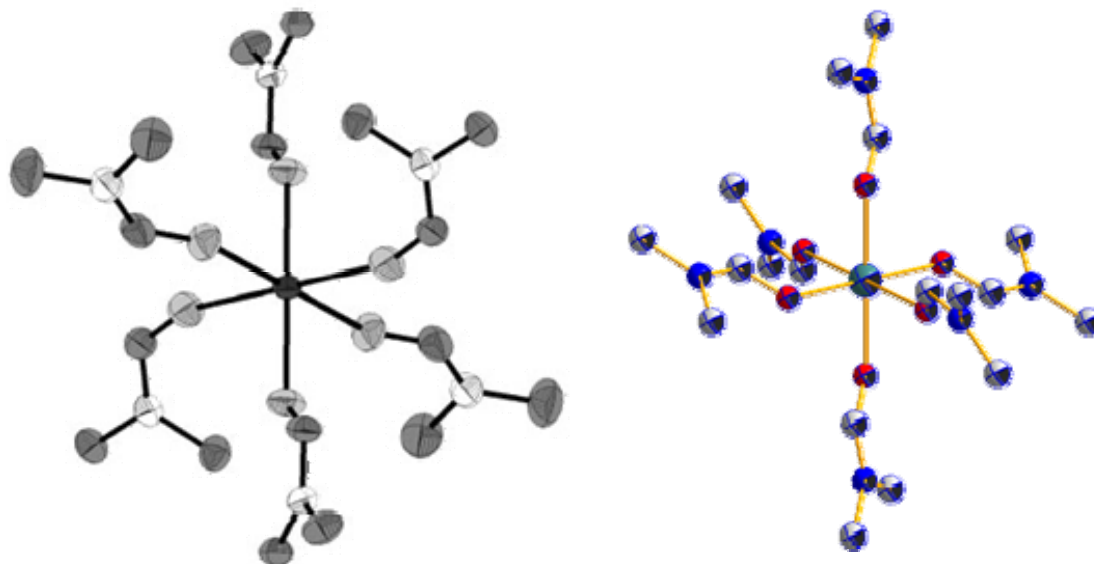


Abb. 53: $[Ca(DMF)_6]^{2+}$ (links) und $[Mn(DMF)_6]^{2+}$ (rechts). Linke Abbildung aus [75] entnommen.

Wie in Abbildung 49 zu erkennen ist, führt dies zu einer größeren Streckung und nahezu Planarität der DMF-Liganden, wenn diese zu Mn^{2+} koordinieren. Im $[Ca(DMF)_6]^{2+}$ hingegen sind die äquatorialen DMF-Moleküle in $[Ca(DMF)_6]^{2+}$ zum Ca^{2+} -Komplexzentrum hin ausgerichtet – es liegen als unterschiedliche Konformationen vor. Die Ursache für die unterschiedlichen M^{2+} -Koordinationen und die daraus resultierende nicht-isomorphe Kristallstruktur ist wahrscheinlich in Packungseffekten zu suchen, die erst bei den etwas längeren Ca-O-Abständen energetisch relevant werden.

Der Durchmesser von $[\{Mo_6\}Cl_{14}]^{2-}$ in $[Mn(DMF)_6][\{Mo_6\}Cl_{14}]$ beträgt 854 pm, jener von $[Mn(DMF)_6]^{2+}$ 1100 pm. Der Radienquotient r^-/r^+ beträgt 0,77, und es resultiert der NaCl-Typ..

Tab. 5: Abstände und Winkel in den $[ML_6]^{2+}$ -Oktaedern.

Abstände [pm] Winkel [°]	$[Ca(DMSO)_6]$	$[Mn(DMSO)_6]$	$[Mn(DMF)_6]$	$[Ca(DMF)_6]$ [75]
$d(M^{II+}-O)$ [pm]	232,0(4)	217,6(5)	216,3(3)	228,2(2)-233,7(2)
$\varphi(O-M^{II+}-O)$ [°]	87,9(2), 92,1(2)	88,5(2), 91,5(2)	87,9(1), 92,2(1)	-
$V [\cdot 10^6 \text{ pm}^3]$	3493,0(7)	3443,4(7)	3691,5(7)	1213,22(8)

Tab. 6: Kristallstruktur- und Strukturlösungsdetails von $[M^{II+}L_6][\{Mo_6\}Cl_{14}]$.

Verbindung	$[Ca(DMSO)_6][Mo_6Cl_{14}]$	$[Mn(DMSO)_6][Mo_6Cl_{14}]$	$[Mn(DMF)_6][Mo_6Cl_{14}]$
Summenformel	$C_{12}H_{36}CaCl_{14}Mo_6O_6S_6$	$C_{12}H_{36}MnCl_{14}Mo_6O_6S_6$	$C_{18}H_{42}Cl_{14}MnMo_6N_6O_6$
Zellparameter [pm / °]	$a = b = 1620,3(2)$ $c = 1536,3(2)$	$a = b = 1599,7(2)$ $c = 1553,8(2)$	$a = b = 1735,5(2)$ $c = 1415,3(2)$
Zellvolumen [10^6 pm ³]	3493,0(7)	3443,6(8)	3691,5(7)
Formeleinheiten	3	3	3
Kristallsystem	trigonal	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
Kristallhabitus	Rhomboeder	Rhomboeder	Rhomboeder
Kristallfarbe	orange	orange	orange
Messtemperatur [76]	293	293	293
Messgerät	IPDSI Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Mono- chromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)	IPDSI Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Mono- chromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)	IPDSI Mo-K $_{\alpha}$ (Graphit-Mono- chromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$, $\Delta\varphi = 2^\circ$	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$, $\Delta\varphi = 2^\circ$	$0^\circ \leq \varphi \leq 200^\circ$, $\Delta\varphi = 2^\circ$
Detektorabstand [51]	60	60	60
Anzahl der Bilder	100	100	100
Belichtungszeit [min]	7	5	5
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
T min / max	0,5854 / 0,7004	0,0368 / 0,0678	0,0950 / 0,1722
Messbereich 2θ [°]	3,02 – 28,06	3,8 – 56,3	3,8 – 56,3
Indexbereich	$h_{\min} / h_{\max} -21 / 21$ $k_{\min} / k_{\max} -21 / 21$ $l_{\min} / l_{\max} -20 / 20$	$-21 / 21$ $-20 / 21$ $-18 / 20$	$-22 / 22$ $-22 / 22$ $-18 / 18$
F(000)	2286	2301	2265
Abs.koeff. [mm ⁻¹]	2,777	2,967	2,524
Dichte _{calc} [g / cm ³]	2,254	2,308	2,113
R _{int}	0,0684	0,1019	0,0714
Strukturlösung	SIR-92	SIR-92	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL	SHELXL	SHELXL
Gemessene Reflexe	11080	11047	11745
Beobachtete Reflexe	4892	3671	6638
Unabhängige Reflexe	1874	1830	1982
σ -Schranke	[$I < 2\sigma(I)$]	[$I < 2\sigma(I)$]	[$I < 2\sigma(I)$]
R1 (beob. / alle)	0,0300 / 0,0761	0,0366 / 0,1011	0,0275 / 0,0490
wR2 (beob. / alle)	0,0511 / 0,0584	0,0683 / 0,0803	0,0556 / 0,0596
S (alle)	0,842	0,846	0,902
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [10^6 e pm ⁻³]	-0,461 / 0,628	-0,629 / 0,570	-0,755 / 0,441
Anzahl Parameter	81	80	84
Wichtung a / b	0,0288 / 0	0,0339 / 0	0,0277 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

5.3.1.3 Das IR-Spektrum von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

Abbildung 54 zeigt das IR-Spektrum von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Literatur [71, 77].

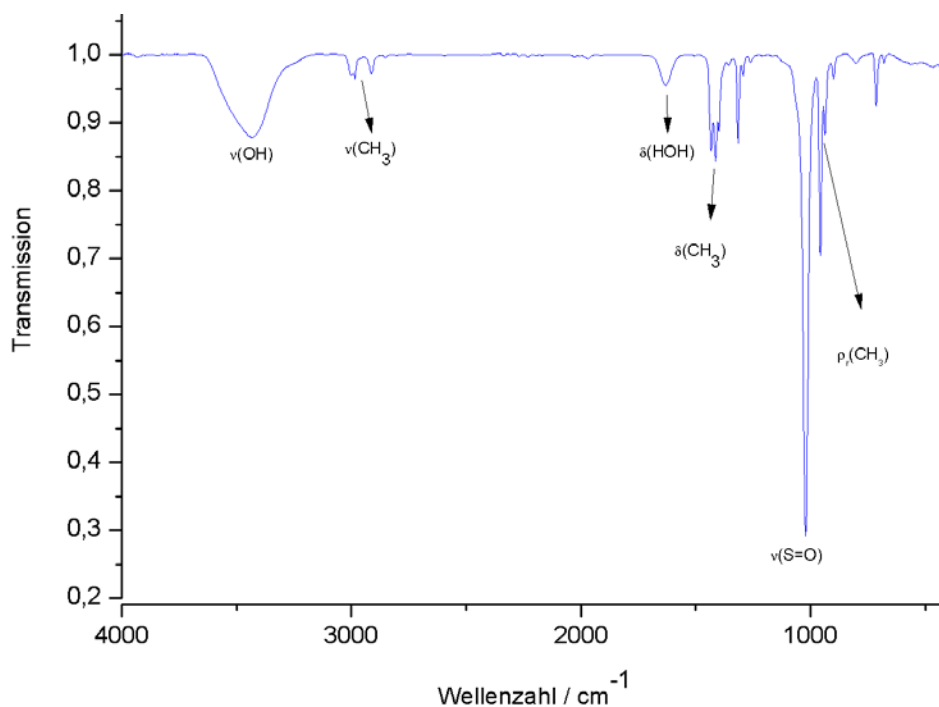


Abb. 54: IR-Spektrum von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ (KBr-Pressling).

Tab. 7: Zugeordnete Schwingungsübergänge von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ [71, 77, 78].

Schwingung	Wellenzahlen $[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahlen Lit. $[\text{cm}^{-1}]$
$\nu(\text{OH})$	3430	3200-3400
$\nu(\text{CH}_3)$	2910, 2985	2850-2960
$\delta(\text{HOH})$	1633	1600-1630
$\delta(\text{CH}_3)$	1398, 1416, 1434	1430-1470
$\nu(\text{S}=\text{O})$	1022	1040-1060
$\rho_r(\text{CH}_3)$	937, 956	930-960

5.3.1.4 Das EDX-Spektrum von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

An der Verbindung $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ wurde ergänzend noch EDX-Spektroskopie durchgeführt. Die Integrale der Signale lassen dabei auf die gleiche Stöchiometrie schließen wie sie die Einkristallstrukturanalyse bereits gezeigt hat. Die Aussagekraft der integrierten Signale ist dabei umso geringer je kleiner die atomare Masse der detektierten Elemente ist.

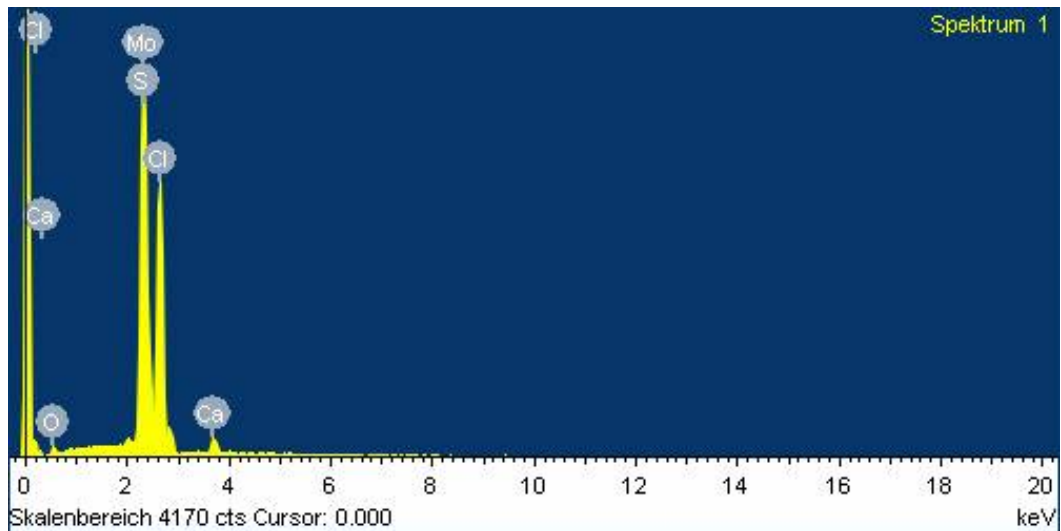


Abb. 55: EDX-Spektrum von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$.

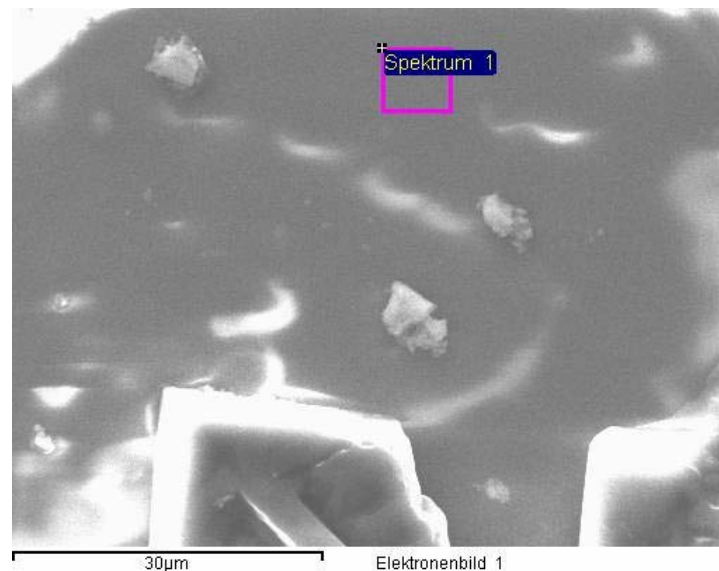


Abb. 56: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kristalloberfläche von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ und mittels EDX-Spektroskopie untersuchter Bereich.

Als Standard für die Integration dienten folgende Stoffe: O: SiO₂
 Ca: Wollastonit
 S: FeS₂
 Mo: Mo
 Cl: KCl

Tab. 8: Integrierte Signale.

Element	Massenprozent	Atomprozent	theor. Atomprozent
O	4,91	14,86	13,33
S	13,02	19,64	13,33
Cl	32,71	44,64	31,11
Ca	2,23	2,70	2,22
Mo	36,03	18,17	13,33

Abbildung 55 zeigt das EDX-Spektrum von [Ca(DMSO)₆][{Mo₆}Cl₁₄]. Abbildung 56 eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von [Ca(DMSO)₆][{Mo₆}Cl₁₄]. In Tabelle 8 sind die integrierten Signale aufgeführt. Die quantitative Aussagekraft ist dabei umso geringer, je leichter das detektierte Element ist. Ein Kohlenstoffsignal wurde aufgrund von Uneindeutigkeit nicht integriert. Daraus resultiert die Überschätzung der gemessenen Atomprozent im Vergleich mit den theoretischen (Tab. 8).

5.3.2 [(DMSO)₂H]₂[{Mo₆}Cl₁₄]

5.3.2.1 Die Synthese von [(DMSO)₂H]₂[{Mo₆}Cl₁₄]

Zur Synthese von [(DMSO)₂H]₂[{Mo₆}Cl₁₄] wurden 0,1 mmol Ce(NO₃)₃, 0,2 mmol 12-Krone-4 und 0,1 mmol {Mo₆}Cl₁₂ in einem Lösemittelgemisch aus MeOH, HCl (37 %) und DMSO im Verhältnis 1:1:1 gelöst. Ziel des Ansatzes war es Ce³⁺ mit 12-Krone-4 zu komplexieren und mit [{Mo₆}Cl₁₄]²⁻ ein geeignetes Anion zur Ausbildung eines Kristalls zur Verfügung zu stellen. Nach mehreren Tagen isothermen Verdampfens konnten orange, plättchenförmige und für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle entnommen werden.

5.3.2.2 Die Kristallstruktur des [(DMSO)₂H]₂[{Mo₆}Cl₁₄]

Die Verbindung [(DMSO)₂H]₂[{Mo₆}Cl₁₄] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 57). Neben dem [{Mo₆}Cl₁₄]²⁻-Cluster-Komplex-Anion, liegen hier protonierte DMSO-Moleküle, die über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden, vor. Obwohl das Proton natürlich nicht in der Differenz-Fourierkarte gefunden werden konnte, ist das protonierte DMSO-Dimer aus Gründen der Ladungsneutralität zwingend erforderlich.

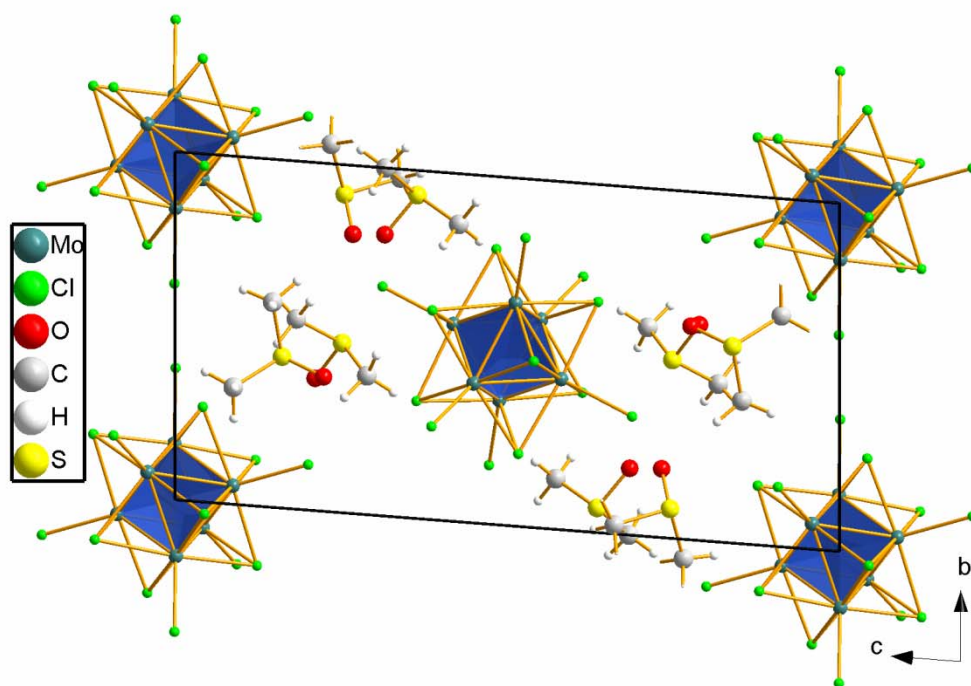


Abb. 57: Elementarzelle von [(DMSO)₂H]₂[{Mo₆}Cl₁₄] mit Blickrichtung [100].

Unprotoniertes DMSO ist aufgrund der sp^2 -Hybridisierung des Schwefelatoms planar. Somit bietet sich unter Umständen eine röntgenographische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen unprotoniertem und protoniertem DMSO an. Eine Differenzierung über Bindungswinkel und -längen, ist hier allerdings nicht durchführbar, da alle DMSO-Moleküle fehlgeordnet vorliegen und so die charakteristische Nicht-Planarität eines protonierten DMSO-Moleküls zur Diskussion des Sachverhalts nicht herangezogen werden kann (Abb. 58). Protonierte DMSO-Moleküle, die über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren, sind jedoch in der Literatur beschrieben.[79].

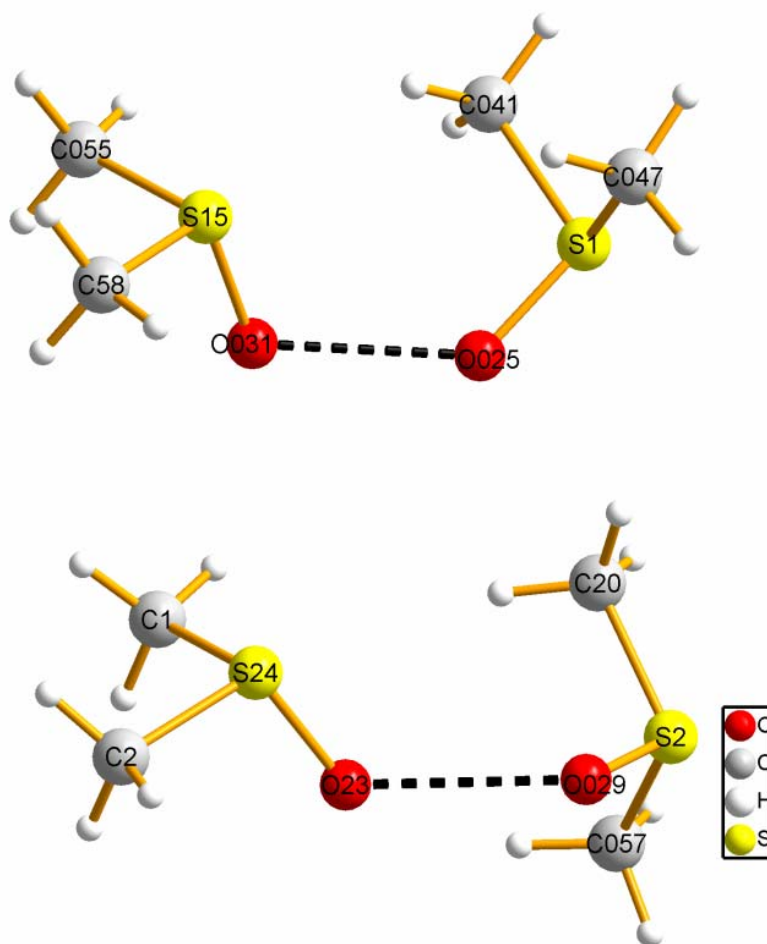


Abb. 58: DMSO-Moleküle in $[(\text{DMSO})_2\text{H}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

Der von *Denisov et al.* gemessene O-O Abstand in einem solchen protonierten DMSO-Dimer beträgt 240,5 pm [78]. Die Sauerstoffabstände in der hier besprochenen Verbindung betragen $d(\text{O23-O029}) = 240(1)$ pm und sogar nur $d(\text{O031-O025}) = 239(1)$ pm. Das Vorliegen zweier protonierter DMSO-Paare, die sich über eine starke Wasserstoffbrückenbindung stabilisieren, ist also plausibel. Des Weiteren muss für die Verbindung Ladungsneutralität gelten. Tabelle 9 fasst relevante Abstände und Winkel zusammen. In Tabelle 10 finden sich Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung.

Tab. 9: Abstände und Winkel von $[(\text{DMSO})_2\text{H}]^+$.

Atomsymbole	Abstände [pm], Winkel [°]
$d(\text{O031-O025})$	239(1)
$d(\text{S15-O031})$	153,4(9)
$d(\text{S1-O025})$	154,1(6)
$\varphi(\text{S15-O031-O025})$	119,3(5)
$\varphi(\text{S1-O025-O031})$	131,4(4)
$d(\text{O23-O029})$	240(1)
$d(\text{S24-O23})$	153,7(7)
$d(\text{S2-O029})$	153,2(6)
$\varphi(\text{S24-O23-O029})$	119,7(4)
$\varphi(\text{S2-O029-O23})$	115,2(4)

Tab. 10: Kristallstruktur- und Strukturlösungsdetails von [(DMSO)₂H]₂[{Mo₆}Cl₁₄].

Verbindung	[(DMSO) ₂ H] ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄]	
Summenformel	C ₈ H ₂₄ S ₄ O ₄ Mo ₆ Cl ₁₄	
Zellparameter [pm / °]	<i>a</i> = 979,9(2)	<i>α</i> = 84,95(2)
	<i>b</i> = 1002,4(2)	<i>β</i> = 80,17(2)
	<i>c</i> = 1944,0(3)	<i>γ</i> = 85,99(2)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	1871(7)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Kristallhabitus	Plättchen	
Kristallfarbe	gelb	
Messtemperatur [76]	293	
Messgerät	IPDSI Mo-K _α (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm, 50 kV, 30 mA)	
Detektorabstand [51]	60	
Anzahl der Bilder	125	
Belichtungszeit [min]	5	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T min / max	0,4676 / 0,7153	
Messbereich 2θ [°]	3,8 – 56,3	
Indexbereich	<i>h</i> _{min} / <i>h</i> _{max}	-11 / 11
	<i>k</i> _{min} / <i>k</i> _{max}	-13 / 13
	<i>l</i> _{min} / <i>l</i> _{max}	-25 / 25
F(000)	1316	
Abs.koeff. [mm ⁻¹]	3,191	
Dichte _{calc} [g / cm ³]	2,457	
R _{int}	0,0523	
Strukturlösung	SIR-92	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	22202	
Beobachtete Reflexe	8295	
Unabhängige Reflexe	7134	
σ-Schranke	[I < 2σ(I)]	
R1 (beob. / alle)	0,0559 / 0,0620	
wR2 (beob. / alle)	0,1515 / 0,1590	
S (alle)	1,080	
Extinktionskoeffizient	0,0276(12)	
Δρ _{min} / _{max} [10 ⁶ e pm ⁻³]	-2,335 / 1,754	
Anzahl Parameter	327	
Wichtung <i>a</i> / <i>b</i>	0,1139 / 0,9107	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

5.3.2.3 Das IR-Spektrum von $[(\text{DMSO})_2\text{H}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

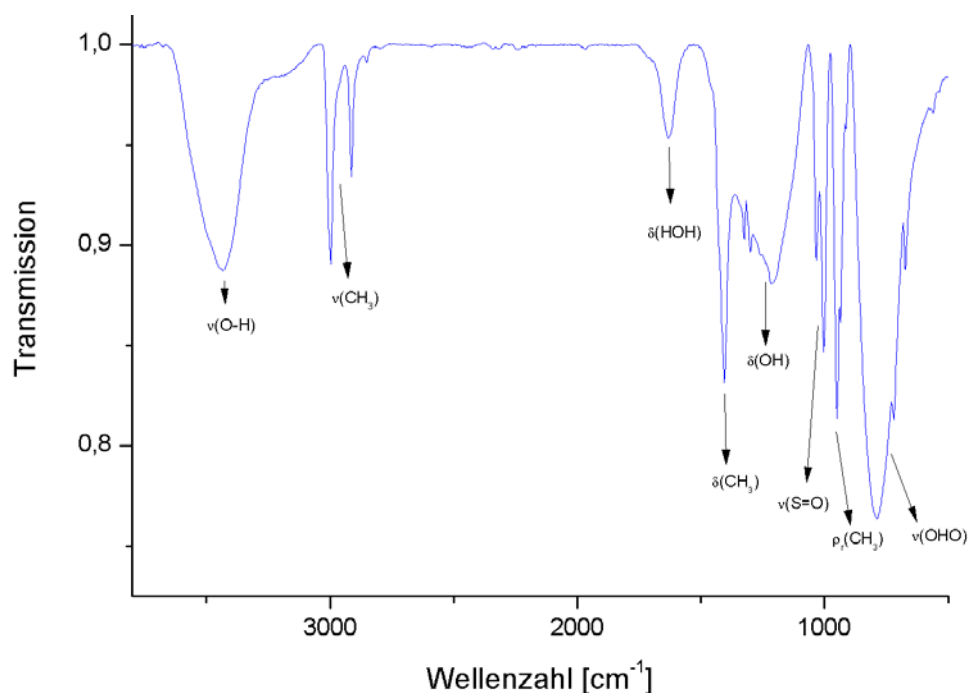


Abb. 59: IR-Spektrum von $[(\text{DMSO})_2\text{H}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ (KBr-Pressling).

In Abbildung 59 ist das IR-Spektrum von $[(\text{DMSO})_2\text{H}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ zu sehen. Die sehr breite Bande im Bereich $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ist der Streckschwingung des protonierten DMSO-Dimers zuzuordnen: $\nu(\text{OHO}, \text{DMSO}\cdots\text{H}\cdots\text{DMSO})$. Die auffällige Progression im niederenergetischen Bereich der Bande kommt wahrscheinlich auch durch Überlagerung mit Schwingungen des über KBr eingeschleppten Wassers zustande ($\rho_{\text{rocking}}, \rho_{\text{twisting}}, \rho_{\text{wagging}}$).

Tab.11: Zugeordnete Schwingungsübergänge von $[(\text{DMSO})_2\text{H}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ [71, 77, 78].

Schwingung	Wellenzahlen [cm^{-1}]	Wellenzahlen Lit. [cm^{-1}]
$\nu(\text{OH})$	3430	3200-3400
$\nu(\text{CH}_3)$	2996, 2940	2850 -2960
$\delta(\text{HOH})$	1633	1600-1633
$\delta(\text{CH}_3)$	1406	1430-1470
$\delta(\text{OH})$	~1300	1260-1410
$\nu(\text{S}=\text{O})$	1004, 1034	1040-1060
$\rho_r(\text{CH}_3)$	951	930 -960
$\nu(\text{HOH})$	580-890	600-900 ^[78]

5.3.3 $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

5.3.3.1 Die Synthese von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

Zur Synthese von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ wurden 0,1 mmol (100 mg) $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12}$, 0,1 mmol (27,2 mg) HgCl_2 und 0,1 mmol (27,2 mg) B15-K-5 in salzsaurem Acetonitril gelöst. Nach wenigen Tagen isothermen Verdampfens konnten gelbe Kristalle von säulenartigem Habitus selektiert und einer Einkristallstrukturmessung unterzogen werden.

5.3.3.2 Die Kristallstruktur von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

$[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 60). Hierbei handelt es sich laut CSD um die erste Kristallstrukturbestimmung einer Verbindung mit Benzo-15-K-5-komplexiertem Kation und dem $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Komplex-Anion [50].

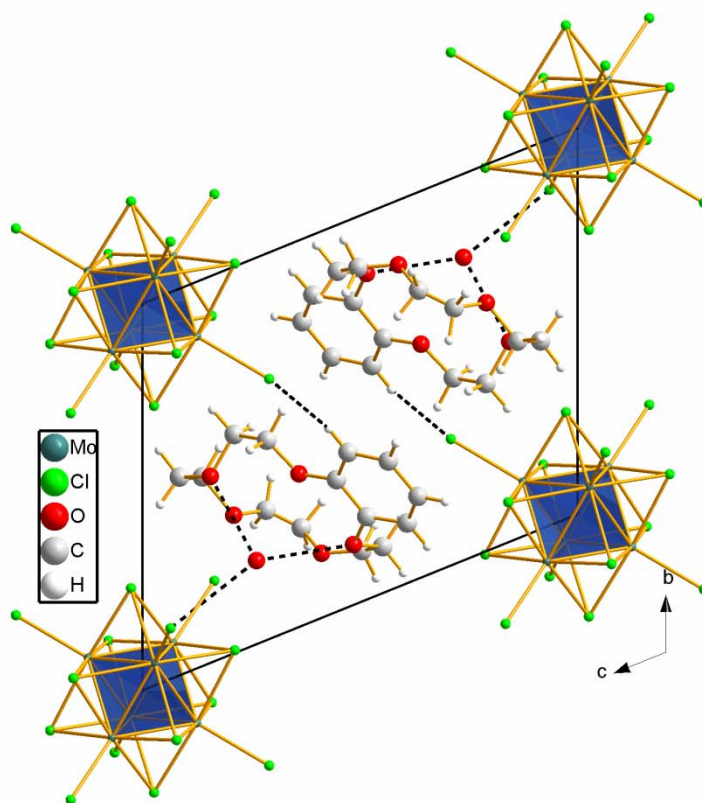


Abb.60: Elementarzelle von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ mit Blickrichtung $[100]$.

Als Kationen liegen in dieser Verbindung zwei Hydroniumionen $[\text{H}_3\text{O}]^+$ pro Formeleinheit vor, die über Wasserstoffbrückenbindungen von Benzo15-K-5 komplexiert werden. Die O(Kronenether)-O(H_3O^+)-Abstände liegen zwischen 278,9(9) und 298(1) pm. Zusätzlich liegen zwei Cl^{a} -Atome zweier benachbarter $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}$ -Cluster-Komplex-Anionen im Abstand

320,3(8) und 329,3(7) pm vor. Wasserstoffatome konnten in der Differenz-Fourierkarte nicht gefunden werden.

Tabelle 12 fasst entsprechende Abstände zusammen. Abbildung 61 zeigt die Umgebung des Hydroniumions.

Tab. 12: Interatomare Abstände in $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]^+$.

Atomsymbole	Abstände [pm]
d(OW1-O1)	288(1)
d(OW1-O4)	293(1)
d(OW1-O7)	287(1)
d(OW1-O10)	278,4(8)
d(OW1-O13)	298(1)
d(OW1-Cl05)	320,3(8)
d(OW1-Cl07)	329,3(7)

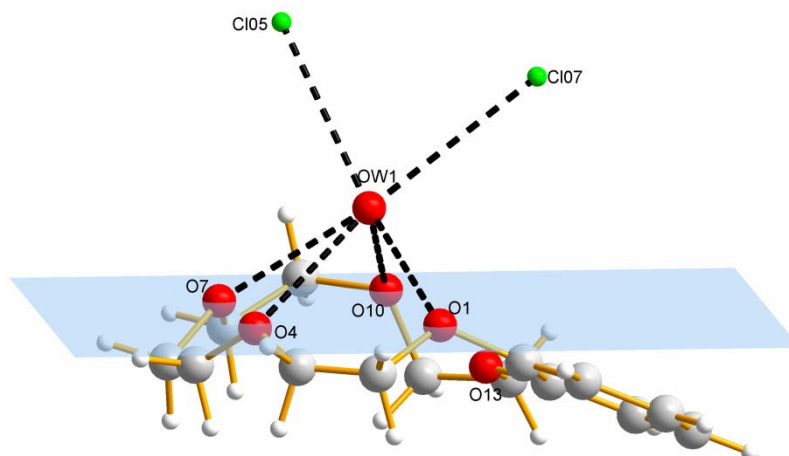


Abb. 61: H_3O^+ -Koordination in $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]^+$.

Vier der fünf Kronenether-Heteroatome befinden sich auf einer Ebene. O13 liegt 91,0(7) pm unter der Ebene. Daraus resultiert ein etwas größerer Abstand zum Sauerstoff des Hydroniumions $d(\text{OW1-O13}) = 298(1)$ pm. Das Hydroniumion ist 150,8(7) pm über der von O1 bis O10 aufgespannten Ebene lokalisiert.

In Tabelle 13 sind Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung zusammengefasst.

Tab. 13: Kristallstruktur- und Strukturlösungsdetails von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

Verbindung	$[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$	
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_7\text{Mo}_3\text{O}_6$	
Zellparameter [pm / °]	$a = 919,2(1)$	$\alpha = 111,33(2)$
	$b = 1121,3(2)$	$\beta = 99,14(2)$
	$c = 1378,3(2)$	$\gamma = 92,23(2)$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1299,3(3)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Kristallhabitus	Säule	
Kristallfarbe	gelb	
Messtemperatur [76]	293	
Messgerät	IPDSI Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$, 50 kV, 30 mA)	
Detektorabstand [51]	60	
Anzahl der Bilder	125	
Belichtungszeit [min]	15	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T min / max	0,7005 / 0,7744	
Messbereich 2θ [°]	3,8 – 56,3	
Indexbereich	$h_{\text{min}} / \text{max}$	-12 / 12
	$k_{\text{min}} / \text{max}$	-14 / 14
	$l_{\text{min}} / \text{max}$	-18 / 18
F(000)	794	
Abs.koeff. [mm^{-1}]	2,173	
Dichte _{calc} [g / cm^3]	2,097	
R_{int}	0,1020	
Strukturlösung	SIR-92	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	15679	
Beobachtete Reflexe	5792	
Unabhängige Reflexe	2224	
σ -Schranke	[$I < 2\sigma(I)$]	
R1 (beob. / alle)	0,0399 / 0,1419	
wR2 (beob. / alle)	0,0575 / 0,0727	
S (alle)	0,722	
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [10^6 e pm^{-3}]	-0,784 / 0,702	
Anzahl Parameter	273	
Wichtung a / b	0,0165 / 0	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

5.3.3.3 Thermogravimetrie von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

Die Thermogravimetrie an $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ zeigt im gemessenen Temperaturbereich zwei Massenverluste (Abb. 62). Die molare Masse der Verbindung beträgt 1640 g/mol. Bei dieser Messung erfolgt die Zersetzung der organischen Kationenteilstruktur in mehreren Schritten. Eine genauere Zuordnung ist aufgrund der sehr flachen Massenverluststufen nicht möglich.

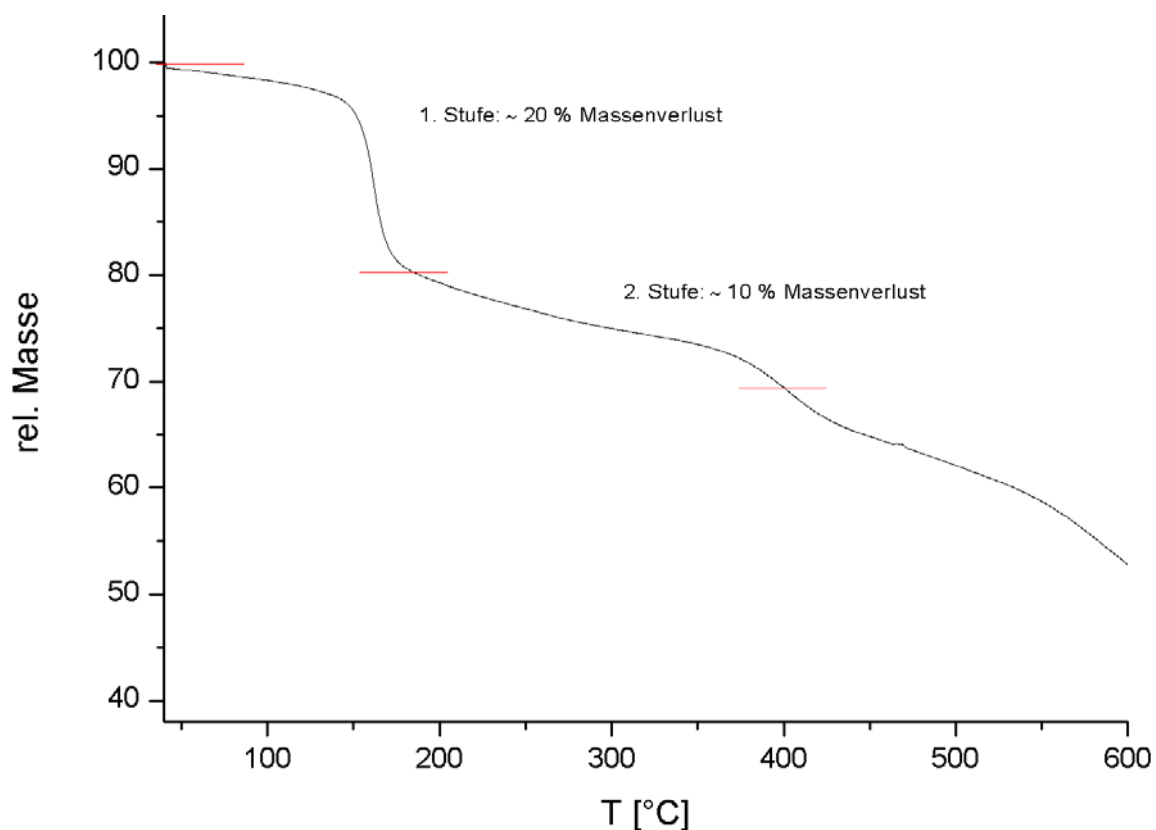


Abb. 62: Thermogravimetrie von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

Tab. 14: Massenverluste bei der Thermogravimetrie von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

T [°C]	rel. Masse [%]	Zuordnung
160	20	Kronenether
285	10	Kronenether

5.3.4 $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$

5.3.4.1 Die Synthese von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$

Zur Synthese von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$ wurden 0,2 mmol (24,2 mg) RbCl, 0,4 mmol (129,6 mg) B15-K-5 in einem Lösemittelgemisch aus Salzsaurer DMSO und Methanol im Verhältnis 1:1 gelöst. Nach mehreren Tagen konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle selektiert werden.

Zielsetzung des Ansatzes war $[\text{Rb}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ um eine Vergleichbarkeit zu Verbindung $[\text{Rb}(\text{12-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ herzustellen.

5.3.4.2 Die Kristallstruktur von

$[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$

$[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 63). Hierbei handelt es sich, laut CSD-Datenbankrecherche, um die erste Kristallstrukturbestimmung einer Verbindung mit Benzo-15-K-5-komplexiertem Kation (2:1) und dem $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Komplex-Anion [50].

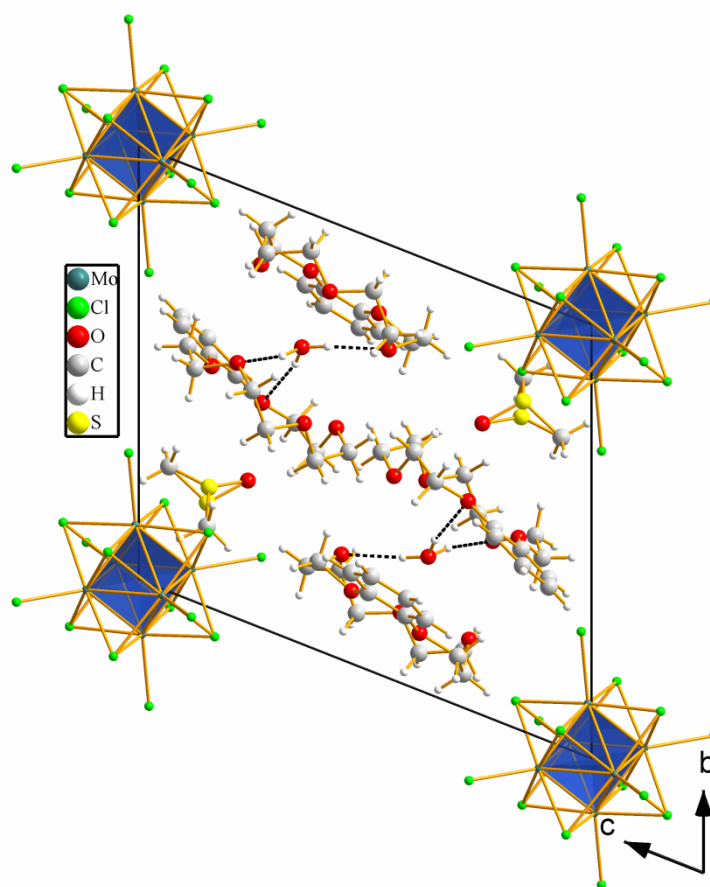


Abb. 63: Die Elementarzelle von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$ in Blickrichtung [100].

Pro isoliertem, anionischen Cluster-Komplex-Anion $\{Mo_6\}Cl_{14}^{2-}$ liegen zwei Sandwich-Komplexe $[H_3O(B15-K-5)_2]^+$ sowie zwei fehlgeordnete DMSO-Moleküle, ohne nachweisbare Wechselwirkungen zu den Kationen oder Anionen, vor (Abb. 64).

Bei der Kristallstrukturbestimmung konnten die Wasserstoffatome von H_3O^+ verfeinert werden. Der O-H Abstand wurde auf 98,3 pm festgesetzt (CSD-Standard) [49]. Obwohl noch Restelektronendichte um das Sauerstoffatom von H_3O^+ gefunden wurde, konnte auf diesen Positionen kein Wasserstoff frei verfeinert werden – die Besetzung war stets negativ. Es handelt sich also lediglich um Artefakte. Im Gegensatz dazu ist die Besetzung auf den Lagen, die sich verfeinern ließen, vollständig.

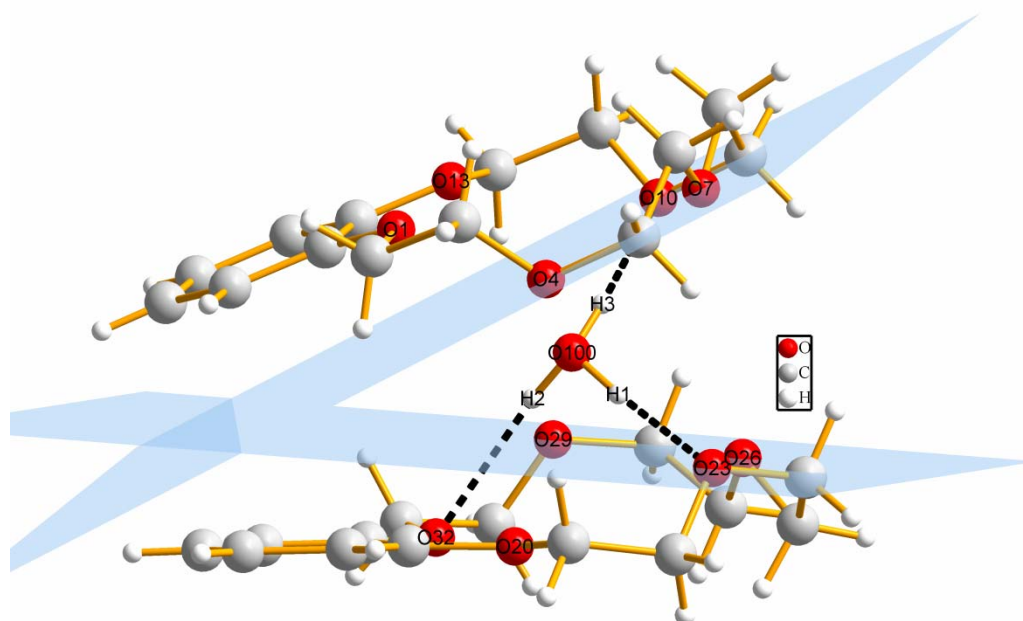


Abb. 64: $[H_3O(B15-K-5)_2]^+$ -Sandwich-Komplex.

Aus Abbildung 64 geht hervor, dass wohl nicht alle Heteroatome des Kronenethers an der Koordination des Hydroniumions beteiligt sind. Je zwei Sauerstoffatome des Kronenethers liegen nicht auf der Ausgleichsebene. Relevante Abstände sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Obwohl sie verfeinert werden konnten, werden Abstände und Winkel unter Beteiligung der Wasserstoffatome nicht diskutiert. Sie sind durch die Abstandsfixierung mittels des SHELXL-Befehls DFIX mit großen Fehlern behaftet.

Der Ebenenwinkel der beiden Benzo-Gruppen eines Sandwich-Komplexes zueinander beträgt $20,9(4)^\circ$. Die Verdrehung zwischen den äquivalenten Linien (C16, C19) und (C35, C38) beträgt $40,2(3)^\circ$. Der kürzeste Abstand zwischen den aromatischen Systemen beträgt $d(C18-C34) = 343,8(9)$ pm (Abb.65). Ein π - π -Stacking ist hier also nicht zu beobachten [51].

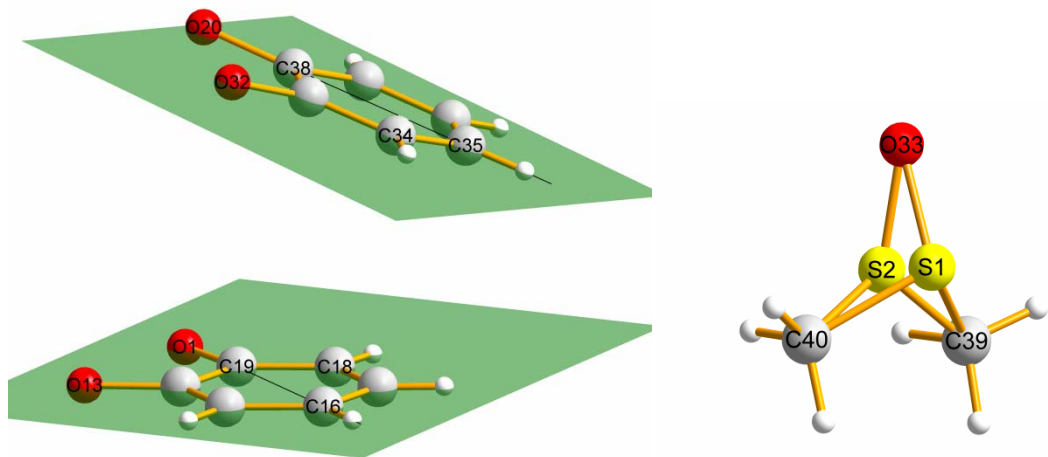


Abb. 65: Benzo-Substituenten-Vergleich und fehlgeordnetes DMSO.

Tab. 15: $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]^+$; relevante Abstände und Winkel.

Atombezeichnungen	Abstände [pm]
d(O100-O (Kronenetherausgleichsebene))	284,4(7)-298,8(6)
d(O100-O (nicht auf der Kronenetherausgleichsebene))	300,1(4)-315,0(6)

Es wurde noch ein analoger Ansatz mit DMF als Lösemittel durchgeführt. Obwohl ein für die Einkristallstrukturuntersuchung geeigneter Kristall selektiert werden konnte, wurde von diesem nur die Zelle bestimmt: $a = 1127$ pm, $b = 1406$ pm, $c = 1554$ pm, $\alpha = 68,58^\circ$, $\beta = 84,90^\circ$, $\gamma = 77,31^\circ$. Es handelt sich wahrscheinlich um $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{DMF}$. Abbildung 16 zeigt das IR-Spektrum dieser Verbindung. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Literatur [71, 77].

5.3.4.3 Das IR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{DMF}$

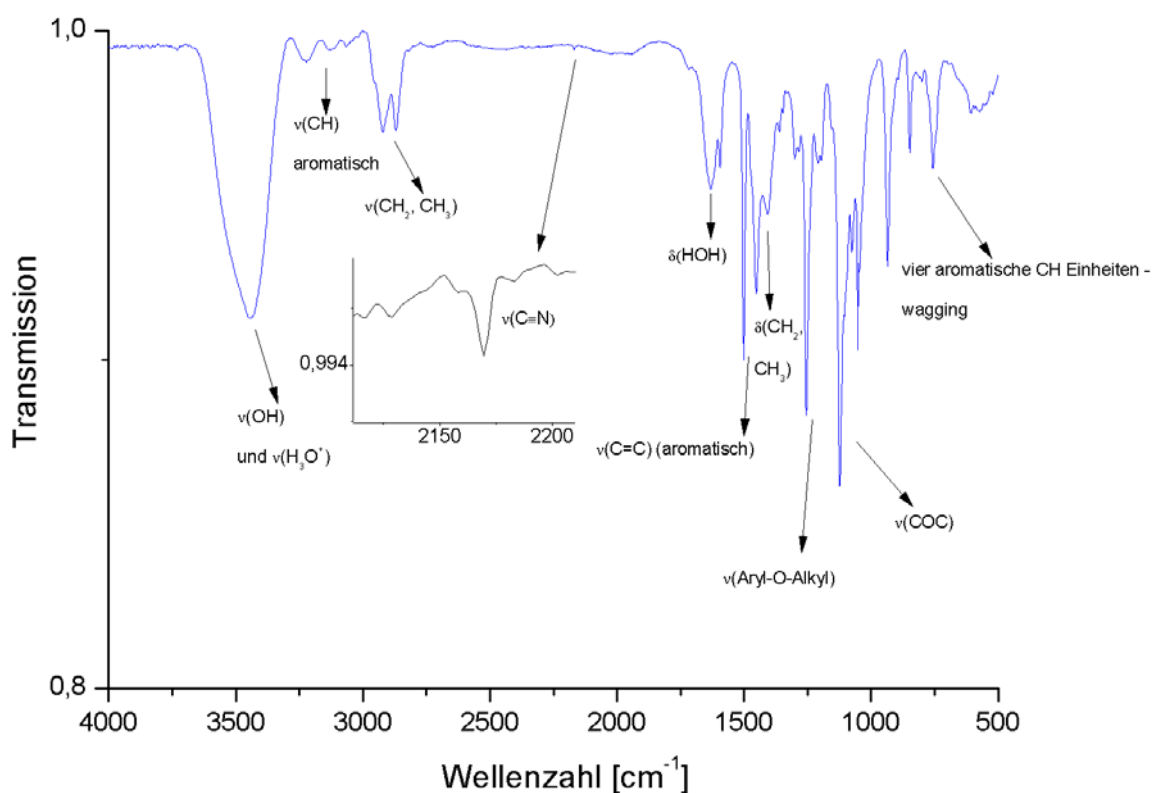


Abb. 66: IR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{DMF}$ (KBr-Pressling).

Abbildung 66 zeigt das IR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{DMF}$. Im Inset ist die oft sehr schwache Streckschwingung des Cyanids zu sehen.

Tab. 16: Zugeordnete Schwingungsübergänge von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15K5})_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{DMF}$ [71, 77, 78].

Schwingung	Wellenzahl [cm^{-1}]	Wellenzahl [cm^{-1}] Lit.
$\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$, $\nu(\text{OH})$	3300-3670	~3400, 3200-3400
$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	2869, 2924	2850-2960
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2170	2000-2200
$\delta(\text{HOH})$	1631	1600-1630
$\nu(\text{C}=\text{C})$ (aromatisch)	1452, 1502, 1595	~1500-1600; 2-3 Banden
$\delta(\text{CH}_3)$	1454	1430-1470
$\nu(\text{Aryl-O-Alkyl})$	1207, 1255	1200-1275
$\nu(\text{COC})$	1047-1124	1070-1150
$\delta(\text{CH})$ vier aromatische CH Einheiten-wagging	758	740-760

In Tabelle 17 sind Daten zur Kristallstruktur und Kristallstrukturlösung aufgelistet.

Tab. 17: Kristallstruktur- und Strukturlösungsdetails von $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{DMSO}$.

Verbindung	$[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{DMSO}$	
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{Cl}_7\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{S}$	
Zellparameter [pm / °]	$a = 1016,2(2)$	$\alpha = 68,05(2)$
	$b = 1422,3(2)$	$\beta = 85,56(2)$
	$c = 1550,8(2)$	$\gamma = 75,82(2)$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	2213,7(5)	
Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Kristallhabitus	Prisma	
Kristallfarbe	gelb	
Messtemperatur [°K]	293	
Messgerät	IPDSI Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$, 50 kV, 30 mA)	
Detektorabstand [51]	60	
Anzahl der Bilder	125	
Belichtungszeit [min]	4	
Absorptionskorrektur	numerisch	
T min / max	0,9954 / 0,9984	
Messbereich 2θ [°]	3,8 – 56,3	
Indexbereich	$h_{\text{min}} / \text{max}$	-14 / 14
	$k_{\text{min}} / \text{max}$	-18 / 18
	$l_{\text{min}} / \text{max}$	-20 / 20
F(000)	1172	
Abs.koeff. [mm^{-1}]	1,359	
Dichte _{calc} [g / cm^3]	1,755	
R_{int}	0,0446	
Strukturlösung	SIR-92	
Strukturverfeinerung	SHELXL	
Gemessene Reflexe	26713	
Beobachtete Reflexe	9904	
Unabhängige Reflexe	6059	
σ -Schranke	[$I < 2\sigma(I)$]	
R1 (beob. / alle)	0,0392 / 0,0773	
wR2 (beob. / alle)	0,0884 / 0,1007	
S (alle)	0,905	
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$ [10^6 e pm^{-3}]	-0,788 / 0,970	
Anzahl Parameter	504	
Wichtung a / b	0,0540 / 0	

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

5.3.5 $[\text{Kat}^+(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ mit $\text{Kat}^+ = \text{Rb}, \text{H}_3\text{O}$

5.3.5.1 Die Synthese von $[\text{Kat}^+(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ mit $\text{Kat}^+ = \text{Rb}, \text{H}_3\text{O}$

Zur Synthese von $[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ wurden 0,2 mmol (8,5 mg) LiCl, 0,2 mmol (24,2 mg) RbCl, 0,4 mmol (70,4 mg) 12-Krone-4, 0,4 mmol (147,2 mg) Dibenzo-18-K-6 und 0,2 mmol (200,2 mg) $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12}$ in einem Lösemittelgemisch von Dichlormethan, Methanol und Tetrahydrofuran im Verhältnis 1:1:2 gelöst. Nach mehreren Tagen isothermen Verdampfens konnten gelbe Kristalle von unregelmäßigem Habitus entnommen werden.

Mit diesem Ansatz sollte versucht werden, zwei unterschiedliche Kationen mit dem $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Komplex-Anion in einer Kristallstruktur zu vereinen. Entsprechend wurden für die Alkali-Kationengrößen passende Kronenether zur Verfügung gestellt.

Zu Synthese von $[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ wurden 0,2 mmol (8,5 mg) LiCl, 0,4 mmol (127,2 mg) 12-Krone-4 und 0,1 mmol (101 mg) $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12}$ in Acetonitril gelöst. Geeignete Einkristalle wurden selektiert und eine Einkristallstrukturuntersuchung durchgeführt. Die ursprüngliche Zielverbindung dieses Ansatzes war $[\text{Li}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

5.3.5.2 Die Kristallstruktur von $[\text{Kat}^+(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ mit $\text{Kat}^+ = \text{Rb}, \text{H}_3\text{O}$

$[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ und $[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Hierbei handelt es sich laut CSD um die ersten beiden Kristallstrukturbestimmungen von Verbindungen mit 12-Krone-4-stabilisierten Kationen und dem $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ Cluster-Komplex-Anion [50].

Die Struktur baut sich aus Schichten von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Anionen entlang $[010]$ auf, zwischen denen Doppelschichten von $[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]^+$ -Clamshell-Sandwich-Komplexen liegen. Rubidium hat hier die Koordinationszahl 10, da neben den zwei mal vier Sauerstoffatomen, noch zwei Chloratome (Cl^{a}) zweier benachbarter Cluster koordinieren. Abbildung 67 zeigt die Elementarzelle in Blickrichtung $[010]$. Abbildung 68 zeigt den schichtartigen Aufbau in Blickrichtung $[100]$.

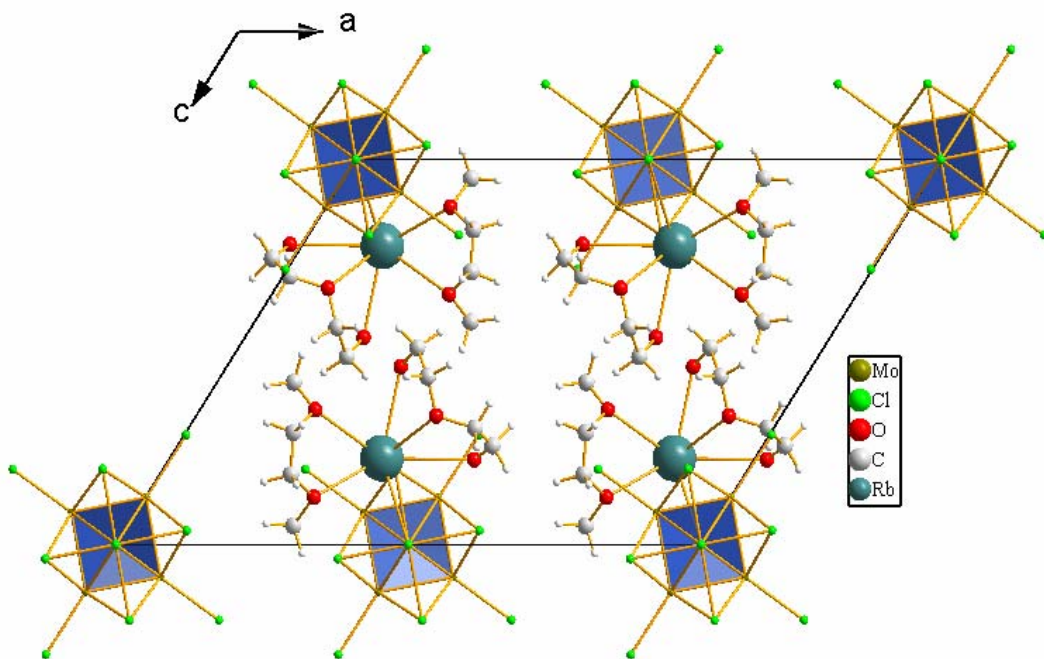


Abb. 67: Elementarzelle von $[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ in Blickrichtung $[010]$.

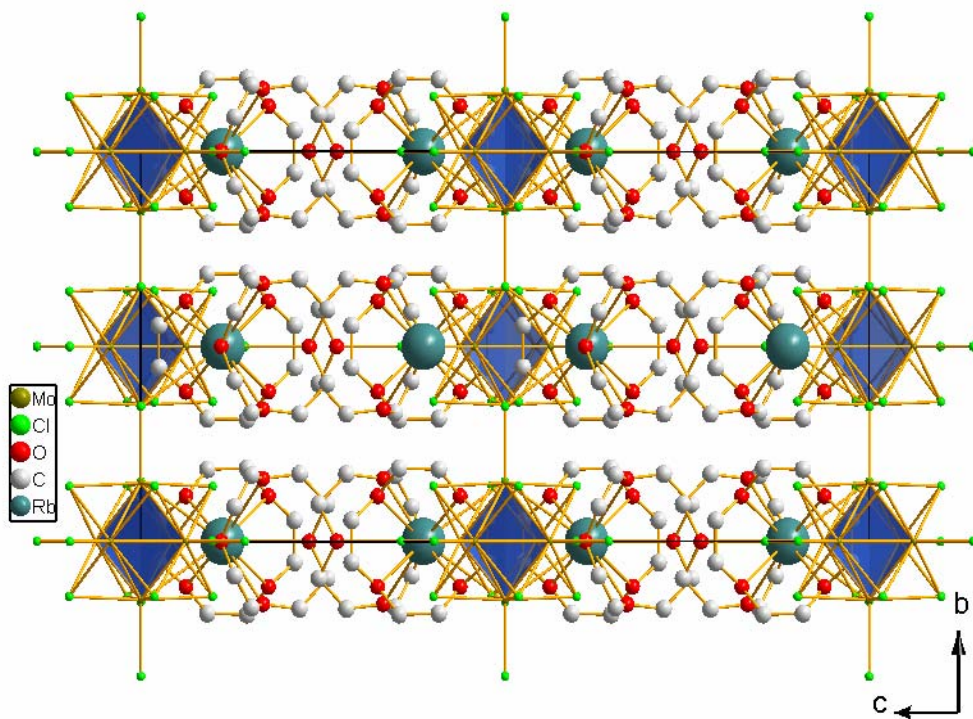


Abb. 68: $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Schichten und $[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]$ -Doppelschichten mit Blickrichtung $[100]$. Wasserstoffatome sind aufgrund besserer Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

In Anbetracht der Edukte des Ansatzes ist es bemerkenswert, dass das zu große Rb^+ -Kation (180 pm) von zwei 12-Krone-4 mit einem Hohlraumdurchmesser von 1200-1500 pm komplexiert wird, obwohl ein Kronenether, Dibenzo-18-Krone-6, mit deutlich größerem Hohlraumdurchmesser von 2600-3200 pm zur Verfügung stand [80, 81]. Wahrscheinlich ist die sphärischere Gestalt des Sandwich-Komplexes im Vergleich zum 1:1-Komplex aus Packungsgründen bevorzugt.

Die Rubidium-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 301,0(8) und 317(1) pm. Der Abstand des Rb^+ -Kations zu der von O1, O4 und O4 aufgepannten Ebene beträgt 229,3(1) pm. Der Abstand zu der von O9, O12 und O12 definierten Ebene beträgt 231,5(1) pm. O7 liegt 17(1) pm hinter der Ausgleichsebene. Dementsprechend ist der größte Sauerstoff-Rubidium Abstand dort zu finden.

Zusätzlich gibt es noch zwei Kontakte im Abstand von je 348,3(1) pm zu zwei Cl^{a} -Atomen zweier $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Anionen (Abb. 69).

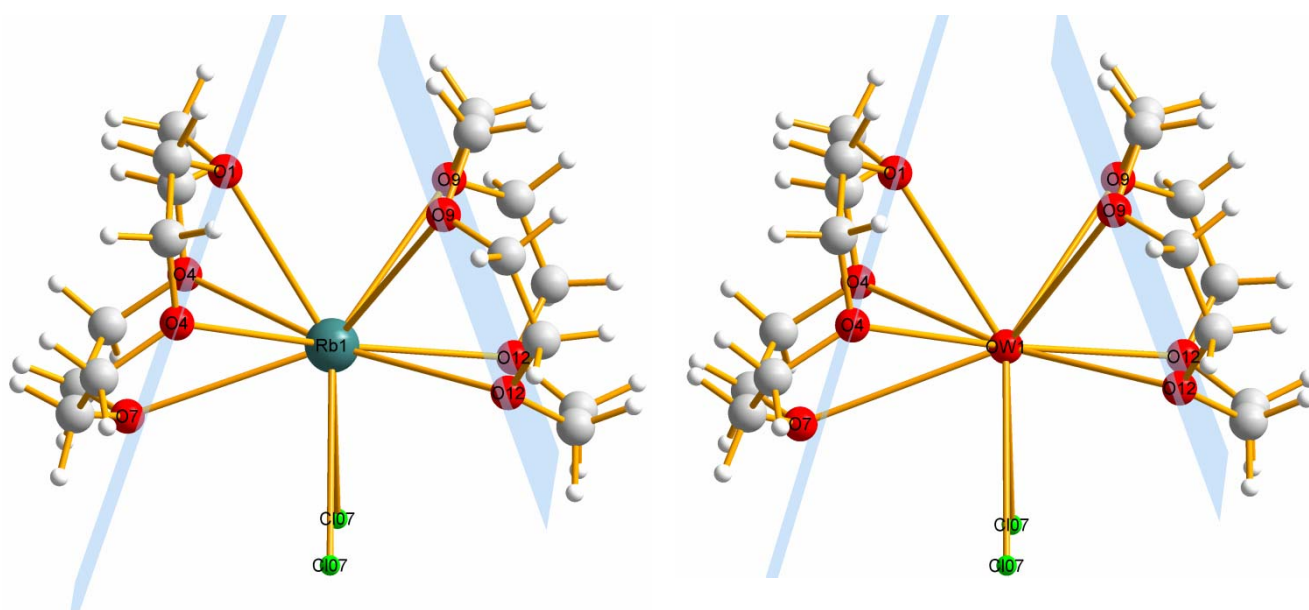


Abb. 69: $[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]\text{Cl}_2$ und $[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]\text{Cl}_2$: Clamshell-Sandwich-Komplexe (v.l.n.r.).

In der isotypen Verbindung $[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ liegen die Abstände zwischen Sauerstoff (H_3O^+) und Sauerstoff (12-K-4) zwischen 297(1) pm und 322(2) pm. O7 liegt hier 26(2) pm hinter der Ausgleichsebene. Entsprechend ist der größte Sauerstoff (Kronenether)-Sauerstoff (H_3O^+) Abstand hier zu finden. Auch hier liegen noch zwei Kontakte im Abstand von je 348,5(5) pm zu zwei Cl^{a} -Atomen zweier $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster vor (Abb. 69).

Der Sandwich-Komplex ist im Vergleich zur parallelen Geometrie um $38,5(4)^\circ$ geöffnet. Dieser Winkel ist bemerkenswert größer als der von *Akutagawa et al.* gemessene von $35,1^\circ$ [82]. In der dort besprochenen Verbindung $[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_4$ sind neben den Sauerstoff-Rubidium Kontakten keine weiteren Wechselwirkungen zu finden. Der nächste Kontakt von Rb^+ ist $423,9 \text{ pm}$ entfernt (Schwefel) und damit zu groß, um an einer wie auch immer gearteten Wechselwirkung zu partizipieren. Die Öffnung des Sandwichs um $38,5(4)^\circ$ ist also wahrscheinlich nur zum Teil durch die Kationengröße und eher durch die Annäherung des großen $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Anions bedingt. In $[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ beträgt der Öffnungswinkel des Sandwich-Komplexes $36,7(4)^\circ$.

In Abbildung 70 sind das Raumfüllungsmodell (links) und die dodekaedrische Koordination (rechts) des Rubidiums durch die Sauerstoffatome des Kronenethers und zwei Chloratome eines benachbarten Clusters gezeigt.

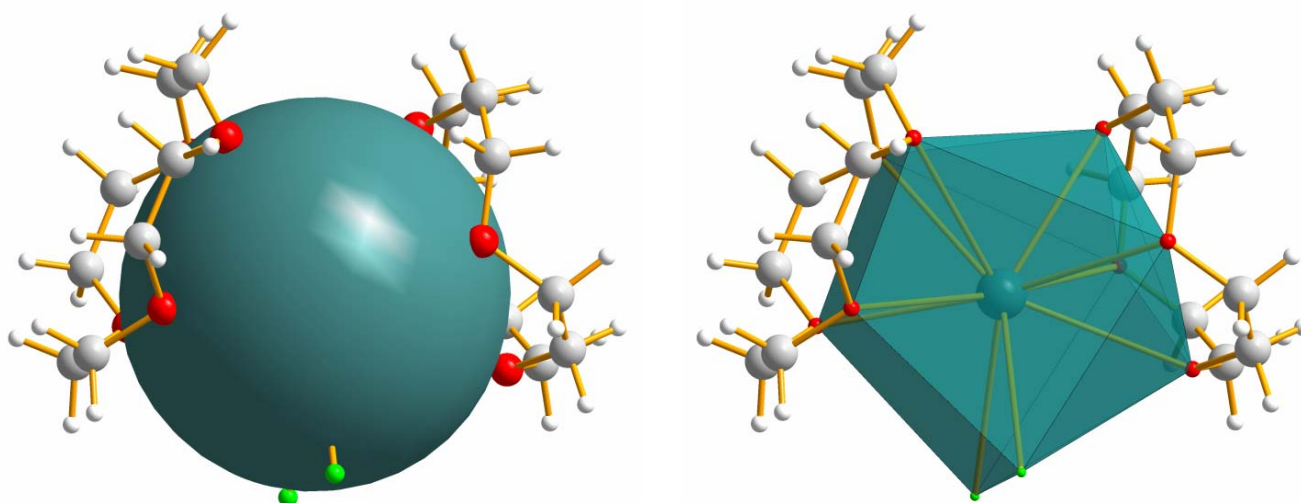


Abb. 70: Raumfüllungsmodell und Koordinationspolyeder von Rb^+ in $[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

Die deutliche Wechselwirkung zwischen den Chloratomen einerseits und Rubidium andererseits ist an der Auslenkung des Rubidiums aus der Mitte der Kronenether zu erkennen. Auf diese Weise erhält Rubidium die Koordinationszahl 10 in Form eines Dodekaeders. Tabelle 18 führt vergleichend Abstände und Winkel beider Verbindungen auf.

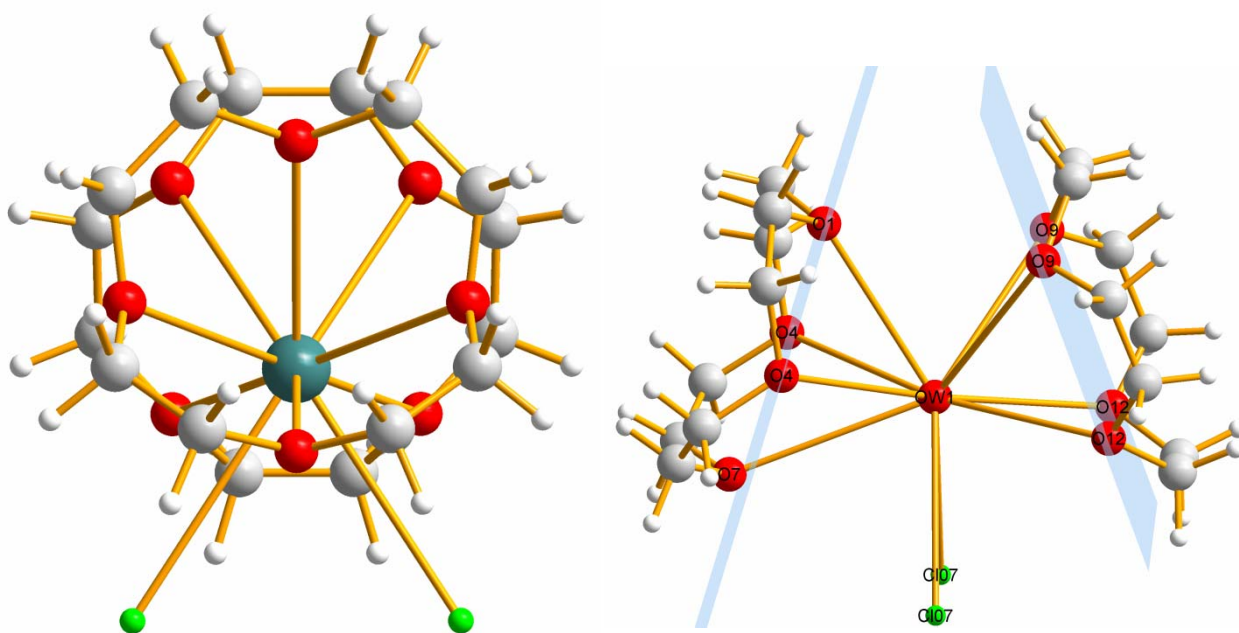


Abb. 71: Auslenkung des Rubidiumkations aus der Mitte des Sandwich-Komplexes durch Wechselwirkung mit Chloratomen (links) und Legende zu Tab. 16 (rechts).

Tab. 18: Relevante Abstände und Winkel von $[\text{Rb}(\text{12-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

Elementsymbol	$[\text{Rb}(\text{12-K-4})_2]$	$[\text{H}_3\text{O}(\text{12-K-4})_2]$
$\text{Kat}^+ = \text{Rb}^+, (\text{H}_3\text{O})^+$	[pm, °]	[pm, °]
d(O1-Kat ⁺)	301(1)	303,23(153)
d(O4-Kat ⁺)	305(1)	303,02(156)
d(O7-Kat ⁺)	317(1)	321,70(193)
d(O9-Kat ⁺)	311,9(4)	311,89(77)
d(O12-Kat ⁺)	301,0(2)	297,46(118)
d(Cl07-Kat ⁺)	348,3(1) Lit.:331-378 [83]	348,48(52)
d(Kat ⁺ -Ebene O1, O4, O4)	229,3(1)	228,82(87)
d(Kat ⁺ -Ebene O9, O12, O12)	231,5(1)	228,49(94)
d(O7-Ebene O1, O4, O4)	17(1)	26(2)
$\varphi(\text{Ebene O1, O4, O4-Ebene O9, O12, O12})$	38,5(3)	36,7(4)

Durch die 4+4+2-Koordination des Rubidiums entstehen Ketten der Zusammensetzung $^1_\infty[\text{Rb}(\text{12-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ parallel $[010]$ (Abb. 72). Innerhalb dieser Ketten liegen kantenverknüpfte Rubidium-Koordinationspolyeder-Dimere vor. Die Ketten liegen auf $z = 0$

= 1 sowie $x = 0 = 1$ und $x = 0,5$ hintereinander. Entlang $[100]$ liegen die Ketten um $0,5 b$ versetzt (Abb.68).

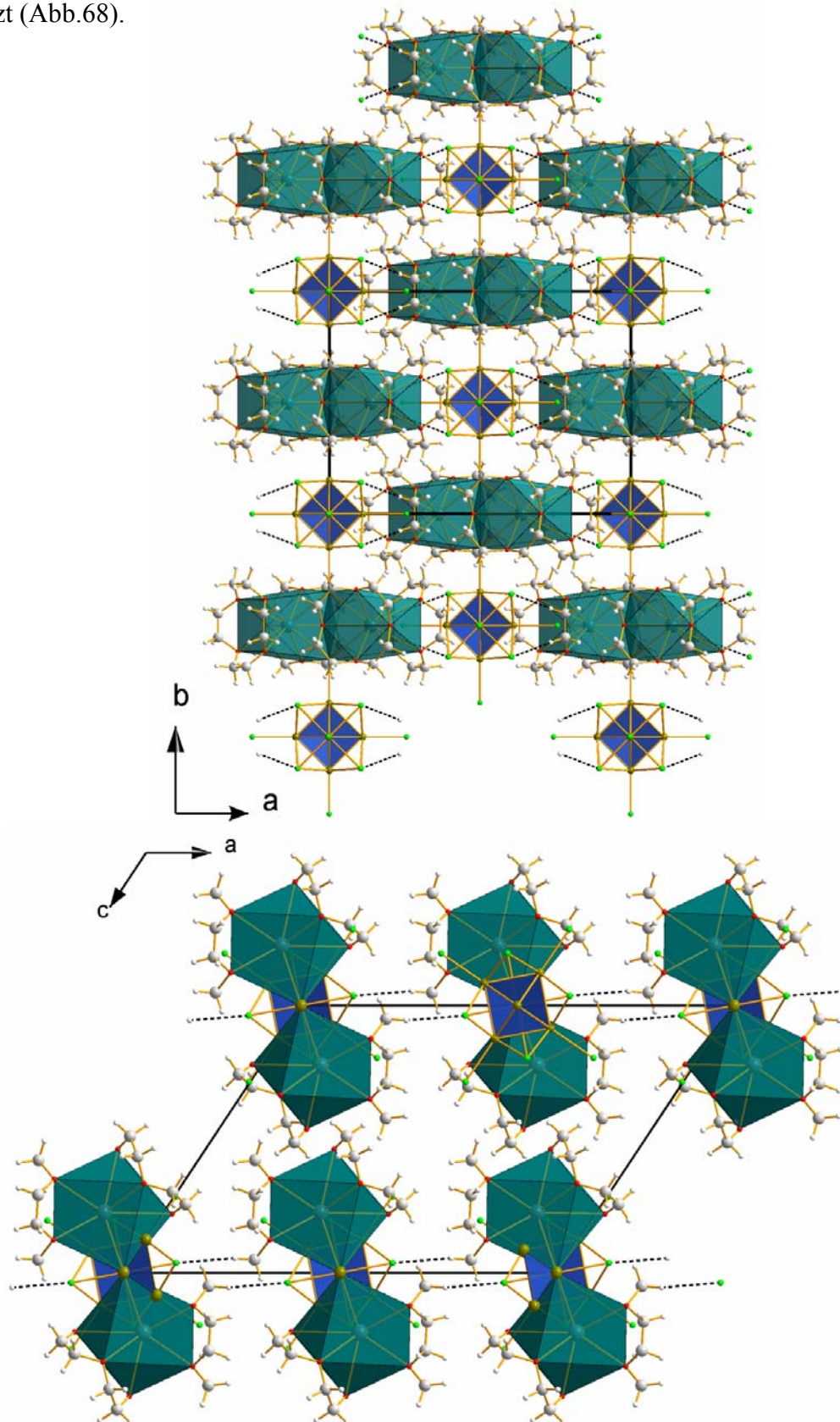


Abb. 72: ${}^1_{\infty}[\text{Rb}(12\text{-K-}4)_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ Kettenstapelung in Blickrichtung parallel $[001]$ (oben) und $[010]$ unten. Wechselwirkung zwischen den Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen.

Abbildung 73 zeigt einen ${}^1_{\infty}[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ -Einzelstrang in einer perspektivischen Ansicht.

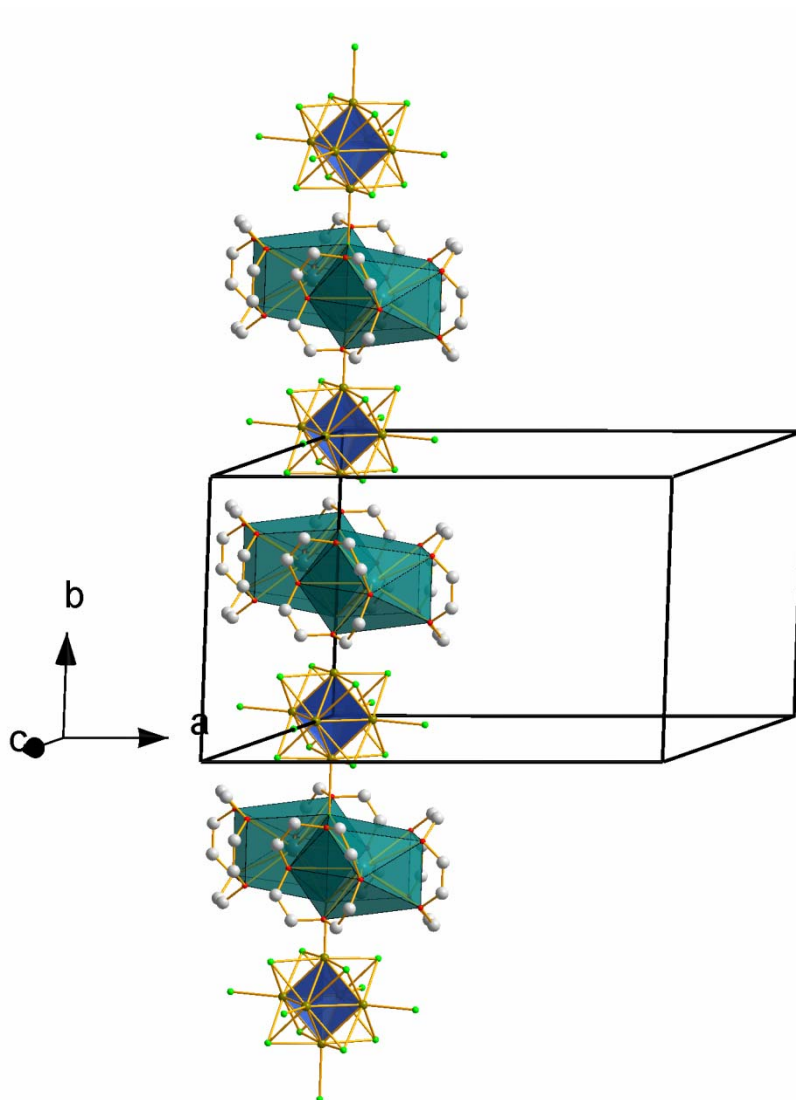


Abb. 73: Darstellung eines ${}^1_{\infty}[\text{Rb}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ -Einzelstrangs. Zur besseren Orientierung ist die Elementarzelle mit abgebildet. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

In Tabelle 19 sind Daten, die die Kristallstruktur und die Kristallstrukturlösung betreffen, zusammengefasst.

Tab. 19: Kristallstruktur- und Strukturlösungsdetails von [Rb(12-K-4)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄] und [H₃O(12-K-4)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄].

Verbindung	[Rb(12-K-4) ₂] ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄]	[H ₃ O(12-K-4) ₂] ₂ [{Mo ₆ }Cl ₁₄]
Summenformel	C ₃₂ H ₆₄ Cl ₁₄ Mo ₆ O ₁₆ Rb ₂	C ₃₂ H ₆₇ Cl ₁₄ Mo ₆ O ₁₈
Zellparameter [pm / °]	$a = 2009,0(3)$ $b = 1234,5(2)$ $\beta = 123,66(1)$ $c = 1484,9(2)$	2007,5(3) 1230,7(1) $\beta = 123,21(1)$ 1480,8(2)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3065,2(7)	3060,8(7)
Formeleinheiten	2	2
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/m	C2/m
Kristallhabitus	Prismatisch	Prismatisch
Kristallfarbe	gelb	gelb
Messtemperatur [°K]	293	293
Messgerät	IPDSII Mo-K _α (Graphit-Mono- chromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)	IPDSII Mo-K _α (Graphit-Mono- chromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0°; Δω = 2°, 0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 90°	0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 0°; Δω = 2°, 0° ≤ ω ≤ 180°, φ = 90°
Detektorabstand [mm]	120	120
Anzahl der Bilder	90	90
Belichtungszeit [min]	6	5
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
T min / max	0,503 / 0,7112	0,3057 / 0,7574
Messbereich 2θ [°]	1,91 – 54,78	1,91 – 54,78
Indexbereich	h_{\min} / \max -25 / 25 k_{\min} / \max -15 / 15 l_{\min} / \max -18 / 18	-25 / 25 -15 / 14 -19 / 19
F(000)	1896	1780
Abs.koeff. [mm ⁻¹]	3,433	1,861
Dichte _{calc} [g / cm ³]	2,110	1,963
R _{int}	0,0612	0,0498
Strukturlösung	SIR-92	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL	SHELXL
Gemessene Reflexe	15567	18700
Beobachtete Reflexe	3550	3563
Unabhängige Reflexe	2078	2383
σ-Schranke	[I < 2σ(I)]	[I < 2σ(I)]
R1 (beob. / alle)	0,035 / 0,0712	0,0426 / 0,0653
wR2 (beob. / alle)	0,0712 / 0,0828	0,1083 / 0,1226
S (alle)	0,849	0,980
Extinktionskoeffizient	0,000206	0,000866
Δρ _{min} /max [10 ⁶ e pm ⁻³]	-0,859 / 0,794	-0,940 / 1,070
Anzahl Parameter	172	171
Wichtung a / b	0,0439 / 0	0,0781 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

5.3.5.3 Pulverdiffraktogramm von $[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

Zur Bestimmung der Phasenreinheit des Produktes wurde mit dem Programm DIAMOND 3 aus der Kristallstruktur der Substanz ein Pulverdiffraktogramm – wie es bei einer Messung mit Cu-K_α -Strahlung zu erwarten wäre – simuliert (in Abb. 74 rot) und mit dem experimentellen Cu-K_α -Pulverdiffraktogramm (in Abb. 74 schwarz) verglichen.

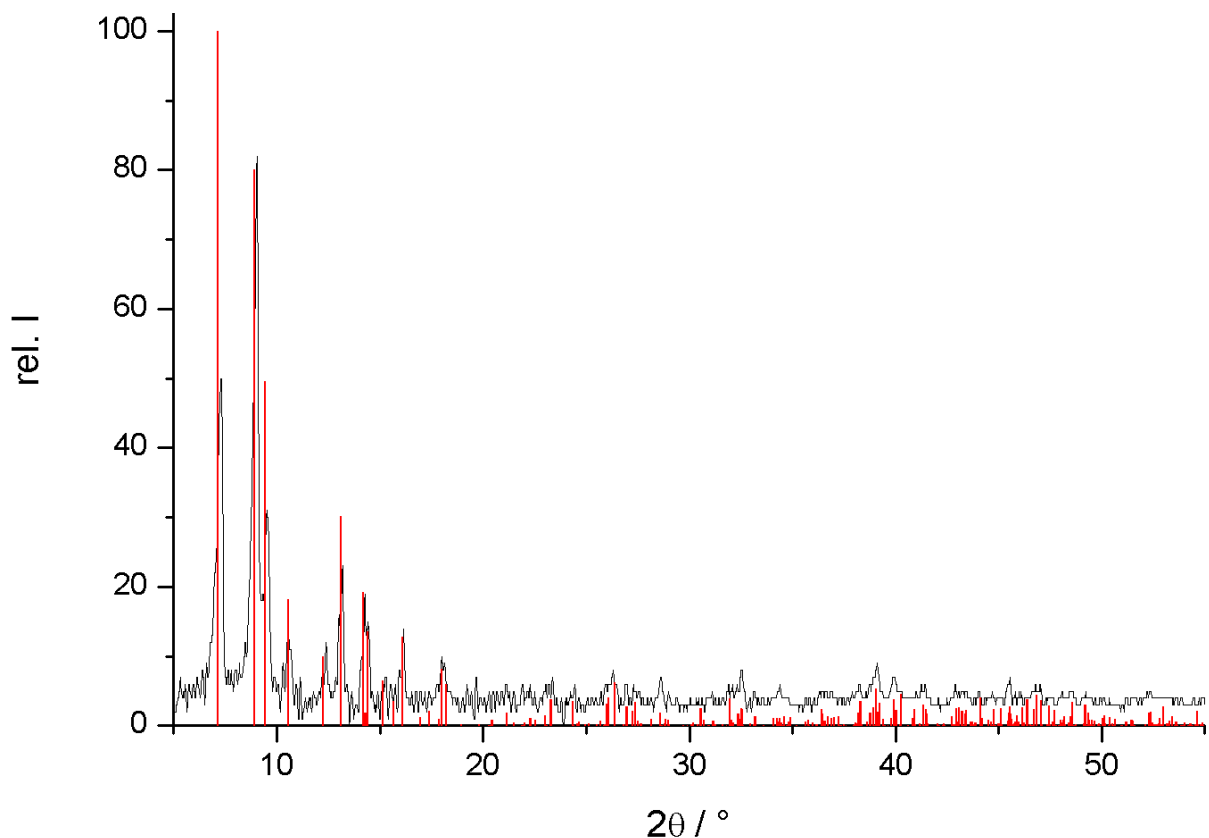


Abb. 74: Vergleich des gemessenen und des berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

Die Substanz ist innerhalb der Phasensensitivität der Pulverdiffraktometrie von 5 % phasenrein.

5.3.5.4 IR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{O}(\text{12-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

Das IR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{O}(\text{12-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ wurde als KBr-Pressling aufgenommen. Die Zuordnung der Schwingungsübergänge erfolgte mit Hilfe der Literatur (Abb. 75) [71, 77].

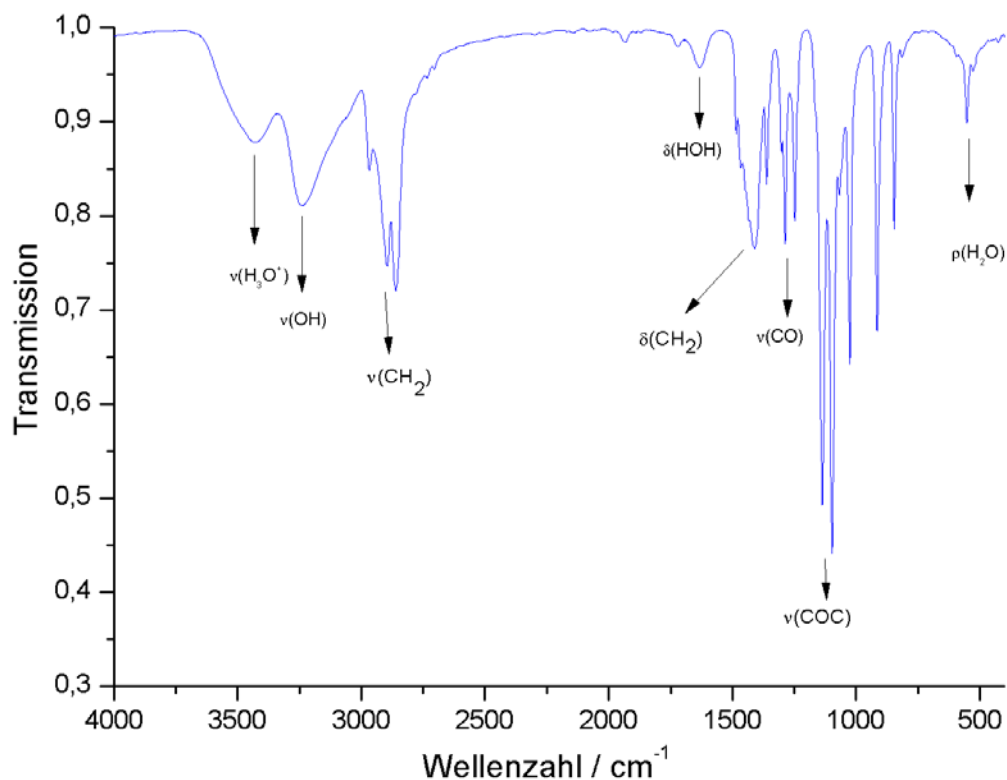


Abb. 75: IR- Spektrum von $[\text{H}_3\text{O}(\text{12-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ (KBr-Pressling).

Tab. 20: Zugeordnete Schwingungsübergänge in $[\text{H}_3\text{O}(\text{12-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ [71, 77, 78].

Schwingung	Wellenzahlen $[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahlen Lit. $[\text{cm}^{-1}]$
$\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$	3435	~3400
$\nu(\text{OH})$	3228	3200-3400
$\nu(\text{CH}_2)$	2860, 2895, 2969	2850 -2960
$\delta(\text{HOH})$	1635	1600-1630
$\delta(\text{CH}_2)$	1410	1430-1470
$\nu(\text{CO})$	1250, 1280	1020-1300
$\nu(\text{COC})$	1097, 1136	1070-1150

5.3.6 $[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch-18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$

5.3.6.1 Die Synthese von

$[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch-18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$

Zur Synthese des $[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch-18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$ wurden 0,2 mmol (11,7 mg) NaCl, 0,4 mmol (112 mg) Dch-18-K-6 und 0,1 mmol (100 mg) $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12}$ in salzsaurem DMSO gelöst. Nach mehreren Tagen konnten geeignete Einkristalle selektiert und einer Einkristallstrukturmessung unterzogen werden.

5.3.6.2 Die Kristallstruktur von

$[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch-18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$

$[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch-18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 76). Hierbei handelt es sich laut CSD um die erste Kristallstrukturbestimmung einer Verbindung mit Dch18-K-6-stabilisiertem Kation und dem $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Komplex-Anion [50].

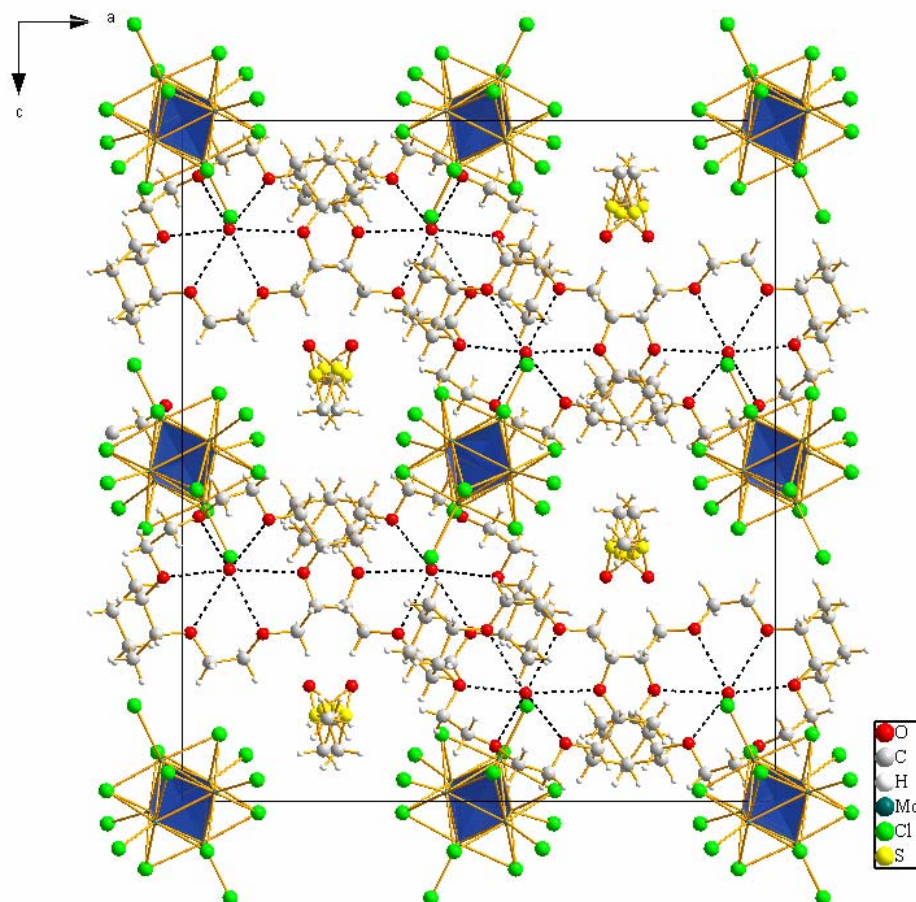


Abb. 76: Elementarzelle von $[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch-18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$ in Blickrichtung [010].

Die $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ Cluster-Komplex-Anionen liegen auf den Ecken und den Flächenmitten der Elementarzelle. Blickt man entlang $[010]$, so sind zwei alternierende Cluster-Schichten erkennbar, die in Abbildung 77 farblich unterscheidbar dargestellt sind. Die blauen Cluster befinden sich auf der Ebene, die von den kristallographischen a - und c -Achsen aufgespannt wird. Die orangenen Cluster liegen um eine halbe kristallographische b -Achse dahinter versetzt.

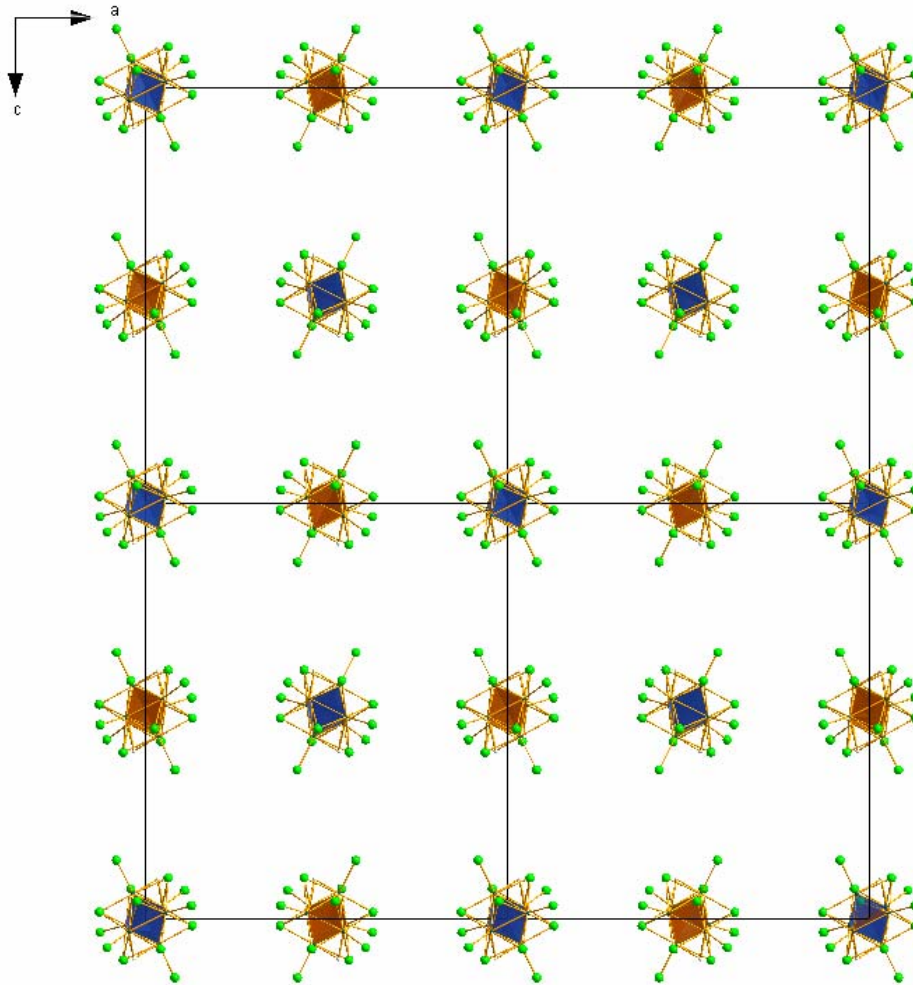


Abb. 77: Zentralprojektion einer $(2 \times 1 \times 2)$ -Superelementarzelle in Blickrichtung $[010]$. Nur die $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ Cluster-Komplex-Anionen sind dargestellt.

In der zweiteiligen, untenstehenden Abbildung ist die Kronenether-Teilstruktur dargestellt (Abb. 78). Die Blickrichtung in der oberen Abbildung ist parallel $[010]$, die in der unteren parallel $[001]$.

Die in Abbildung 78 grün dargestellten Kronenether befinden sich in Bezug auf die Blickrichtung (oberes Bild) näher am Betrachter, die blau dargestellten liegen in der oberen Abbildung um ein halb b dahinter und in der unteren um ein halb b darunter versetzt. Auf diese Weise werden gewellte Doppelketten gebildet.

Die fehlgeordneten DMSO-Moleküle liegen immer in den Extrema der so ausgebildeten Wellenstruktur.

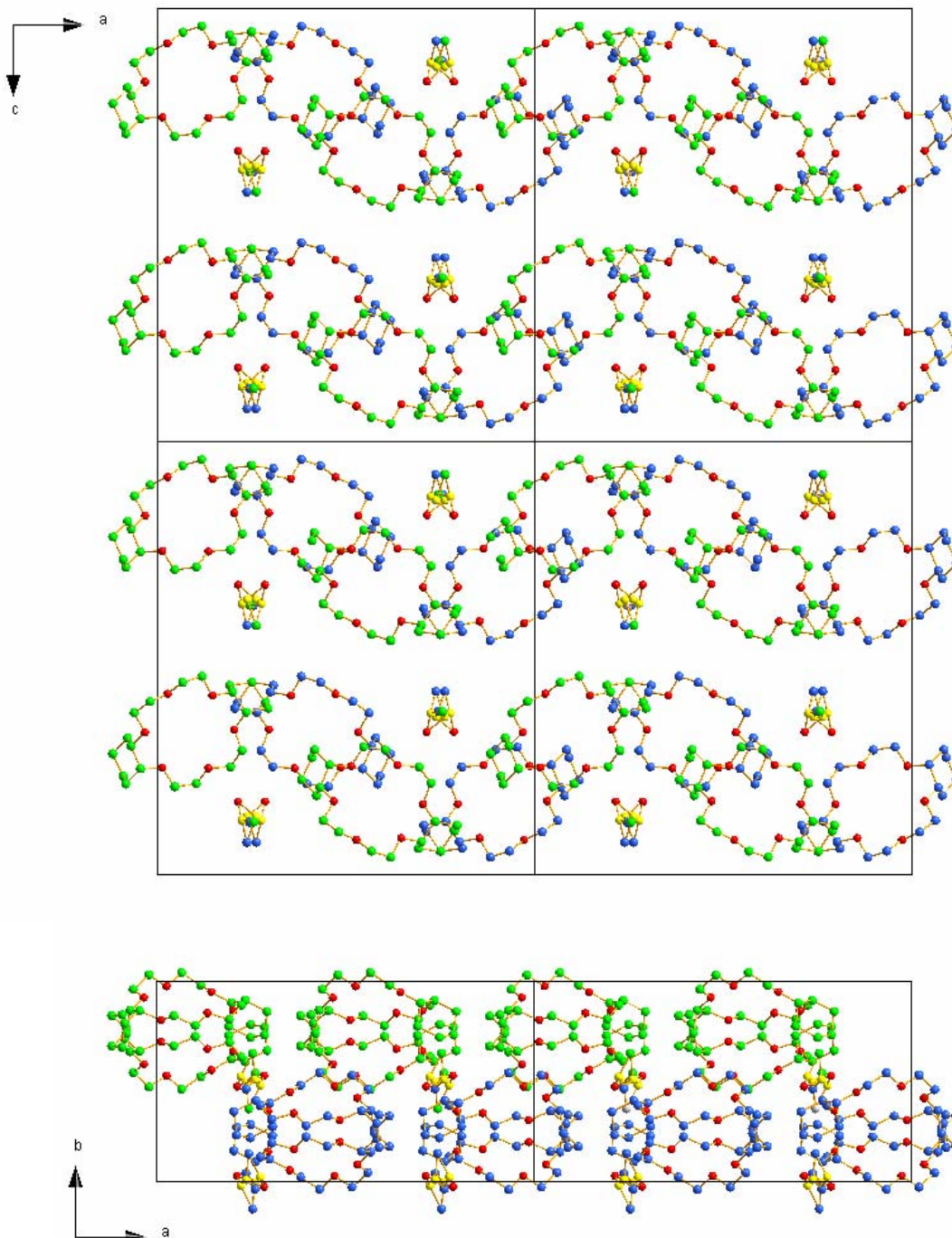


Abb. 78: Zentralprojektion einer (2x1x2)-Superzelle in Blickrichtung [010] (oben) und [001] (unten). Zu sehen sind gewellte Doppelketten der Dch-18-Krone-6-Moleküle. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Innerhalb des $[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch18-K-6})]^+$ -Komplexes liegt das Hydroniumion unter der Ringebene des Kronenethers (Abb. 79). Dies läßt sich auf Grundlage des Kronenetherdurchmessers nicht

erklären. Er beträgt für 18-Krone-6 260-320 pm [81]. Die U-förmige Konformation des Kronenethers spricht ebenfalls gegen diese Erklärung. Diese Konformation würde sonst zu H-H-Abstoßungen zwischen den Wasserstoffatomen der Dicyclohexyl-Gruppe und den Wasserstoffatomen des Hydroniumions führen.

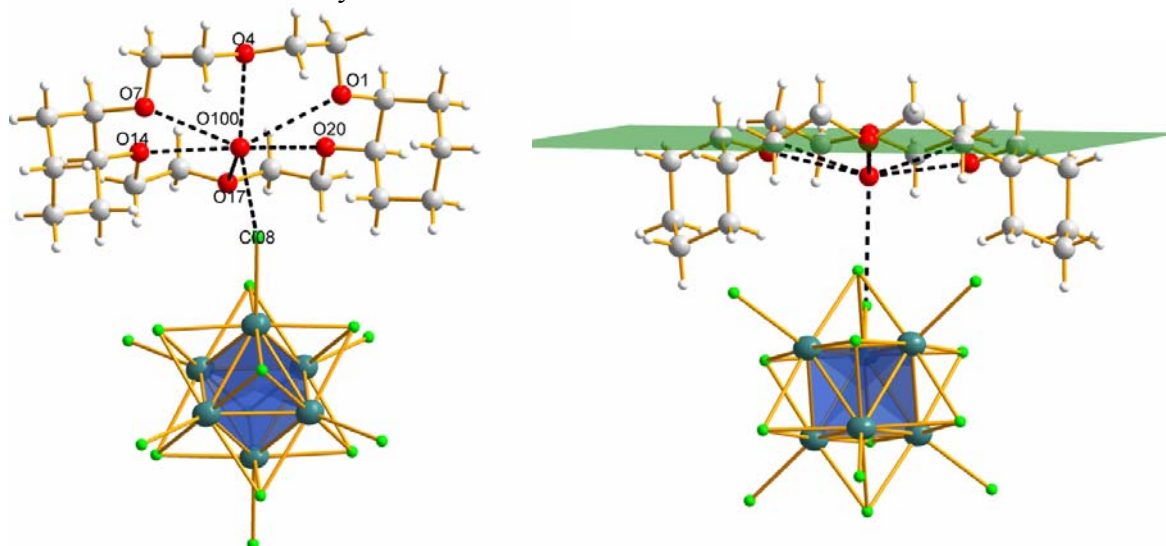


Abb. 79: Kronenether-Konformation und Hydroniumion-Koordination.

Eine mögliche Ursache für die Entfernung des Hydroniumions von der Kronenether-Ausgleichsebene ist eine Wechselwirkung zwischen dem Hydroniumion und einem Cl^a eines benachbarten Clusters (Abb. 79). Mit 332,5(9) pm ist dieser Abstand zwar etwas größer als der von *Steiner* angegebene von 319 pm für $\text{O}\cdots\text{Cl}$, jedoch handelt es sich dort um einen aus 719 Kristallstrukturen gemittelten Wert [49]. Des Weiteren wird dort von H_2O als Protonendonator ausgegangen, und durch das zusätzliche Proton in einem Hydroniumion hat letzteres eine stark erhöhte Acidität und damit einen deutlich stärkeren Protonendonatorcharakter. Ausserdem wird dort die O-H-Bindungslänge von Wasser (CSD-Standard: 98,3 pm) berücksichtigt und nicht die Bindungslänge von H_3O^+ die, aus einfachen Überlegungen folgend, länger sein muss [49].

Relevante Abstände und Winkel sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tab. 21: Relevante Abstände zur H_3O^+ Koordination in $[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch-18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$.

Atombezeichnungen	Abstände [pm]	Atombezeichnungen	Abstände [pm]
d(O100-O1)	291,2(8)	d(O100-O17)	297(9)
d(O100-O4)	283,5(8)	d(O100-O20)	287,8(8)
d(O100-O7)	291,6(8)	d(O100-Cl08)	332,5(9)
d(O100-O14)	282(1)	d(O100-Ebene)	92,7(6)

Tabelle 22 fasst Daten zur Kristallstruktur und Kristallstrukturlösung zusammen.

Tab. 22: Kristallstruktur- und StrukturLösungsdetails von $[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$.

Verbindung	$[\text{H}_3\text{O}(\text{Dch18-K-6})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{DMSO}$
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6\text{O}_{16}\text{S}_2$
Zellparameter [pm / °]	$a = 1231,60(8)$ $b = 2323,1(2)$ $c = 2665,8(2)$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	7627(1)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Kristallhabitus	Würfel
Kristallfarbe	gelb
Messtemperatur [°K]	293
Messgerät	IPDSII Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$; $\Delta\omega = 2^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$
Detektorabstand [51]	120
Anzahl der Bilder	90
Belichtungszeit [min]	5
Absorptionskorrektur	numerisch
T min / max	0,5222 / 0,7324
Messbereich 2θ [°]	3,8 – 56,3
Indexbereich	h_{\min} / \max -15 / 14 k_{\min} / \max -30 / 29 l_{\min} / \max -34 / 34
F(000)	3992
Abs.koeff. [mm^{-1}]	1,554
Dichte _{calc} [g / cm^3]	1,746
R_{int}	0,1067
StrukturLösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	89904
Beobachtete Reflexe	8567
Unabhängige Reflexe	4049
σ -Schranke	$[I < 2\sigma(I)]$
R1 (beob. / alle)	0,0432 / 0,1036
wR2 (beob. / alle)	0,0958 / 0,1143
S (alle)	0,783
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [10^6 e pm^{-3}]	-1,055 / 1,247
Anzahl Parameter	381
Extinktionskoeffizient	0,000122
Wichtung a / b	0,0653 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

5.3.6.3 Thermogravimetrie an $[H_3O(Dch-18-K-6)]_2[Mo_6Cl_{14}] \cdot 2DMSO$

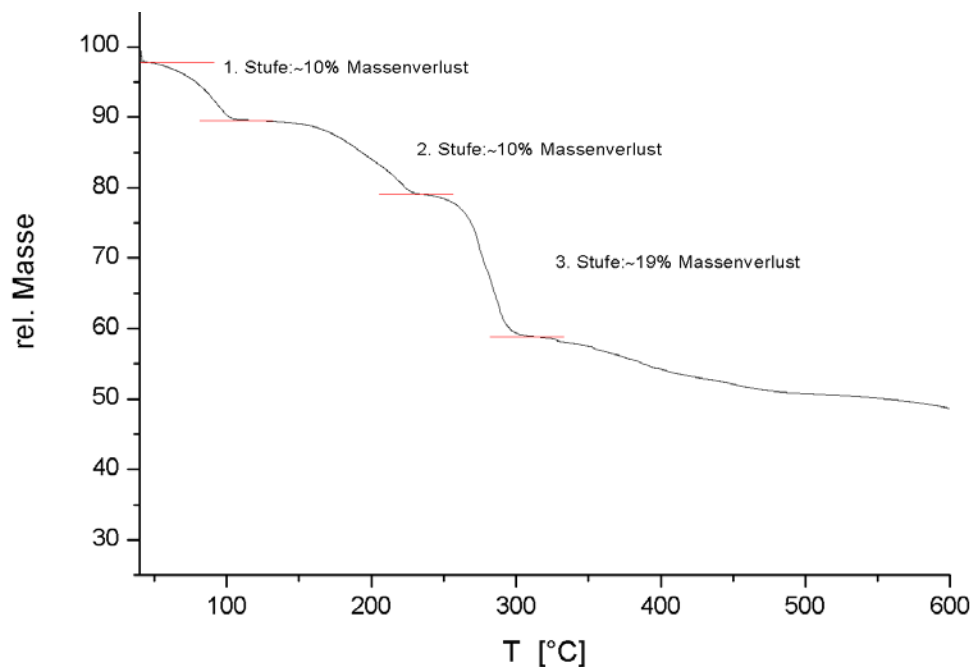


Abb. 80: Thermogravimetrie an $[H_3O(Dch-18-K-6)]_2[Mo_6Cl_{14}] \cdot 2DMSO$.

Thermogravimetrie (Abb. 80) an $[H_3O(Dch-18-K-6)]_2[Mo_6Cl_{14}] \cdot 2DMSO$ zeigt insgesamt drei Massenverluste. Die molare Masse der Verbindung beträgt 2009,2 g/mol. Der erste Massenverlust von 10 % wird aufgrund der niedrigen Temperatur, bei der er stattfindet (80 °C), Restfeuchtigkeit der Probe zugeordnet. Da sich dadurch die Tarierung der Feinwaage nicht auf die tatsächliche molare Masse der Probe bezieht, muss man die darauffolgenden Massenverluste entsprechend korrigieren. Auch wenn sich die ausgewiesenen prozentualen Massenverluste nicht exakt mit den zugeordneten Verbindungsbestandteilen korrelieren lassen, ist eine qualitative Aussage möglich. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem zweiten Massenverlust um die beiden kristallisierten Solvensmoleküle und bei dem dritten um den Abbau der organischen Kationenteilstruktur.

Tab. 22: Massenverluste bei der Thermogravimetrie an $[H_3O(Dch-18-K-6)]_2[Mo_6Cl_{14}] \cdot 2DMSO$

T [°C]	rel. Masse [%]	Zuordnung
85	10	Restfeuchtigkeit
195	10	Solvens
279	19	Kronenetherarchitektur

5.3.7 [K(Db-18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]

5.3.7.1 Die Synthese von [K(Db-18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]

Zur Darstellung von [K(Db-18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄] wurden 0,2 mmol (15 mg) KCl, 0,2 mmol (74 mg) Db-18-Krone-6 und 0,1 mmol (100 mg) {Mo₆}Cl₁₂ in einem Lösemittelgemisch aus Ethanol und DMSO im Verhältnis 2:1 gelöst. Nach vielen Tagen isothermen Verdampfens konnten Einkristalle von annähernd kubischem Habitus selektiert und eine Einkristallstrukturmessung durchgeführt werden.

5.3.7.2 Die Kristallstruktur von

[K(Db-18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]

[K(Db-18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle (Abb. 81). In der Struktur liegen [{Mo₆}Cl₁₄]²⁻-Cluster-Komplex-Anionen und [K(Db-18-K-6)(DMSO)₂]⁺-Kationen vor. Die Komplexierung des Kaliums durch den Kronenether erfolgt in Form eines in-cavity-Komplexes. Zusätzlich koordinieren noch zwei DMSO-Moleküle ober- und unterhalb der Ringebene von Db-18-K-6 (Abb. 82).

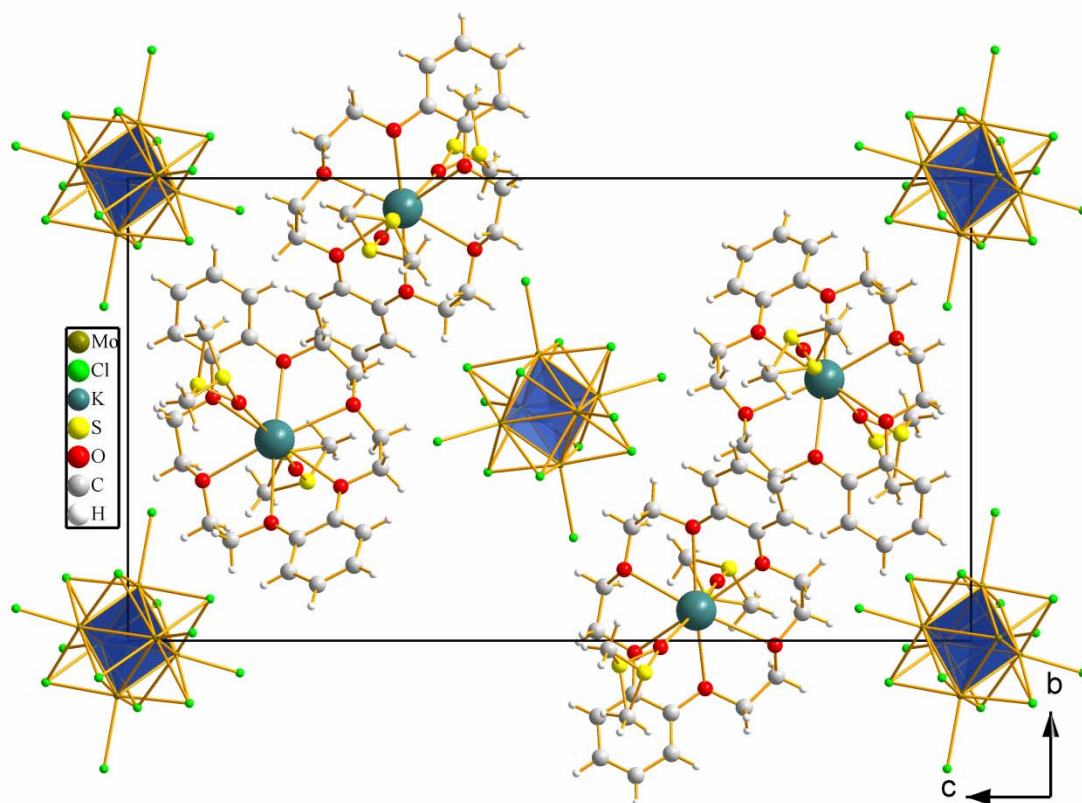


Abb. 81: Elementarzelle von [K(Db-18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄].
Blickrichtung parallel [100].

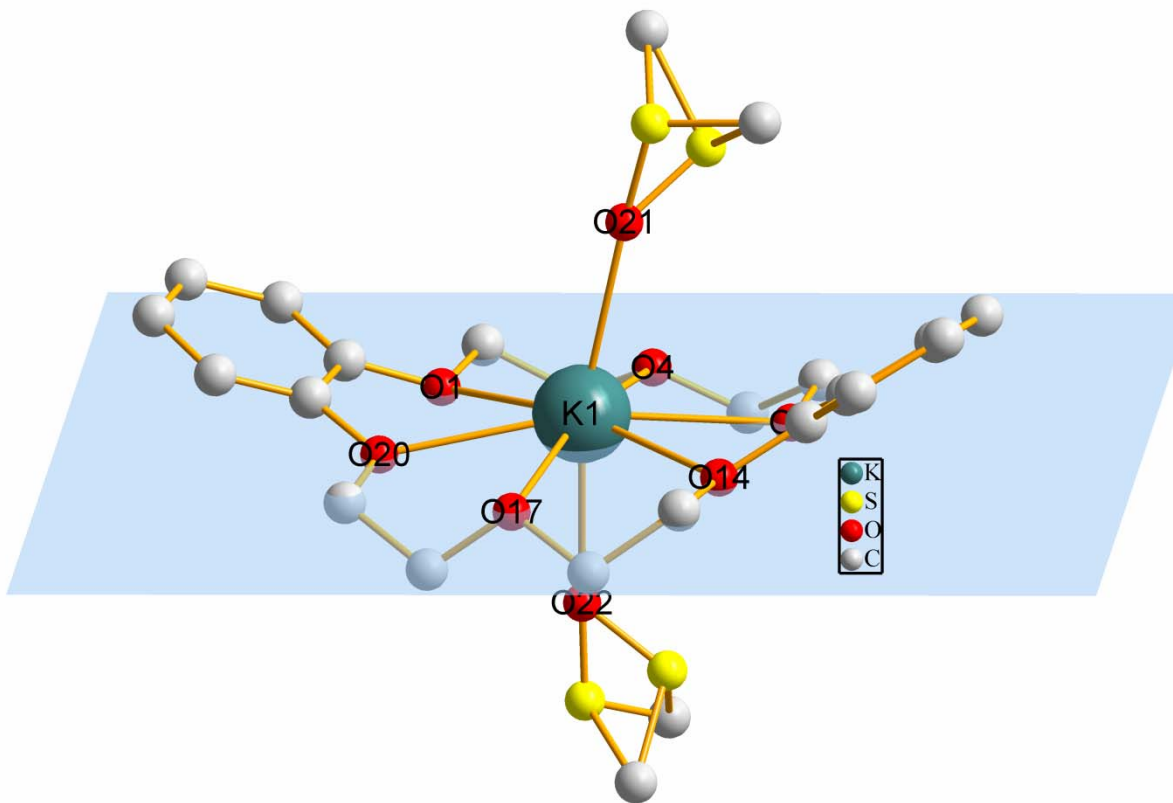


Abb. 82: 6+2-Koordination von Kalium in $[K(\text{Db-18-K-6})(\text{DMSO})_2]^+$.
Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

Auf diese Weise erhält das Koordinationspolyeder die Form einer verzerrten hexagonalen Bipyramide (Abb. 83).

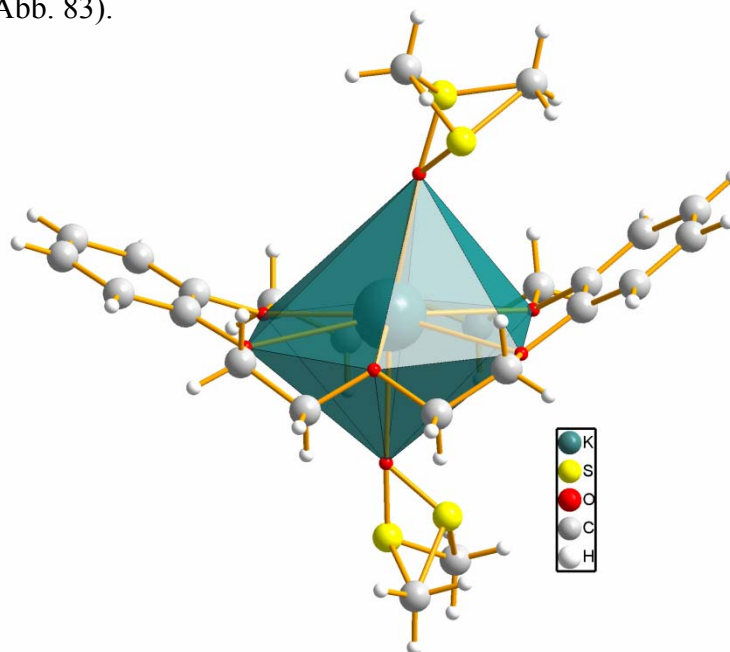


Abb. 83: Verzerrte hexagonale Bipyramide als Koordinationspolyeder von Kalium in $[K(\text{Db-18-K-6})(\text{DMSO})_2]^+$.

Die beiden DMSO-Liganden sollten ohne weitere strukturelle Einflüsse entlang des Kaliums einen Winkel von circa 180° einschließen. Einer der beiden DMSO-Liganden ist jedoch um 14,12(8)° aus der Senkrechten ausgelenkt. Diese Auslenkung kommt durch Repulsion mit einem benachbarten DMSO Liganden eines anderen [K(Db18-K-6)(DMSO)₂]-Komplex-Kations zustande (Abb. 84: rechts, Kalottenmodell).

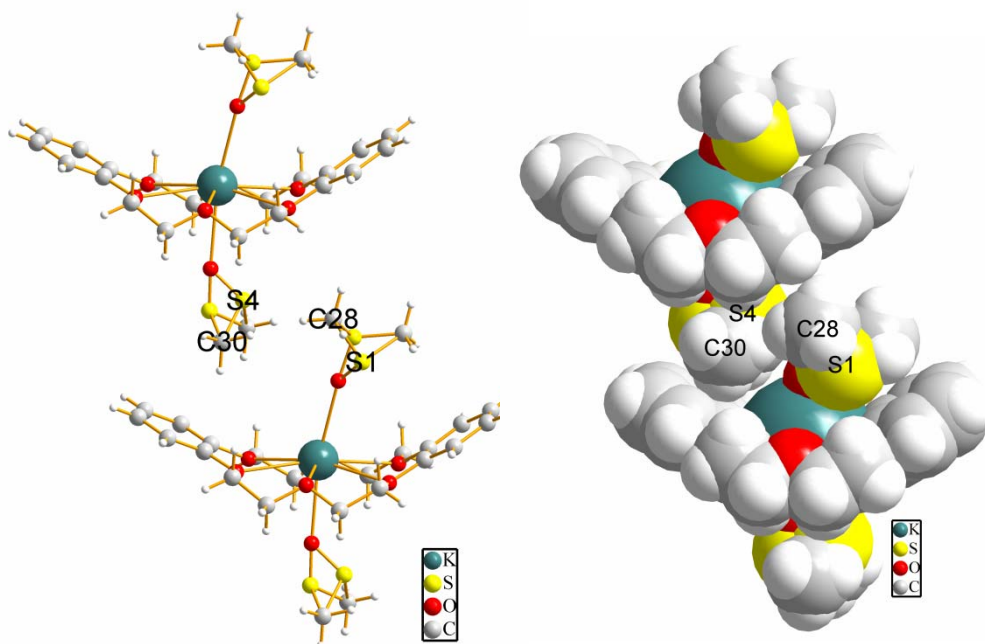


Abb. 84: Stab-Kugel- und Raumerfüllungsmodell zweier benachbarter [K(Db18-K-6)(DMSO)₂]⁺-Komplex-Kationen.

Die Wasserstoffatome der Methylgruppen C30 und C28 nähern sich in dieser aus der senkrechten ausgelenkten Koordination auf 218,57(2) pm an.

Tabelle 21 fasst relevante Abstände der Kalium-Koordination zusammen.

Tab. 21: Relevante Abstände und Winkel zur Kalium-Koordination in [K(Db18-K-6)(DMSO)₂]₂{Mo₆Cl₁₄}

Atombezeichnungen	Abstände, Winkel [pm, °]
d(K-O(Kronenether))	275,5(3)-282,3(4)
d(K-O(DMSO))	271,2(4) + 275,0(4)
Φ(O(DMSO)-K -O(DMSO))	167,5(1)

Tabelle 22 fasst Daten zur Kristallstruktur und Kristallstrukturlösung zusammen.

Tab. 22: Kristallstruktur- und Strukturlösungsdetails von $[K(Db-18-K-6)(DMSO)_2]_2[Mo_6Cl_{14}]$.

Verbindung	$[K(Db-18-K-6)(DMSO)_2]_2[Mo_6Cl_{14}]$
Summenformel	$C_{24}H_{36}Cl_7KMo_3O_8S_2$
Zellparameter [pm / °]	$a = 936,0(1)$ $b = 1509,0(9) \quad \beta = 99,03(1)$ $c = 2787,7(3)$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	3889(5)
Formeleinheiten	1
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Kristallhabitus	Plättchen
Kristallfarbe	gelb
Messtemperatur [°K]	293
Messgerät	IPDSII Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$, 50 kV, 30 mA)
Messgeometrie	$0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \varphi = 0^\circ; \Delta\omega = 2^\circ$ $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ, \varphi = 90^\circ$
Detektorabstand [51]	120
Anzahl der Bilder	90
Belichtungszeit [min]	12
Absorptionskorrektur	numerisch
T min / max	0,6199 / 0,8282
Messbereich 2θ [°]	1,91 – 54,78
Indexbereich	h_{\min} / \max -11 / 11 k_{\min} / \max -19 / 18 l_{\min} / \max -35 / 35
F(000)	2160
Abs.koeff. [mm^{-1}]	1,69
Dichte _{calc} [g / cm^3]	1,86
R _{int}	0,0874
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	51643
Beobachtete Reflexe	8623
Unabhängige Reflexe	4551
σ -Schranke	$[I < 2\sigma(I)]$
R1 (beob. / alle)	0,0323 / 0,0913
wR2 (beob. / alle)	0,0419 / 0,0499
S (alle)	0,762
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [10^6 e pm^{-3}]	-0,822 / 0,623
Anzahl Parameter	427
Wichtung a / b	0,0146 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

5.3.7.3 Pulverdiffraktogramm von $[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

Abbildung 85 zeigt den Vergleich zwischen dem gemessenen Pulverdiffraktogramm und dem aus der Kristallstruktur berechneten von $[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

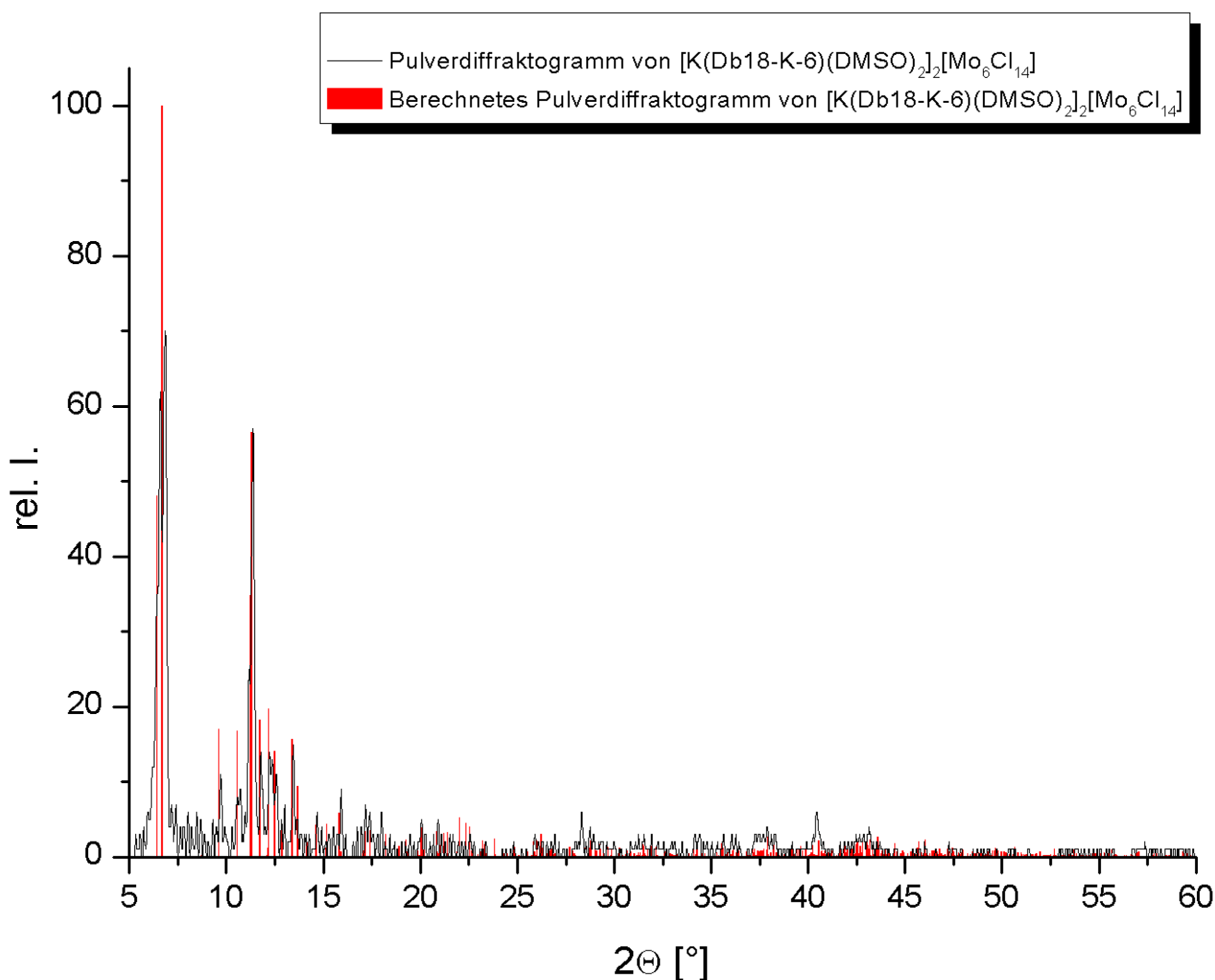


Abb. 85: Vergleich des gemessenen und des berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

Das gemessene und das aus der Kristallstruktur berechnete Pulverdiffraktogramm stimmen gut überein. Innerhalb der Sensitivität von 5 % ist die Substanz phasenrein. Abweichungen der Intensitäten können durch die Basislinienkorrektur des empirischen Pulverdiffraktogramms entstanden sein.

5.3.7.4 IR-Spektrum von $[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

Das IR-Spektrum von $[\text{K}(\text{Db18-K-6})(\text{DMSO})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ wurde als KBr-Pressling aufgenommen (Abb. 86). Die Schwingungsübergänge wurden mit Hilfe der Literatur zugeordnet [71, 77].

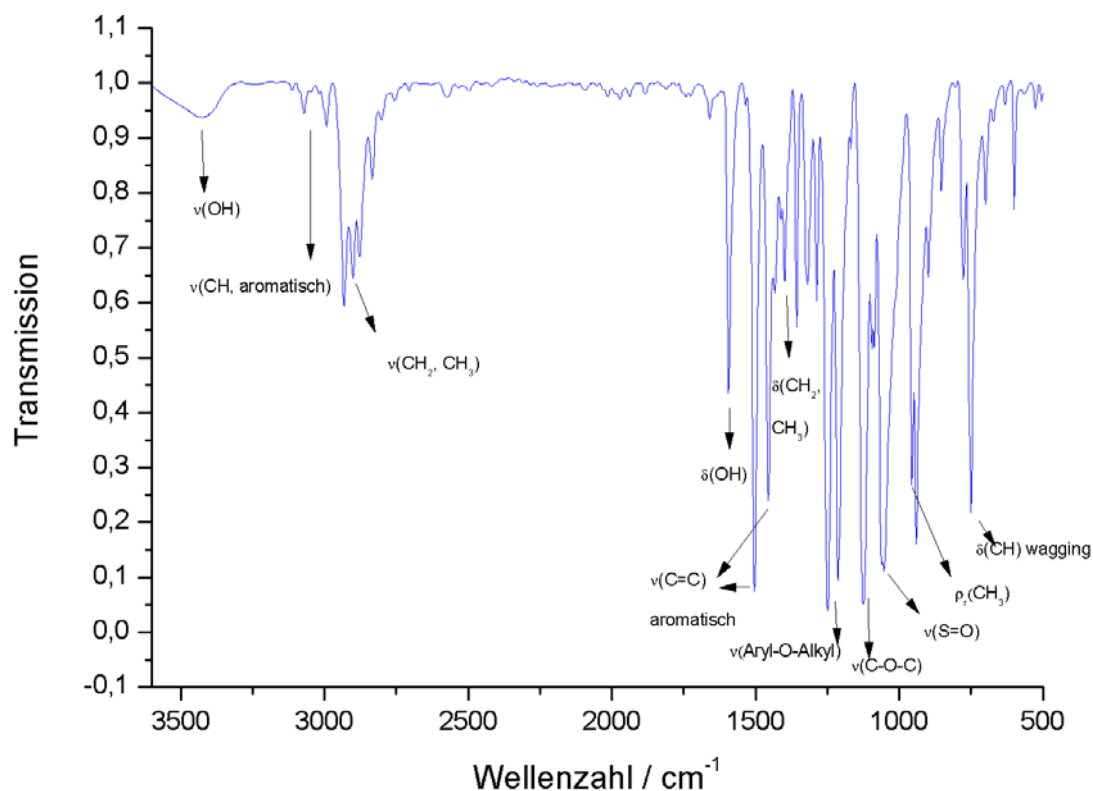


Abb. 86: IR-Spektrum von $[\text{K}(\text{Db-18-K-6})(\text{DMSO})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

Im niederenergetischen Bereich des Spektrums werden die Schwingungen $\nu(\text{K-O}(\text{Kronenether}))$ und $\nu(\text{K-O}(\text{DMSO}))$ angeregt. Dieser Bereich des Spektrums ist allerdings nicht eindeutig, so dass auf eine Zuordnung verzichtet wurde.

In Tab. 23 sind die zugeordneten Schwingungsübergänge zusammengestellt.

Tab. 23: Zugeordnete Schwingungen von $[\text{K}(\text{Db-18-K-6})(\text{DMSO})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ [71, 77, 78].

Schwingung	Wellenzahl [cm^{-1}]	Wellenzahl Lit. [cm^{-1}]
$\nu(\text{OH})$ H-Brücken	3430	3200-3400
$\nu(\text{CH}, \text{aromatisch})$	2993, 3070, 3112	≥ 3000
$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	2879, 2902, 2933	2850-2960
$\delta(\text{OH})$	1595	1600-1630
$\nu(\text{C}=\text{C})$ (aromatisch)	1458, 1506	$\sim 1500-1600$; 2-3 Banden
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	1398, 1416, 1434	1430-1470
$\nu(\text{Aryl-O-Alkyl})$	1211, 1254	1200-1275
$\nu(\text{C-O-C})$	1095-1122	1070-1150
$\nu(\text{S}=\text{O})$	1061	1040-1060
$\rho_r(\text{CH}_3)$	937, 956	930-960
$\delta(\text{CH})$ vier verbundene aromatische CH	758	740-760

5.3.8 $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$

5.3.8.1 Die Synthese von

$[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$

Zur Synthese von $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ wurden 0,4 mmol (48,4 mg) RbCl, 0,8 mmol (288 mg) Db18-K-6 und 0,2 mmol (200 mg) $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12}$ in Acetonitril gelöst. Nach einigen Tagen isothermen Verdampfens konnten geeignete Einkristalle von parallelepipedischem Habitus selektiert und eine Einkristallstrukturmessung durchgeführt werden.

5.3.8.2 Die Kristallstruktur von

$[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$

$[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die Struktur ist aus isolierten $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Anionen und $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]^+$ -Komplex-Kationen (KZ: 6 + 1) aufgebaut. Zwei Acetonitril-Moleküle ohne nennenswerte Wechselwirkungen vervollständigen die Kristallstruktur. Abbildung 87 zeigt die Elementarzelle mit Blickrichtung parallel $[100]$.

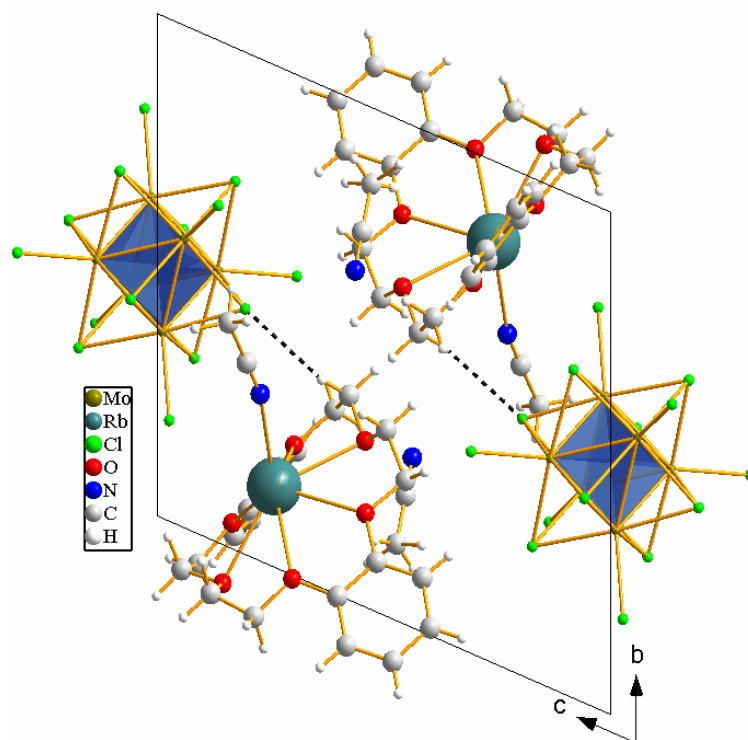


Abb. 87: Elementarzelle von $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ mit Blickrichtung parallel $[100]$.

Die Koordination des Rubidiums durch Db18-Krone-6 erfolgt hier nicht in Form eines in-cavity-Komplexes, sondern das Rubidiumatom liegt unterhalb (103,75(5) pm) der Ebene, die durch die Sauerstoffatome des Kronenethers definiert wird (Abb. 88).

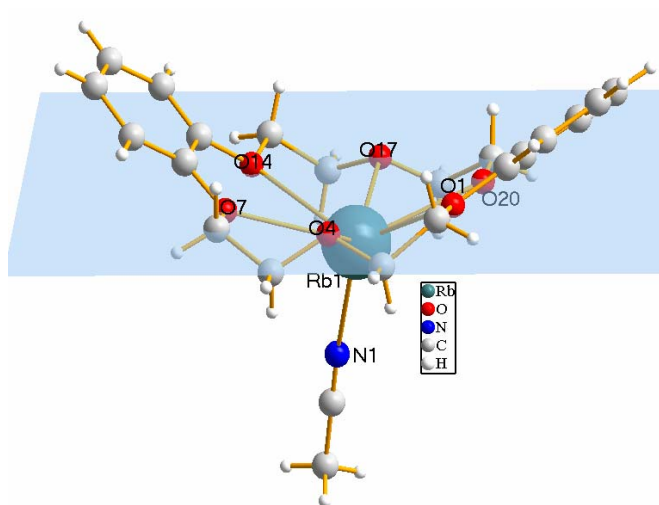


Abb. 88: Koordination des Rubidiums in $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$.

Zusätzlich erfolgt noch eine weitere apikale Koordination durch ein Acetonitrilmolekül. Aus sterischen Gründen ist der Winkel, den die koordinative Bindung N1-Rb1 zur Normalen der Ebene der Sauerstoffatome des Kronenethers bildet, ungleich 0° ($26,2^\circ$). Die Auslenkung kommt durch eine Annäherung eines benachbarten $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Komplex-Anions aus Richtung der entsprechenden Hemisphäre zustande (Abb. 89). Da die Cluster auf einem Inversionszentrum liegen, werden zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methylenprotonen zweier Kronenether und zwei Cl^{I} des Clusters ausgebildet $d(\text{Cl10-C18}) = 351(2)$ pm. Vermutlich würden in der senkrechten Koordination die freien Elektronenpaare des Chloratoms Cl10 zu elektrostatischer Abstoßung mit dem π -System des Acetonitrils führen ($d(\text{Cl10-N1}) = 376,0(7)$ pm, $d(\text{Cl10-C27}) = 391,7(6)$ pm).

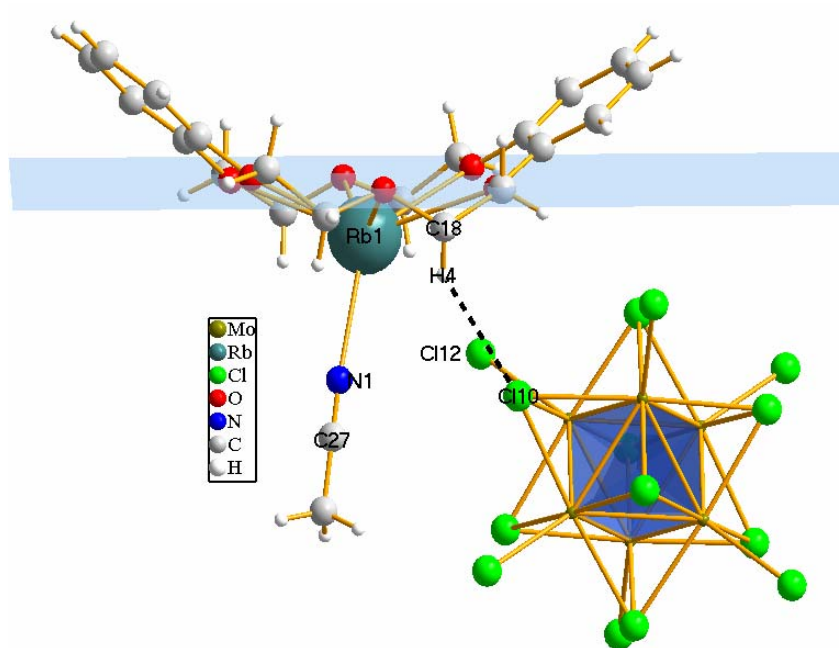


Abb. 89: Wasserstoffbrückenbindung und Ursache für die Abweichung von der Orthogonalität der Acetonitril-Koordination.

Das Koordinationspolyeder des Rubidiums ist eine schiefe hexagonale Pyramide (Abb. 90).

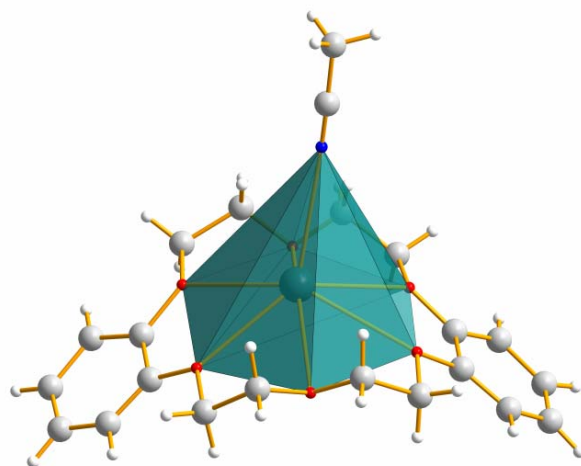


Abb. 90: Hexagonal-pyramidales Koordinationspolyeder des Rubidiums.

Abbildung 91 zeigt die relative Lage zweier benachbarter Kronenether und dort auftretendes π - π -Stacking. Selbiges tritt immer nur bei einer Benzogruppe eines Dibenzo-18-Krone-6-Moleküls auf. Die Benzogruppen nehmen zueinander eine parallel verschobene Position ein. Auf diese Weise gelingt es, die energieminimierenden Dispersionseffekte mit der energetisch

ungünstigen elektrostatischen π - π -Repulsion in einem in der Summe energieminimierenden Kompromiss zu vereinen.

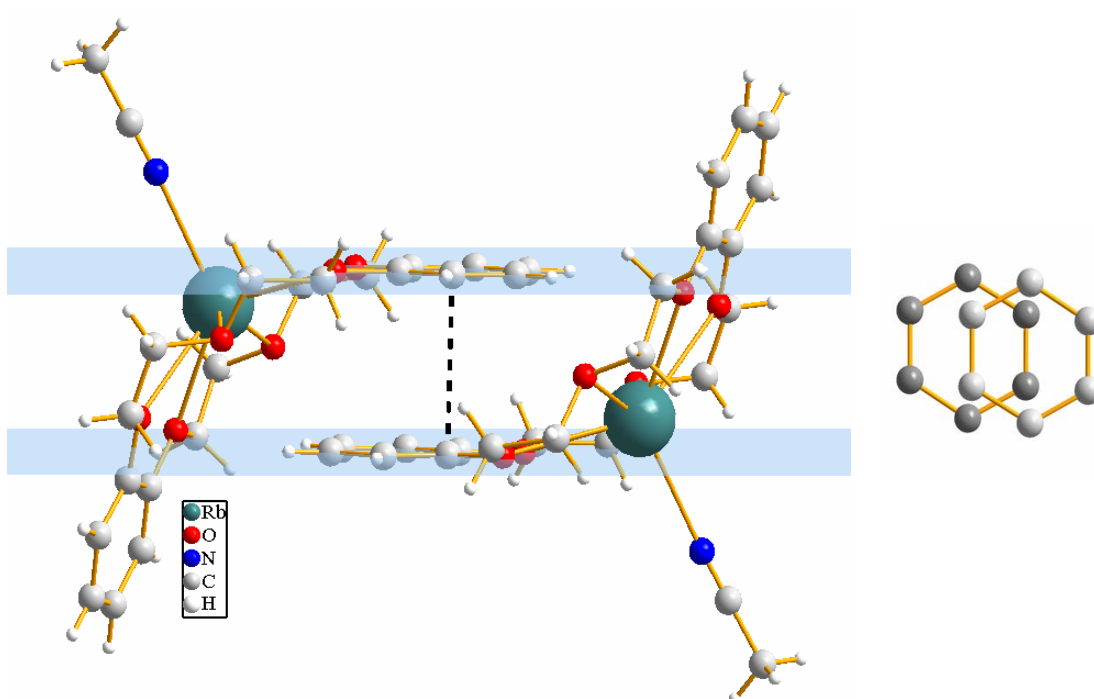


Abb. 91: Links: Parallel verschobenes π - π -Stacking in $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$.
Rechts: Aufsicht auf die π -Systeme: Dunkel unten, hell oben.

Eine Besonderheit von $[\text{Db18-K-6}(\text{Rb})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ ist die starke Verzerrung des $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Cluster-Komplex-Anions, die Mo-Mo-, Mo-Clⁱ- und Mo-Cl^a- Abstände variieren erheblich (Abb. 92). In Abb.92 ist den Mo-Clⁱ-Bindungen eine Farbkodierung zugewiesen worden, um besseres Unterscheiden zu ermöglichen. Die starke Verzerrung führt eventuell auch zu einer Aufspaltung einer Raman-Schwingungsbande (siehe dort).

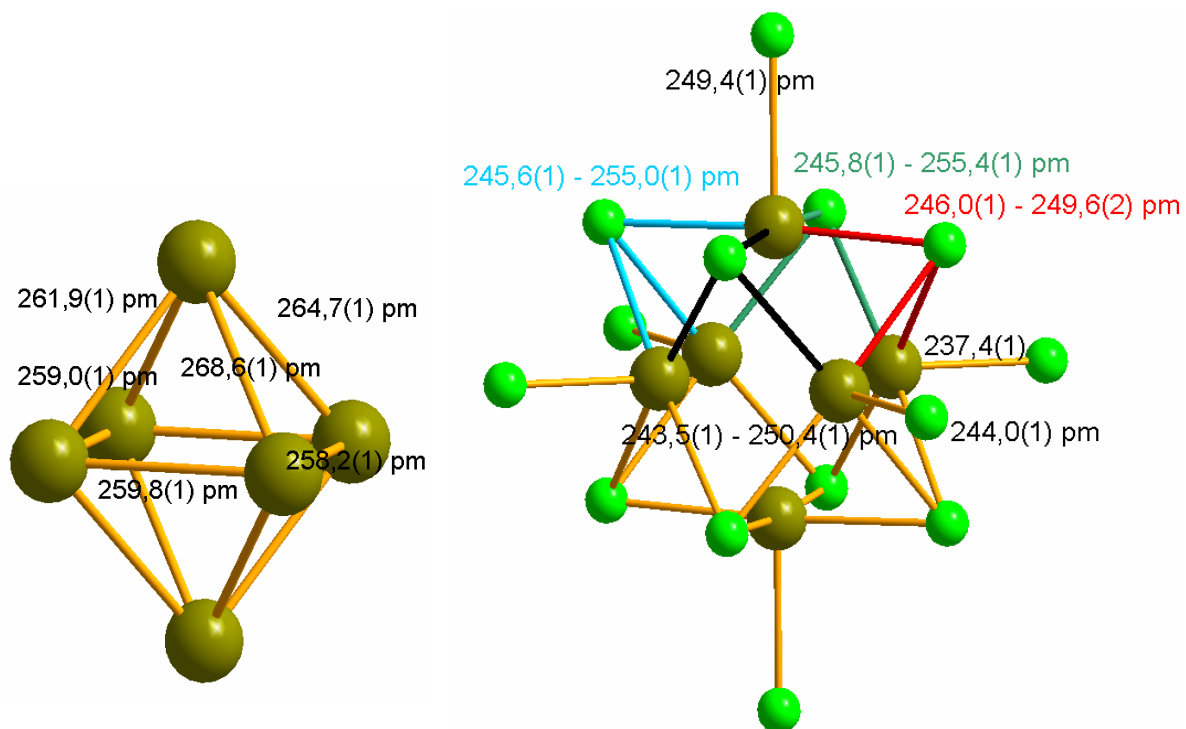


Abb. 92: Stark variierende Bindungslängen in $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$.

Tabelle 24 fasst relevante Abstände und Winkel zusammen.

Tab. 24: Relevante Abstände und Winkel zu $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$.

Atombezeichnung	Abstände [pm]	Atombezeichnung	Abstände, Winkel [pm, °]
d(Rb1-O1)	289,5(3)	d(C18 · Cl10)	364,3(6)
d(Rb1-O4)	288,2(2)	d(Rb1-Ebene)	103,75(5)
d(Rb1-O7)	308,3(3)	d(π - π)	350,2(5)
d(Rb1-O14)	297,5(4)	φ (π - π)	0,0(2)°
d(Rb1-O17)	288,1(3)	d(Mo-Mo)	258,2(1)-268,6(1)
d(Rb1-O20)	300,9(3)	d(Mo-Cl ^l)	243,5(1)-255,4(1)
d(Rb1-N1)	298,0(9)	d(Mo-Cl ^a)	237,4(1)-249,4(1)

In Tabelle 25 sind Daten zur Kristallstruktur und Kristallstrukturlösung zusammengestellt.

Tab. 25: Kristallstruktur- und Strukturlösungsdetails von $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$.

Verbindung	$[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$
Summenformel	$\text{C}_{48} \text{H}_{60} \text{Cl}_{14} \{\text{Mo}_6\} \text{N}_4 \text{O}_{12} \text{Rb}_2$
Zellparameter [pm / °]	$a = 1001,9(2) \quad \alpha = 66,68(2)$ $b = 1318,2(2) \quad \beta = 81,44(2)$ $c = 1366,7(2) \quad \gamma = 79,92(2)$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1787,9(5)
Formeleinheiten	1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Kristallhabitus	Parallelepiped
Kristallfarbe	gelb
Messtemperatur [°K]	293
Messgerät	IPDSI Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$, 50 kV, 30 mA)
Detektorabstand [mm]	60
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	5
Absorptionskorrektur	numerisch
T min / max	0,5701 / 0,7021
Messbereich 2θ [°]	3,8 – 56,3
Indexbereich	$h_{\text{min}} / \text{max}$ -14 / 14 $k_{\text{min}} / \text{max}$ -17 / 17 $l_{\text{min}} / \text{max}$ -16 / 16
F(000)	1036
Abs.koeff. [mm^{-1}]	2,95
Dichte _{calc} [g / cm^3]	1,976
R_{int}	0,0417
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	21388
Beobachtete Reflexe	7928
Unabhängige Reflexe	5671
σ -Schranke	$[I < 2\sigma(I)]$
R1 (beob. / alle)	0,0343 / 0,0542
wR2 (beob. / alle)	0,0853 / 0,0945
S (alle)	1,022
$\Delta\rho_{\text{min}/\text{max}}$ [10^6 e pm^{-3}]	-0,956 / 1,023
Anzahl Parameter	392
Wichtung a / b	0,0523 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

5.3.8.3 Pulverdiffraktogramm von $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$

Zur Bestimmung der Phasenreinheit des Produktes wurde mit dem Programm DIAMOND 3 aus der Kristallstruktur der Substanz ein Pulverdiffraktogramm – wie es bei einer Messung mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung zu erwarten wäre – simuliert (in Abb. 93 rot) und mit dem experimentellen $\text{Cu-K}\alpha$ -Pulverdiffraktogramm (in Abb. 93 schwarz) verglichen.

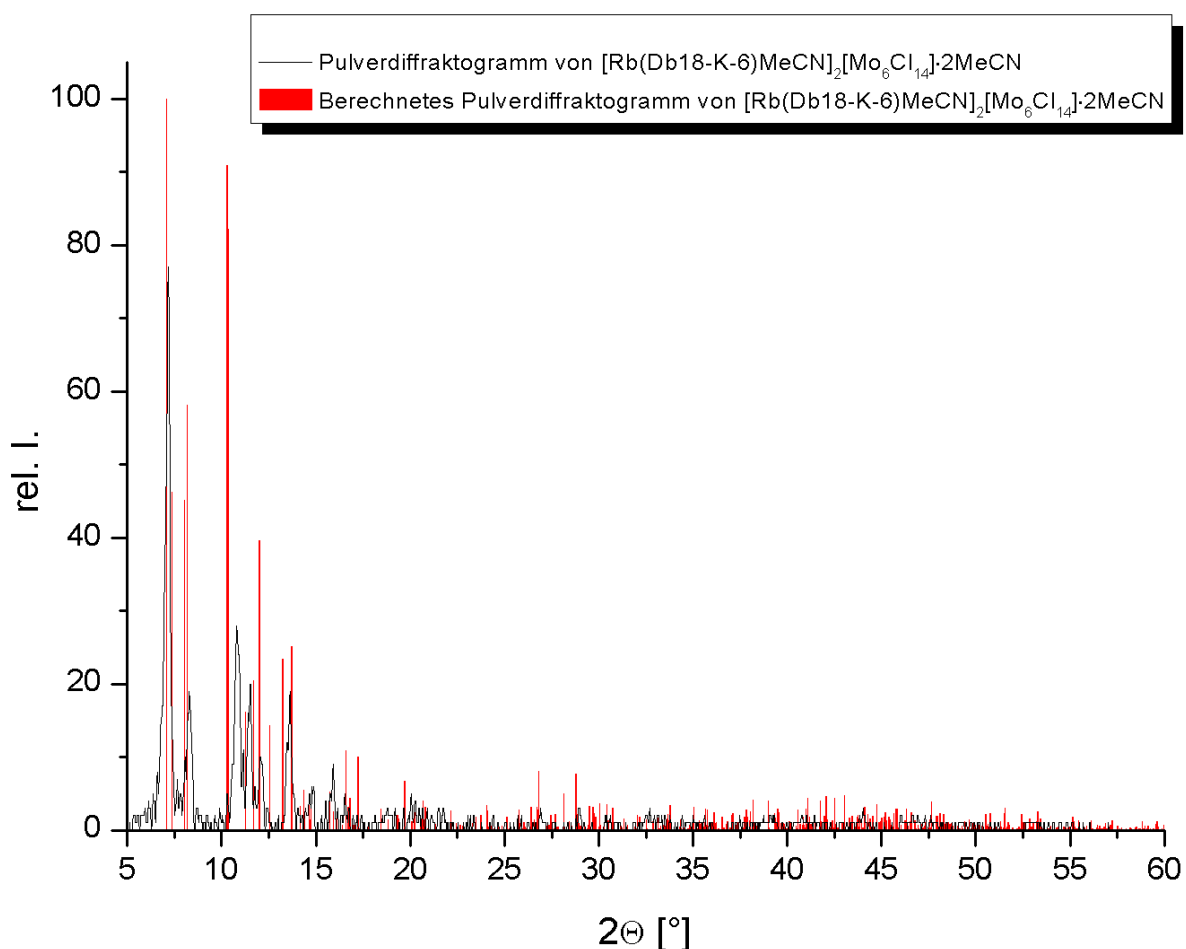


Abb. 93: Vergleich des gemessenen und des berechneten Pulverdiffraktogramms von $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$.

Die gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramme von $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ zeigen keine vollständige Übereinstimmung. Besonders der intensive, berechnete Reflex bei $2\theta = 10,28^\circ$ mit einer relativen Intensität von etwa 90 % zeigt, dass das Produkt in der gemessenen Probe wahrscheinlich nicht mehr enthalten war.

Da alle Pulverproben aus gemörserten Kristallen gewonnen wurden, ist dies umso verwunderlicher. Da die Verbindung aber Lösemittelmoleküle enthält, ist ein metastabiler Charakter denkbar und da das Pulverdiffraktogramm nicht unmittelbar nach der Einkristallstrukturselektion und -bestimmung aufgenommen wurde, sondern nach einigen Wochen, könnte sich die Verbindung durch Lösemittelabgabe zersetzt haben. Unwahrscheinlich aber nicht vollständig ausschließbar ist auch eine Reaktion oder Zersetzung beim Mörsern unmittelbar vor der Aufnahme des Pulverdiffraktogramms.

5.3.8.4 IR-Spektrum von



$[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{MeCN}$ wurde fein zerrieben und mit KBr zu einem Pressling gepresst. Abbildung 94 zeigt das IR-Spektrum von $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{MeCN}$. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Literatur (Tab. 26) [71, 77].

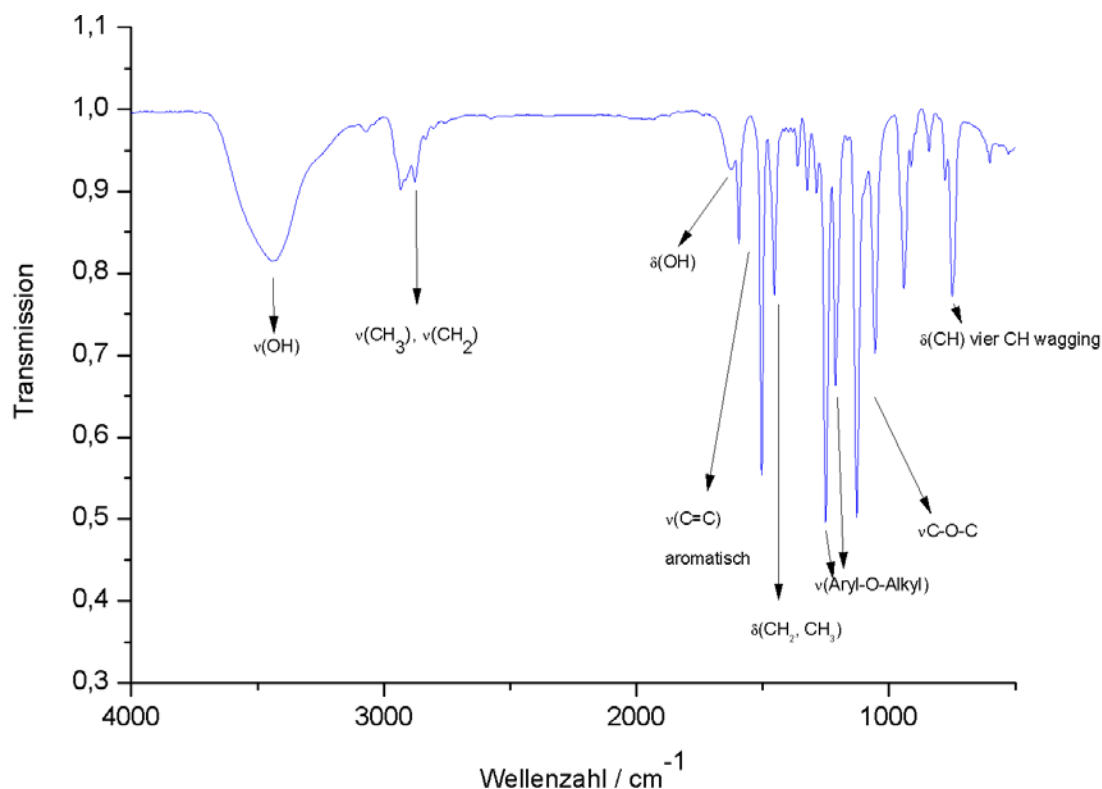


Abb. 94: IR-Spektrum von $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{MeCN}$.

Tab. 26: Zugeordnete Schwingungen von $[\text{Rb}(\text{Db}18\text{-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ [71, 77, 78].

Schwingung	Wellenzahl [cm^{-1}]	Wellenzahl Lit. [cm^{-1}]
$\nu(\text{OH})$	3450	3200-3400
$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	2873, 2933	2850-2960
$\delta(\text{OH})$	1630	
$\nu(\text{C}=\text{C})$ (aromatisch)	1454, 1504	~1500-1600; 2-3 Banden
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	1456	1430-1470
$\nu(\text{Aryl-O-Alkyl})$	1213, 1250	1200-1275
$\nu(\text{C-O-C})$	1055, 1128	1070-1150
$\delta(\text{CH})$ vier CH wagging	1055	750

Es wurde auch noch ein analoger Ansatz mit der Zielverbindung $[\text{Cs}(\text{Db}18\text{-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ durchgeführt. Es konnten keine für die Einkristall-strukturbestimmung geeigneten Kristalle erhalten werden, jedoch zeigt das NIR-Spektrum der gelben mikrokristallinen Substanz große Ähnlichkeit zu $[\text{Rb}(\text{Db}18\text{-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ (Abb. 95).

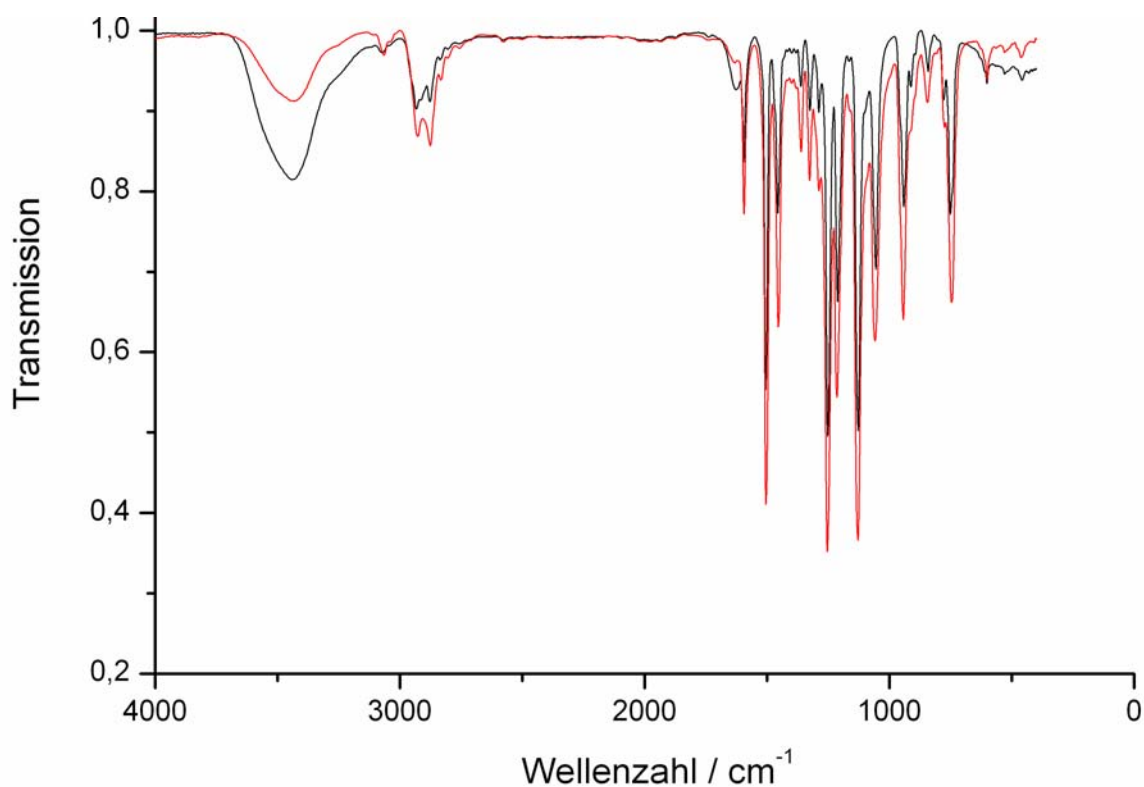


Abb. 95: IR-Vergleich zwischen $[\text{Rb}(\text{Db}18\text{-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ (schwarz) und $[\text{Cs}(\text{Db}18\text{-K-6})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ (rot).

5.3.9 $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$

5.3.9.1 Die Synthese von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$

Zur Synthese von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$ wurde zunächst ausgehend von $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12}$ ein Austausch der äußeren Chloratome durchgeführt. Hierzu wurden 0,5 mmol (500 mg) $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12}$ und 3,0 mmol (584 mg) AgBF_4 in 300 ml absolutem Ethanol gelöst und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der dabei entstehende Niederschlag von AgCl wurde abfiltriert und eine fein gemörserte Fraktion von 3,0 mmol (450 mg) NaI hinzugefügt. Nach weiteren zwei Stunden des Kochens unter Rückfluss wurde der dabei entstehende Niederschlag (NaBF_4) abfiltriert. Abschließend wurde 1 mmol (368,9 mg) $(\text{NBu}_4)\text{I}$ hinzugefügt und nachdem das Lösemittel entfernt wurde, aus Acetonitril umkristallisiert.

5.3.9.2 Die Kristallstruktur von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$

$(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 96).

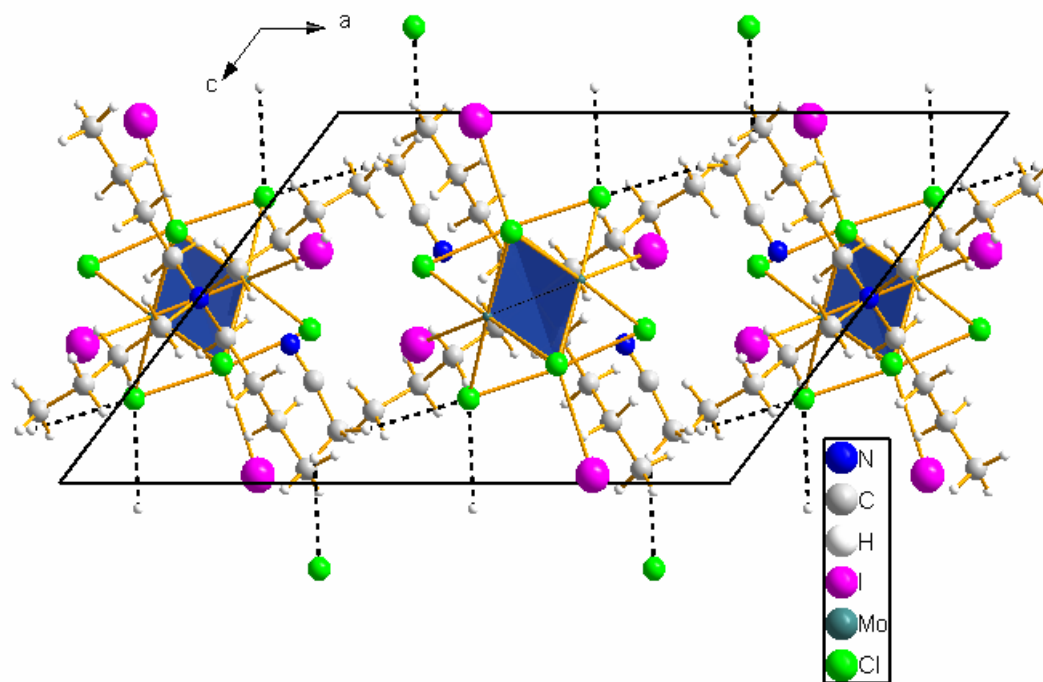


Abb. 96: Elementarzelle von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$ in Blickrichtung $[010]$. $\text{H}\cdots\text{Cl}$ Kontakte sind auch außerhalb der Elementarzelle dargestellt.

In der Kristallstruktur liegen isolierte $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ Cluster-Komplex-Anionen und isolierte $(\text{NBu}_4)^+$ -Kationen ohne Wechselwirkungen zwischeneinander vor. Zwei Acetonitrilmoleküle pro Formeleinheit vervollständigen die Kristallstruktur. Jeder Cluster ist von vier

Acetonitrilmolekülen umgeben, die an Wasserstoffbrückenbindungen partizipieren $d(\text{C}\cdots\text{Cl}) = 344(2)$ pm und $351(3)$ pm. Wasserstoffatome an den Butylgruppen des $(\text{NBu}_4)^+$ und den Methylgruppen der Acetonitril-Moleküle wurden berechnet. Da letztere allerdings speziell liegen (Fläche) werden die berechneten Wasserstoffatome Symmetrie-bedingt verdoppelt. Sie sind daher halb besetzt. Die $\text{Mo}-\text{I}^{\text{a}}$ -Bindungslängen sind aufgrund des größeren $X^{\text{a}} = \text{I}$ deutlich länger als bei $\text{Mo}-\text{Cl}^{\text{a}}$: $278,5(1)$ ($\text{Mo}-\text{I}^{\text{a}}$) versus $242,79(8)$ pm ($\text{Mo}-\text{Cl}^{\text{a}}$, in dieser Arbeit ermittelter statistischer Durchschnittswert).

NBu_4^+ -Kationen und Acetonitril-Moleküle liegen in alternierenden Schichten mit Stapelrichtung $[010]$ vor. Das NBu_4^+ -Kation nimmt eine flache Konformation ein. Das $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ -Cluster-Komplex-Anion liegt hier in die Acetonitril-Schicht eingebettet, und wechselwirkt mit den Acetonitrilmolekülen in direkter Nachbarschaft über Wasserstoffbrückenbindungen (s. o. und Abb. 97). Im rechten Teil der Abb. 97 sind die Wasserstoffbrückenbindungen des Clusters dargestellt.

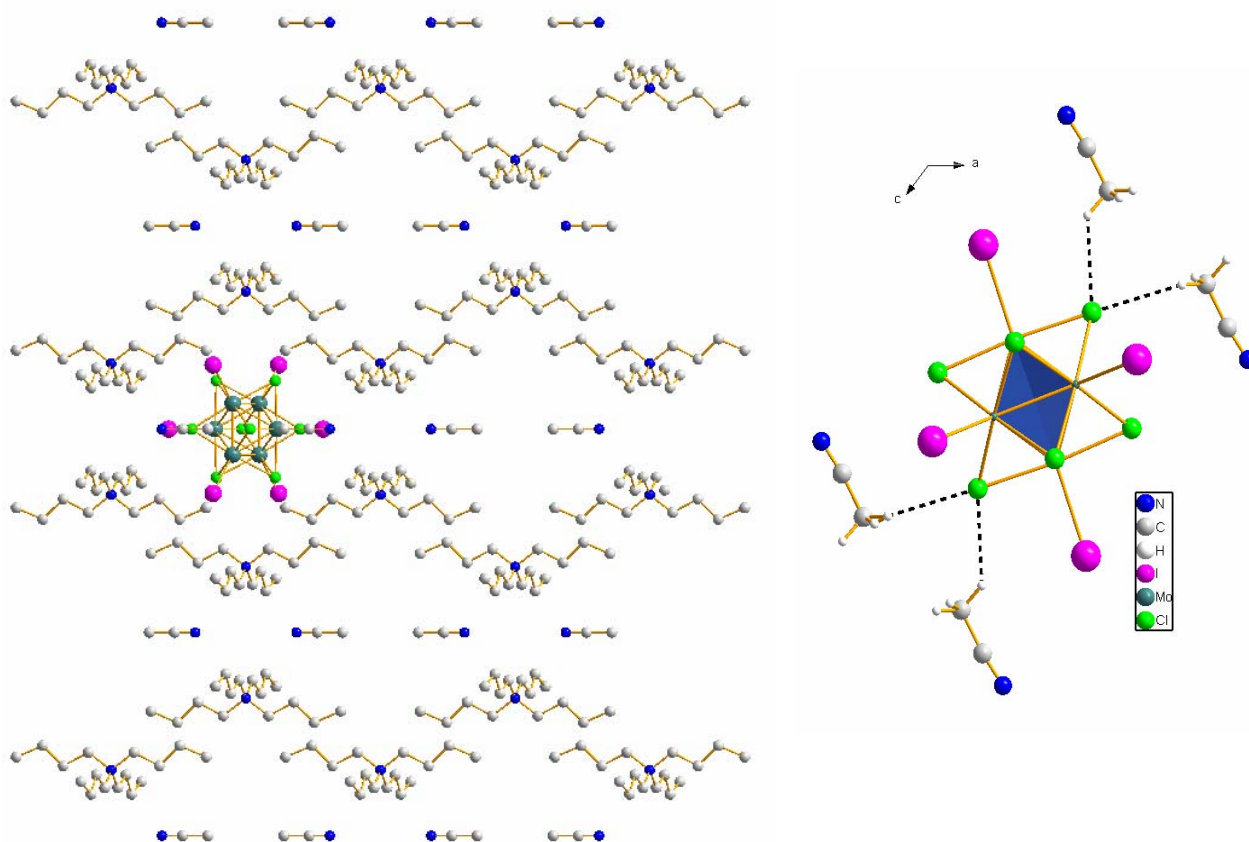


Abb. 97: Kationen- und Solvens-Teilstruktur in $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$. Position des Clusters relativ dazu. Blickrichtung links parallel $[001]$. Sekundär-Wechselwirkungen ausgeblendet. Rechts unmittelbare Clusterumgebung mit Blickrichtung parallel $[010]$.

Tab. 27: Kristallstruktur- und Strukturlösungsdetails von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$.

Verbindung	$(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$
Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{156}\text{Cl}_{16}\text{Mo}_{12}\text{I}_{12}\text{N}_8$
Zellparameter [pm / °]	$a = 1757,7(3)$ $b = 2071,6(3) \quad \beta = 128,73(2)$ $c = 1174,9(2)$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	333(7)(5)
Formeleinheiten	1
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
Kristallhabitus	Parallelepipet
Kristallfarbe	gelb
Messtemperatur [°K]	293
Messgerät	IPDSI Mo- K_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$, 50 kV, 30 mA)
Detektorabstand [mm]	60
Anzahl der Bilder	125
Belichtungszeit [min]	15
Absorptionskorrektur	numerisch
T min / max	0,4821 / 0,6224
Messbereich 2θ [°]	2,97 – 28,07
Indexbereich	h_{\min} / \max -23 / 23 k_{\min} / \max -26 / 26 l_{\min} / \max -15 / 15
F(000)	2056
Abs.koeff. [mm^{-1}]	4,21
Dichte _{calc} [g / cm^3]	2,174
R_{int}	0,0884
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	19111
Beobachtete Reflexe	4073
Unabhängige Reflexe	2102
σ -Schranke	$[I < 2\sigma(I)]$
R1 (beob. / alle)	0,0451 / 0,1112
wR2 (beob. / alle)	0,0668 / 0,0803
S (alle)	0,776
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [10^6 e pm^{-3}]	-0,814 / 0,944
Anzahl Parameter	148
Wichtung a / b	0,0259 / 0

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparmeter befinden sich im Anhang.

5.3.9.3 Ein Vergleich von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$ mit $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$

Da neben der neuen Verbindung $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$ auch die in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisierende bekannte Verbindung $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ [63] synthetisiert wurde, kann ein Vergleich der Strukturen durchgeführt werden.

Ohne die Acetonitril-Moleküle, wie sie in $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$ mitkristallisieren, können natürlich keine alternierenden Schichten aus NBu_4^+ -Kationen und Solvensmolekülen gebildet werden. Stattdessen scheint sich das NBu_4^+ -Kation in $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ im Gegensatz zu der interhalogenen Clusterverbindung in den Raum auszudehnen. Jeder Cluster wird von sechs $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit $\text{Cl}\cdots\text{C}$ -Abständen zwischen 357,3(7) pm–374,3(9) pm stabilisiert (Abb. 98).

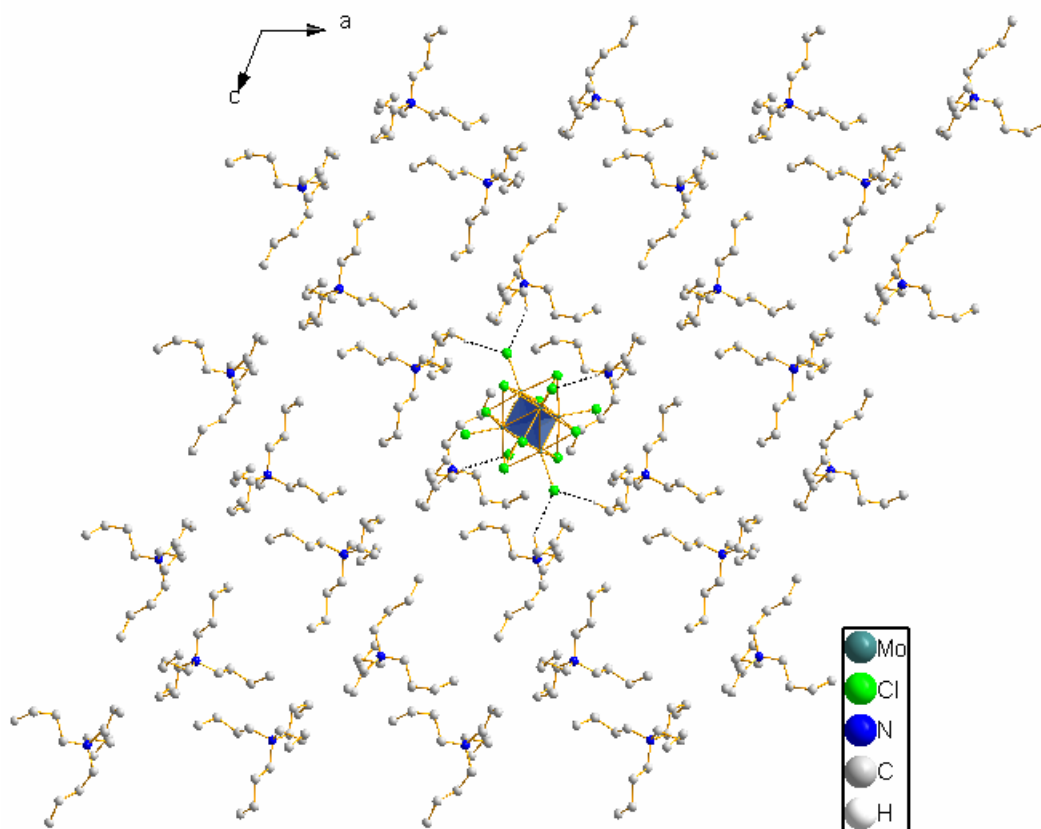


Abb. 98: Kationen-Teilstruktur in $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$. Position des Clusters relativ dazu.

5.3.10 Na_3MoCl_6

5.3.10.1 Synthese von Na_3MoCl_6

Zur Synthese von Na_3MoCl_6 wurde MoCl_2 in einem Flux aus $\text{AlCl}_3 / \text{NaCl}$ (55 : 45 mol%) in einer Duranglasampulle unter vermindertem Druck eingeschmolzen und auf 350°C erhitzt. Die exakte Einstellung des Gemischs erfolgte mit Hilfe des Phasendiagramms $\text{AlCl}_3 / \text{NaCl}$ [84] (Abb. 99). Neben den sehr schön ausgeprägten intensiv roten Kristallen von dodekaedrischem Habitus wurden Spuren eines Metalls im Produkt gefunden (Abb. 100).

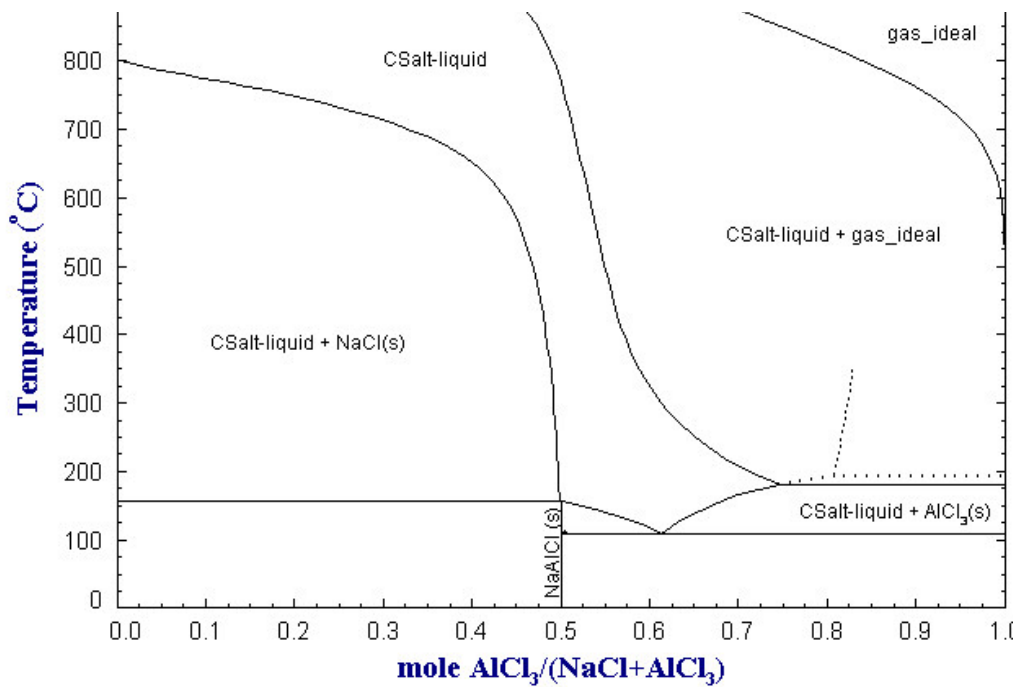


Abb. 99: Phasendiagramm von $\text{AlCl}_3 / \text{NaCl}$ [84].

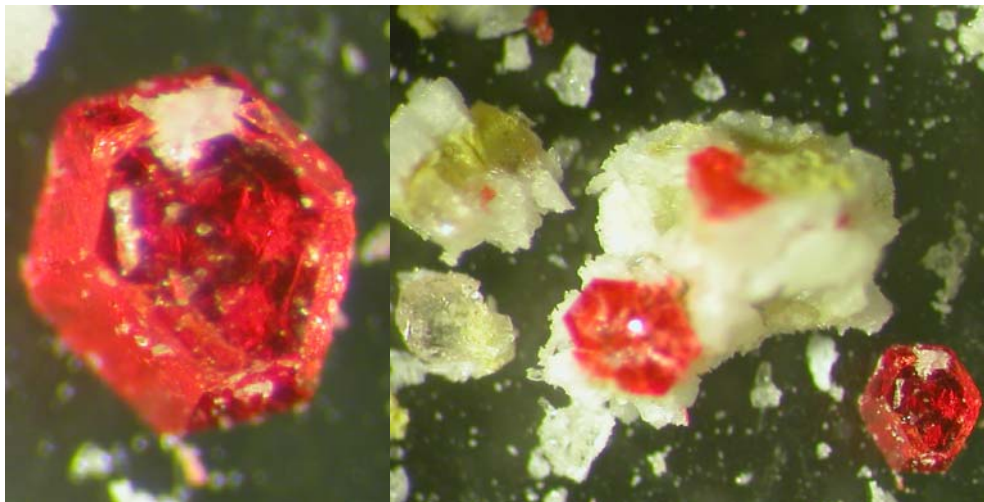


Abb. 100: Na_3MoCl_6 -Kristall (links) und $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{12} - \text{Na}_3\text{MoCl}_6$ Korngrenze (rechts).

5.3.10.2 Die Kristallstruktur von Na_3MoCl_6

Na_3MoCl_6 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}1c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 101) im Na_3CrCl_6 -Strukturtyp [53]. Die Chloratome liegen in Form von hexagonal-dichtest gepackten Schichten vor, die in Richtung [001] gestapelt sind. Die Oktaederlücken zwischen diesen Schichten werden zu zwei Dritteln mit zwei Natriumatomen beziehungsweise mit einem Natriumatom und einem Molybdänatom besetzt (Abb. 102).

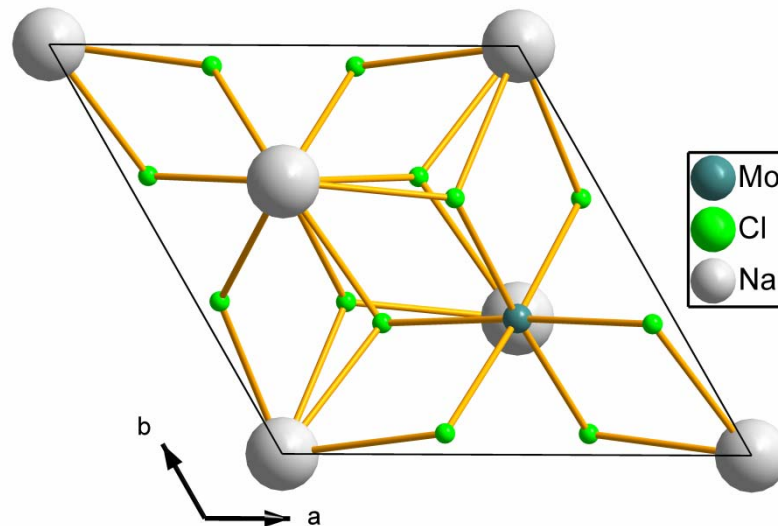


Abb. 101: Elementarzelle von Na_3MoCl_6 . Blickrichtung parallel [001].

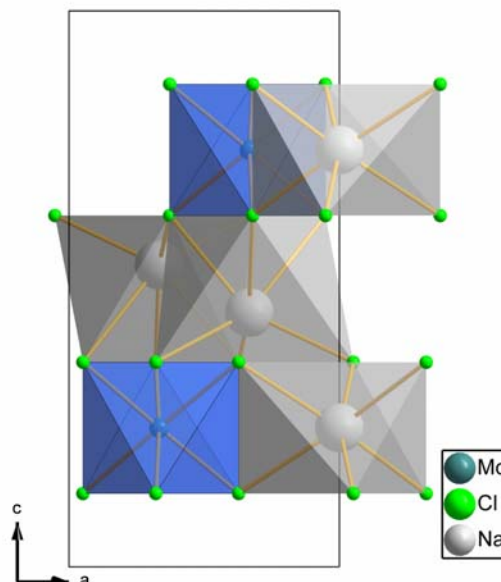


Abb. 102: Hexagonal-dichteste Packung der Chloratome und Besetzung der Oktaederlücken.

Die Kristallstruktur ist nicht isotyp zu K_3MoCl_6 , in dem die Kaliumatome an der hexagonal-dichtesten Packung beteiligt sind und Mo(III) die Oktaederlücken zwischen den K_3Cl_6 -Doppelschichten besetzt [54, 55].

Innerhalb des $[MoCl_6]^{3-}$ -Oktaeders von Na_3MoCl_6 finden sich zwei verschiedene Cl-Mo-Cl-Winkel. Der größere Winkel korrespondiert mit zwei Chloratomen von zwei benachbarten $NaCl_6$ -Oktaedern, während der kleinere Winkel mit zwei Chloratomen von einem benachbarten $[MoCl_6]^{3-}$ korrespondiert (Abb. 103).

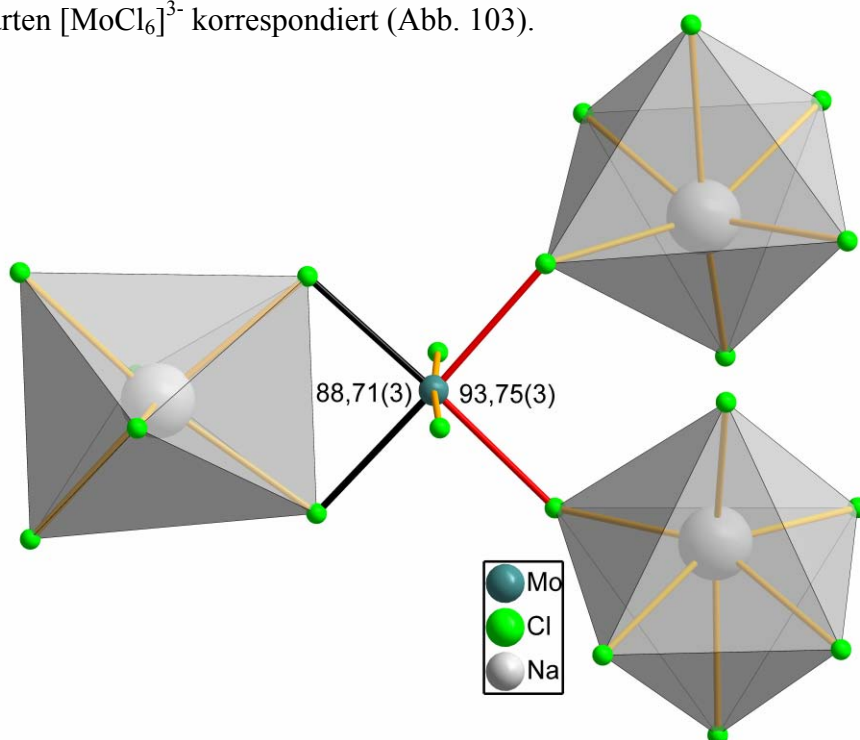


Abb. 103: Ursache der verzerrt oktaedrischen Molybdänkoordination.

In Tab. 28 sind relevante Abstände und Winkel zusammengefasst und in Tab. 29 KristallstrukturLösungsdetails.

Tab. 28: Relevante Abstände und Winkel von Na_3MoCl_6 .

Atombezeichnung	Abstände, Winkel [pm, °]
d(Mo-Cl)	245,2(1)
d(Na-Cl)	274,8(1)-291,4(2)
φ (Cl-Mo-Cl)	88,71(3)-93,75(3)
φ (Cl-Na-Cl)	72,08(2)-90,34(2)

Tab. 29: Kristallstruktur- und Strukturlösungsdetails von Na₃MoCl₆

Verbindung	Na ₃ MoCl ₆
Summenformel	Na ₃ MoCl ₆
Zellparameter [pm / °]	$a = 687,1(1)$ $b = 687,1(1)$ $c = 1225,3(2)$
Zellvolumen [10^6 pm ³]	3337(54)
Formeleinheiten	2
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3} 1c$
Kristallhabitus	Dodekaeder
Kristallfarbe	rot
Messtemperatur [°K]	293
Messgerät	IPDSI Mo-K _α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 30 mA)
Detektorabstand [mm]	60
Anzahl der Bilder	100
Belichtungszeit [min]	6
Absorptionskorrektur	numerisch
T min / max	0,0872 / 0,1363
Messbereich 2 θ [°]	3,8 – 56,3
Indexbereich	h_{\min} / \max -9 / 9 k_{\min} / \max -9 / 9 l_{\min} / \max -15 / 16
F(000)	354
Abs.koeff. [mm ⁻¹]	17,76
Dichte _{calc} [g / cm ³]	15,02
R _{int}	0,0543
Strukturlösung	SIR-92
Strukturverfeinerung	SHELXL
Gemessene Reflexe	4490
Beobachtete Reflexe	416
Unabhängige Reflexe	318
σ -Schranke	[$I < 2\sigma(I)$]
R1 (beob. / alle)	0,0238 / 0,0350
wR2 (beob. / alle)	0,0671 / 0,0706
S (alle)	1,062
$\Delta\rho_{\min/\max}$ [10^6 e pm ⁻³]	-0,520 / 0,376
Anzahl Parameter	17
Wichtung a / b	0,0413 / 0,0991

Anmerkung:

Lageparameter, isotrope sowie anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang.

5.4 Statistische Betrachtungen

5.4.1 Statistische Betrachtung der Bindungslängen Mo-Mo, Mo-Cl^a und Mo-Clⁱ.

In allen in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen liegt das komplexe Cluster-Anion $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ beziehungsweise $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ vor. Um etwaige Auswirkungen der Kristallstrukturen auf die Bindungslängen des Clusters zu untersuchen, wurde eine statistische Erhebung in Form von Histogrammen zu den einzelnen Bindungstypen des Clusters durchgeführt.

Dies sind im Einzelnen die Abstände Mo-Mo, Mo-Cl^a und μ_3 -Mo-Clⁱ. Hierzu wurden Histogramme über alle Verbindungen und über alle Verbindungen außer der leicht verzerrten Verbindung $[\text{Rb}(\text{Db}18\text{-K-}6)\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ erstellt.

Dabei wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurden alle Bindungslängen der jeweiligen kristallographisch unterscheidbaren $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ aus den Einkristallstrukturmessungen extrahiert. Da die Messgenauigkeit der interatomaren Abstände bei der Einkristallstrukturmessung für nicht zu leichte Atome sehr hoch ist, gibt es so gut wie keine Bindungslängen, die tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Die große Anzahl der niedrig-symmetrischen zum Beispiel triklinen Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden und für diese Statistik herangezogen wurden, erhöhen die Aussagekraft selbiger.

Eine in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierende Verbindung liefert beispielsweise bei einer kristallographisch unterscheidbaren Cluster-Lage, wobei das Clusterzentrum meist auf einem Inversionszentrum liegt, sechs verschiedene Mo-Mo-, drei Mo-Cl^a- und 12 Mo-Clⁱ-Abstände. Auf der anderen Seite liefern die Verbindungen $[\text{M}^{\text{II}+}\text{L}_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ (mit $\text{M}^{\text{II}+} = \text{Ca}^{2+}$; L = DMSO und $\text{M}^{\text{II}+} = \text{Mn}^{2+}$; L = DMSO, DMF) durch ihre hohe Raumgruppensymmetrie $R\bar{3}$ und die meist spezielle Lage des Clusters nur zwei kristallographisch unterscheidbare Mo-Mo-, einen Mo-Cl^a- und drei Mo-Clⁱ-Abstände.

Im Folgenden sind die beiden Mo-Mo-Abstandshistogramme gezeigt.

5.4.1.1 Mo-Mo-Abstandshistogramme

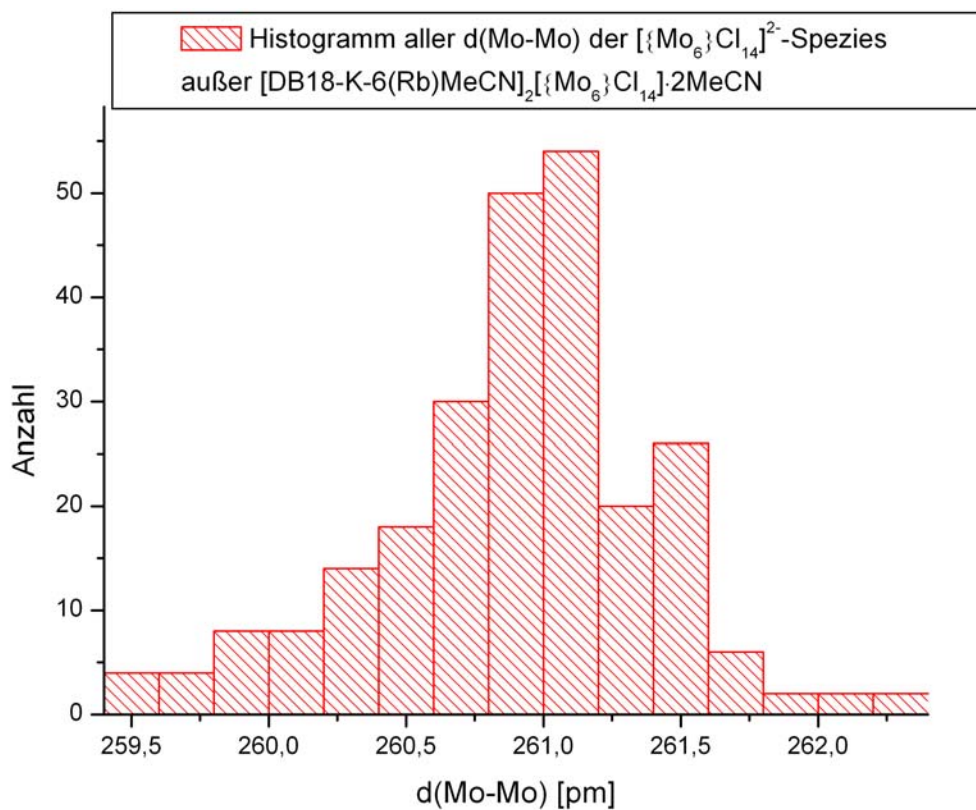
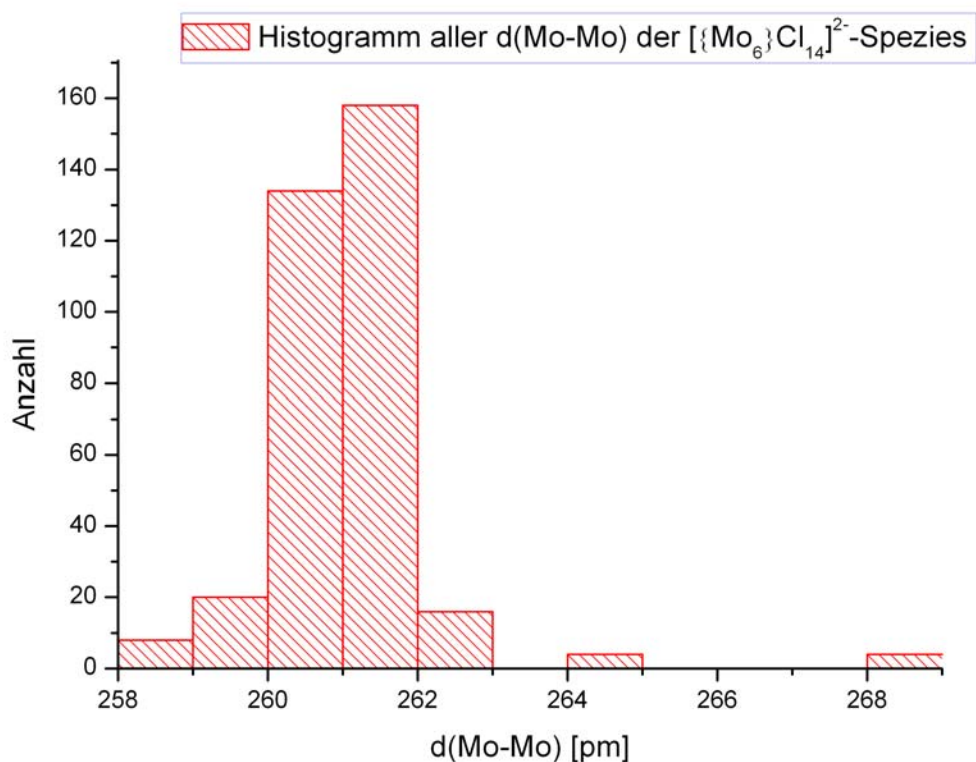


Abb. 104: Histogramme über intramolekularen Mo-Mo-Abstände. Details in den Diagrammbeschriftungen.

Die Verteilung der Mo-Mo-Abstände läßt sich nur durch eine Gauß-Funktion beschreiben, wenn man $[\text{Db18-K-6(Rb)MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ nicht mit einbezieht. Die $d(\text{Mo-Mo})$ streuen dort zu stark. Daher ist der ermittelte Durchschnittswert auch nicht mit einer Standardabweichung behaftet.

$d(\text{Mo-Mo})$ für alle Verbindungen:	261,45
$d(\text{Mo-Mo})$ ohne $[\text{Db18-K-6(Rb)MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$:	261,10(4)
Lit. [56]:	260,2

Abbildung 105 zeigt die Mo-Cl^a-Abstandshistogramme, die nach dem gleichen Prinzip erstellt wurden, wie die Mo-Mo-Abstandshistogramme. Beide statistische Mengen lassen sich durch eine Gauß-Verteilung beschreiben.

$d(\text{Mo-Cl}^a)$ für alle Verbindungen:	242,7(1)
$d(\text{Mo-Cl}^a)$ ohne $[\text{Db18-K-6(Rb)MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$:	242,79(8)
Lit. [56]:	242,0

Abbildung 106 zeigt die Histogramme der Mo-Clⁱ-Abstände nach dem zuvor beschriebenen Prinzip. Da es sich hier um eine μ_3 -Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung handelt, wurden pro Mo-Clⁱ drei Abstände erfasst. Für alle Verbindungen streuen die $d(\text{Mo-Cl}^i)$ zu stark, um sie durch eine Gauß-Verteilung zu beschreiben. Der Durchschnittswert aller $d(\text{Mo-Cl}^i)$ ist daher nicht mit einer Standardabweichung behaftet.

$d(\text{Mo-Cl}^i)$ für alle Verbindungen:	248,33
$d(\text{Mo-Cl}^i)$ ohne $[\text{Db18-K-6(Rb)MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$:	247,54(4)
Lit. [56]:	246,9

5.4.1.2 Mo-Cl^a-Abstandshistogramme

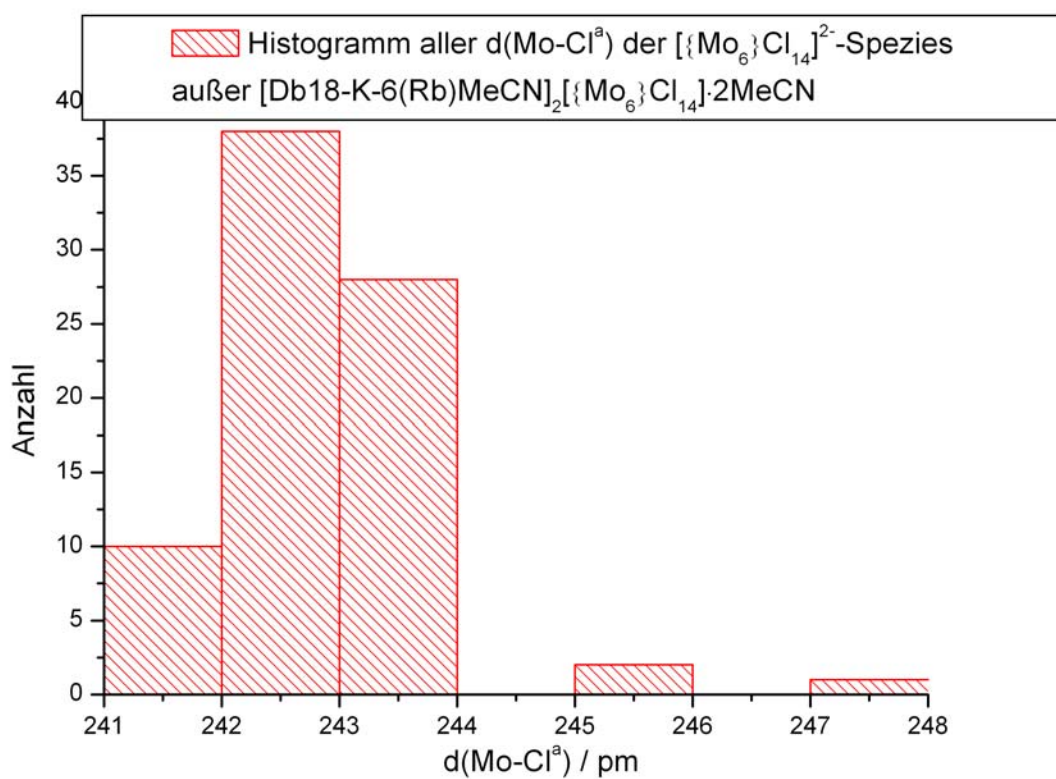
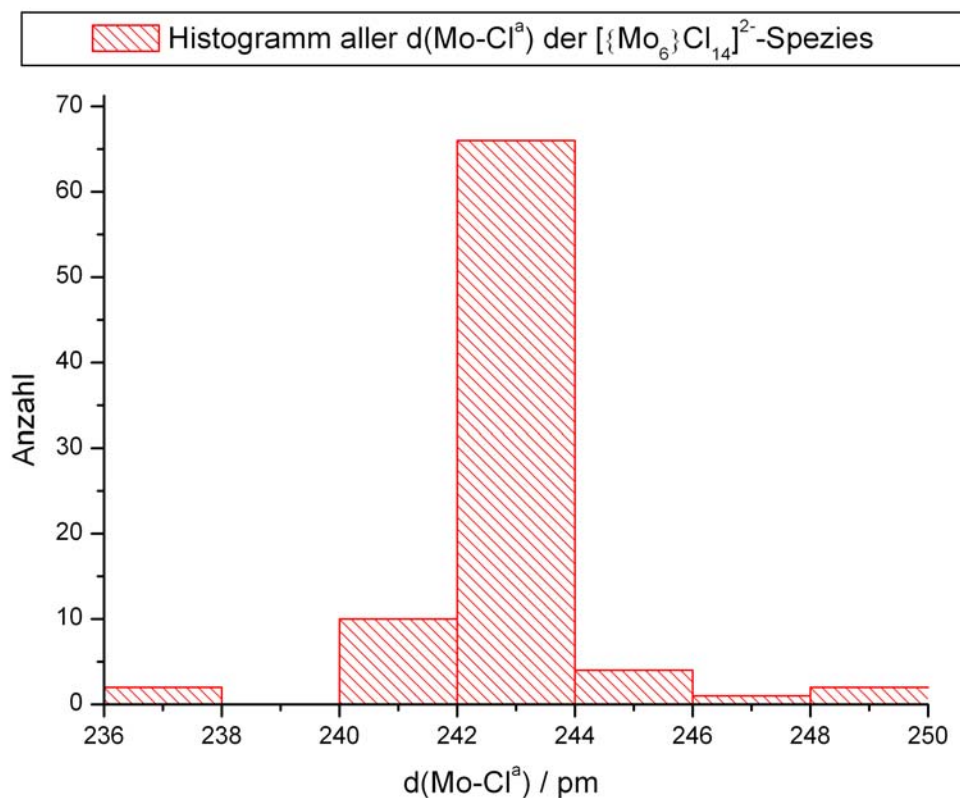


Abb. 105 Histogramme über intramolekulare Mo-Cl^a-Abstände. Details in den Diagrammbeschriftungen.

5.4.1.3 Mo-Clⁱ-Abstandshistogramme

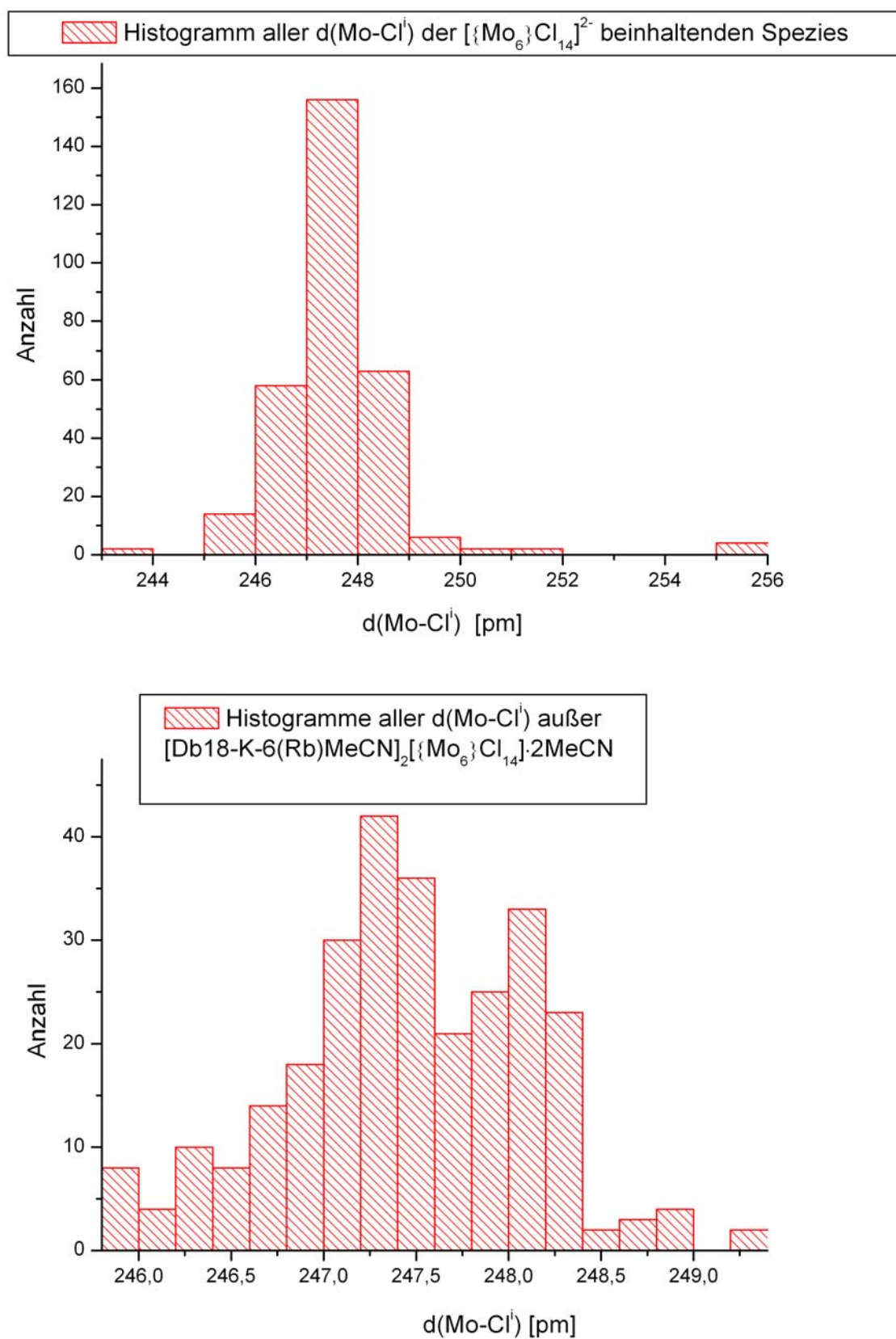


Abb. 106: Histogramme über intramolekulare Mo-Clⁱ-Abstände. Details in den Diagrammbeschriftungen.

In der angegebenen Literatur wurden Tetrabutylammonium-, Tetraphenylphosphonium-, Tetraphenylarsonium- und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3$ -Salze mit den Clusteranionen $[\{\text{Mo}_6\}\text{Y}_8\text{X}_6]^{2-}$ (mit $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) für die statistische Betrachtung verwendet. Die Autoren weisen darauf hin, dass je nach Kationenteilstruktur Abweichungen der einzelnen Bindungstypen untereinander von bis zu 8 % auftreten können. Die stärkste Abweichung im $\{\text{Mo}_6\}$ -Oktaeder in den hier betrachteten Verbindungen beträgt 4 % und tritt bei $[\text{Db18-K-6}(\text{Rb})\text{MeCN}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]\cdot 2\text{MeCN}$ auf. Bei diesem expliziten Cluster tritt auch bei den $\text{Mo}-\text{Cl}^{\text{I}}$ -Bindungslängen eine Varianz von 4,5 % und unter den $\text{Mo}-\text{Cl}^{\text{a}}$ Bindungslängen sogar eine Varianz von 6 % auf – in Übereinstimmung mit den bisherigen Erkenntnissen über die Stabilität der einzelnen Bindungstypen [56].

5.4.2 Statistische Betrachtung von $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abständen

Um zu ermitteln, ob etwaige Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloratomen des Clusters als Protonenakzeptoren auftreten, wurden alle $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände bis 300 pm aus den Kristallstrukturen exportiert und über Abstandshistogramme analysiert. Die $\text{D}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände sind zwar mit einem großen Fehler behaftet, jedoch sollte sich, wenn Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, dennoch ein eindeutiges Maximum im Abstandshistogramm finden lassen.

Abbildung 107 zeigt das Histogramm der potentiellen Wasserstoffbrückenbindungen mit $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abständen bis 300 pm. Es läßt sich kein eindeutiges Maximum finden, und die Anzahl der Kontakte nimmt mit zunehmendem Abstand zu. Dies ist für eine isotrope, also wechselwirkungsfreie Verteilung zu erwarten.

Stellt man sich eine Kugel mit einem Radius von 300 pm um ein Chloratom im Zentrum vor, so wird klar, dass bei isotroper Verteilung von Wasserstoffatomen in der Kugel die Häufigkeit der Kontakte beim Gang vom Kugelmittelpunkt zur Kugeloberfläche zunehmen müssen. Im Volumeninkrement von 200-205 pm sind bei isotroper Verteilung aufgrund der Proportionalität $V \propto r^3$ deutlich weniger Wasserstoffatome lokalisiert als zwischen 295-300 pm.

Es zeigte sich, dass kein Einfluss, wie eine Wasserstoffbrückenbindung ihn darstellt, diese natürliche, isotrope Verteilung beeinflusst.

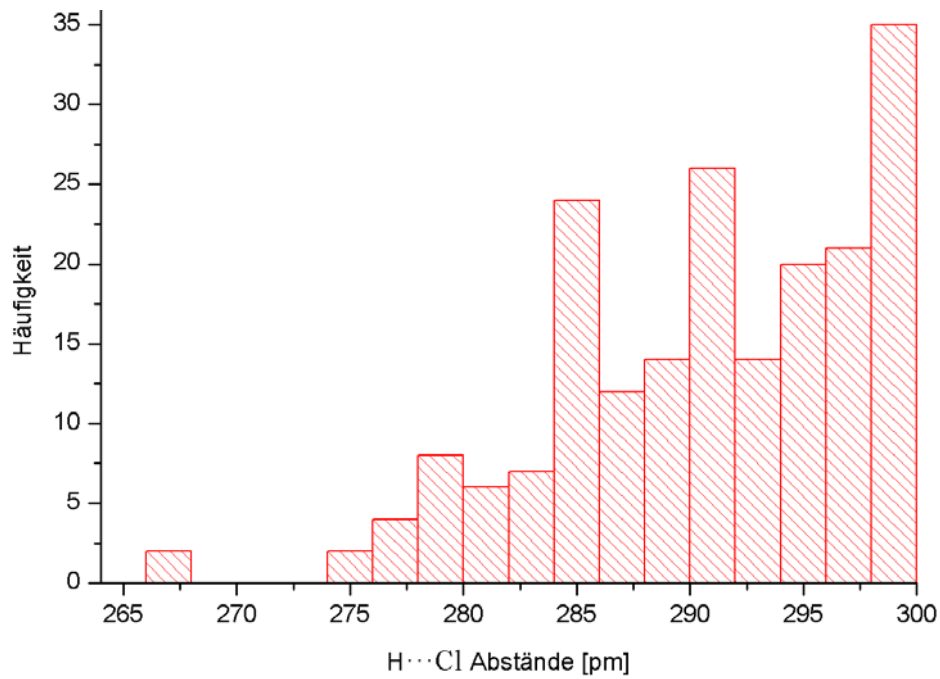


Abb. 107: H...Cl-Abstandshistogramm bis 300 pm.

Eine zur Absicherung der Statistik durchgeführte Controllerhebung, die die entsprechenden Abstände bis 360 pm erfasste, zeigte ebenfalls kein eindeutiges Maximum in der Verteilung (Abb. 108).

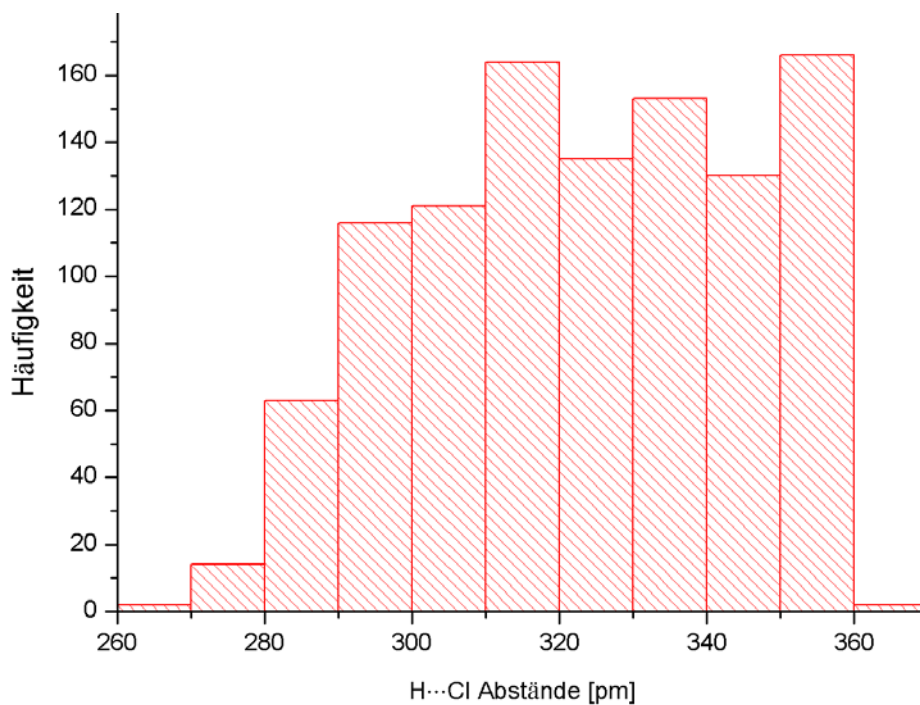


Abb. 108: H...Cl-Abstandshistogramm bis 360 pm.

5.5 UV/Vis-Spektroskopie

Um den Einfluss der äußeren Halogenide auf den elektronischen Grundzustand zu untersuchen, wurden UV/Vis-Spektren von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ und $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ in THF aufgenommen. Die dabei erhaltenen Übergangsenergien weichen teilweise von den in der Literatur beschriebenen ab [85] (Abb. 109).

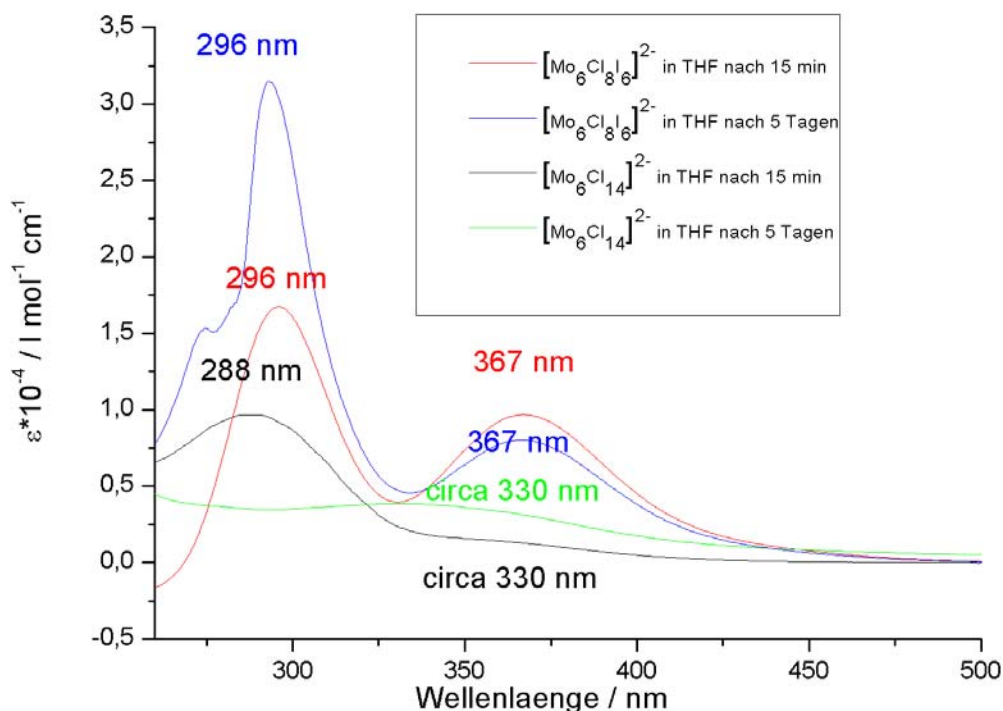


Abb. 109: UV/Vis-Spektren von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ und $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ in THF.

Die in Abbildung 109 schwarz und grün dargestellten Spektren sind zeitlich versetzte Messungen an $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ in THF (schwarz direkt, grün nach 5 Tagen). Die rot und blau dargestellten Spektren sind $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ -Messungen in THF (rot direkt, blau nach 5 Tagen). Die in THF direkt gemessene $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ -Probe weist ein Absorptionsmaximum bei circa 288 nm und einen weiteren schwachen Peak mit großer Halbwertsbreite bei etwa 330 nm auf. In der Literatur wird das Maximum der Absorption bei 313 nm in Dichlormethan angegeben [86]. Die Autoren zeigen keine Spektren, sondern führen lediglich das Absorptionsmaximum in tabellarischer Form auf. Das Absorptionsmaximum bei 288 nm ist nach 5 Tagen nicht mehr erkennbar.

Eine Reaktion innerhalb dieser 5 Tage, zum Beispiel die Entstehung eines Cluster-THF-Addukts $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_4(\text{THF})_2]$ oder $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8(\text{THF})_6]^{4+}$, würde von einem anderen

Absorptionsspektrum begleitet werden, da es sich bei der Absorption des Clusters um einen Ligand-Metal-Charge-Transfer-Übergang handelt [60]. Zudem müsste dieser neutrale beziehungsweise kationische Cluster-Komplex bei der reaktiveren Spezies $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ ebenfalls entstehen. Die höhere Reaktivität von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ zeigt sich in den schnelleren Substitutionsgeschwindigkeiten der axialen Liganden beim Gang zu schwereren Halogeniden [31].

Das Absorptionsmaximum von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ findet man bei $\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm}$ in THF, in Dichlormethan bei 282 nm [86]. Eine weitere Absorption mittlerer Stärke wird bei 367 nm beobachtet.

Die zeitliche Differenz zwischen den Messungen der $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ -Spezies hat hinsichtlich der Lage der Absorptionsmaxima keinen Einfluss. Die Schulter bei 275 nm (blaue Kurve) ist ein Messartefakt. Die Basislinie des Gerätes wird durch das Aufheizen der UV-Lampe mit der Zeit verändert. Vermutlich wurde das Spektrum vor dem Erreichen der konstanten Betriebstemperatur aufgenommen. Die scheinbare Intensitätsumverteilung (rot versus blau) hängt mit Messartefakten im nahen UV und deren scheinbaren negativen Absorptionen zusammen. Der in der Literatur erwähnte Trend, dass Cluster mit terminalen Iodid-Liganden schärfere und intensivere Banden als ihre *all-Chloro*-Analoge zeigen, kann bestätigt werden [86].

Um die nur schwach zu erkennende 330 nm-Absorption besser aufzulösen, wurde noch einmal ein UV/Vis-Spektrum von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ in Acetonitril aufgenommen. Abbildung 110 zeigt das normalisierte entsprechende Spektrum und die nun besser sichtbare 330 nm-Absorption zusammen mit dem normalisierten Absorptionsspektrum von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ in THF.

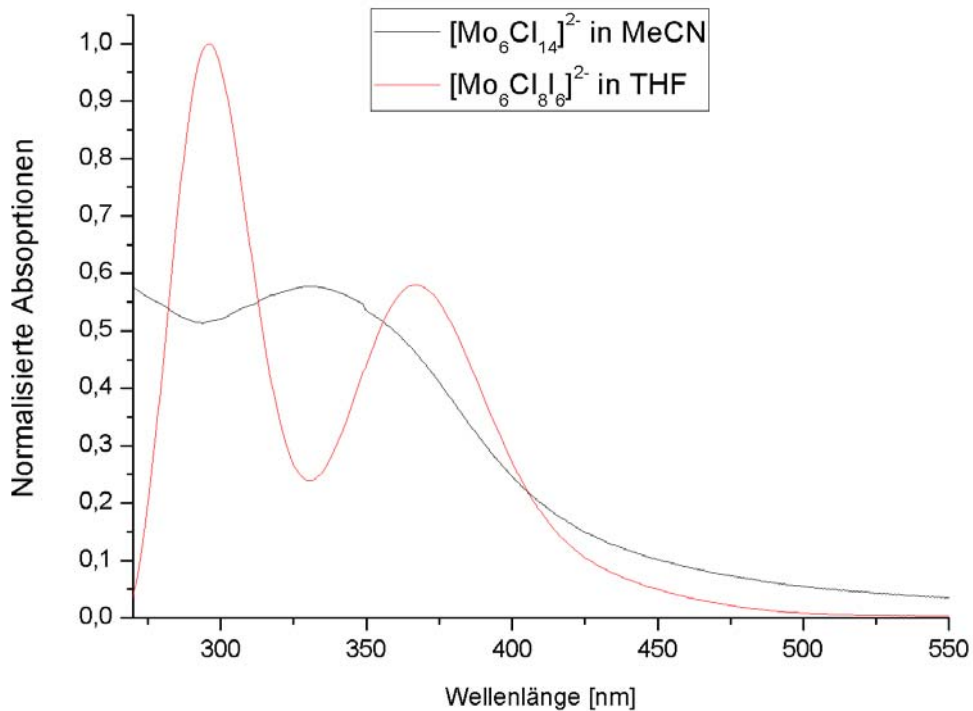


Abb. 110: Normalisierte Absorptionsspektren von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ in MeCN und $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ in THF.

Tab. 30: Elektronische Übergänge von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$ (X = Cl, I) in THF, Acetonitril und Dichlormethan [86].

Cluster	λ_{max} [nm]	λ_{max} [nm]	λ_{max} [nm] [86]
	THF	Acetonitril	Dichlormethan
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$	288	Lösemittel Abs.	313
	~330	330	
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$	296	-	282
	367		

Die Absorptionen von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ bei 330 nm und von $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ bei 367 nm lassen sich mit einem Übergang nach dem LMCT-Mechanismus erklären [57].

5.6 Photolumineszenzspektroskopie

Bestrahlt man eine Probe, die $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ enthält, mit ultravioletten Licht, so lumineszieren die meist gelben oder orangenen Festkörper mit intensivem Feuerwehr-Rot (Abb. 111).

Die Lumineszenz der Cluster-Einheit $[\{\text{Mo}_6\}\text{Y}_8\text{X}_8]$ und im Besonderen von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ gehört zu den interessantesten Eigenschaften des Cluster-Komplex-Anions [29].

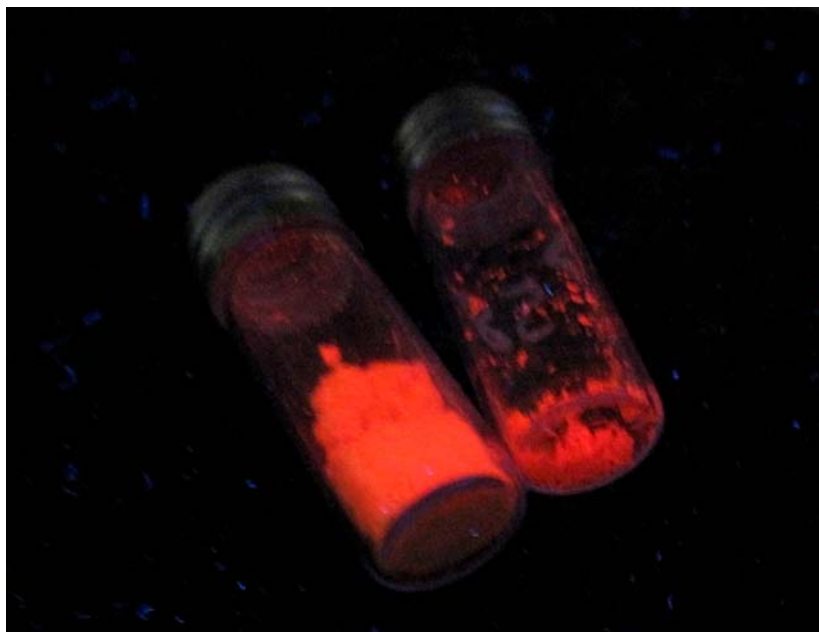


Abb. 111: Zwei Verbindungen, die $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ enthalten, unter UV-Bestrahlung.

5.6.1 Normalisierte Anregungsspektren

Abbildung 112 zeigt die normalisierten Anregungsspektren einiger im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten neuen Verbindungen, die das Cluster-Anion $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ als Lumophor beinhalten. Die Anregung erfolgte mit 360 nm. Aus dem Spektrum geht hervor, dass für die gleiche Intensität der Lumineszenz (normalisiert) für $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ die geringste Anregungsenergie benötigt wird.

Alle Absorptionen zeigen mehr oder weniger starke Hyperfeinaufspaltungen, die aber sehr unregelmäßig und nicht äquidistant sind.

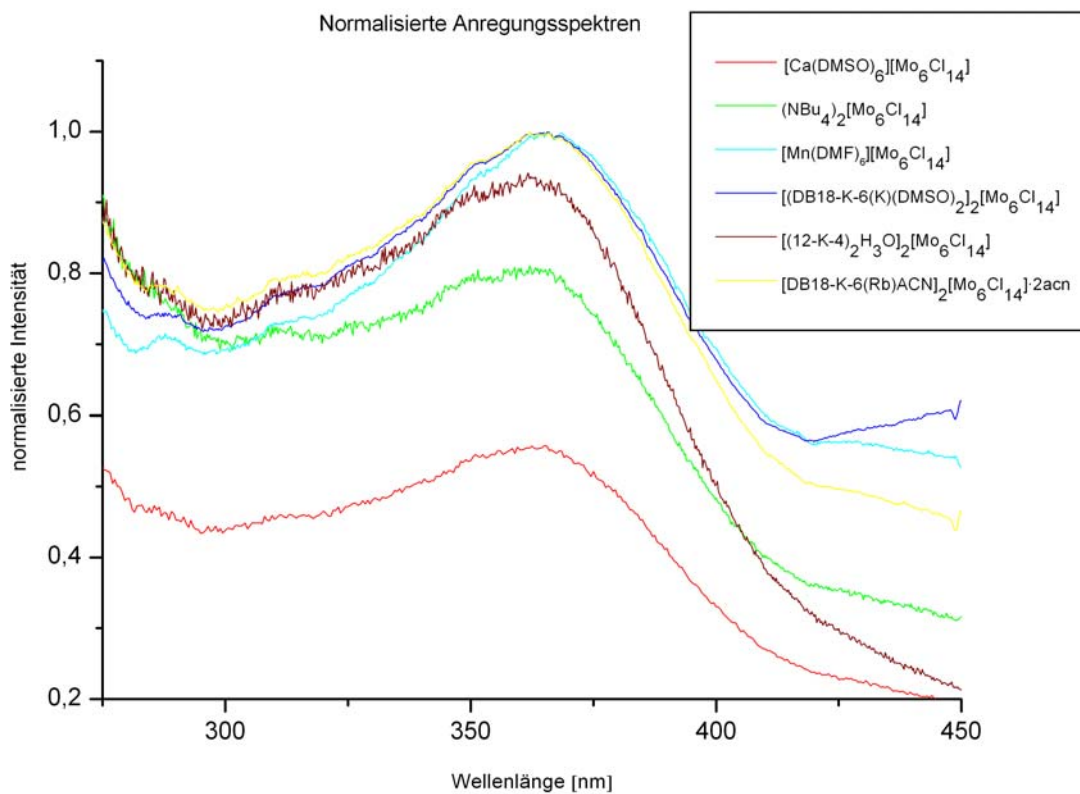


Abb. 112: Normalisierte Anregungsspektren (360 nm) einiger Verbindungen mit dem Lumophor $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$.

5.6.2 Normalisierte Emissionsspektren

Das Maximum der korrigierten Emission liegt je nach Verbindung zwischen 716 nm für $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ und 727 nm für $[\text{H}_3\text{O}(\text{12-K-4})_2]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{MeCN}$ (Abb. 113). Für von *Maverick et al.* erstmals untersuchtes $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ wird das Emissionsmaximum in Acetonitril bei 760 nm gefunden.

Die Halbwertsbreiten und Verläufe der Emissionsbanden sind einander sehr ähnlich. Der kleine Knick der Banden etwa bei $\lambda = 650 \text{ nm}$ (Abb. 113) kommt durch die ungleichmäßige Detektorempfindlichkeit zustande und ist offenbar durch nicht vollständig korrigiert worden. Der Stokes-Shift zwischen Absorption und Emission beträgt 1,72 eV. Die Emissionen zeigen vor allem an der höherenergetischen Seite des Signals eine unregelmäßige, nicht äquidistante Hyperfeinaufspaltung. Das Signal kann aufgrund des Detektors jenseits von 850 nm nicht aufgelöst werden.

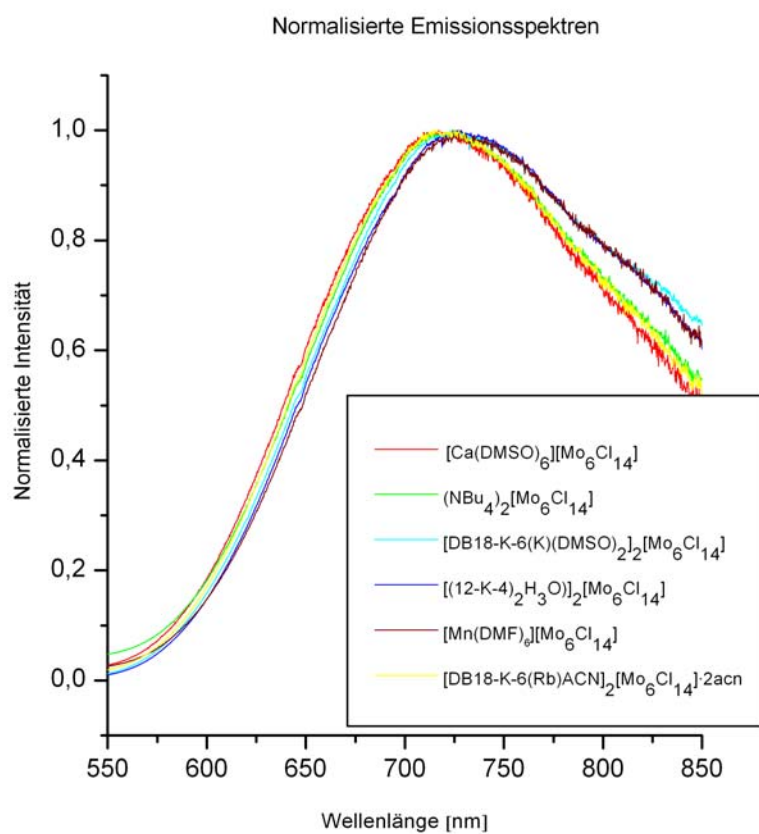


Abb. 113: Normalisierte Emissionsspektren einiger Verbindungen mit dem Lumophor $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}\}^{2-}$.

5.6.3 Lebensdauern der angeregten Zustände

Durch logarithmische Auftragung der Intensität gegen die Zeit läßt sich die Lebensdauer (τ_R) des lumineszenten Zustands, beziehungsweise der lumineszenten Zustände ermitteln (Abb. 114). [61].

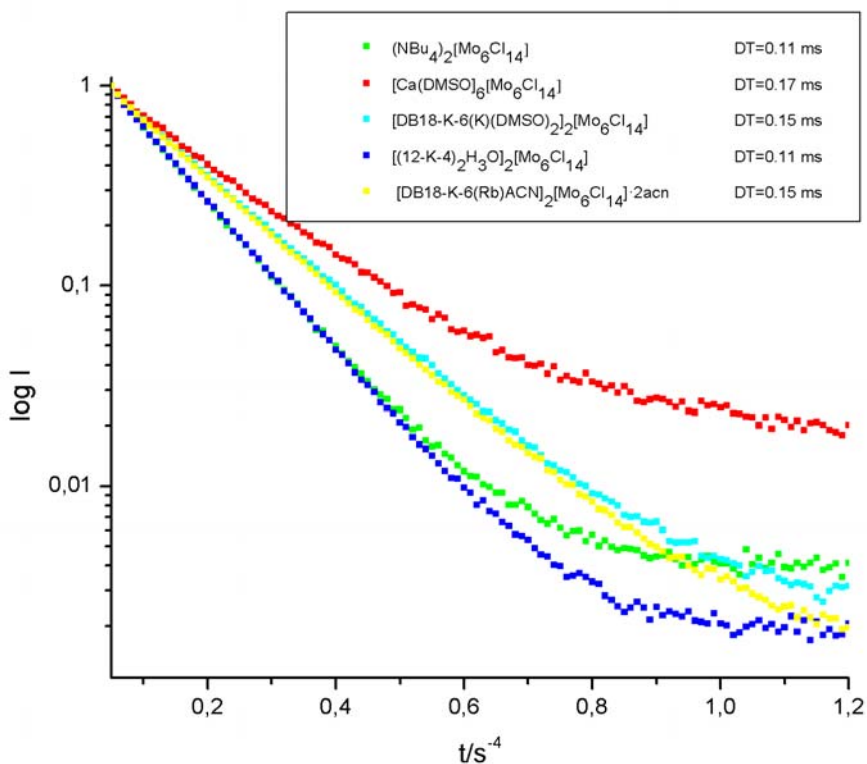


Abb. 114: Logarithmische Auftragung der Intensität gegen die Zeit zur Bestimmung von τ_R .

Die Unterschiede in den Lebensdauern sind vermutlich unter anderem auf unterschiedliche Kristallinität zurückzuführen und werden in der Ergebniszusammenstellung und Diskussion eingehender diskutiert.

5.6.4 Temperaturverhalten der Photolumineszenz

Abbildung 115 zeigt die Emission von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ bei 298 K und bei 77 K. Die Emission des Clusters $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ist bei der 77 K-Messung stark bathochrom verschoben. Bei 298 K liegt das Emissionsmaximum bei etwa 718 nm, bei 77 K hingegen bei 820 nm, um 110 nm (0,214 eV, 1730 cm^{-1}) rot-verschoben. Das entsprechende Absorptionsspektrum ist relativ zur Raumtemperaturmessung unverändert. Die genaue Form des 77 K-Emissionssignals kann nicht beschrieben werden, da der Detektor Photonen mit Energien kleiner als 850 nm nicht mehr registriert.

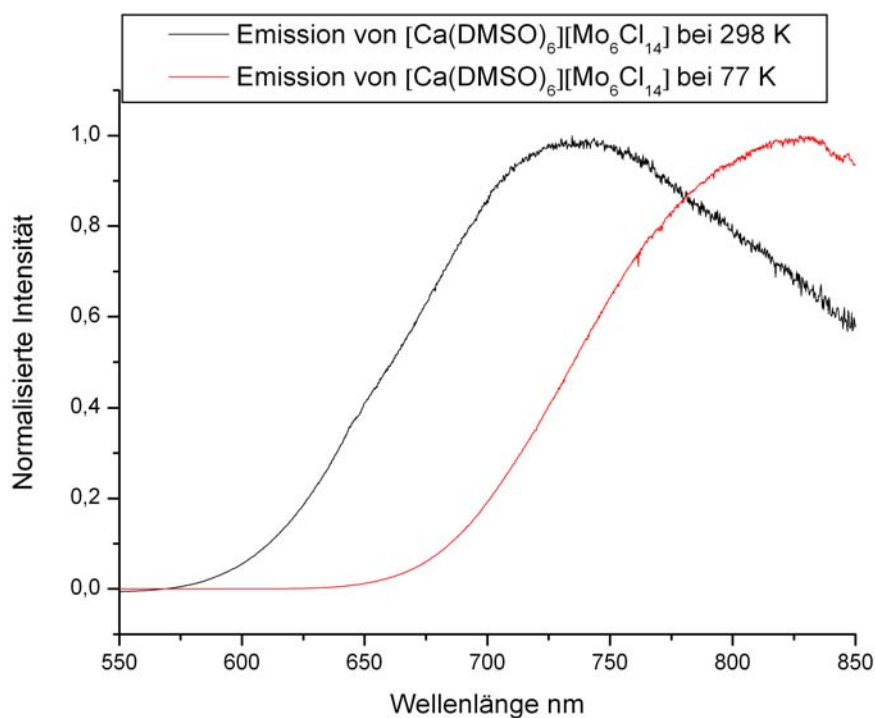


Abb. 115: Rotverschiebung der Emission von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}\}^{2-}]$ bei tiefen Temperaturen (hier $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$).

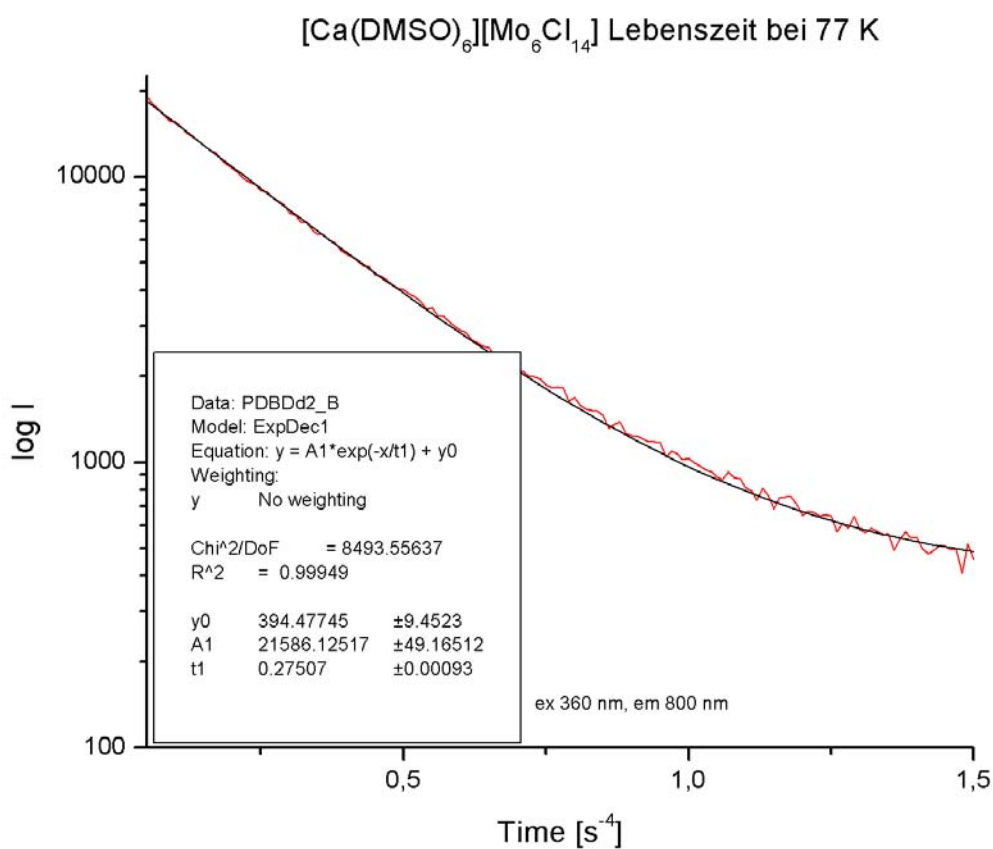


Abb. 116: Lebensdauerbestimmung des lumineszenten Zustands von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ bei 77 K.

Abbildung 116 zeigt die Lebensdauerermessung von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ bei tiefen Temperaturen. Die bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums (s. o.) wird von einer Lebensdauerverlängerung begleitet. Für $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ beträgt die Lebensdauer bei 77 K 0,27 ms (0,17 ms bei RT).

Tabelle 31 fasst photolumineszenzspektroskopische Daten der für $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ zusammen.

Tab. 31: Spektroskopische Daten von $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

T [°K]	Anregung [nm]	Emission [nm]	Lebensdauer [s^{-3}]	Stokes-Shift [cm^{-1}]	Stokes-Shift [eV]
298	360	718	0,17	13850	1,72
77	360	820	0,27	15583	1,93

5.6.5 Darstellung des HOMO und LUMO von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$

Da das Maximum der Absorption in der Gruppe $[\{\text{Mo}_6\}\text{Y}_8\text{X}_6]^{2-}$ beim Gang von Chlor über Brom nach Iod bathochrom verschoben wird, ist für den Absorptionsprozess ein ligand-to-metal-charge-transfer Prozess (LMCT) sehr wahrscheinlich [60].

Die Emission hingegen bleibt bei verschiedenen halogenidischen Liganden unverändert, ein metallzentrierter angeregter, lumineszenter Zustand ist hierfür die sinnvollste Erklärung [60].

Bereits sehr einfache Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Rechnungen untermauern diese Erklärung.

Anhand eines guten Atomkoordinatensatzes aus einer Kristallstrukturbestimmung einer in dieser Arbeit synthetisierten Verbindung wurden DFT/B3LYP-Rechnungen mit einem STO-3G Basissatz in der Gasphase als Single-point-Berechnung durchgeführt. Die daraus resultierenden Darstellungen des HOMO und des LUMO sind in Abbildung 117 gezeigt. Man sieht bereits bei dieser recht einfachen theoretischen Behandlung, dass für die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit dem Cluster ein LMCT-Prozess in Frage kommt. Des Weiteren erkennt man, dass das LUMO, von dem aus der Emissionsprozess stattfindet, metallzentriert ist.

Die berechneten Energien in der Gasphase, die deutlich von denen im Festkörper (denn dort muss man COOP-Betrachtungen vornehmen) abweichen, betragen 0,05734 Hartree (1,56030

eV) für das HOMO und 0,22935 Hartree (6,24093 eV) für das LUMO, einem $\Delta E = 4,68$ eV entsprechend. Daher ist die Abweichung zwischen der theoretischen und empirischen Energiedifferenz groß ($\Delta E_{\text{theor.}} = 4,68$ eV versus $\Delta E_{\text{beob.}} = 1,734$ eV (ermittelt aus der Rotverschiebung zwischen Anregung und Emission bei der Photolumineszenzspektroskopie)). Die beobachtete Energiedifferenz kann aber keinesfalls als Energielücke zwischen dem HOMO und LUMO aufgefasst werden, da bei beiden Übergängen während einer Photolumineszenzmessung (Absorption und Emission) Schwingungsrelaxationen zwischen den photo-detektierbaren Prozessen stattfinden.

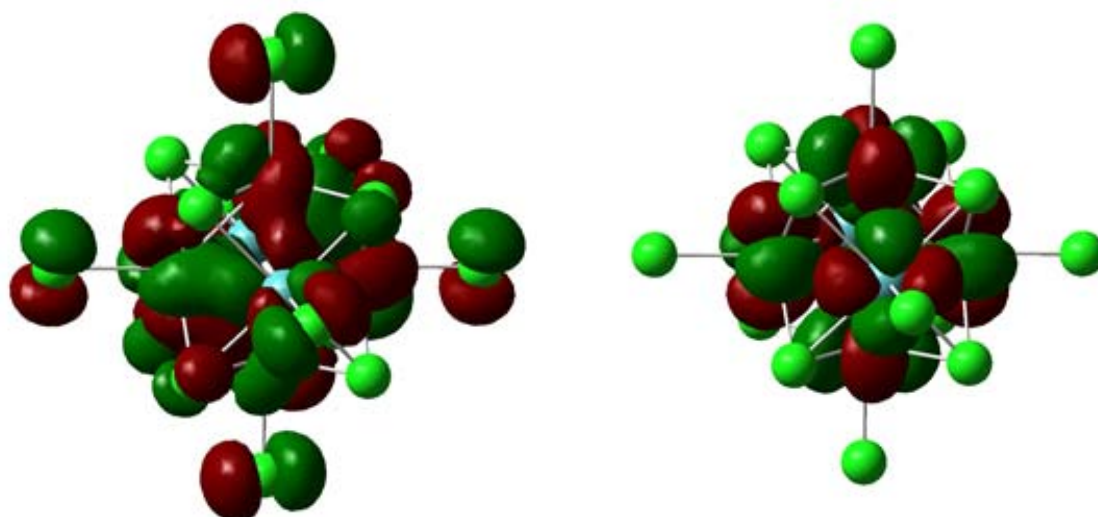


Abb. 117: HOMO (links) und LUMO (rechts) von isoliertem $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ in der Gasphase.

Ein Energieniveauschema, welches die 12 bindenden und 12 anti-bindenden Energieniveaus zeigt findet sich in Kap. 1.1.4, Abb. 4.

5.7 FIR-Spektroskopie

Während die MIR-Spektroskopie (800-4000 cm⁻¹) Schwingungen von leichten Atomen und Molekülen anregt (zum Beispiel organische Moleküle) kann man mit der **F**ar-**I**nfra-**R**ed-Spektroskopie die Schwingungen von schwereren Atomen und Molekülen anregen und beobachten. Im konkreten Fall der vorliegenden Arbeit sind dies die Schwingungen in [{Mo₆}Cl₈X^a₆]²⁻ Cluster-Komplex-Anionen (X = Cl, I).

Die 3N-6 = 54 Schwingungsfreiheitsgrade eines 20-atomigen Moleküls wie [{Mo₆}Cl₈Cl₆]²⁻ werden in folgende Klassen eingeteilt:

$$\Gamma_{Mo_6Cl_8X_6^a} = 3A_{1g} + 3E_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + A_{2u} + E_u + 6T_{1u} + 3T_{2u}$$

Nach Abzug der reduziblen Darstellungen der Translation (T_{1u}) und der Rotation (T_{1g}) erhält man die irreduziblen Darstellungen der Vibration:

$$\Gamma_{Mo_6Cl_8X_6^a}^{vib} = 3A_{1g} + 3E_g + 2T_{1g} + 4T_{2g} + A_{2u} + E_u + 5T_{1u} + 3T_{2u} \quad [63]$$

Aufgrund des Alternativverbots für zentrosymmetrische Moleküle, sind die Schwingungen der Rassen T_{1u}, IR-aktiv, die der Rassen A_{1g}, E_g, und T_{2g} Raman-aktiv. Man erwartet somit maximal 5 Banden im IR- und 10 Banden im Raman-Spektrum. Unter den Schwingungen, die dem {Mo₆}-Skelett zuzuordnen sind, befinden sich zwei Raman-aktive Streckschwingungen (ν(Mo-Mo); A_{1g}, E_g) und eine IR-aktive (ν(Mo-Mo); T_{1u}). Man kann diese diskreten Schwingungen aber nicht beobachten, da in den meisten Fällen starke Schwingungskopplung zwischen ν(Mo-Mo), ν(Mo-Clⁱ) und ν(Mo-Cl^a) aufgrund gleicher Symmetrie und ähnlicher Frequenzen vorhersehbar ist. Es ist jedoch möglich diese gekoppelten Schwingungen zu beobachten und über Normalkoordinatenanalyse in ihre Komponenten zu zerlegen wie *Bublitz, Preetz, Brückner, Pünjer* und *Simsek* demonstrierten ({Mo₆}Y₈X₆ (Y = Cl, Br; X = F, Cl, Br, I) [65]), ({Mo₆}I₈X₆ (X = F, Cl, Br, I) [56]); ({Mo₆}Y₈(N₃)₆ (Y = Cl, Br) [87]).

Abbildung 118 zeigt die vier wichtigsten gekoppelten Schwingungsmoden des Clusters [63].

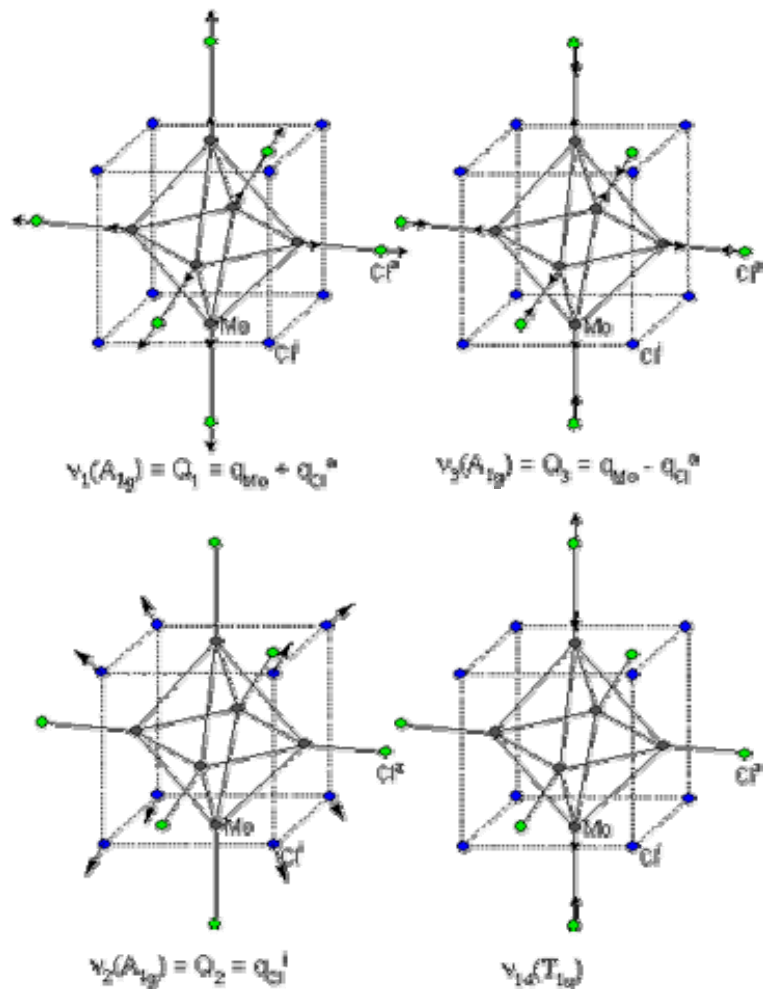


Abb. 118: Schwingungsmoden ν_1 , ν_2 , ν_3 (A_{1g}) und ν_{14} (T_{1u}) des Cluster-Anions $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$. Rekonstruiert aus [63].

Wie aus Abbildung 118 hervorgeht, gibt es Schwingungsmoden mit (ν_1 , ν_3 und ν_{14})- und ohne (ν_2)-Beteiligung der äußeren Halogenide (X^a). Dieser Zusammenhang erlaubt es, zwischen $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ und $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$ auf der Basis von FIR-Messungen zu unterscheiden [52].

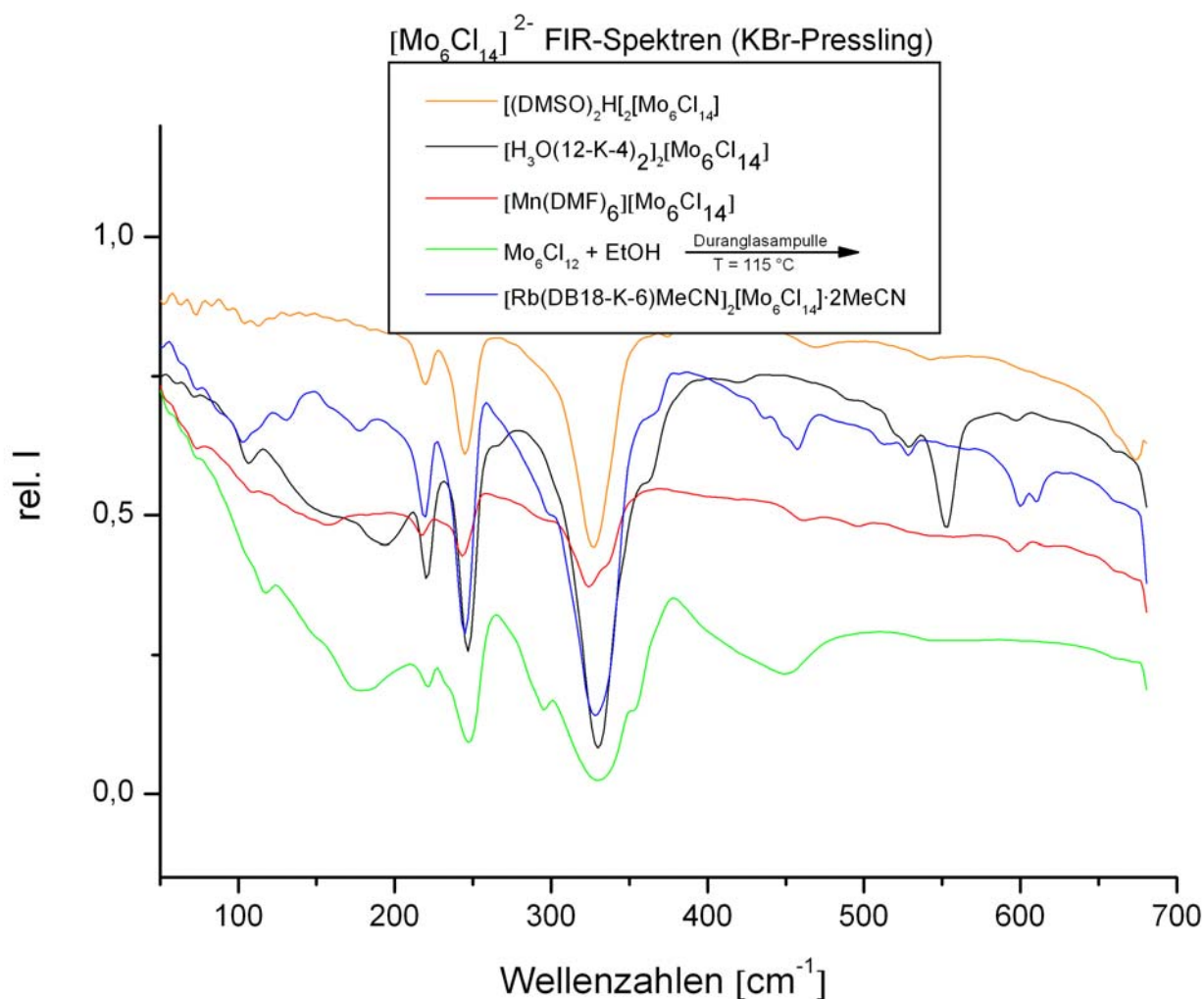


Abb. 119: FIR-Spektren einiger $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Spezies (KBr-Pressling).

Abbildung 119 zeigt die FIR-Spektren einiger im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Spezies. Die dem Cluster-Anion zuzuordnenden Schwingungen stimmen gut überein. Die Schwingung $\nu_{14} \approx 245 \text{ cm}^{-1}$ ist die asymmetrische Streckschwingung $\nu_3(\text{Mo}-\text{X}^a)$ (Abb. 118) und sollte demzufolge beim Gang zu schwereren Halogeniden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein.

Abbildung 120 zeigt die entsprechende Schwingung für $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{MeCN}$ bei 131 cm^{-1} . Eine weitere FIR-Schwingung unter Beteiligung der äußeren Halogenide ist die Deformationsschwingung des $\text{Cl}^i\text{-Mo-Cl}^a$ -Winkels. Da diese Schwingung jedoch bereits beim Chloro-Derivat bei sehr niedrigen 106 cm^{-1} liegt (Abb. 120, sehr schwach), ist sie beim $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$ außerhalb des Messbereichs. Die meisten anderen Banden sind dem inneren Doppelkäfing $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8$ zuzuweisen und sollten durch axialen Ligandenaustausch nicht beeinflusst werden. Die intensive Bande bei 330 cm^{-1} entspricht einer internen Vibration des $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8$ -Würfels [63]. Die Veränderung dieser Schwingungsbande von 330 cm^{-1} bei

$\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{Cl}_6^a$ zu 300 cm^{-1} bei $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6^a$ (Abb. 120) deutet allerdings auf eine Schwingungskopplung zwischen $\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8^i$ und X^a hin [63]. Diese kann immer dann auftreten, wenn zwei Schwingungen ähnliche Energie aufweisen. Leider ist das Signal-Rausch-Verhältnis des FIR-Spektrums von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{MeCN}$ zu schlecht, um die koppelnde Schwingung zu identifizieren, deren Intensität entsprechend niedriger beobachtet werden müsste.

Bei dem in Abb. 119 hellgrün gezeigten FIR-Spektrum handelt es sich um einen Ansatz, bei dem in einer Duranglasampulle bei 115°C ein vollständiger Ligandenaustausch mit Ethanol erreicht werden sollte. So ein Austausch ist für den analogen Niob-Cluster bekannt, der allerdings auch einem anderen Cluster-Archetypen entspricht [88]. Da kein Einkristall erhalten wurde und das Signal-Rausch-Verhältnis eines Pulverdiffraktogramms sehr schlecht war, sollte über die FIR-Spektroskopie das Produkt untersucht werden. Die unveränderte Lage der asymmetrischen Streckschwingung $\text{Mo}-\text{X}^a \equiv \nu_{14} = 245\text{ cm}^{-1}$ zeigt, dass dieser Austausch nicht stattgefunden hat.

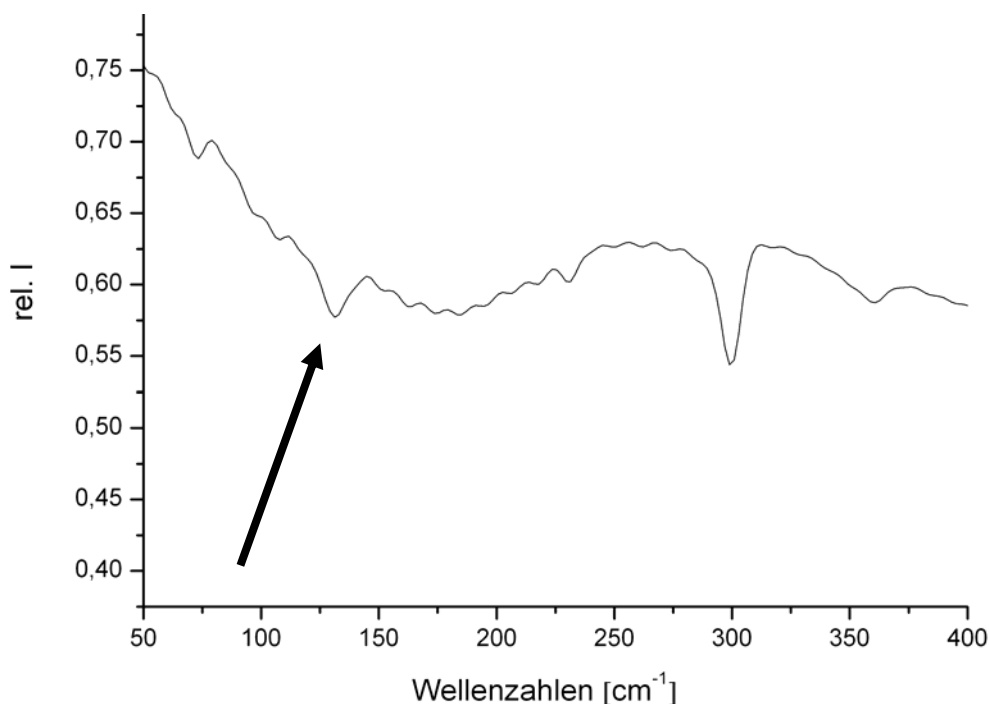


Abb. 120: FIR-Spektrum von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]$ (KBr-Pressling).

Wie in Abbildung 120 zu erkennen ist, ist die $\text{Mo}-\text{X}^a$ -Streckschwingung deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ($\nu_{14} = 131\text{ cm}^{-1}$). Diese und die anderen Schwingungsbanden stimmen sehr gut mit der Literatur überein [63]. Das auffällige Signal-

Rausch-Verhältnis ist wahrscheinlich auf Verunreinigungseffekte zurückzuführen. Tab. 32 fasst die FIR-aktiven Schwingungen beider Cluster-Derivate zusammen.

Tab. 32: FIR-aktive Schwingungen von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ und $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$

$[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$		$[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$	
links Schwingung [cm ⁻¹]	rechts Zuordnung [63]	links Schwingung [cm ⁻¹]	rechts Zuordnung [63]
106	Cl ⁱ -Mo-Cl ^a	-	siehe Text
220	Mo-Mo	131	ν_{14}
245	ν_{14}	230	Mo-Mo
330	Mo-Cl ⁱ (Kopplung X ^a)	300	Mo-Cl ⁱ (Kopplung X ^a)
360 (Schulter)	Mo-Cl ⁱ	360	Mo-Cl ⁱ

5.8 Raman-Spektroskopie

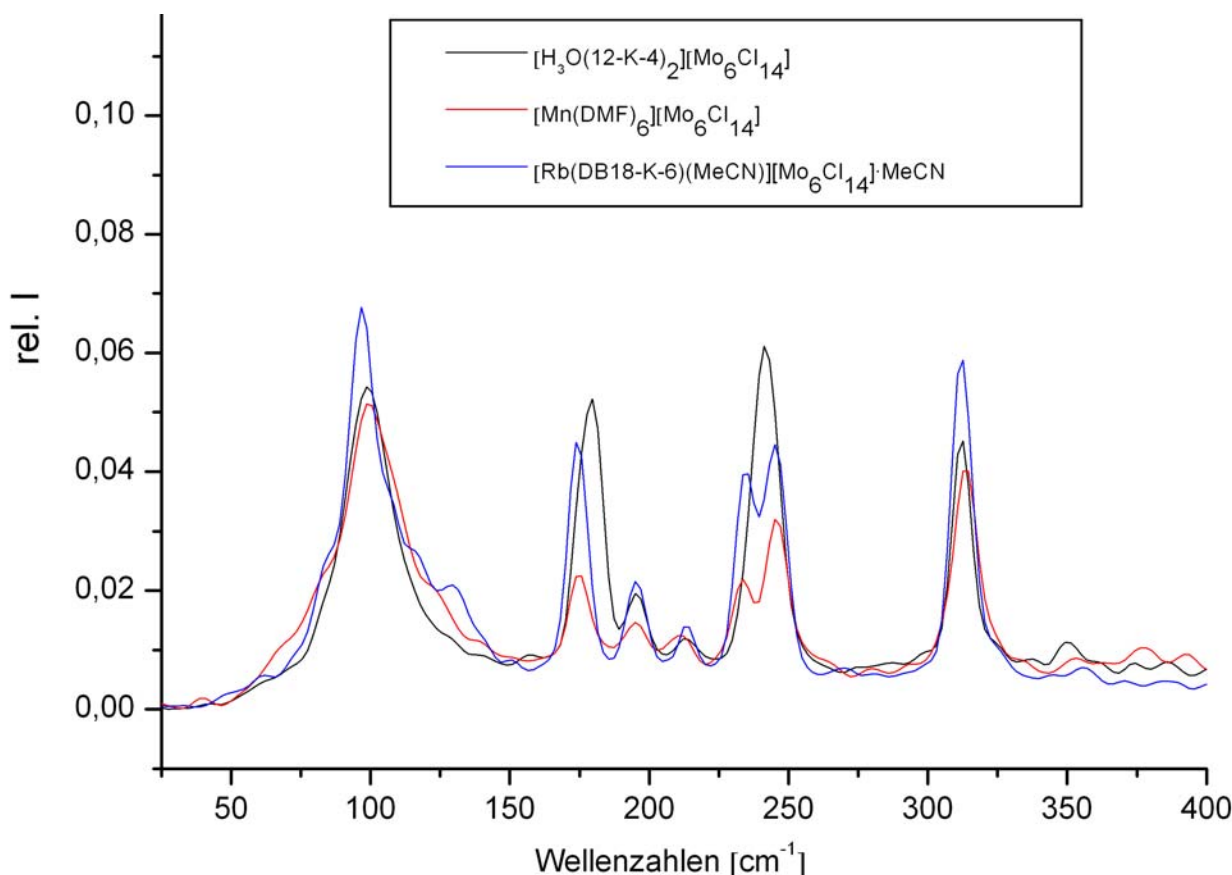


Abb. 121: Raman-Spektren einiger $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ beinhaltender Spezies.

Abbildung 121 zeigt die Raman-Spektren einiger Verbindungen mit der isolierten Cluster-Einheit $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$. Die Bande bei 313 cm^{-1} lässt sich $\nu_2 \equiv q_{\text{Cl}}^i$, also der Atemschwingung des würfelförmigen Cl^i -Clusters zuordnen. Die nächste, in der Energie etwas niedriger liegende Bande beziehungsweise Doppelbande bei 241 cm^{-1} entspricht $\nu_1 \equiv q_{\text{Mo}} + q_{\text{Cl}}^a$. Diese ist für $[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ eine diskrete Bande jedoch in $[\text{Mn}(\text{DMF})_6]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$ und in $[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})(\text{MeCN})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}] \cdot 2\text{MeCN}$ mit einer Differenz von 11 cm^{-1} in zwei Banden aufgespalten.

Die Zuordnung der Raman-aktiven Schwingungen erfolgte mit Hilfe der Literatur [64, 65].

Abb. 122 zeigt das Ramanspektrum von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{MeCN}$. Es ist nur eine dem Cluster zuzuordnende Schwingung zu beobachten. Sie entspricht der Schwingung $\nu_1 \equiv q_{\text{Mo}} + q_{\text{Cl}}^a$ und ist daher zu niedrigeren Energien im Vergleich zum $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ verschoben (Cl, I: $\nu_1 = 106\text{ cm}^{-1}$; Cl: $\nu_1 = 241\text{ cm}^{-1}$). Die Abwesenheit der anderen Raman-aktiven

Schwingungen ist vermutlich auf Verunreinigungseffekte durch teilweise Zersetzung zurückzuführen. Alle beobachteten Raman-aktiven Schwingungen sind in Tab. 33 aufgelistet.

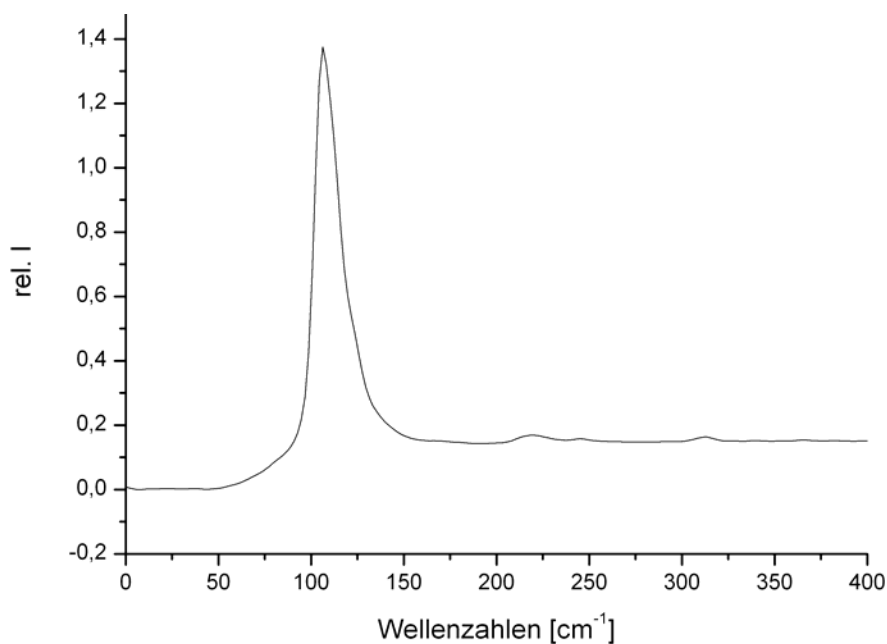


Abb. 122: Ramanspektrum von $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$.

Tab. 33: Raman-aktive Schwingungen von $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]^{2-}$ und $[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]^{2-}$.

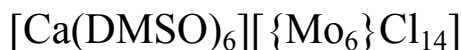
$[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$		$[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$		$[\text{Rb}(\text{Db18-K-6})\text{MeCN}][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$	
Schwingungen [cm ⁻¹]	Zuordnung [64]	Schwingungen [cm ⁻¹]	Zuordnung [64]	Schwingungen [cm ⁻¹]	Zuordnung [64]
99	Cl ⁻ -Mo-Cl ^a	99	Cl ⁻ -Mo-Cl ^a	97	Cl ⁻ -Mo-Cl ^a
180	Mo-Mo	176	Mo-Mo	174	Mo-Mo
195	Mo-Mo	195	Mo-Mo	195	Mo-Mo
213	Mo-Cl ^a	211	Mo-Cl ^a	212	Mo-Cl ^a
241	ν_1	234, 245	ν_1	234, 245	ν_1
313	ν_2	313	ν_2	313	ν_2
$(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{MeCN}$					
Schwingung [cm ⁻¹]	Zuordnung [65]				
106	ν_1				

6. Anhang

Tab. 34: Verwendete Computerprogramme.

X-Red [66]	Datenreduktion und Korrektur
SHELXS-97 [67]	Strukturlösung
SHELXL-97 [68]	Strukturverfeinerung
X-Shape [69]	Kristalloptimierung zur Absorptionskorrektur
PLATON [89]	Bearbeitung kristallographischer Daten
STOE WinXPow [90]	Auswertung von Pulverdiffraktogrammen
Diamond 3.1a [70]	Graphische Darstellung von Kristallstrukturen
OriginPro 7.5 [91]	Analyse und graphische Darstellung von Messdaten

Lageparameter, isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter

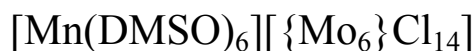


Tab. 35: $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20}\text{m}^2]$ mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C1	0,5303(4)	0,0873(4)	0,7044(5)	0,116(2)
C2	0,6950(5)	0,1028(4)	0,6476(4)	0,111(2)
Ca4	0,66670	0,33330	0,83330	0,0636(7)
Cl2	0,66670	0,33330	0,52946(10)	0,0475(4)
Cl3	0,65813(8)	0,15292(7)	0,39965(6)	0,0463(3)
Cl4	0,87757(8)	0,32382(9)	0,49287(8)	0,0621(3)
Mo1	0,75742(2)	0,32893(2)	0,40259(2)	0,0364(1)
O1	0,6938(2)	0,2303(2)	0,7493(3)	0,0873(12)
S1	0,64234(19)	0,16783(17)	0,66658(19)	0,0715(10)
S2	0,6387(2)	0,1201(2)	0,74254(18)	0,0707(9)

Tab. 36: $[\text{Ca}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20}\text{m}^2]$ mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0,073(4)	0,090(5)	0,146(7)	0,011(4)	-0,015(4)	-0,011(4)
C2	0,113(6)	0,077(4)	0,119(6)	0,030(4)	0,011(4)	-0,031(4)
Ca4	0,0446(8)	0,0446(8)	0,102(2)	0,0223(4)	0	0
Cl2	0,0547(7)	0,0547(7)	0,0332(9)	0,0273(3)	0	0
Cl3	0,0532(6)	0,0392(6)	0,0502(6)	0,0260(5)	-0,0009(4)	0,0045(4)
Cl4	0,0587(7)	0,0770(8)	0,0591(7)	0,0403(7)	-0,0160(5)	-0,0025(6)
Mo1	0,0361(2)	0,0387(2)	0,03566(17)	0,01956(18)	-0,00248(16)	-0,00017(16)
O1	0,058(2)	0,062(2)	0,132(4)	0,0230(19)	-0,010(2)	-0,031(2)
S1	0,0669(18)	0,0409(14)	0,092(2)	0,0157(13)	-0,0237(14)	0,0164(13)
S2	0,0750(19)	0,0580(17)	0,0737(19)	0,0292(14)	-0,0156(14)	-0,0012(13)



Tab. 37: $[\text{Mn}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20}\text{m}^2]$ mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
C009	0,0853(6)	0,4443(6)	-0,0187(6)	0,105(3)
C012	0,2288(6)	0,4215(6)	0,0464(7)	0,109(3)
Cl04	0,15638(10)	0,48611(10)	0,73218(11)	0,0522(4)
Cl05	0,33608(12)	0,44999(12)	0,82612(12)	0,0684(5)
Cl3	0,33330	0,66670	0,86020(18)	0,0546(7)
Mn1	0,33330	0,66670	0,16670	0,0564(7)
Mo01	0,33512(4)	0,57326(4)	0,73520(4)	0,0438(2)
O7	0,2099(3)	0,5699(3)	0,0879(3)	0,0712(14)
S6	0,2091(2)	0,51100(19)	0,0123(2)	0,0490(8)
S7	0,1603(4)	0,4649(4)	0,0733(4)	0,1086(17)

Tab. 38: $[\text{Mn}(\text{DMSO})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20}\text{m}^2]$ mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C009	0,131(8)	0,078(5)	0,097(7)	0,046(6)	-0,040(6)	-0,028(5)
C012	0,114(7)	0,088(6)	0,143(9)	0,062(5)	-0,012(6)	-0,029(6)
Cl04	0,0478(9)	0,0472(8)	0,0573(12)	0,0207(7)	0,0044(7)	0,0031(7)
Cl05	0,0824(12)	0,063(1)	0,0670(12)	0,0417(9)	0,0023(9)	0,0173(9)
Cl3	0,0618(10)	0,0618(10)	0,0403(18)	0,0309(5)	0	0
Mn1	0,0434(8)	0,0434(8)	0,082(2)	0,0217(4)	0	0
Mo01	0,0451(3)	0,0434(3)	0,0444(3)	0,0231(3)	0,0002(3)	0,0028(3)
O7	0,056(3)	0,048(3)	0,109(4)	0,025(2)	-0,016(2)	-0,014(3)
S6	0,0582(18)	0,0278(14)	0,046(2)	0,0099(13)	0,0265(15)	0,0118(13)
S7	0,106(4)	0,094(3)	0,137(5)	0,059(3)	-0,026(3)	-0,035(3)

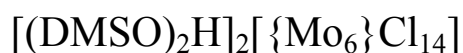


Tab. 39: $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20}\text{m}^2]$ mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
C009	0,0475(3)	0,4144(3)	0,4644(3)	0,0889(15)
C011	0,1675(4)	0,3807(3)	0,5070(5)	0,114(2)
C12	0,1835(4)	0,5226(3)	0,5443(3)	0,0650(11)
Cl03	0,33330	0,66670	0,37961(8)	0,0462(3)
Cl04	0,18286(5)	0,49114(5)	0,23869(5)	0,0434(2)
Cl05	0,11793(6)	0,63661(7)	0,33891(6)	0,0618(3)
Mn2	0,33330	0,66670	0,66670	0,0568(4)
Mo01	0,24061(2)	0,65349(2)	0,24184(2)	0,0329(1)
N06	0,1353(2)	0,4439(2)	0,5067(2)	0,0614(8)
O08	0,2563(2)	0,5488(2)	0,58182(19)	0,0728(8)

Tab. 40: $[\text{Mn}(\text{DMF})_6][\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20}\text{m}^2]$ mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C009	0,070(3)	0,081(3)	0,098(3)	0,024(3)	-0,001(3)	-0,017(3)
C011	0,112(5)	0,047(3)	0,187(6)	0,042(3)	-0,002(4)	-0,010(3)
C12	0,076(3)	0,052(3)	0,069(3)	0,033(2)	0,006(2)	-0,005(2)
Cl03	0,0562(5)	0,0562(5)	0,0264(6)	0,0281(3)	0	0
Cl04	0,0391(4)	0,0368(4)	0,0479(4)	0,0140(3)	0,0055(3)	0,0061(3)
Cl05	0,0549(6)	0,0749(7)	0,0603(5)	0,0360(5)	0,0227(4)	0,0046(4)
Mn2	0,0609(6)	0,0609(6)	0,0485(7)	0,0304(3)	0	0
Mo01	0,03287(15)	0,03582(16)	0,03051(12)	0,01756(13)	0,00322(10)	0,00027(10)
N06	0,065(2)	0,0445(19)	0,0677(19)	0,0219(17)	0,0147(16)	0,0024(15)
O08	0,079(2)	0,068(2)	0,0677(17)	0,0335(17)	-0,0063(15)	-0,0085(14)

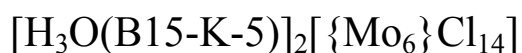


Tab. 41: $(\text{DMSO})_2\text{H}]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
C038	0,529(1)	0,662(1)	0,0870(5)	0,089(2)
C044	1,4065(9)	-0,0556(7)	0,2348(4)	0,0716(18)
C052	0,9731(12)	-0,0016(11)	0,3172(5)	0,101(3)
C053	1,0153(10)	0,4004(12)	0,7108(6)	0,112(4)
C054	1,5210(11)	0,0253(8)	0,3388(5)	0,084(2)
C066	0,5102(15)	0,4111(10)	0,1472(7)	0,141(6)
C39	0,9439(13)	0,5513(14)	0,8151(7)	0,132(5)
C68	0,9580(9)	0,1450(9)	0,4267(5)	0,082(2)
Cl08	0,36732(14)	0,39852(12)	0,38698(6)	0,0457(3)
Cl09	0,58682(15)	0,66282(12)	0,36328(6)	0,0473(3)
Cl10	0,77733(18)	0,86929(18)	0,20038(8)	0,0685(4)
Cl11	0,68868(14)	1,03474(14)	0,04400(8)	0,0529(3)
Cl12	0,71873(16)	0,34119(15)	0,31226(7)	0,0575(3)
Cl13	1,12981(15)	0,86766(14)	0,12085(7)	0,0518(3)
Cl14	1,22744(19)	0,62107(15)	0,00088(10)	0,0693(4)
Cl15	0,88421(15)	0,72705(12)	0,04168(7)	0,0500(3)
Cl16	0,6969(2)	0,82878(18)	-0,09281(10)	0,0695(4)
Cl18	0,2390(2)	0,16975(16)	0,52751(10)	0,0704(4)
Cl19	0,22115(18)	0,73236(15)	0,38569(9)	0,0635(4)
Cl20	0,93365(16)	1,17062(14)	0,12329(7)	0,0550(3)
Cl21	0,81236(13)	0,47733(13)	0,46017(7)	0,0480(3)
Cl7	0,59354(14)	0,20825(11)	0,48363(7)	0,0462(3)
Mo03	0,38090(4)	0,59918(4)	0,44917(2)	0,0369(1)
Mo04	0,90412(4)	0,94646(4)	0,08674(2)	0,0403(1)
Mo05	1,10222(4)	0,83856(4)	-0,00102(2)	0,0403(1)
Mo06	0,87029(5)	0,92693(4)	-0,04145(2)	0,0403(1)
Mo1	0,59470(4)	0,43276(4)	0,41898(2)	0,0368(1)
Mo2	0,38520(4)	0,35907(4)	0,51232(2)	0,0372(1)
O028	0,4677(6)	0,6145(6)	0,2233(3)	0,0767(14)
O25	1,3749(6)	0,1977(4)	0,2678(3)	0,0731(13)
O41	1,1369(8)	0,1905(7)	0,3155(5)	0,117(3)
O69	0,7710(6)	0,3820(6)	0,7892(3)	0,0819(15)
S17	1,48950(18)	0,08446(14)	0,25535(8)	0,0555(4)
S22	0,5715(2)	0,56470(19)	0,16109(10)	0,0624(4)
S23	0,8659(4)	0,4874(2)	0,74690(16)	0,0603(7)
S24	1,0836(3)	0,0701(2)	0,36426(18)	0,0595(7)
S71	0,880(2)	0,463(3)	0,7704(8)	0,170(11)
S77	1,060(3)	0,117(5)	0,358(2)	0,22(3)

Tab. 42: [(DMSO)₂H][{Mo₆}Cl₁₄]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C038	0,082(6)	0,099(6)	0,078(5)	-0,006(4)	-0,005(4)	0,018(4)
C044	0,091(5)	0,055(3)	0,075(4)	-0,004(3)	-0,025(4)	-0,016(3)
C052	0,111(8)	0,112(7)	0,084(6)	-0,037(6)	-0,010(5)	-0,020(5)
C053	0,084(7)	0,156(10)	0,099(7)	-0,052(6)	0,015(5)	-0,056(7)
C054	0,111(7)	0,065(4)	0,081(5)	-0,009(4)	-0,034(5)	-0,010(4)
C066	0,188(13)	0,077(6)	0,133(9)	-0,054(7)	0,078(9)	-0,037(6)
C39	0,124(9)	0,156(10)	0,120(9)	-0,058(8)	0,028(7)	-0,083(8)
C68	0,063(5)	0,090(5)	0,094(6)	0,007(4)	-0,012(4)	-0,025(4)
Cl08	0,0517(7)	0,0469(6)	0,0421(5)	-0,0058(5)	-0,0135(5)	-0,0092(4)
Cl09	0,0574(8)	0,0447(6)	0,0377(5)	-0,0080(5)	-0,0036(5)	0,0042(4)
Cl10	0,0672(10)	0,0845(10)	0,0464(7)	-0,0112(8)	0,0082(6)	0,0064(7)
Cl11	0,0371(7)	0,0580(7)	0,0608(7)	-0,0027(5)	-0,0018(5)	-0,0019(6)
Cl12	0,0606(9)	0,0645(8)	0,0456(6)	-0,0030(6)	0,0031(5)	-0,0173(6)
Cl13	0,0538(8)	0,0549(7)	0,0477(6)	-0,0041(5)	-0,0157(5)	0,0051(5)
Cl14	0,0675(10)	0,0507(7)	0,0849(11)	0,0141(6)	-0,0057(8)	-0,0055(7)
Cl15	0,0504(8)	0,0413(6)	0,0580(7)	-0,0107(5)	-0,0080(5)	0,0015(5)
Cl16	0,0709(11)	0,0731(9)	0,0744(10)	-0,0214(7)	-0,0324(8)	-0,0059(7)
Cl18	0,0733(11)	0,0571(8)	0,0836(11)	-0,0323(7)	-0,0144(8)	0,0038(7)
Cl19	0,0689(10)	0,0581(8)	0,0665(9)	0,0075(6)	-0,0284(7)	0,0033(6)
Cl20	0,0626(9)	0,0554(7)	0,0475(6)	-0,0048(6)	-0,0034(5)	-0,0175(5)
Cl21	0,0395(7)	0,0526(6)	0,0512(6)	-0,0038(4)	-0,0032(5)	-0,0069(5)
Cl7	0,0543(7)	0,0341(5)	0,0504(6)	-0,0002(4)	-0,0084(5)	-0,0071(4)
Mo03	0,0410(2)	0,03425(19)	0,03604(19)	-0,00219(14)	-0,00804(14)	-0,00223(13)
Mo04	0,0396(3)	0,0433(2)	0,0365(2)	-0,00531(15)	-0,00205(15)	-0,00113(15)
Mo05	0,0388(2)	0,0374(2)	0,0438(2)	-0,00113(15)	-0,00464(15)	-0,00334(15)
Mo06	0,0398(3)	0,0417(2)	0,0408(2)	-0,00669(15)	-0,00872(15)	-0,00302(15)
Mo1	0,0403(2)	0,03611(19)	0,03352(19)	-0,00346(14)	-0,00310(14)	-0,00535(13)
Mo2	0,0404(2)	0,03364(19)	0,0377(2)	-0,00756(14)	-0,00501(14)	-0,00245(14)
O028	0,081(4)	0,086(3)	0,064(3)	-0,012(3)	-0,005(2)	-0,021(2)
O25	0,079(3)	0,050(2)	0,086(3)	0,000(2)	-0,001(3)	-0,006(2)
O41	0,086(5)	0,081(4)	0,168(8)	-0,007(3)	0,000(4)	0,034(4)
O69	0,081(4)	0,082(3)	0,078(3)	-0,015(3)	-0,007(3)	0,017(3)
S17	0,0655(10)	0,0429(7)	0,0554(8)	-0,0069(6)	-0,0002(6)	-0,0048(6)
S22	0,0561(11)	0,066(1)	0,0619(9)	-0,0073(7)	-0,0016(7)	-0,0002(7)
S23	0,0673(16)	0,052(1)	0,0602(17)	-0,0107(9)	-0,0133(13)	0,0148(10)
S24	0,0533(15)	0,0384(8)	0,0832(17)	0,0059(8)	-0,0074(12)	0,0011(10)
S71	0,125(14)	0,32(3)	0,069(8)	-0,129(16)	0,011(7)	0,006(11)
S77	0,083(18)	0,35(5)	0,23(4)	-0,11(2)	0,08(2)	-0,22(4)



Tab. 43: $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
C11	1,4587(13)	0,5658(10)	0,7894(8)	0,075(3)
C12	1,5658(12)	0,517(1)	0,7144(8)	0,073(3)
C14	1,5662(10)	0,3419(10)	0,5540(7)	0,053(3)
C15	1,6828(11)	0,4002(12)	0,5275(8)	0,068(3)
C16	1,7326(14)	0,3358(15)	0,4348(9)	0,089(4)
C17	1,6678(15)	0,2135(16)	0,3668(10)	0,097(5)
C18	1,5556(14)	0,1558(11)	0,3916(7)	0,077(4)
C19	1,5036(11)	0,2147(10)	0,4845(7)	0,061(3)
C2	1,2517(16)	0,1202(17)	0,4480(9)	0,140(7)
C3	1,144(2)	0,132(3)	0,4955(15)	0,42(3)
C5	1,036(3)	0,254(3)	0,635(2)	0,31(2)
C6	1,0250(16)	0,3368(15)	0,7163(16)	0,122(7)
C8	1,1866(13)	0,4892(12)	0,8622(9)	0,084(4)
C9	1,3440(13)	0,5130(11)	0,9154(8)	0,078(3)
Cl01	0,7121(2)	-0,1039(2)	-0,15920(15)	0,0371(5)
Cl02	0,9563(2)	-0,0073(2)	0,21201(15)	0,0365(5)
Cl03	0,7577(2)	0,1643(2)	0,07838(16)	0,0365(5)
Cl04	0,9128(2)	-0,2762(2)	-0,02643(16)	0,0382(5)
Cl05	0,5967(2)	-0,1314(2)	0,06412(16)	0,0474(6)
Cl06	1,0521(2)	0,3270(2)	0,29106(15)	0,0515(6)
Cl07	1,2450(2)	-0,2081(2)	0,16526(17)	0,0537(6)
Mo01	1,02338(8)	0,14139(8)	0,12527(5)	0,0289(2)
Mo02	0,82654(8)	-0,05799(8)	0,02775(6)	0,0274(2)
Mo03	1,10600(8)	-0,09043(8)	0,07043(6)	0,0286(2)
O1	1,3934(9)	0,1562(7)	0,5150(5)	0,079(2)
O10	1,4486(7)	0,4825(6)	0,8441(4)	0,0585(17)
O13	1,5030(7)	0,3963(6)	0,6404(4)	0,0572(18)
O4	1,1252(10)	0,1672(13)	0,5885(7)	0,128(4)
O7	1,1566(9)	0,3574(8)	0,7905(7)	0,084(2)
OW1	1,4058(7)	0,2164(6)	0,7380(5)	0,068(2)

Tab. 44: $[\text{H}_3\text{O}(\text{B15-K-5})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C11	0,107(10)	0,056(7)	0,060(7)	0,010(7)	0,028(6)	0,015(6)
C12	0,085(8)	0,069(8)	0,052(7)	-0,008(7)	0,025(6)	0,005(6)
C14	0,047(6)	0,066(7)	0,048(6)	0,002(5)	0,014(5)	0,021(5)
C15	0,056(7)	0,098(9)	0,050(6)	-0,002(6)	0,010(5)	0,029(7)
C16	0,069(9)	0,144(14)	0,068(9)	0,022(9)	0,024(7)	0,050(9)
C17	0,101(11)	0,150(14)	0,083(10)	0,068(10)	0,058(9)	0,07(1)
C18	0,121(11)	0,072(8)	0,036(6)	0,031(8)	0,022(6)	0,014(6)
C19	0,082(8)	0,063(8)	0,041(6)	0,014(6)	0,013(5)	0,022(6)
C2	0,123(13)	0,223(18)	0,041(7)	-0,100(13)	-0,039(8)	0,045(10)
C3	0,24(3)	0,83(8)	0,073(16)	-0,26(4)	0,002(16)	0,06(3)
C5	0,20(3)	0,41(5)	0,20(3)	0,20(3)	-0,08(2)	0,02(3)
C6	0,052(10)	0,102(13)	0,22(2)	0,026(9)	0,037(13)	0,065(14)
C8	0,078(9)	0,092(10)	0,080(8)	0,039(8)	0,035(7)	0,019(8)
C9	0,085(9)	0,077(8)	0,059(7)	0,025(7)	0,024(6)	0,004(6)
Cl01	0,0230(11)	0,0564(15)	0,0297(11)	-0,0032(10)	-0,0035(8)	0,0176(10)
Cl02	0,0329(12)	0,0569(15)	0,0249(10)	0,0059(10)	0,0075(8)	0,0205(10)
Cl03	0,0288(12)	0,0478(14)	0,0346(11)	0,0117(10)	0,0107(9)	0,0145(10)
Cl04	0,0389(12)	0,0375(13)	0,0420(12)	-0,001(1)	0,0075(9)	0,0196(10)
Cl05	0,0221(10)	0,0789(17)	0,0536(13)	-0,0038(11)	0,0095(9)	0,0391(13)
Cl06	0,0565(15)	0,0503(15)	0,0337(11)	0,0020(12)	0,0093(10)	-0,0006(10)
Cl07	0,0404(13)	0,0809(18)	0,0623(15)	0,0217(13)	0,0087(10)	0,0519(14)
Mo01	0,0231(4)	0,0378(5)	0,0248(4)	0,0018(4)	0,0042(3)	0,0109(4)
Mo02	0,0172(4)	0,0420(6)	0,0265(4)	0,0016(4)	0,0049(3)	0,0166(4)
Mo03	0,0206(4)	0,0415(6)	0,0277(4)	0,0048(4)	0,0038(3)	0,0176(4)
O1	0,113(6)	0,075(5)	0,034(4)	-0,037(5)	0,005(4)	0,013(4)
O10	0,063(5)	0,066(5)	0,046(4)	0,016(4)	0,017(3)	0,016(4)
O13	0,057(4)	0,060(5)	0,041(4)	-0,015(4)	0,016(3)	0,002(3)
O4	0,074(7)	0,225(13)	0,059(6)	0,011(8)	0,011(5)	0,023(7)
O7	0,061(6)	0,067(6)	0,121(7)	0,022(5)	0,024(5)	0,026(5)
OW1	0,083(5)	0,073(5)	0,061(4)	0,019(4)	0,021(4)	0,036(4)

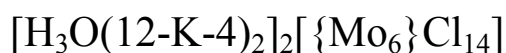
[Rb(12-K-4)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]

Tab. 45: [Rb(12-K-4)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U _{iso}
C10	0,6836(7)	0,6875(11)	0,7087(8)	0,182(7)
C11	0,7245(7)	0,6851(7)	0,8177(8)	0,105(3)
C13	0,7828(7)	0,5536(10)	0,9508(8)	0,182(8)
C2	0,8057(11)	0,5951(14)	0,4884(11)	0,209(9)
C3	0,8540(12)	0,6733(16)	0,5642(14)	0,245(11)
C5	0,9894(7)	0,6698(8)	0,6972(12)	0,144(5)
C6	1,0378(7)	0,5881(13)	0,7434(16)	0,238(10)
C8	0,6312(5)	0,5540(6)	0,5783(7)	0,122(4)
Cl04	0,89664(7)	0,14129(10)	0,80333(10)	0,0436(3)
Cl05	0,89415(7)	-0,1422(1)	1,03699(11)	0,0432(3)
Cl07	100,000	0,34615(14)	100,000	0,0527(5)
Cl8	0,74395(10)	0	0,80432(17)	0,0536(5)
Cl9	1,00305(12)	0	0,71462(17)	0,0578(5)
Mo01	0,88949(3)	0	0,91567(5)	0,0345(2)
Mo02	1,00124(3)	0	0,87675(5)	0,0355(2)
Mo03	100,000	0,14983(5)	100,000	0,0347(2)
O1	0,7973(5)	0,50000	0,5377(8)	0,146(4)
O12	0,7876(3)	0,6163(5)	0,8764(5)	0,0942(18)
O4	0,9106(5)	0,6608(5)	0,6662(8)	0,128(3)
O7	1,0221(6)	0,50000	0,7798(8)	0,125(3)
O9	0,6968(2)	0,6162(3)	0,6498(4)	0,0662(11)
Rb1	0,86248(5)	0,50000	0,77570(7)	0,0582(2)

Tab. 46: [Rb(12-K-4)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C10	0,142(9)	0,229(13)	0,091(8)	0,117(9)	0,012(7)	-0,055(8)
C11	0,162(9)	0,068(5)	0,095(7)	0,018(5)	0,077(7)	-0,005(5)
C13	0,240(12)	0,255(18)	0,107(7)	0,172(12)	0,131(8)	0,092(9)
C2	0,27(2)	0,231(19)	0,081(9)	0,093(16)	0,067(11)	0,075(10)
C3	0,29(2)	0,22(2)	0,134(14)	0,043(16)	0,060(16)	0,121(15)
C5	0,119(8)	0,092(7)	0,260(16)	-0,027(6)	0,129(10)	-0,031(8)
C6	0,116(9)	0,227(15)	0,41(3)	0,057(10)	0,166(14)	0,180(16)
C8	0,086(5)	0,073(5)	0,105(6)	-0,010(4)	-0,009(5)	0,011(4)
Cl04	0,0386(6)	0,0453(7)	0,0423(7)	0,0037(5)	0,0195(5)	0,0069(5)
Cl05	0,0384(6)	0,0447(7)	0,0510(8)	-0,0035(5)	0,0275(6)	0,0022(5)
Cl07	0,0504(10)	0,0353(9)	0,0669(13)	0	0,0290(9)	0
Cl8	0,0294(8)	0,0620(12)	0,0592(12)	0	0,0182(8)	0
Cl9	0,0597(11)	0,0776(14)	0,0455(11)	0	0,0351(10)	0
Mo01	0,0283(3)	0,0369(3)	0,0367(3)	0	0,0170(3)	0
Mo02	0,0319(3)	0,0400(3)	0,0353(3)	0	0,0192(3)	0
Mo03	0,0310(3)	0,0338(3)	0,0390(3)	0	0,0191(3)	0
O1	0,085(6)	0,257(15)	0,080(7)	0	0,036(5)	0
O12	0,055(3)	0,151(5)	0,085(4)	-0,022(3)	0,045(3)	-0,041(4)
O4	0,157(6)	0,080(4)	0,200(9)	0,008(4)	0,133(7)	-0,001(5)
O7	0,105(7)	0,152(9)	0,120(8)	0	0,063(6)	0
O9	0,057(2)	0,071(3)	0,076(3)	-0,007(2)	0,039(2)	-0,006(2)
Rb1	0,0508(4)	0,0731(6)	0,0565(5)	0	0,0332(4)	0



Tab. 47: $[(12\text{-K-4})_2(\text{H}_3\text{O})]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20}\text{m}^2]$ mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
C016	0,1458(15)	0,3284(16)	1,4396(14)	0,262(14)
C017	0,1949(13)	0,4042(16)	1,5116(12)	0,218(10)
C020	0,2762(7)	0,6856(7)	1,1838(8)	0,106(3)
C021	-0,0353(10)	0,4173(17)	1,2646(18)	0,275(13)
C026	0,3681(5)	0,5532(7)	1,4195(8)	0,134(4)
C028	0,0118(8)	0,3297(9)	1,3063(14)	0,157(6)
C030	0,3170(8)	0,6864(12)	1,2912(9)	0,198(8)
C36	0,2180(8)	0,5528(9)	1,0508(8)	0,173(7)
Cl04	0,10505(7)	0,14257(9)	0,96088(10)	0,0477(3)
Cl05	0,10316(7)	0,14171(10)	1,19566(10)	0,0485(3)
Cl06	0,25475(10)	0	1,19209(16)	0,0572(5)
Cl07	0	0,34725(13)	100,000	0,0581(5)
Cl08	-0,00259(13)	0	1,28667(16)	0,0630(5)
Mo01	0	0,15025(4)	100,000	0,0392(2)
Mo02	-0,00104(3)	0	1,12371(4)	0,0397(2)
Mo03	0,11001(3)	0	1,08284(4)	0,0387(2)
O009	0,3027(3)	0,6167(4)	1,3505(4)	0,0711(11)
O010	0,1379(4)	0,50000	1,2241(6)	0,0831(18)
O011	0,2120(3)	0,6183(6)	1,1253(5)	0,1001(18)
O015	0,0893(7)	0,3387(6)	1,3321(9)	0,156(4)
O018	0,2023(6)	0,50000	1,4630(9)	0,159(5)
O019	0,0240(8)	0,50000	0,7811(12)	0,163(5)

Tab. 48: $[\text{H}_3\text{O}(12\text{-K-4})_2]_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_{14}]$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter $[10^{-20}\text{m}^2]$ mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C016	0,34(3)	0,21(2)	0,132(13)	0,060(19)	0,063(17)	0,118(15)
C017	0,27(2)	0,24(2)	0,101(10)	0,104(18)	0,076(13)	0,086(12)
C020	0,149(9)	0,075(5)	0,106(7)	-0,001(5)	0,079(7)	0,019(5)
C021	0,175(15)	0,32(2)	0,42(3)	0,120(15)	0,219(19)	0,23(2)
C026	0,091(6)	0,083(5)	0,120(7)	0,007(4)	-0,011(5)	-0,016(5)
C028	0,148(10)	0,102(7)	0,288(18)	-0,047(7)	0,161(13)	-0,041(9)
C030	0,167(11)	0,257(15)	0,092(7)	-0,139(11)	0,021(7)	0,044(8)
C36	0,232(13)	0,229(16)	0,111(7)	-0,133(12)	0,128(9)	-0,063(8)
Cl04	0,0459(6)	0,0459(6)	0,0564(7)	-0,0037(4)	0,0313(6)	0,0024(5)
Cl05	0,0448(6)	0,0482(6)	0,0485(6)	-0,0039(5)	0,0231(5)	-0,0080(5)
Cl06	0,0359(8)	0,0631(11)	0,0638(11)	0	0,0216(8)	0
Cl07	0,0565(11)	0,0384(8)	0,0733(12)	0	0,0317(10)	0
Cl08	0,0682(12)	0,0806(13)	0,0503(10)	0	0,0390(9)	0
Mo01	0,0370(3)	0,0351(3)	0,0453(3)	0	0,0226(2)	0
Mo02	0,0380(3)	0,0414(3)	0,0413(3)	0	0,0227(3)	0
Mo03	0,0342(3)	0,0385(3)	0,0426(3)	0	0,0206(2)	0
O009	0,064(3)	0,076(3)	0,077(3)	0,006(2)	0,041(2)	0,003(2)
O010	0,074(4)	0,104(5)	0,078(4)	0	0,046(4)	0
O011	0,069(3)	0,149(5)	0,089(4)	0,021(3)	0,047(3)	0,037(4)
O015	0,223(10)	0,087(4)	0,243(11)	-0,006(5)	0,182(10)	-0,015(5)
O018	0,095(7)	0,275(17)	0,091(7)	0	0,041(6)	0
O019	0,127(9)	0,200(13)	0,171(11)	0	0,087(9)	0

[H₃O(B15-K-5)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]·2DMSO

Tab. 49: [(B15-K-5)₂(H₃O)]₂[{Mo₆}Cl₁₄]: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U _{iso}
C022	-0,1951(5)	0,8312(5)	0,1319(4)	0,0674(15)
C023	-0,0834(4)	0,8407(4)	0,0891(3)	0,0532(12)
C024	-0,2813(5)	0,8004(5)	0,0918(5)	0,0819(19)
C026	-0,2554(6)	0,7821(5)	0,0128(5)	0,0809(19)
C031	-0,0170(7)	0,5603(5)	0,2847(4)	0,0785(18)
C032	-0,1447(5)	0,7916(5)	-0,0307(4)	0,0711(16)
C033	0,1107(7)	0,4564(6)	0,1081(5)	0,0835(19)
C034	0,1041(5)	0,9220(5)	0,2165(4)	0,0694(16)
C035	0,4131(5)	0,7941(5)	-0,0555(5)	0,0775(17)
C036	0,5191(10)	0,5387(10)	0,2505(11)	0,213(8)
C037	0,0975(6)	0,7953(5)	-0,1036(4)	0,0750(18)
C039	-0,0572(4)	0,8207(4)	0,0071(3)	0,0543(12)
C040	0,3233(6)	0,8685(5)	0,2176(5)	0,0787(18)
C041	0,3552(6)	0,9145(5)	0,1193(5)	0,0800(19)
C044	-0,0072(5)	0,8874(5)	0,2045(4)	0,0650(15)
C045	-0,1445(8)	0,5774(6)	0,2858(6)	0,104(2)
C046	0,0053(6)	0,5037(5)	0,1543(5)	0,0771(17)
C048	0,3963(9)	0,4343(8)	0,1105(10)	0,156(5)
C049	-0,2074(11)	0,6193(7)	0,3482(8)	0,148(5)
C050	-0,1475(18)	0,6436(9)	0,4061(9)	0,177(8)
C054	0,3936(5)	0,8797(5)	-0,0194(5)	0,0768(17)
C055	0,2230(6)	0,8158(6)	-0,1282(4)	0,0836(19)
C056	0,2472(13)	0,5840(8)	0,3917(6)	0,153(5)
C059	0,3761(13)	0,5381(8)	0,3762(8)	0,165(7)
C061	0,0442(10)	0,5827(6)	0,3446(5)	0,102(3)
C064	0,5012(9)	0,4617(8)	0,2194(11)	0,188(6)
C2	-0,0187(8)	0,8162(10)	0,6501(7)	0,170(5)
C5	0,1404(11)	0,7112(10)	0,5665(7)	0,175(5)
C6	0,3006(10)	0,4848(8)	0,0361(8)	0,140(4)
C8	-0,0198(15)	0,6252(9)	0,4049(7)	0,158(5)
Cl04	0,69946(10)	0,79983(9)	0,55622(8)	0,0513(3)
Cl05	0,56857(11)	0,93727(10)	0,33247(7)	0,0522(3)
Cl06	0,40896(11)	0,82893(10)	0,65317(8)	0,0525(3)
Cl07	0,66590(12)	0,83693(11)	0,77055(8)	0,0630(3)
Cl08	0,2746(1)	0,96470(9)	0,43118(8)	0,0477(3)
Cl09	0,46967(16)	0,71743(11)	0,47747(12)	0,0790(5)
Cl10	0,85961(12)	0,96158(14)	0,38399(10)	0,0755(4)
Mo01	0,48679(3)	0,87673(3)	0,49242(2)	0,0395(1)
Mo02	0,65463(3)	0,98480(3)	0,44870(2)	0,0390(1)
Mo03	0,57033(3)	0,92844(3)	0,61711(2)	0,0372(1)
O013	0,0098(3)	0,8680(3)	0,1201(2)	0,0585(9)
O014	0,2088(3)	0,8381(3)	0,2294(2)	0,0621(9)
O015	0,0548(3)	0,8328(3)	-0,0302(2)	0,0615(9)
O1	0,1696(5)	0,6723(4)	0,7412(4)	0,1085(17)
O100	0,2216(2)	0,68375(18)	0,13929(16)	0,0258(5)
O16	0,3784(3)	0,8378(3)	0,0780(3)	0,0674(10)
O17	0,1806(5)	0,5292(3)	0,0638(3)	0,0867(13)
O19	0,3041(3)	0,7577(3)	-0,0522(3)	0,066(1)
O20	0,0589(4)	0,5194(4)	0,2277(3)	0,0817(12)
O25	0,4236(5)	0,5102(4)	0,1352(5)	0,121(2)
O29	0,1738(7)	0,5575(5)	0,3389(3)	0,1148(19)
O42	0,4101(6)	0,5890(4)	0,2827(4)	0,124(2)
S1	0,1394(3)	0,7607(3)	0,6509(3)	0,0628(11)
S2	0,0965(12)	0,7204(10)	0,6554(6)	0,259(7)

Tab. 50: [H₃O(B15-K-5)₂][{Mo₆}Cl₁₄]-2DMSO: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C022	0,045(3)	0,069(4)	0,072(4)	-0,004(3)	0,004(3)	-0,015(3)
C023	0,040(2)	0,053(3)	0,058(3)	0,003(2)	-0,006(2)	-0,018(3)
C024	0,043(3)	0,079(4)	0,105(5)	-0,010(3)	-0,001(3)	-0,015(4)
C026	0,056(3)	0,084(5)	0,099(5)	-0,013(3)	-0,024(3)	-0,027(4)
C031	0,120(6)	0,056(4)	0,060(3)	-0,032(4)	0,025(4)	-0,019(3)
C032	0,059(3)	0,075(4)	0,073(4)	-0,009(3)	-0,025(3)	-0,019(3)
C033	0,103(5)	0,080(4)	0,087(5)	-0,035(4)	0,004(4)	-0,045(4)
C034	0,074(4)	0,074(4)	0,077(4)	-0,010(3)	0,003(3)	-0,051(3)
C035	0,058(3)	0,087(5)	0,092(4)	-0,025(3)	0,034(3)	-0,039(4)
C036	0,095(8)	0,123(10)	0,35(2)	-0,002(7)	-0,122(11)	0,001(12)
C037	0,075(4)	0,102(5)	0,052(3)	-0,002(3)	-0,006(3)	-0,043(3)
C039	0,045(3)	0,058(3)	0,058(3)	-0,001(2)	-0,014(2)	-0,023(3)
C040	0,073(4)	0,081(4)	0,098(5)	-0,020(3)	-0,019(3)	-0,045(4)
C041	0,067(4)	0,067(4)	0,125(6)	-0,029(3)	0,009(4)	-0,049(4)
C044	0,062(3)	0,081(4)	0,060(3)	-0,004(3)	0,008(2)	-0,045(3)
C045	0,096(6)	0,083(5)	0,114(6)	-0,013(4)	0,038(5)	-0,025(5)
C046	0,075(4)	0,082(4)	0,088(4)	-0,025(3)	-0,011(3)	-0,040(4)
C048	0,106(7)	0,084(6)	0,289(17)	-0,013(6)	0,066(9)	-0,098(9)
C049	0,159(10)	0,084(7)	0,151(9)	-0,003(6)	0,095(8)	-0,022(7)
C050	0,33(2)	0,092(8)	0,119(8)	-0,078(11)	0,129(12)	-0,057(7)
C054	0,061(3)	0,065(4)	0,103(5)	-0,026(3)	0,020(3)	-0,026(4)
C055	0,084(4)	0,108(5)	0,050(3)	-0,009(4)	0,013(3)	-0,030(4)
C056	0,291(16)	0,119(8)	0,062(5)	-0,103(10)	-0,059(8)	0,000(5)
C059	0,243(15)	0,097(7)	0,133(9)	-0,067(9)	-0,129(11)	0,025(6)
C061	0,173(9)	0,083(5)	0,063(4)	-0,059(6)	0,037(5)	-0,030(4)
C064	0,071(6)	0,086(7)	0,342(19)	0,025(5)	-0,036(9)	-0,025(10)
C2	0,071(5)	0,292(16)	0,130(8)	0,031(7)	-0,024(5)	-0,098(9)
C5	0,188(12)	0,224(14)	0,112(8)	-0,008(10)	0,011(7)	-0,086(9)
C6	0,157(9)	0,142(9)	0,197(11)	-0,084(8)	0,105(8)	-0,137(9)
C8	0,287(17)	0,126(9)	0,101(7)	-0,100(11)	0,079(10)	-0,071(7)
Cl04	0,0472(6)	0,0490(6)	0,0536(6)	0,0048(5)	-0,0083(5)	-0,0227(6)
Cl05	0,0516(6)	0,0687(8)	0,0421(6)	-0,0040(6)	0,0011(5)	-0,0331(6)
Cl06	0,0523(6)	0,0577(7)	0,0428(6)	-0,0206(6)	0,0013(5)	-0,0083(6)
Cl07	0,0601(7)	0,0792(9)	0,0376(6)	-0,0112(7)	-0,0113(5)	-0,0090(6)
Cl08	0,0404(5)	0,0598(7)	0,0473(6)	-0,0140(5)	-0,0052(4)	-0,0219(6)
Cl09	0,1028(11)	0,0498(8)	0,0923(11)	-0,0141(8)	-0,0254(9)	-0,0319(8)
Cl10	0,0422(6)	0,1168(13)	0,0690(8)	-0,0118(7)	0,0180(6)	-0,0432(9)
Mo01	0,0409(2)	0,0406(2)	0,0390(2)	-0,00661(16)	-0,00362(15)	-0,01778(18)
Mo02	0,03222(19)	0,0513(2)	0,03397(19)	-0,00631(16)	0,00277(14)	-0,01899(18)
Mo03	0,03570(19)	0,0445(2)	0,03021(18)	-0,00590(16)	-0,00147(14)	-0,01429(17)
O013	0,0443(18)	0,081(3)	0,059(2)	-0,0067(17)	0,0025(15)	-0,041(2)
O014	0,063(2)	0,062(2)	0,067(2)	-0,0130(18)	-0,0091(17)	-0,029(2)
O015	0,051(2)	0,085(3)	0,056(2)	-0,0100(18)	-0,0006(16)	-0,038(2)
O1	0,105(4)	0,120(4)	0,099(4)	-0,026(3)	-0,033(3)	-0,033(3)
O100	0,0274(12)	0,0179(12)	0,0300(12)	-0,0027(10)	0,000(1)	-0,0078(10)
O16	0,066(2)	0,053(2)	0,088(3)	-0,0224(19)	0,011(2)	-0,027(2)
O17	0,109(3)	0,076(3)	0,095(3)	-0,036(3)	0,032(3)	-0,051(3)
O19	0,067(2)	0,068(2)	0,062(2)	-0,016(2)	0,0135(18)	-0,024(2)
O20	0,070(3)	0,113(4)	0,082(3)	-0,025(2)	0,005(2)	-0,056(3)
O25	0,081(3)	0,067(3)	0,204(6)	0,005(3)	0,014(4)	-0,055(4)
O29	0,172(6)	0,133(5)	0,067(3)	-0,083(5)	0,000(3)	-0,038(3)
O42	0,130(5)	0,086(4)	0,132(5)	-0,019(4)	-0,076(4)	0,000(4)
S1	0,0368(13)	0,0661(19)	0,105(3)	-0,0220(12)	-0,0076(13)	-0,0455(19)
S2	0,298(13)	0,252(11)	0,116(6)	0,128(9)	-0,054(7)	-0,053(7)

[(Dch18-K-6(H₃O))₂][{Mo₆}Cl₁₄]·2DMSO

Tab. 51: [H₃O(B15-K-5)₂][{Mo₆}Cl₁₄]: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U _{iso}
C1	-0,2939(3)	0,1525(9)	0,3850(4)	0,107(3)
C10	0,0439(5)	0,1489(12)	0,2455(4)	0,146(5)
C100	-0,2551(10)	0,362(2)	0,1222(9)	0,320(13)
C101	-0,2378(11)	0,539(2)	0,0760(8)	0,371(18)
C11	-0,1036(6)	0,2220(15)	0,2109(4)	0,194(8)
C12	-0,2247(4)	0,1215(12)	0,2875(4)	0,152(5)
C13	0,1173(6)	0,3257(13)	0,2801(4)	0,167(6)
C14	-0,1179(4)	0,0213(7)	0,4585(3)	0,105(3)
C15	-0,2870(4)	0,2698(8)	0,3980(4)	0,115(3)
C16	-0,1939(5)	0,1916(14)	0,2503(4)	0,173(7)
C17	0,0834(6)	0,2120(15)	0,2104(4)	0,190(8)
C2	-0,2503(4)	0,2830(8)	0,4450(4)	0,111(3)
C2#	-0,0674(5)	-0,0407(7)	0,4445(4)	0,120(4)
C20	0,0188(6)	-0,0294(10)	0,4004(5)	0,149(5)
C3	0,0783(5)	0,2618(11)	0,3162(4)	0,135(4)
C4	-0,1996(4)	0,1100(6)	0,4227(3)	0,079(2)
C5	0,0605(5)	0,0430(11)	0,3742(5)	0,135(4)
C6	-0,2360(4)	0,0975(7)	0,3759(3)	0,086(2)
C7	0,0683(5)	0,1464(10)	0,2979(4)	0,124(4)
C8	0,0897(6)	0,3311(14)	0,2284(4)	0,188(7)
C8#	-0,0466(5)	0,1752(15)	0,2042(3)	0,175(7)
C9	-0,1921(3)	0,2266(6)	0,4378(3)	0,080(2)
C11	-0,54159(7)	0,67096(11)	0,07282(5)	0,0559(4)
C110	-0,39255(8)	0,73834(14)	0,06879(6)	0,0702(5)
C12	-0,56213(7)	0,52563(13)	-0,09887(5)	0,0588(4)
C13	-0,62820(7)	0,47452(12)	0,01626(6)	0,0577(4)
C14	-0,47575(7)	0,72322(11)	-0,04245(5)	0,0567(4)
C15	-0,58076(8)	0,43663(14)	0,14126(6)	0,0707(5)
C16	-0,62635(8)	0,74112(14)	-0,03219(7)	0,0729(5)
Mo1	-0,55466(2)	0,60423(4)	-0,01385(2)	0,0476(1)
Mo2	-0,53481(2)	0,47262(4)	0,06084(2)	0,0472(1)
Mo3	-0,45416(2)	0,60395(4)	0,02971(2)	0,0475(1)
O1	-0,2040(2)	0,1484(5)	0,33605(18)	0,0836(14)
O100	-0,0793(2)	0,1699(5)	0,3407(2)	0,0967(17)
O101	-0,2143(6)	0,5269(16)	0,1698(5)	0,313(9)
O2	-0,0277(3)	0,0267(5)	0,4184(3)	0,1032(19)
O3	-0,1462(3)	0,0552(4)	0,41439(19)	0,0859(15)
O4	-0,1358(3)	0,1607(8)	0,2466(2)	0,135(3)
O5	-0,0138(3)	0,1953(7)	0,2481(2)	0,125(2)
O6	0,0323(3)	0,0840(7)	0,3292(3)	0,126(3)
S1	-0,2243(8)	0,4788(15)	0,1265(7)	0,253(7)
S2	-0,2616(3)	0,4931(8)	0,1353(3)	0,143(3)

Tab. 52: [H₃O(Dch18-K-6)]₂[{Mo₆}Cl₁₄]-2DMSO: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0,060(5)	0,140(9)	0,121(7)	-0,024(5)	-0,009(5)	0,028(6)
C10	0,095(8)	0,221(13)	0,121(8)	-0,017(8)	0,026(6)	-0,101(9)
C100	0,27(3)	0,34(4)	0,34(3)	-0,07(3)	-0,02(2)	0,07(3)
C101	0,33(3)	0,53(4)	0,25(2)	-0,17(3)	-0,04(2)	0,22(3)
C11	0,123(10)	0,39(3)	0,068(7)	0,018(13)	0,002(7)	0,041(10)
C12	0,087(7)	0,282(17)	0,087(7)	-0,009(9)	-0,027(5)	-0,023(9)
C13	0,138(11)	0,243(16)	0,121(9)	-0,061(11)	-0,001(8)	-0,071(10)
C14	0,118(7)	0,080(6)	0,117(7)	-0,010(6)	-0,049(6)	0,032(5)
C15	0,072(6)	0,112(8)	0,161(10)	0,009(5)	0,009(6)	-0,010(7)
C16	0,104(9)	0,35(2)	0,069(6)	0,026(11)	-0,017(6)	0,037(9)
C17	0,126(10)	0,33(2)	0,119(9)	-0,052(12)	0,040(8)	-0,109(12)
C2	0,082(6)	0,120(8)	0,132(8)	0,004(5)	0,016(6)	-0,028(6)
C2#	0,138(9)	0,055(5)	0,166(10)	-0,009(6)	-0,066(8)	0,019(6)
C20	0,137(11)	0,121(10)	0,189(12)	0,051(9)	-0,054(10)	-0,027(9)
C3	0,116(9)	0,181(12)	0,109(8)	0,003(8)	-0,008(7)	-0,065(8)
C4	0,084(5)	0,070(5)	0,081(5)	-0,015(4)	-0,006(4)	0,020(4)
C5	0,094(8)	0,157(11)	0,153(10)	0,056(8)	-0,040(8)	-0,046(9)
C6	0,100(6)	0,069(5)	0,090(6)	-0,017(5)	-0,022(5)	0,005(4)
C7	0,092(7)	0,149(10)	0,132(9)	0,022(7)	-0,011(7)	-0,080(8)
C8	0,187(14)	0,28(2)	0,099(9)	-0,085(14)	0,018(8)	-0,037(11)
C8#	0,117(10)	0,35(2)	0,062(6)	-0,022(12)	0,004(6)	-0,037(9)
C9	0,076(5)	0,081(5)	0,083(5)	-0,011(4)	0,001(4)	-0,003(4)
C11	0,0726(10)	0,0437(8)	0,0515(8)	0,0033(7)	0,0094(7)	-0,0068(6)
C110	0,0794(12)	0,0618(10)	0,0694(10)	-0,0144(9)	-0,0056(9)	-0,0145(8)
C12	0,0728(10)	0,0587(9)	0,0448(7)	0,0032(8)	-0,0066(7)	0,0015(7)
C13	0,0561(9)	0,0541(8)	0,0630(9)	-0,0008(7)	0,0070(7)	-0,0027(7)
C14	0,0724(10)	0,0413(7)	0,0564(8)	-0,0021(7)	0,0063(7)	0,0044(6)
C15	0,0990(13)	0,0619(9)	0,0512(8)	0,0003(9)	0,0235(8)	0,0028(7)
C16	0,0734(11)	0,0648(10)	0,0807(11)	0,0223(9)	0,0011(9)	0,0090(9)
Mo1	0,0568(3)	0,0404(2)	0,0456(3)	0,0038(2)	0,0028(2)	0,0004(2)
Mo2	0,0598(3)	0,0403(3)	0,0416(2)	0,0008(2)	0,0058(2)	0,0000(2)
Mo3	0,0571(3)	0,0409(3)	0,0446(3)	-0,0012(2)	0,0019(2)	-0,0024(2)
O1	0,078(3)	0,107(4)	0,066(3)	-0,003(3)	-0,016(3)	0,001(3)
O100	0,099(4)	0,100(4)	0,091(4)	0,014(3)	-0,016(3)	-0,016(3)
O101	0,230(14)	0,54(3)	0,175(10)	-0,061(15)	-0,008(9)	-0,141(14)
O2	0,096(4)	0,066(3)	0,148(5)	0,027(3)	-0,037(4)	-0,014(4)
O3	0,110(4)	0,066(3)	0,082(3)	0,008(3)	-0,029(3)	0,013(3)
O4	0,092(5)	0,249(9)	0,065(4)	0,002(5)	-0,008(3)	-0,017(5)
O5	0,099(5)	0,202(7)	0,073(3)	-0,002(5)	0,005(3)	-0,053(4)
O6	0,082(5)	0,148(6)	0,148(6)	0,023(4)	-0,013(4)	-0,057(5)
S1	0,228(16)	0,32(2)	0,259(19)	-0,040(17)	-0,122(16)	-0,010(16)
S2	0,098(4)	0,199(8)	0,131(5)	0,007(5)	0,025(4)	-0,016(5)

[K(Db18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]

Tab. 53: [K(Db18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U _{iso}
C10	2,5877(8)	0,2469(5)	0,0604(3)	0,110(3)
C11	2,5779(8)	0,2082(5)	0,1026(4)	0,113(3)
C12	2,6075(7)	0,2561(4)	0,1447(3)	0,094(2)
C13	2,6462(6)	0,3437(4)	0,1443(2)	0,0694(15)
C15	2,6817(7)	0,3554(3)	0,2310(2)	0,0814(18)
C16	2,7279(6)	0,4232(4)	0,2691(2)	0,0788(17)
C18	2,6667(6)	0,5608(3)	0,29987(16)	0,0661(15)
C19	2,5483(6)	0,6264(3)	0,29979(15)	0,0620(14)
C2	2,4900(6)	0,7827(3)	0,12202(17)	0,0662(15)
C21	2,4272(5)	0,7372(3)	0,24609(17)	0,0518(12)
C22	2,3448(6)	0,7661(4)	0,27921(19)	0,0722(16)
C23	2,2518(7)	0,8367(4)	0,2682(2)	0,0830(18)
C24	2,2408(7)	0,8782(4)	0,2248(3)	0,0861(19)
C25	2,3245(6)	0,8505(3)	0,1910(2)	0,0698(16)
C26	2,4169(5)	0,7794(3)	0,20105(18)	0,0545(13)
C27	2,2184(7)	1,3351(4)	0,0924(2)	0,105(2)
C28	2,0757(8)	1,4810(5)	0,0701(3)	0,138(3)
C29	3,0922(8)	0,5772(6)	0,2389(3)	0,160(4)
C3	2,6074(6)	0,7462(4)	0,09768(19)	0,0731(16)
C30	3,0662(8)	0,6794(5)	0,1631(2)	0,125(3)
C5	2,6946(6)	0,6166(4)	0,06492(18)	0,0742(16)
C6	2,6648(6)	0,5209(4)	0,05575(18)	0,0817(17)
C8	2,6522(6)	0,3838(4)	0,0995(2)	0,0707(15)
C9	2,6237(6)	0,3355(5)	0,0572(3)	0,0896(19)
Cl04	1,77217(12)	0,85539(7)	-0,01138(4)	0,0443(3)
Cl05	1,99818(12)	0,90976(7)	0,09736(4)	0,0450(3)
Cl06	2,29332(11)	0,91983(7)	0,03463(4)	0,0452(3)
Cl07	2,07057(12)	0,86445(7)	-0,07293(4)	0,0424(3)
Cl09	2,35881(12)	1,01687(8)	-0,07652(4)	0,0518(3)
Cl10	2,27041(13)	1,06965(8)	0,13278(4)	0,0559(3)
Cl11	2,07862(15)	0,72271(7)	0,02837(4)	0,0638(3)
K1	2,56653(12)	0,56505(7)	0,17407(4)	0,0539(3)
Mo01	2,03559(4)	0,88104(2)	0,01254(1)	0,0351(1)
Mo02	2,15634(4)	1,00541(2)	-0,03279(1)	0,0336(1)
Mo03	2,11842(4)	1,02918(2)	0,05715(1)	0,0342(1)
O1	2,5041(4)	0,7455(2)	0,17006(11)	0,0587(9)
O14	2,6804(4)	0,3964(2)	0,18467(14)	0,073(1)
O17	2,6214(4)	0,4900(2)	0,26740(11)	0,0624(9)
O20	2,5225(4)	0,6667(2)	0,25253(10)	0,0581(9)
O21	2,3138(4)	1,4855(3)	0,13159(14)	0,0936(13)
O22	2,8390(4)	0,6287(3)	0,19915(17)	0,1129(16)
O4	2,5856(4)	0,6538(2)	0,08867(11)	0,0637(9)
O7	2,6845(4)	0,4741(2)	0,10093(12)	0,0692(9)
S1	2,2553(2)	1,44721(12)	0,08316(6)	0,0813(5)
S2	2,182(3)	1,431(2)	0,1126(8)	0,153(11)
S3	2,9794(6)	0,6558(3)	0,21304(18)	0,0947(14)
S4	2,9714(3)	0,59202(18)	0,18645(9)	0,0759(7)

Tab. 54: [K(Db18-K-6)(DMSO)₂]₂[{Mo₆}Cl₁₄]: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C10	0,073(5)	0,093(6)	0,163(8)	0,015(5)	0,011(6)	-0,076(6)
C11	0,071(5)	0,059(5)	0,209(10)	0,007(4)	0,017(6)	-0,036(6)
C12	0,078(4)	0,056(4)	0,150(6)	0,009(3)	0,025(4)	-0,013(4)
C13	0,054(3)	0,055(4)	0,102(5)	0,006(3)	0,020(3)	-0,012(3)
C15	0,087(4)	0,055(4)	0,105(5)	0,020(3)	0,022(4)	0,033(3)
C16	0,079(4)	0,075(4)	0,079(4)	0,018(3)	0,003(3)	0,029(3)
C18	0,079(4)	0,079(4)	0,037(2)	0,008(3)	-0,001(3)	0,016(3)
C19	0,079(4)	0,070(3)	0,038(2)	0,003(3)	0,012(2)	0,010(2)
C2	0,081(4)	0,056(3)	0,061(3)	0,000(3)	0,006(3)	0,025(3)
C21	0,060(3)	0,047(3)	0,047(3)	-0,002(3)	0,003(2)	0,000(2)
C22	0,083(4)	0,077(4)	0,058(3)	0,007(3)	0,014(3)	-0,005(3)
C23	0,082(5)	0,078(4)	0,090(5)	0,013(4)	0,016(4)	-0,024(4)
C24	0,082(4)	0,063(4)	0,106(5)	0,022(4)	-0,006(4)	-0,012(4)
C25	0,073(4)	0,055(3)	0,076(4)	0,005(3)	-0,005(3)	0,009(3)
C26	0,055(3)	0,048(3)	0,058(3)	-0,004(3)	0,002(3)	0,006(2)
C27	0,123(6)	0,057(4)	0,123(5)	0,012(4)	-0,015(5)	-0,006(4)
C28	0,131(6)	0,105(6)	0,154(7)	0,034(5)	-0,053(6)	-0,029(5)
C29	0,105(6)	0,194(9)	0,162(8)	-0,007(6)	-0,037(6)	0,088(7)
C3	0,086(4)	0,074(4)	0,061(3)	-0,010(3)	0,016(3)	0,028(3)
C30	0,118(6)	0,152(7)	0,101(5)	-0,066(5)	0,005(5)	0,034(5)
C5	0,079(4)	0,096(5)	0,048(3)	-0,009(4)	0,013(3)	0,014(3)
C6	0,083(4)	0,112(5)	0,051(3)	-0,004(4)	0,012(3)	-0,003(3)
C8	0,057(3)	0,062(4)	0,092(4)	0,001(3)	0,010(3)	-0,023(3)
C9	0,068(4)	0,096(5)	0,104(5)	0,013(4)	0,013(4)	-0,038(4)
Cl04	0,0477(7)	0,0416(6)	0,0437(6)	-0,0122(5)	0,0072(5)	-0,0029(5)
Cl05	0,0546(7)	0,0452(6)	0,0345(5)	-0,0016(5)	0,0047(5)	0,0083(5)
Cl06	0,0416(6)	0,0490(7)	0,0428(6)	0,0056(5)	-0,0004(5)	0,0039(5)
Cl07	0,0500(7)	0,0385(6)	0,0390(5)	-0,0013(5)	0,0075(5)	-0,0054(4)
Cl09	0,0477(6)	0,0573(7)	0,0539(6)	-0,0098(6)	0,0191(5)	-0,0057(5)
Cl10	0,0561(7)	0,0715(8)	0,0358(5)	-0,0089(6)	-0,0059(5)	-0,0065(5)
Cl11	0,0889(10)	0,0346(6)	0,0681(8)	0,0073(6)	0,0134(7)	0,0116(5)
K1	0,0642(7)	0,0499(6)	0,0472(5)	-0,0006(5)	0,0079(5)	0,0078(5)
Mo01	0,0421(2)	0,02928(19)	0,03309(19)	-0,00115(18)	0,00363(17)	0,00289(15)
Mo02	0,0363(2)	0,0333(2)	0,03093(17)	-0,00354(17)	0,00458(15)	0,00083(15)
Mo03	0,0376(2)	0,0349(2)	0,02866(17)	-0,00342(17)	0,00087(16)	0,00038(15)
O1	0,071(2)	0,056(2)	0,0486(19)	0,0114(18)	0,0064(18)	0,0223(15)
O14	0,084(3)	0,051(2)	0,083(3)	0,008(2)	0,012(2)	0,009(2)
O17	0,069(2)	0,057(2)	0,059(2)	0,0116(19)	0,0058(17)	0,0207(17)
O20	0,075(2)	0,057(2)	0,0413(17)	0,0141(19)	0,0090(17)	0,0113(15)
O21	0,089(3)	0,096(3)	0,090(3)	-0,027(3)	-0,004(2)	-0,013(2)
O22	0,059(3)	0,141(4)	0,137(4)	-0,007(3)	0,007(3)	0,027(3)
O4	0,071(2)	0,071(2)	0,0516(19)	-0,0045(19)	0,0152(18)	0,0131(17)
O7	0,072(2)	0,078(3)	0,057(2)	-0,002(2)	0,0068(18)	-0,0065(19)
S1	0,0939(13)	0,0843(13)	0,0678(10)	-0,018(1)	0,0193(10)	-0,0061(9)
S2	0,112(18)	0,27(3)	0,089(14)	-0,01(2)	0,043(14)	-0,061(18)
S3	0,099(4)	0,091(3)	0,094(3)	0,001(3)	0,016(3)	-0,018(3)
S4	0,0666(16)	0,0791(17)	0,0808(16)	-0,0122(13)	0,0084(13)	-0,0040(14)

[Rb(Db18-K-6)MeCN]₂[{Mo₆}Cl₁₄]·2MeCN

Tab. 54: [Rb(Db18-K-6)MeCN]₂[{Mo₆}Cl₁₄]·2MeCN: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	U _{iso}
C01	-0,062(2)	0,653(2)	0,466(2)	0,114(9)
C028	-0,6045(17)	0,8735(11)	0,4946(14)	0,050(5)
C030	-0,3556(17)	0,6117(18)	0,4116(15)	0,049(5)
C031	-0,7890(18)	0,9074(14)	0,5774(16)	0,049(4)
C032	-0,5997(16)	0,4016(16)	0,4797(19)	0,050(5)
C034	-0,4134(17)	0,3830(15)	0,7806(14)	0,064(5)
C035	-1,2826(16)	1,5865(14)	1,0561(12)	0,037(3)
C036	-0,6257(17)	0,4954(17)	0,4003(16)	0,037(4)
C037	-1,4839(16)	1,2170(14)	1,5489(13)	0,052(5)
C038	-0,9937(17)	1,2858(17)	1,2761(14)	0,046(4)
C039	-0,9761(17)	0,5828(14)	0,8029(13)	0,037(3)
C041	-1,1641(9)	1,5594(10)	1,0932(12)	0,038(4)
C042	-0,8337(18)	0,4361(14)	0,9128(14)	0,075(6)
C043	-1,1234(19)	0,7455(19)	0,6943(16)	0,068(6)
C044	-0,4100(14)	0,6016(14)	0,5128(13)	0,033(4)
C045	-0,2800(16)	0,515(2)	0,4063(18)	0,075(7)
C046	-0,7465(16)	0,5840(18)	0,5160(19)	0,067(7)
C048	-0,9187(16)	0,8737(14)	0,6117(16)	0,046(4)
C049	-0,9290(16)	1,4704(15)	1,1712(15)	0,066(6)
C050	-1,2159(18)	0,674(2)	0,7374(19)	0,096(9)
C051	-0,7035(18)	0,5933(17)	0,4146(16)	0,059(6)
C054	-1,5020(15)	1,6112(14)	1,1188(9)	0,040(4)
C08	-1,5160(17)	1,125(2)	1,193(2)	0,066(6)
C101	-0,479(2)	0,891(2)	0,799(2)	0,072(7)
C104	-1,572(3)	1,066(2)	1,146(2)	0,080(7)
C105	0,162(4)	0,258(3)	0,542(3)	0,116(14)
C106	-0,154(2)	0,7614(19)	0,448(2)	0,072(6)
C108	-0,428(3)	0,960(2)	0,832(2)	0,076(6)
C109	0,211(4)	0,169(3)	0,565(3)	0,150(19)
C56	-1,0190(14)	1,3951(15)	1,2083(15)	0,045(4)
C57	-0,811(2)	1,419(3)	1,218(2)	0,077(7)
C58	-0,6365(19)	0,3946(18)	0,5809(18)	0,060(6)
C59	-1,405(2)	1,1329(16)	1,5054(17)	0,061(6)
C60	-1,1866(17)	1,0930(16)	1,4230(16)	0,044(4)
C61	-1,5824(11)	1,6167(8)	1,2088(13)	0,042(4)
C63	-0,8788(12)	1,243(2)	1,3095(18)	0,070(7)
C64	-0,7877(18)	1,3112(19)	1,2828(16)	0,077(7)
C65	-1,0011(14)	0,6959(14)	0,7307(15)	0,040(4)
C66	-0,5224(15)	0,7935(14)	0,4514(16)	0,055(5)
C67	-0,3775(18)	0,4897(18)	0,6042(19)	0,042(4)
C68	-0,3029(13)	0,4069(13)	0,5802(17)	0,051(5)
C69	-0,2570(17)	0,4151(18)	0,4785(19)	0,060(7)
C70	-1,0737(18)	1,1430(14)	1,3944(14)	0,046(4)
C71	-0,7120(16)	0,4843(12)	0,6108(15)	0,047(4)
C72	-1,189(2)	0,567(3)	0,804(2)	0,072(6)
C75	-0,4917(16)	0,3958(16)	0,8818(16)	0,069(6)
C76	-0,6969(18)	0,4158(17)	0,9484(17)	0,053(5)
C78	-1,0743(15)	0,5280(15)	0,8313(16)	0,065(6)
Cl09	-0,9138(5)	1,1538(4)	1,0825(5)	0,0421(13)
Cl10	-1,1639(5)	1,0124(5)	1,1943(5)	0,0399(12)
Cl11	-1,0207(5)	1,2336(4)	0,8275(5)	0,0408(13)
Cl12	-1,2254(5)	1,2985(4)	1,0283(5)	0,0438(12)
Cl13	-0,7294(5)	0,9062(4)	1,0582(5)	0,0408(13)

Fortsetzung: Tab. 54: [Rb(Db18-K-6)MeCN]₂[{Mo₆}Cl₁₄]-2MeCN: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

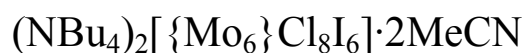
Cl14	-1,2687(5)	1,0913(4)	0,9424(5)	0,0405(13)
Cl15	-0,9831(5)	0,7656(4)	1,1733(5)	0,0419(13)
Cl16	-1,0844(5)	0,8456(4)	0,9188(5)	0,0396(12)
Cl17	-0,8377(5)	0,9893(4)	0,8056(5)	0,0431(13)
Cl18	-1,3078(6)	0,8284(5)	1,1382(6)	0,0645(17)
Cl19	-0,7785(5)	0,6999(4)	0,9738(5)	0,0494(14)
Cl20	-0,8640(6)	0,9013(5)	1,3082(5)	0,0539(15)
Cl21	-1,1327(6)	1,0985(5)	0,6921(5)	0,0566(16)
Cl22	-0,6931(5)	1,1701(5)	0,8672(6)	0,0540(14)
Mo01	-1,09667(13)	1,12911(11)	1,01267(12)	0,0299(4)
Mo02	-1,13173(13)	0,92525(12)	1,05975(13)	0,0328(4)
Mo03	-0,90396(13)	0,87089(12)	0,98796(12)	0,0310(4)
Mo04	-0,94419(14)	0,95755(12)	1,13383(13)	0,0320(4)
Mo05	-0,86787(13)	1,07476(12)	0,93975(13)	0,0318(4)
Mo06	-1,05566(14)	1,04251(12)	0,86600(13)	0,0318(4)
N05	-1,475(2)	1,177(2)	1,222(2)	0,122(10)
N102	-0,521(2)	0,844(2)	0,768(2)	0,100(7)
N110	0,086(2)	0,358(2)	0,517(3)	0,148(10)
N111	-0,2302(18)	0,8403(14)	0,4381(18)	0,091(6)
O026	-0,9046(13)	0,7643(12)	0,6964(11)	0,042(3)
O027	-0,6199(13)	0,4242(11)	0,8529(10)	0,048(4)
O80	-0,4298(12)	0,4939(11)	0,7031(10)	0,043(4)
O81	-0,8594(13)	0,5511(11)	0,8351(13)	0,046(4)
O82	-0,7101(11)	0,8321(8)	0,5391(10)	0,039(3)
O83	-0,4787(13)	0,6878(10)	0,5379(11)	0,048(4)
O85	-1,5183(12)	1,3144(10)	1,457(1)	0,044(3)
O86	-1,5726(12)	1,5080(11)	1,2997(12)	0,044(4)
O87	-1,3766(11)	1,5779(8)	1,1418(10)	0,043(3)
O88	-1,1384(12)	1,4482(11)	1,1672(13)	0,043(4)
O89	-1,0947(14)	1,2435(13)	1,3020(14)	0,051(4)
O90	-1,2846(12)	1,1710(11)	1,4567(12)	0,049(4)
Rb07	-0,6423(2)	0,66079(19)	0,7421(2)	0,0434(5)
Rb08	-1,3587(2)	1,33879(18)	1,2585(2)	0,0440(5)

Tab. 55 [Rb(Db18-K-6)MeCN]₂[{Mo₆}Cl₁₄]-2MeCN: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter
[10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C01	0,065(11)	0,16(2)	0,102(14)	-0,023(12)	-0,018(9)	-0,024(12)
C028	0,056(8)	0,017(5)	0,05(1)	-0,014(5)	0,004(6)	0,017(5)
C030	0,041(7)	0,084(12)	0,030(9)	-0,021(7)	0,023(6)	-0,034(7)
C031	0,055(8)	0,026(6)	0,051(8)	0,002(5)	0,003(5)	-0,003(5)
C032	0,035(7)	0,045(9)	0,067(12)	0,003(6)	-0,019(6)	-0,017(7)
C034	0,074(10)	0,090(11)	0,031(8)	-0,035(8)	0,002(6)	-0,019(7)
C035	0,050(8)	0,038(6)	0,016(5)	-0,019(5)	-0,006(4)	0,006(4)
C036	0,034(7)	0,048(8)	0,038(9)	-0,004(5)	0,003(5)	-0,028(7)
C037	0,058(8)	0,044(7)	0,022(7)	0,014(5)	0,002(5)	0,010(5)
C038	0,060(9)	0,065(10)	0,020(7)	-0,006(6)	0,006(5)	-0,029(6)
C039	0,051(7)	0,028(5)	0,024(5)	-0,008(4)	0,011(4)	-0,004(4)
C041	0,018(4)	0,034(6)	0,067(10)	-0,002(4)	0,006(4)	-0,028(6)
C042	0,131(15)	0,041(9)	0,036(9)	-0,037(8)	0,009(8)	0,008(6)
C043	0,084(12)	0,072(10)	0,038(10)	-0,016(8)	-0,020(8)	-0,003(7)
C044	0,031(6)	0,056(9)	0,024(7)	-0,028(6)	0,012(5)	-0,023(6)
C045	0,037(7)	0,168(18)	0,059(11)	-0,035(9)	0,017(6)	-0,081(11)
C046	0,038(9)	0,076(13)	0,088(17)	-0,002(8)	-0,022(9)	-0,027(11)
C048	0,050(7)	0,024(5)	0,065(9)	0,013(4)	-0,026(6)	-0,018(5)
C049	0,066(11)	0,074(11)	0,046(11)	0,016(8)	0,002(8)	-0,024(8)
C050	0,033(8)	0,21(3)	0,084(17)	-0,040(12)	0,016(8)	-0,090(18)
C051	0,056(9)	0,073(12)	0,044(11)	-0,012(8)	-0,021(7)	-0,012(8)
C054	0,055(9)	0,055(8)	0,005(5)	-0,009(6)	-0,003(4)	-0,006(5)
C08	0,031(7)	0,095(14)	0,095(15)	-0,016(7)	-0,013(7)	-0,053(11)
C101	0,074(12)	0,065(8)	0,080(13)	-0,029(8)	0,012(9)	-0,029(8)
C104	0,079(11)	0,057(10)	0,116(19)	-0,015(7)	-0,031(11)	-0,037(10)
C105	0,16(2)	0,17(3)	0,057(12)	-0,15(3)	0,018(12)	-0,038(16)
C106	0,093(12)	0,056(8)	0,062(10)	-0,051(9)	-0,010(8)	0,001(7)
C108	0,090(12)	0,073(12)	0,073(11)	-0,031(10)	-0,007(8)	-0,028(9)
C109	0,27(4)	0,15(3)	0,069(19)	-0,17(3)	0,00(2)	-0,03(2)
C56	0,025(5)	0,064(11)	0,066(11)	-0,005(5)	-0,007(5)	-0,045(9)
C57	0,047(9)	0,114(17)	0,076(16)	-0,031(10)	-0,006(8)	-0,032(13)
C58	0,059(10)	0,052(9)	0,068(13)	-0,024(7)	-0,018(9)	-0,008(7)
C59	0,082(12)	0,062(10)	0,052(12)	-0,020(9)	-0,007(8)	-0,029(8)
C60	0,054(8)	0,044(7)	0,045(8)	-0,003(5)	-0,005(5)	-0,032(6)
C61	0,025(5)	0,013(4)	0,073(10)	0,019(4)	-0,017(5)	-0,006(5)
C63	0,019(6)	0,094(13)	0,084(14)	0,010(7)	0,006(6)	-0,031(10)
C64	0,042(8)	0,102(12)	0,045(8)	0,001(7)	-0,005(6)	0,014(8)
C65	0,028(6)	0,026(5)	0,053(8)	0,004(4)	-0,009(5)	-0,004(4)
C66	0,053(9)	0,048(8)	0,066(12)	-0,031(7)	0,000(7)	-0,015(7)
C67	0,032(7)	0,041(7)	0,053(10)	-0,014(5)	-0,008(6)	-0,012(6)
C68	0,028(6)	0,043(8)	0,093(14)	-0,002(5)	0,013(7)	-0,046(8)
C69	0,062(10)	0,073(12)	0,079(16)	-0,027(9)	0,027(9)	-0,067(12)
C70	0,063(8)	0,039(7)	0,035(7)	-0,003(5)	0,004(5)	-0,016(5)
C71	0,064(8)	0,049(6)	0,045(8)	-0,021(5)	-0,010(5)	-0,028(5)
C72	0,071(12)	0,088(12)	0,050(9)	-0,037(9)	0,025(7)	-0,019(8)
C75	0,041(8)	0,048(9)	0,103(14)	0,001(6)	-0,036(8)	-0,005(8)
C76	0,038(6)	0,048(7)	0,071(11)	-0,007(5)	-0,007(6)	-0,020(6)
C78	0,050(9)	0,087(12)	0,076(14)	-0,058(8)	0,018(8)	-0,037(10)
Cl09	0,050(3)	0,034(3)	0,045(4)	-0,003(2)	-0,010(2)	-0,017(2)
Cl10	0,047(3)	0,045(3)	0,028(3)	-0,005(2)	0,002(2)	-0,017(2)
Cl11	0,050(3)	0,029(2)	0,036(3)	-0,0065(19)	-0,003(2)	-0,004(2)
Cl12	0,046(2)	0,039(2)	0,043(3)	0,0101(18)	-0,008(2)	-0,016(2)
Cl13	0,035(2)	0,038(3)	0,048(4)	0,0030(19)	-0,013(2)	-0,016(2)
Cl14	0,044(3)	0,038(3)	0,044(4)	-0,003(2)	-0,007(2)	-0,020(2)
Cl15	0,063(3)	0,028(2)	0,031(3)	0,000(2)	-0,005(2)	-0,009(2)

Fortsetzung: Tab. 55: [Db18-K-6(Rb)MeCN]₂[{Mo₆}Cl₁₄]-2MeCN: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10⁻²⁰m²] mit Standardabweichungen.

Cl16	0,051(3)	0,039(3)	0,042(4)	-0,008(2)	-0,011(2)	-0,026(2)
Cl17	0,056(3)	0,035(3)	0,035(3)	-0,002(2)	0,004(2)	-0,015(2)
Cl18	0,071(3)	0,047(3)	0,069(4)	-0,031(2)	0,014(3)	-0,013(3)
Cl19	0,067(3)	0,036(2)	0,053(4)	-0,003(2)	-0,004(2)	-0,027(2)
Cl20	0,070(3)	0,056(3)	0,033(3)	-0,003(3)	-0,014(2)	-0,012(2)
Cl21	0,077(4)	0,058(3)	0,041(4)	0,015(3)	-0,030(3)	-0,026(3)
Cl22	0,043(2)	0,051(3)	0,071(4)	-0,013(2)	0,008(2)	-0,028(3)
Mo01	0,0367(9)	0,0242(8)	0,0281(11)	-0,0008(6)	-0,0049(7)	-0,0098(7)
Mo02	0,0378(9)	0,0282(9)	0,0331(12)	-0,0049(7)	-0,0033(8)	-0,0122(8)
Mo03	0,0395(9)	0,0266(8)	0,0290(11)	-0,0012(7)	-0,0049(7)	-0,0134(7)
Mo04	0,0427(10)	0,0273(9)	0,0256(11)	0,0000(7)	-0,0076(7)	-0,0098(7)
Mo05	0,0376(9)	0,0269(9)	0,0302(11)	-0,0051(7)	-0,0009(7)	-0,0106(7)
Mo06	0,0406(9)	0,0296(9)	0,0269(11)	-0,0011(7)	-0,0075(7)	-0,0123(7)
N05	0,105(12)	0,160(17)	0,18(2)	-0,089(12)	0,043(12)	-0,134(17)
N102	0,072(11)	0,107(13)	0,135(18)	-0,028(9)	-0,007(10)	-0,053(11)
N110	0,067(10)	0,174(19)	0,26(3)	-0,018(11)	0,006(12)	-0,152(19)
N111	0,106(11)	0,051(8)	0,102(15)	-0,025(8)	-0,04(1)	0,002(8)
O026	0,044(7)	0,050(7)	0,032(7)	-0,003(5)	-0,005(5)	-0,015(5)
O027	0,055(7)	0,065(7)	0,029(7)	-0,019(5)	0,009(5)	-0,023(5)
O80	0,045(7)	0,042(7)	0,028(7)	-0,008(5)	-0,012(5)	0,005(5)
O81	0,051(8)	0,036(7)	0,047(9)	0,002(5)	-0,014(6)	-0,012(6)
O82	0,054(7)	0,014(4)	0,039(7)	0,007(4)	-0,010(5)	-0,002(4)
O83	0,053(7)	0,045(7)	0,054(8)	-0,016(5)	0,013(5)	-0,031(6)
O85	0,043(6)	0,044(7)	0,027(6)	-0,004(5)	-0,006(4)	0,007(4)
O86	0,041(7)	0,039(7)	0,057(9)	0,000(5)	0,004(6)	-0,028(6)
O87	0,040(6)	0,023(4)	0,051(8)	0,000(4)	-0,016(5)	0,006(4)
O88	0,036(6)	0,035(7)	0,058(10)	-0,020(5)	0,003(6)	-0,012(6)
O89	0,050(8)	0,032(5)	0,062(10)	-0,006(5)	-0,013(6)	-0,004(5)
O90	0,052(7)	0,058(7)	0,046(8)	-0,026(5)	0,010(5)	-0,026(6)
Rb07	0,0462(11)	0,0390(11)	0,0408(14)	-0,0090(9)	-0,0055(9)	-0,0086(10)
Rb08	0,0490(12)	0,0354(11)	0,0454(15)	-0,0089(9)	-0,0053(10)	-0,0111(10)



Tab. 56: $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	B_{iso}
C1	-0,0555(6)	0,1501(5)	0,6567(9)	0,074(2)
C1#	0,3524(7)	0,1936(7)	0,9594(11)	0,123(4)
C10	-0,0246(5)	0,1182(4)	0,5778(9)	0,062(2)
C2	0,2544(6)	0,2216(5)	0,8324(10)	0,092(3)
C2#	0,0846(5)	0,2051(4)	0,6078(8)	0,057(2)
C3	-0,1123(7)	0,1326(6)	0,8042(11)	0,103(4)
C4	-0,0748(6)	0,1021(5)	0,7333(10)	0,081(3)
C5	0,1782(5)	0,1719(4)	0,7304(9)	0,071(2)
C6	0,2652(12)	0	0,7249(17)	0,094(5)
C8	0,359(1)	0	0,8600(17)	0,131(7)
Cl1	0,39092(11)	0,11885(9)	0,32132(18)	0,0483(4)
Cl2	0,29857(15)	0	0,4144(2)	0,0449(6)
Cl4	0,48438(16)	0	0,2296(2)	0,0487(6)
I1	0,21285(5)	0	0,02293(7)	0,0694(3)
I2	0,62183(4)	0,15793(3)	0,37417(6)	0,0652(2)
Mo1	0,54932(4)	0,06306(3)	0,45097(6)	0,0383(2)
Mo3	0,38458(5)	0	0,31054(8)	0,0388(2)
N1	0	0,1615(4)	0,50000	0,055(2)
N2	0,1882(13)	0	0,6253(19)	0,174(9)

Tab. 57: $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Mo}_6\}\text{Cl}_8\text{I}_6]\cdot 2\text{MeCN}$: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0,072(5)	0,082(7)	0,078(6)	0,002(5)	0,052(5)	0,004(5)
C1#	0,073(7)	0,179(13)	0,078(7)	0,002(7)	0,029(6)	0,007(8)
C10	0,053(4)	0,049(5)	0,080(6)	0,000(4)	0,040(4)	0,009(4)
C2	0,062(5)	0,102(8)	0,074(6)	-0,009(5)	0,024(5)	-0,009(6)
C2#	0,048(4)	0,054(5)	0,066(5)	0,001(4)	0,034(4)	-0,005(4)
C3	0,089(7)	0,147(11)	0,084(7)	-0,001(7)	0,060(6)	0,011(7)
C4	0,061(5)	0,104(8)	0,084(6)	-0,002(5)	0,048(5)	0,016(6)
C5	0,053(5)	0,072(6)	0,068(5)	-0,004(4)	0,028(4)	0,003(5)
C6	0,093(11)	0,094(12)	0,068(10)	0	0,038(9)	0
C8	0,060(8)	0,25(2)	0,078(10)	0	0,041(8)	0
Cl1	0,0431(9)	0,0548(12)	0,047(1)	0,0090(8)	0,0282(8)	0,0104(8)
Cl2	0,0314(11)	0,0592(17)	0,0475(14)	0	0,0264(10)	0
Cl4	0,0462(13)	0,0686(19)	0,0376(13)	0	0,0292(11)	0
I1	0,0411(4)	0,1073(7)	0,0396(4)	0	0,0153(3)	0
I2	0,0662(3)	0,0684(4)	0,0772(4)	-0,0029(3)	0,0527(3)	0,0121(3)
Mo1	0,0331(3)	0,0490(4)	0,0363(3)	-0,0003(3)	0,0234(2)	0,0020(3)
Mo3	0,0295(4)	0,0540(6)	0,0298(4)	0	0,0171(3)	0
N1	0,048(5)	0,051(6)	0,069(6)	0	0,038(5)	0
N2	0,148(14)	0,076(10)	0,137(14)	0	0,010(12)	0



Tab. 58: Na_3MoCl_6 : Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichungen.

Symbol	x/a	y/b	z/c	B_{iso}
Cl02	0,67906(14)	0,62744(13)	0,86810(6)	0,0326(2)
Mo01	0,66670	0,33330	0,75000	0,0204(2)
Na03	0,33330	0,66670	0,9574(2)	0,0360(6)
Na04	100,000	100,000	0,75000	0,0334(7)

Tab. 59: Na_3MoCl_6 : Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] mit Standardabweichungen.

Symbol	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cl02	0,0405(5)	0,0270(4)	0,0328(4)	0,0187(4)	0,0117(3)	0,0010(3)
Mo01	0,0200(2)	0,0200(2)	0,0213(3)	0,00999(12)	0	0
Na03	0,0368(8)	0,0368(8)	0,0346(13)	0,0184(4)	0	0
Na04	0,0283(10)	0,0283(10)	0,0435(19)	0,0141(5)	0	0

Literatur

1. Schäfer, H. von Schnering, H.-G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 76, **1964**, 833.
2. Hogue, R.D. McCarley, R.E., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, (APR), **1969**, 1178-&.
3. Bassett, D.W. Parsley, M.J., *Nature*, 221(5185), **1969**, 1046-&.
4. Bruhmann, M. Meyer, G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (18), **2010**, 2609-2611.
5. Daub, K. Meyer, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 636(9-10), **2010**, 1716-1719.
6. Herzmann, N., Bruhmann, M., Mudring, A.V. Meyer, G., *Inorg. Chem.*, 49(12), **2010**, 5347-5349.
7. Herzmann, N., Mudring, A.V. Meyer, G., *Inorg. Chem.*, 47(18), **2008**, 7954-7956.
8. Zimmermann, S., Bruhmann, M., Casper, F., Heyer, O., Lorenz, T., Felser, C., Mudring, A.V. Meyer, G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (18), **2010**, 2613-2619.
9. Niggli, P., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 94, **1916**, 207.
10. Carmichael, W.M. Edwards, D.A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, **1967**, 1535.
11. Fergusson, J.E., Robinson, B.H. Wilkins, C.J., *J. Chem. Soc.*, **1967**, 486.
12. Hogue, R.D. McCarley, R.E., *Inorg. Chem.*, 9(6), **1970**, 1354-&.
13. Field, R.A., Kepert, D.L. Taylor, D., *Inorg. Chim. Acta*, 4, **1970**, 113.
14. Sheldon, J.C., *J. Chem. Soc.*, (FEB), **1961**, 750-&.
15. Hamer, A.D., Smith, T.J. Walton, R.A., *Inorg. Chem.*, 15(5), **1976**, 1014-1017.
16. Saito, T., Nishida, M., Yamagata, T., Yamagata, Y. Yamaguchi, Y., *Inorg. Chem.*, 25(8), **1986**, 1111-1117.
17. Cotton, F.A. Curtis, N.F., *Inorg. Chem.*, 4(2), **1965**, 241-&.
18. Schäfer, H., Plautz, H., Abel, H.J. Lademann, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 526(7), **1985**, 168-176.
19. Sheldon, J.C., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4183.
20. Sheldon, J.C., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1287.
21. Perrin, A., Perrin, C. Sergent, M., *J. Less-Common Met.*, 137(1-2), **1988**, 241-265.
22. Perrin, C., Sergent, M., Letraon, F. Letraon, A., *J. Solid State Chem.*, 25(2), **1978**, 197-204.
23. Pilet, J.C., Letraon, A., Perrin, C., Perrin, A., Leduc, L. Sergent, M., *Surf. Sci.*, 156(JUN), **1985**, 359-369.
24. Chevrel, R., Hirrien, M. Sergent, M., *Polyhedron*, 5(1-2), **1986**, 87-94.
25. Hughbanks, T. Hoffmann, R., *J. Chem. Soc.*, 105(5), **1983**, 1150-1162.
26. Lessmeister, P. Schäfer, H., , 417(3), **1975**, 171-196.
27. Harder, K., Peters, G. Preetz, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 598(1), **1991**, 139-149.
28. Preetz, W., Braack, P., Harder, K. Peters, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 612(6), **1992**, 7-13.
29. Gray, H.B. Maverick, A.W., *Science*, 214(4526), **1981**, 1201-1205.
30. Nocera, D.G. Gray, H.B., *J. Chem. Soc.*, 106(3), **1984**, 824-825.
31. Prokopuk, N. Shriver, D.F., *Adv. Inorg. Chem.*, Vol 46, 46, **1999**, 1-49.
32. Mussell, R.D. Nocera, D.G., *Polyhedron*, 5(1-2), **1986**, 47-50.
33. Mussell, R.D. Nocera, D.G., *J. Chem. Soc.*, 110(9), **1988**, 2764-2772.
34. Mussell, R.D. Nocera, D.G., *Inorg. Chem.*, 29(19), **1990**, 3711-3717.
35. Maverick, A.W. Gray, H.B., *J. Chem. Soc.*, 103(5), **1981**, 1298-1300.
36. Jackson, J.A., Turro, C., Newsham, M.D. Nocera, D.G., *The Journal of Physical Chemistry*, 94(11), **1990**, 4500-4507.
37. Baker, G.L., Ghosh, R.N. Osborn III, D.J., *Fiber Optical Micro-detectors for Oxygen Sensing in Power Plants*, DOE, Editor. 2002: East Lansing.
38. Berz, R., Sauer, H., *Thermographie-Kolloquium 2007 - Vortrag 04*. 2007.

39. Riedel, E., Alsfasser, R., Janiak, C., Klapötke, T.M. Meyer, H.-J., *Moderne anorganische Chemie*. 3. Auflage ed. 2007, Berlin: Walter de Gruyter.
40. 2010 [cited; Available from: http://chemistry.umeche.maine.edu/~amar/fall2007/FG06_21.JPG.
41. Pont, D., D. Pont, Editor. 1968, Pedersen, C. J.
42. Alberto, R., Ortner, K., Wheatley, N., Schibli, R. Schubiger, A.P., *J. Chem. Soc.*, 123(13), **2001**, 3135-3136.
43. Lotz, J.R., Block, B.P. Fernelius, W.C., *The Journal of Physical Chemistry*, 63(4), **1959**, 541-544.
44. Pedersen, C.J., *J. Org. Chem.*, 36(2), **1971**, 254-257.
45. Dietrich, B., Lehn, J.M. Sauvage, J.P., *Tetrahedron Lett.*, 10(34), **1969**, 2885-2888.
46. Lehn, J.M., Sauvage, J.P. Dietrich, B., *J. Chem. Soc.*, 92(9), **1970**, 2916-2918.
47. Truter, M.R. Pedersen, C.J., *Endeavour*, 30, **1971**, 142.
48. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Handbook of Vibrational Spectroscopy. 2006: John Wiley & Sons, Ltd.
49. Steiner, T., *Acta. Cryst. B*, B54, **1998**, 456-463.
50. CSD, **06/07/10**.
51. Grimme, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, **2008**, 3430-3434.
52. W., P. D., B., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620(2), **1994**, 234-246.
53. Friedrich, G., Fink, H. Seifert, H.J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 548(5), **1987**, 141-150.
54. Amilius, Z., van Laar, B. Rietveld, H.M., *Acta Cryst. B*, 25(2), **1969**, 400-402.
55. Mattfeld, H. Meyer, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 618(12), **1992**, 13-17.
56. Brückner, P., Preetz, W. Pünjer, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623(8), **1997**.
57. Azumi, T. Saito, Y., *J. Phys Chem.*, 92, **1987**, 1715 - 1721.
58. Miki, H., Ikeyama, T., Sasaki, Y. Azumi, T., *J. Phys. Chem.*, 96(8), **1992**, 3236-3239.
59. Ströbele, M., Jüstel, T., Bettentrup, H. Meyer, H.J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 635(6-7), **2009**, 822-827.
60. Zietlow, T.C., Hopkins, M.D. Gray, H.B., *J. Solid State Chem.*, 57(1), **1985**, 112-119.
61. Blasse, G. Grabmeier, B.C., *Luminescent Materials*. 1994: Springer-Verlag Telos.
62. Kozhomuratova, Z., Naumov, N., Naumov, D., Uskov, E. Fedorov, V., *Russian J. Coord. Chem.*, 33(3), **2007**, 213-221.
63. Preetz, W. Harder, K., *J. Alloys Comp.*, 183, **1992**, 413 - 429.
64. Schoonover, J.R., Zietlow, T.C., Clark, D.L., Heppert, J.A., Chisholm, M.H., Gray, H.B., Sattelberger, A.P. Woodruff, W.H., *Inorg. Chem.*, 35(22), **1996**, 6606-6613.
65. Bublitz, D. Preetz, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 622(7), **1996**, 1107-1117.
66. *X-RED, STOE Data Reduction Program*. 2001, STOE & Cie GmbH: Darmstadt.
67. Sheldrick, G.M., *SHELXS-97, Program for crystal structure solution*. 1997, Universität zu Göttingen: Göttingen.
68. Sheldrick, G.M., *SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures*. 1997, Universität zu Göttingen: Göttingen.
69. *STOE X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*. 1999, STOE & Cie GmbH: Darmstadt.
70. Brandenburg, K., *Diamond*. 2004, Crystal Impact GbR: Bonn, Germany.
71. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*. 3. Ed. ed. 1977: Wiley-interscience.
72. Ghosh, R.N., Baker, G.L., Ruud, C. Nocera, D.G., *Applied Physics Letters*, 75(19), **1999**, 2885-2887.
73. *Wikipedia - Energiedispersive Röntgenspektroskopie*. 2010.
74. Gmelin, Mo Supplement Vol. B5 - Compunds with N, F, Cl, **1980**, 244.
75. Kozhomuratova, Z.S., Mironov, Y.V., Shestopalov, M.A., Gaifulin, Y.M., Kurat'eva, N.V., Uskov, E.M. Fedorov, V.E., *Russian J. Coord. Chem.*, 33(1), **2007**, 1-6.

76. G. D. Matescu, G.M.B., *J. Chem. Soc.*, 101, **1979**, 3959.
77. Hesse, M., Meier, H. Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 6. Aufl. ed. 2002: Thieme.
78. Cotton, F.A., Francis, R. Horrocks, W.D., *J. Phys. Chem.*, 64(10), **1960**, 1534-1536.
79. al, G.S.D.e., *J. Mol. Struct.*, 605, **2002**, 221-226.
80. Holleman, A.F., Wiberg, E. Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Vol. 102. Auflage. **2007**, Berlin: Walter de Gruyter.
81. Pedersen, C.J., *Science*, 241(4865), **1988**, 536-540.
82. Akutagawa, T., Hasegawa, T., Nakamura, T., Takeda, S., Inabe, T., Sugiura, K.-i., Sakata, Y. Underhill, A.E., *Inorg. Chem.*, 39(12), **2000**, 2645-2651.
83. Tragl, S., Stroľbele, M., Glaser, J., Vicent, C., Llusar, R. Meyer, H.J.r., *Inorg. Chem.*, 48(8), **2009**, 3825-3831.
84. *Center for research in computational thermochemistry*.
85. Dean H. Johnston, D.C.G., Mark C. Lonergan, Charlotte L. Stern, and Duward F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 31, **1991**, 1869-1873.
86. Johnston, D.H., Gaswick, D.C., Lonergan, M.C., Stern, C.L. Shriver, D.F., *Inorg. Chem.*, 31(10), **1992**, 1869-1873.
87. Bublitz, D., Preetz, W. Simsek, M.K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623(1-6), **1997**, 1-7.
88. Kockerling, M., Flemming, A., *Angew. Chem.*, 121, **2009**, 2643.
89. Spek, A.L., *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool*. 2008, Utrecht University: Utrecht.
90. *STOE WinXPow: Powder Diffraction Software*. 2007, STOE & Cie: Darmstadt.
91. Corporation, O., *OriginPro 7.5*. 1991-2003: Northhampton.

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer für die Gelegenheit zur Promotion in seinem Arbeitskreis, sowie für die stets freundliche Betreuung bedanken. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Axel Klein für die Übernahme des zweiten Gutachtens sowie bei Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý für die Übernahme des Disputationsvorsitzes bedanken.

Mein weiterer Dank gilt Dr. Ingo Pantenburg und Ingrid Müller für Einkristallmessungen sowie Hilfestellung bei kristallographischen Problemen.

Bei Peter Kliesen möchte ich mich für MIR-, FIR- und UV/Vis-spektroskopische Messungen sowie für DTA/TG-Messungen bedanken.

Horst Schumacher gilt mein Dank für die Durchführung der Röntgenpulvermessungen.

Frau Prof. Dr. Anja Verena Mudring und Dr. Joanna Cybinska möchte ich für die Möglichkeit und die Durchführung der Photolumineszenzspektroskopie danken.

Dem gesamten Arbeitskreis Meyer danke ich für eine freundschaftliche und kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Besonders hervorzuhebende Personen die mir in Zeiten der Not Halt geboten haben, wissen davon und müssen nicht explizit genannt werden.

Tagungsbeitrag

- [1] M. Beran, G. Meyer
Crystal structure of Na_3MoCl_6 – a new 3-1-6 phase with molybdenum(III)
ECM 26, Darmstadt, Germany, 29.8.-02.9.2010

Erklärung

„Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzen Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten, Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.“

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Martin Beran
Familienstand: Ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Geburtsdatum 15.04.1980 in Moers

Schulische Ausbildung und Studium

Städtische Grundschule Kippekausen	Juni 1986 bis Juni 1990
Otto-Hahn-Gymnasium Bensberg	August 1990 bis Mai 2000
Wehrdienst	Oktober 2000 bis Juli 2001
Studium der Chemie Universität zu Köln	Oktober 2001 bis Dezember 2007
Diplomprüfung	2007
Promotionsstudium an der Universität zu Köln	Seit 2008

Berufliche Erfahrungen

Studentische Hilfskraft	2006 - 2007
Wissenschaftlicher Mitarbeiter	seit 2007

Dipl. Chem. Martin Beran
Institut für Anorg. Chem.
AK Meyer
Tel. 0221/470-3353

Köln, den 1.12.2010

Martin Beran