

# **Komplexe des Mangans als potentielle Molekularmagnete**

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

vorgelegt von

**Nazife Cesur**

aus Zara/Sivas (Türkei)

Köln 2006

Berichterstatter: Prof. Dr. Gerd Meyer  
Prof. Dr. Axel Klein

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2006

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden im Zeitraum von Mai 2004 bis Mai 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich herzlich für die Möglichkeit dieser Arbeit zu schreiben. Darüber hinaus danke ich ihm für seine Unterstützung und sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese neuer Koordinationspolymere von Mangan(II)-Salzen mit organischen  $\sigma$ -Donor-Liganden. Dabei wird versucht, zwei bzw. mehrere Mangan-Zentren über eine diamagnetische Brücke geometrisch nahe zu bringen. Neben reinen Stickstoff-Liganden finden auch reine Sauerstoff- und N-/O-Misch-Liganden Verwendung. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Konkurrenzreaktionen unter reinen Stickstoff-Liganden (Pyridin-2,2'-Bipyridin) und unter reinen Stickstoff- und Sauerstoff-Liganden (TPT-Maleinsäure/TPT-Benzoesäure/1,10-Phenanthrolin-Benzoesäure) untersucht. Es schien weiterhin interessant zu untersuchen, wie das Verhalten der Mischliganden gegenüber Mangan(II)-Salzen ist, ob das Stickstoff- und/oder das Sauerstoff- bzw. beide Atome an einer Bindung am Mangan teilnehmen. Dabei wurde beobachtet, dass bei den Verbindungen  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  und  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  eine Koordination des Zentralatoms nur am Sauerstoffatom stattfindet. Bei weiteren Mischligandensystemen wie Picolinsäure und 2,6-Pyridindicarbonsäure finden Koordinationen über Sauerstoff- und Stickstoffatome statt, wodurch sehr interessante Strukturen entstehen. Die Verbindung  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_\infty$  ist aus kantenverknüpften Oktaeder-Dimeren aufgebaut, die untereinander dreidimensionale Koordinationspolymere ausbilden, während mit dem Ligand 2,6-Pyridindicarbonsäure Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  ausgebildet werden. Diese Verbindung besteht aus kantenverknüpften Dimeren, wobei die Verknüpfung der Manganzentren über zwei Sauerstoffatome realisiert wird. Bei der Verwendung von reinen Stickstoffliganden wie 4-Amino-1,2,4-Triazol mit  $\text{MnCl}_2$  erhält man Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$  und  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ . Bei diesen Strukturen erfolgt die Verbrückung der Mangan-Atome über die Stickstoffatome des Liganden. Um eine gezielte Mn-Mn-Verknüpfung zu erzielen, spielt die Auswahl der Liganden eine große Rolle. Bei der Verwendung von reinen Stickstoffliganden und N-/O-Mischliganden konnte man Mn-Mn-Abstände erzielen, während bei der Umsetzung von Stickstoff-Liganden mit Sauerstoffliganden nur einkernige Chelat-Einheiten synthetisiert wurden. Mit dem reinen Sauerstoffligand Benzol-1,3-dicarbonsäure erhält man die Verbindung  $[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/2}]_\infty$ , die durch kantenverknüpfte Oktaeder-Dimere charakterisiert ist und eine dreidimensionale Netzwerkstruktur darstellt. Mit Hilfe dieses Liganden konnten Manganzentren über Sauerstoffatome miteinander verknüpft werden. Sind die Koordinationsstellen des Liganden sehr nahe bei einander, so besteht die Gefahr, dass Chelatkomplexe entstehen, wie es mit

Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridin der Fall ist. Sind die potentiellen Koordinationsstellen sehr weit auseinander, so können eindimensionale Netzwerkstrukturen ausgebildet werden. 4,4'-Bipyridin stellt einen solchen Ligand dar. Bei der Verwendung dieses Liganden erhält man Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Die erhaltenen Koordinationsverbindungen wurden hauptsächlich röntgenographisch, spektroskopisch und gegebenenfalls thermisch untersucht. Die Verbindungen  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_\infty$ ,  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  wurden bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht.

## Abstract

New coordination polymers of Mn(II) with organic  $\sigma$ -donor ligands have been synthesized. The aim was to achieve two or more manganese centers in close vicinity to each other by diamagnetic bridging. Three types of ligands have been used: ligands providing only nitrogen atoms for coordination, ligands with only oxygen as coordinating centers and “mixed” ligands offering oxygen as well as nitrogen centers for coordination.

The coordination behaviour of manganese(II) with two or more different ligands of one type (e.g. pyridine/2,2'-bipyridine or TPT maleic acid/TPT benzoic acid/1,10-phenantroline-benzoic acid) was investigated in competing reactions.

An interesting point is the question, whether the nitrogen atoms, the oxygen atoms or both atoms in a molecule participate in the coordination of the cation. In the compounds  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  and  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  the coordination of the manganese cation occurs exclusively via the oxygen centers.

In other systems with “mixed” ligands like picolinic acid and 2,6-pyridine-dicarboxylic acid the central metal cation is coordinated by oxygen as well as nitrogen atoms which leads to interesting structures with coordination polymers. The compound  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_\infty$  is built up by edge-linked octahedra which form dimers. These dimers form three-dimensional coordination polymers. In contrast, the reaction of Mn(II) with 2,6-pyridine-dicarboxylic acid yields crystals of the composition  $[\text{MnBr}(\text{pds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ , in which dimers of edge-linked octahedra are present. The Mn(II) centers are linked by two oxygen atoms.

The reaction of the N-ligand 4-amino-1,2,4-triazole with  $\text{MnCl}_2$  yields crystals of  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$  and  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ . In both structures, the manganese atoms are linked by the nitrogen atoms of the ligand.

In order to obtain a Mn-Mn-linkage, the choice of the ligand plays a key role. The investigations show that the use of “pure N-ligands” or N/O-ligands leads to indirect Mn-Mn-interactions mononuclear chelating complexes.

With the “pure” O-donor benzene-1,3-dicarboxylic acid, however, the coordination polymer  $[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/2}]_\infty$  is formed, which consists of dimers formed by edge-linked octahedra. The manganese atoms are linked by the oxygen atoms of the ligand.

Generally, the distance between the coordinating centers in a ligand is of major importance. When the centers are too close to each other like in phenantroline, chelating complexes without bridging of the metal centers are formed. In the cases where the coordinating centers of the ligands are located in a greater distance from each other, like in 4,4'-bipyridine, one-

dimensional coordination polymers are formed. In the reaction of 4,4'-bipyridine with  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  crystals of the compound  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]$  are formed.

The obtained complex compounds were investigated by X-ray methods and IR/Raman spectroscopy. In several cases their thermal behaviour was studied. The magnetic properties of  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_\infty$ ,  $[\text{MnBr}(\text{pds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  were investigated.

<b>I EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>II ALLGEMEINER TEIL</b> .....	<b>4</b>
<b>II.1 Röntgenographische Methoden zur Strukturbestimmung</b> .....	<b>4</b>
2.1.1 <i>Strukturfaktoren</i> .....	4
2.1.2 <i>Patterson-Methode</i> .....	5
2.1.3 <i>Direkte Methoden</i> .....	6
2.1.4 <i>Strukturverfeinerung</i> .....	6
2.1.5 <i>Kristallographische R-Werte</i> .....	7
2.1.6 <i>Absorptionskorrektur</i> .....	8
2.1.7 <i>Extinktion</i> .....	8
2.1.8 <i>Temperaturfaktor</i> .....	9
2.1.9 <i>Pulverdiffraktometrie</i> .....	9
2.1.10 <i>Einkristallstrukturanalyse mit dem Imaging Plate Diffraction System</i> .....	10
2.2 <i>Infrarot- und Ramanspektroskopie</i> .....	11
2.3 <i>Thermische Analyse</i> .....	11
2.4 <i>Solvothermalsynthese/Säureaufschlussbomben</i> .....	12
2.5 <i>Magnetische Meßmethoden</i> .....	12
<b>2.6 Allgemeines zu den Oxidationsstufen +II und +III des Mangans</b> .....	<b>14</b>
<b>2.7 Ligandeneigenschaften von organischen N-Heterocyclen</b> .....	<b>15</b>
<b>2.8 Struktur und Eigenschaften der ausgewählten Liganden</b> .....	<b>16</b>
2.8.1 <i>Pyridin</i> .....	18
2.8.2 <i>2,2`-Bipyridin</i> .....	18
2.8.3 <i>4,4`-Bipyridin</i> .....	19
2.8.4 <i>1,10-Phenanthrolin</i> .....	20
2.8.5 <i>Pyridin-2-carbonsäure und Allgemeines zu Carbonsäuren</i> .....	20
2.8.6 <i>2,6-Pyridindicarbonsäure</i> .....	21
2.8.7 <i>4-Amino-1,2,4-Triazol</i> .....	22
2.8.8 <i>2,4,6-Tris-2-pyridyl-1,3,5-triazin</i> .....	22
2.8.9 <i>4-Aminobenzamid</i> .....	23
<b>2.9 Die Affinität des Mangans zu Stickstoff</b> .....	<b>23</b>

<b>III EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1 Verzeichnis verwendeter Geräte</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2 Verzeichnis verwendeter Chemikalien</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3 Verzeichnis verwendeter Computerprogramme</b> .....	<b>26</b>
<b>3.4 Synthese von Mangan(II)-halogeniden mit Stickstoff-Liganden</b> .....	<b>28</b>
3.4.1 Darstellung von Kristallstruktur von $[MnBr_2(py)_4](py)$ .....	28
3.4.2 Darstellung von $[MnCl_2(py)_4][MnCl_2(bpy)_2]$ .....	28
3.4.3 Darstellung von $[MnBr_2(py)_2(bpy)][MnBr_2(bpy)_2]$ .....	28
3.4.4 Darstellung von $[MnBr_2(bpy)_2]$ und $[MnBr_{4/2}(bpy)]_\infty$ .....	28
3.4.5 Darstellung von $[Mn(NO_3)_2(4,4'-bpy)(H_2O)_2]$ .....	29
3.4.6 Darstellung von $[Mn(pic)_2(H_2O)_2](CH_3CN)_{1/2}$ .....	29
3.4.7 Darstellung von $[Mn(pic)_{4/2}]_\infty$ .....	29
3.4.8 Darstellung von $[Mn(pic)_2(H_2O)_2]NO_3$ .....	29
3.4.9 Darstellung von $[MnBr(Hpds)_{2/2}(H_2O)_2]H_2O$ .....	29
3.4.10 Darstellung von $[MnBr_{4/2}(phen)]_\infty$ .....	30
3.4.11 Darstellung von $[MnCl_{4/2}(phen)]_\infty$ .....	30
3.4.12 Darstellung von $[Mn_2(CH_3COO)_4(phen)_3](H_2O)_6$ .....	30
3.4.13 Darstellung von $[Mn(OH)(phen)_2(OBz)](HBz)(H_2O)_3$ .....	30
3.4.14 Darstellung von $[Mn_3(CH_3COO)_6(TPT)_2]$ .....	30
3.4.15 Darstellung von $[MnCl_2(TPT)(H_2O)](H_2O)$ .....	31
3.4.16 Darstellung von $[Mn(CH_3COO)_2(TPT)(H_2O)](H_2O)$ .....	31
3.4.17 Darstellung von $[Mn(NO_3)_2(TPT)(H_2O)]$ .....	31
3.4.18 Darstellung von $[MnCl(TPT)(Hmaleat)(H_2O)](H_2O)$ .....	31
3.4.19 Darstellung von $[MnBr(TPT)(Hmaleat)(H_2O)](H_2O)$ .....	32
3.4.20 Darstellung von $[Mn_3Cl_6(amtri)_6]$ .....	32
3.4.21 Darstellung von $[MnCl_2Cl_{2/2}(amtri)_{2/2}]_\infty$ .....	32
3.4.22 Darstellung von $[MnBr_2(ambenz)_2(EtOH)_2]$ .....	32
3.4.23 Darstellung von $[MnCl_2(ambenz)_2(EtOH)_2]$ .....	32
3.4.24 Darstellung von $[Mn_3(OH)(CH_3COO)_5(H_2O)](CH_3CN)$ .....	33
3.4.25 Darstellung von $[Mn(CH_3COO)_3Mn(CH_3COO)_2]H_2O$ .....	33
3.4.26 Darstellung von $[Mn_4(CH_3COO)_{10}(H_2O)_4]_\infty$ .....	33
3.4.27 Darstellung von $[Mn(1,3-bz)_{6/3}]_\infty$ .....	33

<b>IV SPEZIELLER TEIL</b> .....	<b>34</b>
<b>4.1 Kristallstruktur von <math>[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})</math></b> .....	<b>34</b>
<b>4.2 Kristallstruktur von <math>[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]</math></b> .....	<b>38</b>
<b>4.3 Kristallstruktur von <math>[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]</math></b> .....	<b>42</b>
<b>4.4 Kristallstruktur von <math>[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]</math></b> .....	<b>46</b>
<b>4.5 Kristallstruktur von <math>[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}</math></b> .....	<b>49</b>
4.5.1 <i>Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit 2,2'-Bipyridin-Liganden</i> .....	53
<b>4.6 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]</math></b> .....	<b>54</b>
<b>4.7 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}</math></b> .....	<b>58</b>
<b>4.8 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}</math></b> .....	<b>61</b>
4.8.1 <i>Schwingungsspektrum von <math>[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}</math></i> .....	63
4.8.2 <i>Pulverröntgenographische Untersuchungen an <math>[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}</math></i> .....	64
<b>4.9 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3</math></b> .....	<b>66</b>
4.9.1 <i>Schwingungsspektrum von <math>[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3</math></i> .....	68
4.9.2 <i>Pulverröntgenographische Untersuchungen an <math>[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3</math></i> .....	69
4.9.3 <i>Thermische Analysen von <math>[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3</math></i> .....	70
<b>4.10 Kristallstruktur von <math>[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}</math></b> .....	<b>73</b>
4.10.1 <i>Schwingungsspektrum von <math>[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}</math></i> .....	76
4.10.2 <i>Pulverröntgenographische Untersuchungen an <math>[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}</math></i> .....	77
4.10.3 <i>Magnetische Untersuchungen an <math>[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}</math></i> .....	78
4.10.4 <i>Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit Picolinat und 2,6-Pyridindicarboxylat als Liganden</i> .....	80
<b>4.11/12 Kristallstruktur von <math>[\text{MnX}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}</math> mit <math>\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-</math></b> .....	<b>82</b>
4.12.1 <i>Schwingungsspektrum von <math>[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}</math></i> .....	84
4.12.2 <i>Pulverröntgenographische Untersuchungen an <math>[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}</math></i> .....	85
<b>4.13 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6</math></b> .....	<b>87</b>
4.13.1 <i>Schwingungsspektrum von <math>[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6</math></i> .....	90

---

<b>4.14 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3</math></b> .....	<b>92</b>
<b>4.15 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]</math></b> .....	<b>96</b>
<b>4.16/17 Kristallstruktur von <math>[\text{MnX}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})</math> mit <math>\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-</math></b> .....	<b>100</b>
<b>4.18 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]</math></b> .....	<b>104</b>
<b>4.19/20 Kristallstrukturen von <math>[\text{MnX}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})</math> mit <math>\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-</math></b> ..	<b>107</b>
4.20.1 <i>Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit TPT-Liganden</i> .....	113
<b>4.21 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]</math></b> .....	<b>114</b>
<b>4.22 Kristallstruktur von <math>[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty</math></b> .....	<b>118</b>
4.22.1 <i>Schwingungsspektrum eines <math>[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty</math>- und <math>[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]</math>-Gemisches</i> .....	120
4.22.2 <i>Pulverröntgenographische Untersuchungen von <math>[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty</math>- und <math>[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]</math>-Gemisch</i> .....	121
4.22.3 <i>Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit 4-Amino-1,2,4-Triazol-Liganden</i> .....	123
<b>4.23/24 Kristallstruktur von <math>[\text{MnX}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]</math> für <math>\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-</math></b> .....	<b>125</b>
4.24.1 <i>Schwingungsspektren von <math>[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]</math> und <math>[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]</math></i> .....	129
4.24.2 <i>Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit 4-Aminobenzamid-Liganden</i> .....	132
<b>4.25 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})</math></b> .....	<b>134</b>
<b>4.26 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}</math></b> .....	<b>140</b>
<b>4.27 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty</math></b> .....	<b>144</b>
4.27.1 <i>Schwingungsspektrum von <math>[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty</math></i> .....	148
4.27.2 <i>Pulverröntgenographische Untersuchungen an <math>[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty</math></i> .....	149
4.27.3 <i>Magnetische Untersuchungen an <math>[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty</math></i> .....	150
<b>4.28 Kristallstruktur von <math>[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/2}]_\infty</math></b> .....	<b>154</b>
4.28.1 <i>Magnetische Untersuchungen an <math>[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/2}]_\infty</math></i> .....	159

<i>4.28.2 Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit Benzol-1,3-dicarboxylat-Liganden.....</i>	<i>162</i>
<b>V ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>163</b>
<b>VI LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>168</b>
<b>VII ANHANG .....</b>	<b>171</b>
<b>VIII DANKSAGUNG .....</b>	<b>220</b>

# I Einleitung

Magnetismus gibt es seit Anbeginn der Zeit. Schon im sechsten Jahrhundert vor Christus wurde von Thales von Milet Magnetismus bezogen auf Magnetit erwähnt. Viel später, im neunzehnten und zwanzigsten Jahrhundert bekam der Magnetismus eine feste theoretische Grundlage durch die Arbeiten von Faraday, Curie und van Vleck. Es wurde z.B. entdeckt, dass das magnetische Moment von Kupfer(II)-Acetat bei Raumtemperatur nicht dem entspricht, was man für ein Kupferkation erwarten würde. Es wurde gezeigt, dass Kupfer(II)-Acetat im festen Zustand als Dimer vorliegt und die Kupfer(II)-Ionen stark antiferromagnetisch austauschgekoppelt sind. Ziel war es Informationen über die Struktur der untersuchten Verbindung unter Verwendung magnetischen Methoden zu gewinnen [1].

1980 wurde durch die Publikation von T. Lis von der Universität Wroclaw ein ganz neues wissenschaftliches Gebiet eröffnet. Es ging um die Synthese und Struktur eines dodekanuklearen Manganclusters,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ , oft als „ $\text{Mn}_{12}$ “ abgekürzt [2]. Die ersten physikalischen Untersuchungen der  $\text{Mn}_{12}$ -Familie wurden 1988 über das Benzoesäurederivat von  $\text{Mn}_{12}$  veröffentlicht [3]. Zum ersten Mal am 10.03.1993 wurde bewiesen, dass  $\text{Mn}_{12}$  eine langsame Relaxation der Magnetisierung zeigt. Dies war eine Beobachtung, die zu einer Explosion der Forschung auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus führte. Noch im selben Jahr wurde gezeigt, dass  $\text{Mn}_{12}$  in zwei magnetisierten Zuständen stabil ist, mit einer erheblichen Hysterese in der Magnetisierung [4]. Dieses Verhalten von  $\text{Mn}_{12}$  wurde Superparamagnetismus genannt. Erst drei Jahre später wurde der Begriff „Einzelmolekülmagnet“ (Single molecule magnet, SMM) geprägt. Durch weitere magnetische Messungen an Proben wurde bestätigt, dass das langsame Relaxationsverhalten eine molekulare Eigenschaft ist und auf intermolekulare Wechselwirkungen nicht angewiesen ist.

Ein weiterer Typ Cluster besteht aus vier Manganionen, die über Oxid, Halogenide und einige andere Liganden verknüpft sind [5] [6]. Die meisten haben einen  $S = 9/2$  Grundzustand. Diese Cluster-Familie ist sehr wichtig, da die einzelnen Moleküle eine endliche, wenn auch schwache Wechselwirkung untereinander haben. Die Untersuchung solcher Moleküle nimmt in der Forschung eine besondere Rolle ein, da man zeigen kann, wie intermolekulare Wechselwirkungen die magnetischen Eigenschaften beeinflussen können [7] [8] [9].

Magnetismus ist eine Eigenschaft der Materie, deren Ursache in der Beschaffenheit der Elektronenhülle der einzelnen Atome liegt. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die Orientierung des Spins der Elektronen. Treten in den Atomen einer Verbindung nur gepaarte

Spins auf, so spricht man von Diamagnetismus. In paramagnetischen Verbindungen hingegen sind einige Spins ungepaart und weisen daher ein magnetisches Moment auf. Aufgrund der statistischen Verteilung sind diese Momente allerdings gemittelt, so dass kein Gesamtmoment resultiert. Dies ändert sich, wenn ein magnetisches Feld angelegt wird, da sich nun die Spins im Magnetfeld orientieren. Nach Abschalten des Feldes orientieren sich die Spins wieder statistisch im Raum.

Die Voraussetzung für einen Magneten mit gerichtetem magnetischen Moment ist daher die Kopplung der Spins der Atome. Diese verbindet die mikroskopischen Eigenschaften der einzelnen Atome zu einer makroskopischen Größe. Die Kopplung der Spins konkurriert mit der temperaturabhängigen, statistischen Verteilung um den Ordnungszustand, was sich durch eine Magnetisierung bei Temperaturabsenkung zeigen kann. Man unterscheidet zwischen direkten und indirekten Kopplungsmechanismen. Bei der direkten Kopplung paaren sich die Spins aufgrund ihrer räumlichen Nähe (etwa 3-5 Å). Diese tritt beispielsweise in Metallen wie Eisen, Kobalt und Nickel auf. Dass diese Metalle trotzdem kein permanentes magnetisches Moment aufweisen, liegt an der Ausbildung von Domänen mit einem resultierenden Moment (*Weiss'sche* Bezirke), die wiederum statistisch verteilt sind. Die genannten Metalle werden als ferromagnetisch bezeichnet; in ihnen sind innerhalb der *Weiss'schen* Bezirke alle Spins gleichgerichtet. Sind die Spins antiparallel angeordnet, so dass sich die magnetischen Momente aufheben, so spricht man von Antiferromagnetismus. Besteht trotz antiparalleler Ausrichtung noch ein geringes magnetisches Moment, so hat man es mit Ferrimagnetismus zu tun.

Die Elektronenspins der Atome sind aber auch in der Lage, indirekt zu koppeln. Ein solcher Mechanismus ist der Superaustausch. Dabei können die Spins über ein verbrückendes, paramagnetisches Atom durch antiferromagnetische Wechselwirkungen miteinander koppeln. Dazu sollten die koppelnden Atome gewinkelt angeordnet sein, da hierbei die größtmögliche Überlappung der Orbitale gewährleistet ist [10] [11].

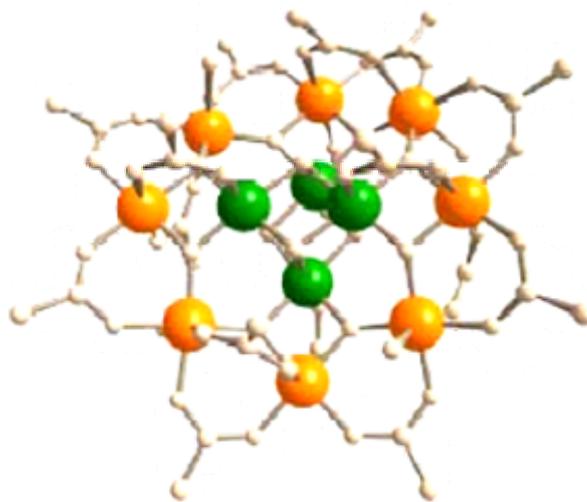
Ein molekularer Magnet zeichnet sich nun dadurch aus, dass er eine abgeschlossene Einheit mit gerichtetem Moment ist. Dieses entsteht ausschließlich durch Kopplungen innerhalb des Moleküls, zumeist durch Superaustausch. Die meisten molekularen Magnete sind Cluster aus paramagnetischen Ionen, die in ein organisches Ligandengerüst eingebunden sind, welches abschirmend gegenüber den anderen Molekülen wirkt. Es resultiert dann ein Molekül mit einem ferrimagnetischen Grundzustand mit zum Teil hohem Gesamtspin.

Die Darstellung neuer Verbindungen mit bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften gehört nach wie vor zu den vornehmlichen Aufgaben der Chemie.

Festkörperverbindungen spielen in solcher Forschung eine erhebliche Rolle, weil sie die Grundlage für industriell genutzte Bereiche wie z.B. Festkörperkatalyse, Mikroelektronik oder Supraleitfähigkeit bilden.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollte durch geeignete Auswahl von organischen Stickstoff- und/oder Sauerstoff-Liganden versucht werden, zwei bzw. mehrere Mangan(II)-Kerne ( $d^5$ -high-spin) über Liganden wie z.B. N,  $O^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CH_3COO^-$  miteinander zu verknüpfen, so dass Spinpaarungen durch verbrückende Liganden eintreten („Superaustausch“). In  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4](CH_3COOH)_2(H_2O)_4$  (abgekürzt:  $Mn_{12}$ ) liegt der indirekte Mangan-Mangan-Abstand bei 280 pm. Es gibt aber auch Veröffentlichungen [12], die über indirekte Abstände weit über 300 pm berichten und trotzdem intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Natürlich ist so eine Wechselwirkung viel schwächer als bei  $Mn_{12}$ . Interessant ist es in dem Bereich weiter zu forschen, weil solche Einzelmolekülmagnete wie  $Mn_{12}$  (Abb.: 1) und Analoga bzw. ähnliche Komplexe einen Zugang zu „ultimativen“ Datenspeichern extrem hoher Speicherkapazität ermöglichen.

Bei der Auswahl der geeigneten organischen Liganden muss man mehrere Faktoren beachten. Eine ausführliche Diskussion hierzu befindet sich in dem Kapitel „Auswahl der Liganden“.



**Abbildung 1:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4](CH_3COOH)_2(H_2O)_4$ , „ $Mn_{12}$ “  
orange Kugeln:  $Mn^{III}$ , grüne Kugeln  $Mn^{IV}$  [1]

## II Allgemeiner Teil [13] [14]

### II.1 Röntgenographische Methoden zur Strukturbestimmung

#### 2.1.1 Strukturfaktoren

Kennt man den Auslenkungsfaktor und die Elementarzelle für eine „Einatom-Struktur“, mit einer Atomlage im Nullpunkt, kann man die Streuamplitude  $F_{c(l)}$  für jeden Reflex  $hkl$  berechnen.

$$F_{c(l)} = f_l \cdot \exp(-2\pi^2 U d^{*2}) \quad \text{für } f_l : \text{Atomformfaktor} \quad (1)$$

Nun ist es wichtig zu untersuchen, wie sich eine zweite Atomsorte im Inneren der Elementarzelle auf die Streuamplituden auswirkt. Für das zweite Atom gilt dasselbe Translationsgitter wie für das erste, die Beugungsgeometrie ist also identisch. Aber die zweite resultierende Streuwelle erleidet wegen der räumlichen Versetzung des zweiten Translationsgitters um den interatomaren Abstandsvektor eine Phasenverschiebung. Für die Phasenverschiebung  $\Phi_i$  der beliebigen Atomsorte  $i$  gelten folgende drei Komponenten:

$$\Delta\Phi_{i(a)} = 2\pi \frac{x_i a}{a/h} \quad \Delta\Phi_{i(b)} = 2\pi \frac{y_i b}{b/k} \quad \Delta\Phi_{i(c)} = 2\pi \frac{z_i c}{c/l} \quad (2)$$

$x_i, y_i, z_i$ : Lageparameter

Für die Streuwelle der Atomsorte  $i$  resultiert eine Phasenverschiebung nach folgender Gleichung:

$$\Phi_i = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (3)$$

Man kann die Streuwelle wegen der zusätzlichen Phaseninformation als komplexe Größe beschreiben. Es gibt zwei Möglichkeiten: zum einen kann man dies entweder durch eine

Exponentialfunktion mit imaginärem Exponenten oder mit Hilfe der Eulerschen Formel als Summe eines cosinus-Glieds des Realteils  $A$ , und eine sinus-Glieds des Imaginärteils  $B$  darstellen.

$$\text{Exponentialfunktion: } F_c(\text{Atom } i) = f_i \cdot e^{i\Phi_i} \quad (4)$$

$$\text{Eulersche Formel: } F_c(\text{Atom } i) = f_i(\cos\Phi_i + i \sin\Phi_i) = A_i + i B_i \quad (5)$$

$$(A_i = f_i \cos\Phi_i; B_i = f_i \sin\Phi_i) \quad (6)$$

Der Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil und der Betrag der Streuamplitude bzw. der Phase werden durch die folgende Gleichung dargestellt.

$$|F| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad \rightarrow \quad \Phi = \arctan (B/A) \quad (7)$$

Diese Gleichung ist gültig für eine bestimmte Atomsorte  $i$ , die mit den Atomkoordinaten  $x_i, y_i, z_i$  vom Nullpunkt der Elementarzelle entfernt ist. Die für die gesamte Struktur resultierende Streuwelle nennt man Streufaktor  $F_c$ ; er ergibt sich für jeden Reflex  $hkl$  durch Summation nach folgender Gleichung:

$$F_c = \sum_1 f_i \{ \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \} \quad (8)$$

Daraus resultiert folgende Gleichung für den Phasenwinkel:

$$\Phi = \arctan (\sum_i f_i \sin\Phi_i) / \sum_i f_i \cos\Phi_i = \arctan (\sum B_i / \sum A_i) \quad (9)$$

### 2.1.2 Patterson-Methode

Nach Patterson berechnet man eine Fouriersynthese unter Verwendung der experimentell zugänglichen  $|F_{hkl}|_0$ -Werte als Fouriersynthese, woraus folgende Funktionen resultieren:

$$P_{XYZ} = \frac{1}{V^2} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^2 \cdot \cos 2\pi(hX + kY + lZ) \quad (10)$$

Der Unterschied zwischen Fouriersynthese und Pattersonfunktion besteht darin, dass die Pattersonfunktion Maxima an Endpunkten von Vektoren zwischen Atomschwerpunkten zeigt. Bei Fouriersynthesen erhält man für die Elektronendichteverteilung  $\rho(XYZ)$  Maxima an jenen Stellen, an denen sich Atome im Kristall befinden.

Sind  $N$  Atome in einer Zelle vorhanden, so werden mit einer Pattersonreihe  $N(N-1)+1$  Vektoren berechnet, die alle von einem Punkt ausgehen. Die interatomaren Abstände entsprechen in ihrer Richtung und Stärke den interatomaren Vektoren im Kristall, doch ist ihr Ursprung nicht definiert. Die Anwendung der Patterson-Methode bringt Erfolg, wenn in einer Elementarzelle nur wenige Schweratome vorhanden sind, deren Streuvermögen wesentlich höher ist als das der übrigen Atome.

### 2.1.3 Direkte Methoden

Die Ursprünge der Direkten Methoden liegen in Arbeiten von Harker und Kasper. Man nennt diese Direkter Methoden, weil sie auf der Ausnutzung von Zusammenhängen zwischen den Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und den Phasen beruhen, also eine direkte Lösung des Phasenproblems versuchen. Von grundlegender Bedeutung für die Anwendung direkter Methoden ist ein von *Sayre* entdeckter Zusammenhang, der in folgender Gleichung dargestellt wird.

$$F_{hkl} = \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h, k-k', l-l'} \quad (11)$$

Diese Gleichung besagt, dass man den Strukturfaktor eines Reflexes  $hkl$  aus der Summe von Produkten der Strukturfaktoren aller Reflexpaare berechnen kann, die jeweils der Bedingung genügen, dass ihre Indices sich zu denen des gesuchten Reflexes addieren, z.B.

$$E_{321} = E_{100} \cdot E_{221} + E_{110} \cdot E_{221} + E_{111} \cdot E_{210} \quad \text{usw.} \quad (12)$$

### 2.1.4 Strukturverfeinerung

Zur Verfeinerung eines mittels Direkter Methoden oder Patterson-Synthese erhaltenen ersten Strukturmodells, das noch Fehler in seinen Parametern enthält, findet die Methode der kleinsten Fehlerquadrate Anwendung.

### 2.1.5 Kristallographische R-Werte

Als Kriterium für die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Struktur Faktoren, und damit für die Güte einer Strukturbestimmung, werden Gütekriterien verwendet. Am häufigsten wird der R-Wert verwendet. Die folgende Gleichung stellt den Zusammenhang dar.

$$R = \frac{\sum \| |F_0| - |F_c| \|}{\sum |F_0|} \quad (13)$$

mit  $F_0$  : beob. Strukturfaktor

$F_c$  : berech. Strukturfaktor

Je niedriger dieser Wert ist, umso besser stimmen die beobachteten Struktur Faktoren mit den berechneten überein. Der R-Wert besagt aber nur wenig über die Richtigkeit einer Struktur. Einen wesentlichen Einfluss auf den R-Wert übt die Qualität der experimentell bestimmten Daten aus.

Mit 100 multipliziert gibt der R-Wert die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden an. Bei diesem Wert gehen die Wichtungen nicht ein, die bei der Verfeinerung des Strukturmodells verwendet wurden. Die Wichtungen sind enthalten im gewogenen R-Wert  $wR$ , bei dem direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen eingehen. Dies wird mit folgender Gleichung verdeutlicht:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{\sum_{hkl} w (F_0^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_0^2 - F_c^2)}{\sum_{hkl} w (F_0^2)^2}} \quad (14)$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist der „Gütefaktor“ oder „*Goodness of fit*“, der durch die folgende Gleichung dargestellt wird:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{m - n}} \quad (15)$$

$m$  : Anzahl der Reflexe und  $n$  : Zahl der Parameter

Hier geht in der Differenz  $m-n$  auch der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein.  $S$  sollte bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung Werte um 1 annehmen.

### 2.1.6 Absorptionskorrektur

Röntgenstrahlung wird auf dem Weg durch den Kristall durch verschiedene physikalische Prozesse wie elastische (Rayleigh-) und inelastische (Compton-) Streuung oder Ionisation geschwächt. Diese Absorptionseffekte wachsen etwa mit der 4. Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und etwa der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung an. Sie können durch den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  in folgender Gleichung beschrieben werden.

$$dI/I = \mu dx, \text{ also } I = I_0 e^{-\mu x} \quad (16)$$

$\mu$  gibt an, um welchen Faktor die Intensität eines Röntgenstrahls geschwächt wird, wenn er den Weg  $x$  durchläuft, und wird in  $\text{cm}^{-1}$  oder  $\text{mm}^{-1}$  angegeben.

Bei der numerischen Absorptionskorrektur werden für jeden Reflex die Wellenlänge von ein- und ausfallendem Strahl aus dem Kristallformat und seiner Orientierung berechnet.

### 2.1.7 Extinktion

Ein weiterer wichtiger Effekt, den man nach optimaler Verfeinerung des kompletten Strukturmodells berücksichtigen muss, ist, dass die beobachteten Strukturformfaktoren  $F_0$  niedriger als die berechneten  $F_c$ -Werte liegen. Dies kann durch sogenannte Extinktionseffekte verursacht werden, die man in Primär- und Sekundär-Extinktion unterteilen kann. Reale Kristalle besitzen eine Mosaikstruktur, die dazu führt, dass der reflektierte Strahl gegenüber dem einfallenden Strahl eine höhere Divergenz und reduzierte Kohärenz zeigt, so dass er den Kristall verlässt, ohne selbst nochmals Beugungseffekte zu verursachen.

Bei der Primärextinktion wird der an einer stark streuenden Netzebene reflektierte Strahl selbst zum Primärstrahl, der durch weitere Reflektion selbst geschwächt wird. Unter Sekundärextinktion versteht man einen Vorgang, bei dem der Primärstrahl in den oberen Schichten des Kristall durch eine stark reflektierende Netzebene bereits so stark geschwächt wird, dass die tieferen Schichten nur noch schwächer „beleuchtet“ werden, so dass insgesamt

für den ganzen Kristall dieser Reflex geschwächt wird. An den  $F_c$ -Werten wird bei den Strukturbestimmungen ein Korrekturfaktor  $\varepsilon$  mit verfeinert:

$$F_c(\text{korr}) = \frac{F_c}{(1 + \varepsilon F_c^2 \lambda^3 / \sin 2\theta)^{1/4}} \quad (17)$$

$\lambda$  : Wellenlänge

$\theta$  : Beugungswinkel

### 2.1.8 Temperaturfaktor

Der Temperaturfaktor wirkt sich auf die Intensität der gebeugten Strahlen aus. Als Folge der Wärmebewegung führen Atome Schwingungen um ihre Gleichgewichts- oder Ruhelagen aus. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die thermische Schwingung zu, wodurch Phasendifferenzen zwischen den gestreuten Wellen entstehen. Die Intensität der Streustrahlung wird gemindert. Nach Debye und Waller korrigiert man den sich auf das ruhende Atom beziehenden Atomfaktor  $f_0$  mit dem Temperaturfaktor B, der ein zusätzliches Dämpfungsglied darstellt.

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) \quad (18)$$

Man kann B mit der mittleren Auslenkung  $u$  des Atoms senkrecht zur reflektierenden Netzebene in Verbindung bringen. So folgt für B:

$$B = 8\pi^2 u^2 \quad (19)$$

### 2.1.9 Pulverdiffraktometrie

Mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers lässt sich eine pulverförmige Substanz röntgenographisch untersuchen. Zur Messung wird die gut zerriebene Probe auf einen Flächenträger aufgetragen. Das Messprinzip beruht auf der Registrierung der Reflexintensitäten in Form von „Peak-Profilen“, wobei die Registrierung mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers erfolgt. Bei den Szintillationszählern treffen Röntgenquanten auf einen Detektor, der ihre Energie in Fluoreszenzlicht umwandelt. Die entstandenen Lichtquanten

lösen auf einer Photokathode Photoelektronen aus, deren Strom in einem Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt wird. Die Pulvermethode ermöglicht z.B. die Verfeinerung der Gitterkonstanten bekannter Substanzen oder die Bestimmung der Gitterkonstanten unbekannter Verbindungen, von denen keine Einkristalle zur Analyse zur Verfügung stehen.

### 2.1.10 Einkristallstrukturanalyse mit dem Imaging Plate Diffraction System

Bei der IPDS-Methode wird der Einkristall auf eine drehbare Achse montiert, die senkrecht zum Röntgenstrahl steht. Die gebeugten Röntgenstrahlen werden auf einer kreisförmigen Platte, der sogenannten Image Plate registriert, die nach der Messung mit einem Laser abgetastet werden kann. Das Image Plate ist eine Bildplatte, beschichtet mit Europium-dotiertem Bariumchloridfluorid, die die auftreffenden, gebeugten Röntgenstrahlen durch bestimmte Elektronenanregungsprozesse speichern kann. Durch Bestrahlung mit weißem Licht kann die Platte wieder in den Ausgangszustand versetzt und so eine weitere Messung durchgeführt werden. Die Aufnahme weniger Platten bei der Messung eines Einkristalls wird als „Hunten“ bezeichnet und ermöglicht bereits die (grobe) Bestimmung der Elementarzelle. Für einen vollständigen Intensitäts-Datensatz werden etwa 90-100 Aufnahmen benötigt, was stark vom Kristallsystem des Kristalls abhängt.



**Abbildung 2:** Image Plate Diffraction System (IPDS)

## 2.2 Infrarot- und Ramanspektroskopie

In Feststoffen können Paare oder Gruppen von miteinander verbundenen Atomen durch Absorption von Strahlung mit einer charakteristischen Frequenz in angeregte Schwingungszustände gebracht werden. Diese Frequenzen liegen bei Festkörpern im Bereich von  $10^{12}$  Hz bis  $10^{13}$  Hz. Wird mit elektromagnetischer Strahlung auf einen Feststoff eingestrahlt, so kann entweder die Intensität der Absorption (IR-Spektroskopie) oder die Intensität der Streuung (Ramanspektroskopie) gemessen werden. Während bei der IR-Spektroskopie ein breites Frequenzband eingestrahlt und mit Hilfe der Fouriertransformation die Intensität der Absorption in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt wird, verwendet man bei der Ramanspektroskopie monochromatisches Licht. Neben der Rayleigh-Streuung, die die Frequenz des eingestrahnten Lichts besitzt, lässt sich die wesentlich schwächere und im Vergleich zur eingestrahnten Frequenz um die Frequenz eines Schwingungsübergangs veränderte Raman-Streuung beobachten.

IR- und Ramanspektren von Festkörpern sind zumeist komplex und zeigen viele Banden, die einem bestimmten Schwingungsübergang zugeordnet werden können. Mit Hilfe der Spektren lassen sich häufig funktionelle Gruppen identifizieren. In Festkörpern ist dies besonders gut bei Komponenten mit kovalenten Bindungen möglich. Anhand der Lage der Absorptionsbanden ist nicht nur eine Aussage über die Bindungsverhältnisse innerhalb dieser Atomgruppen (z.B. Einfach- oder Doppelbindung) sondern auch zwischen verschiedenen Atomgruppen möglich (z.B. Wasserstoffbrücken) [15].

## 2.3 Thermische Analyse

Bei der thermischen Analyse werden physikalische und chemische Materialeigenschaften als Funktion der Temperatur gemessen. Dazu gehören die Enthalpie, die Wärmekapazität, die Masse und der thermische Ausdehnungskoeffizient.

Die Methoden der thermischen Analyse lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermo-Analyse (DTA).

Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung einer Substanz als Funktion der Temperatur mit der Zeit gemessen, und bei der Differenz-Thermo-Analyse wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem inerten Referenzmaterial als Funktion der Temperatur untersucht. Für die Messung werden 15 – 30 mg Substanz in einen Probentiegel gegeben und neben dem Referenztiegel in die DTA-Apparatur eingesetzt. Mit Hilfe von zwei

Thermoelementen können dann die Temperaturen von Referenztiegel und Probe aufgezeichnet werden, und man erhält auf diese Art und Weise DTA-Signale. Zusätzlich sind die Tiegel über den Probenträger mit einer Waage verbunden, womit die Gewichtsveränderung in Abhängigkeit von der Temperatur registriert wird. Die gesamte Messung erfolgt unter Schutzgas, um sauerstoff- bzw. luftempfindliche Proben vor Zersetzung zu schützen.

#### **2.4 Solvothermalsynthese/Säureaufschlussbomben**

Säureaufschlussbomben sind kleine Autoklaven und können sowohl zur Vorbereitung von Proben zur chemischen Analyse als auch zur solvothermalen Synthese von Verbindungen eingesetzt werden. Die Autoklaven bestehen aus einem Edelstahlgehäuse, in welches Teflonbehälter eingesetzt werden, um die Reaktionspartner vom Metallgehäuse zu isolieren. Bei Beschädigung können die Tefloneinsätze ersetzt werden. Durch einfache Verschlüsse und formschlüssige Dichtungen können Solvothermalsynthesen bei bis zu 250°C und einem Druck von bis zu 82 bar ohne Verlust an Lösungsmittel oder Edukt durchgeführt werden. Die Autoklaven werden in senkrecht stehenden Röhrenöfen auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Durch programmierbare Regler, die mit dem Ofen und dem zugehörigen Thermoelement verbunden sind, werden die Öfen gesteuert. Damit ist es möglich, genaue Vorgaben über Heizrate, Abkühlrate und Verweildauer bei der gewünschten Zieltemperatur einzustellen.

#### **2.5 Magnetische Meßmethoden [16, 17]**

Die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes sind ein direktes Abbild seines elektronischen Zustandes. Das magnetische Verhalten des Stoffes wird durch die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  charakterisiert. Sie ist, physikalisch gesehen, der Proportionalitätsfaktor, der die Magnetisierung  $M$ , die der Stoff in einem Magnetfeld erfährt, mit der Stärke des Feldes  $H$  in Beziehung setzt.

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \tag{20}$$

Da  $\chi$  eine dimensionslose Größe ist, wählt man für die Vergleichbarkeit die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  mit  $V_{\text{m}}$  als molarem Volumen:

$$\chi_{\text{mol}} = \chi \cdot V_{\text{mol}} \quad (21)$$

Diamagnetismus tritt bei allen Stoffen auf, als Folge gepaarter Elektronen. Ein angelegtes äußeres Magnetfeld induziert in den Orbitalen gemäß der Lenzschen Regel einen elektrischen Kreisstrom, der ein Magnetfeld erzeugt, welches ersterem entgegengesetzt ist. Deshalb ist bei Substanzen die nur gepaarte Elektronen haben, und die als diamagnetisch bezeichnet werden, die Suszeptibilität negativ ( $\chi_{\text{mol}} < 0$ ). Sie ist weder temperatur- noch magnetfeldabhängig. Diamagnetische Stoffe werden von einem inhomogenen Magnetfeld abgestoßen.

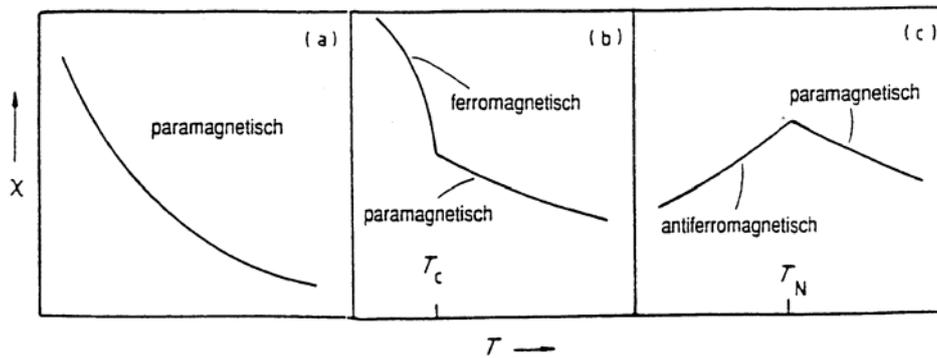
Paramagnetismus ist temperaturabhängig und wird nur bei Stoffen mit ungepaarten Elektronen beobachtet. Diese richten sich in einem äußeren Magnetfeldes aus und bewirken so eine zusätzliche magnetische Induktion parallel zum angelegten Magnetfeld. Die paramagnetische Suszeptibilität ist damit größer Null ( $\chi_{\text{mol}} > 0$ ) und ist etwa um den Faktor 100 größer als die diamagnetische. Für paramagnetische Stoffe lässt sich aus den experimentell ermittelten Suszeptibilitäten ein effektives mittleres magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  angeben,

$$\mu_{\text{eff}} = 1/N_{\text{L}} \cdot \sqrt{3RT\chi_{\text{mol}}} \cong 2,828\sqrt{\chi_{\text{mol}}T} \quad (22)$$

wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $N_{\text{L}}$  die Loschmidt-Zahl kennzeichnen. Beim Antiferromagnetismus sind die permanenten magnetischen Momente unterhalb einer bestimmten Temperatur  $T_{\text{N}}$ , der antiferromagnetischen Néel-Temperatur, antiparallel ausgerichtet. Oberhalb  $T_{\text{N}}$  zeigt die Suszeptibilität paramagnetisches Verhalten. Es gilt mit der paramagnetischen Néel-Temperatur  $\Theta$ :

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T + \Theta} \quad (23)$$

Hierbei bedeuten  $C$  die Curie-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\Theta$  die Weissche Konstante. Trägt man in einem Diagramm  $\chi$  gegen  $T$  auf, so lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wie in Abb. 3 gezeigt darstellen.



**Abbildung 3:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität eines paramagnetischen (a), ferromagnetischen (b) und antiferromagnetischen Materials (c) [18]

Zur Berechnung der effektiven magnetischen Momente für die Verbindungen der Elemente der ersten Übergangsreihe genügt häufig eine Näherungsformel, die ausschließlich die Elektronenspins berücksichtigt und daher als sogenannte „spin-only“-Formel bezeichnet wird:

$$\mu_{\text{eff}} = g(S(S+1))^{1/2} \quad (24)$$

Hierbei bedeutet  $S$  die Gesamtspinzahl und der  $g$ -Wert für ein freies Elektron beträgt zwei.

## 2.6 Allgemeines zu den Oxidationsstufen +II und +III des Mangans [19]

Die typischste und stabilste Oxidationsstufe des Mangans ist +II. Das  $\text{Mn}^{2+}$ -Kation liegt meist im high-spin-Zustand vor. Die Oxidations- und Reduktionsbeständigkeit von  $\text{Mn}^{2+}$  wird im allgemeinen der symmetrischen  $d^5$ -Konfiguration zugeschrieben. Allerdings ergibt sich aus der high-spin-Konfiguration keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE), und die Stabilitätskonstanten seiner high-spin-Komplexe, die überdies kinetisch unbeständig sind, liegen daher niedriger als diejenigen vergleichbarer Komplexe benachbarter  $M^{2+}$ -Kationen. Da keine LFSE erzielt wird, werden auch keine speziellen geometrischen Anordnungen bevorzugt. Daraus resultiert, dass die Stereochemie des Mangans(II) im Vergleich zu anderen  $M(\text{II})$  vielfältiger ist. Aus ethanolischen Lösungen sind grüngelbe Kristalle von Mangansalzen zu isolieren, die tetraedrisch in Form von  $[\text{MnX}_4]^{2-}$ -Ionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) vorliegen. Bekannt ist eine Reihe von Addukten  $[\text{MnX}_2\text{L}_2]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) von oktaedrischer oder tetraedrischer

Geometrie, in denen der Donorligand L ein N-, P- oder As-Atom sein kann. Die bekannte gut charakterisierte Verbindung [Mn(Phthalocyanin)] erweckt ein großes Interesse, da die Manganphthalocyanine bei der Photosynthese möglicherweise eine wichtige Rolle spielen. Bei der Umsetzung des  $\text{MnCO}_3$  mit wässriger EDTA-Lösung gelangt man zu einer Reihe recht komplexer Spezies, darunter das siebenfach koordinierte  $[\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , das eine bekappt trigonal-prismatische Struktur besitzt. Bei diesem Anion,  $[\text{Mn}(\eta^2\text{-NO}_3)_4]^{2-}$ , hat Mangan die Koordinationszahl 8 und ist dodekaedrisch umgeben.

Für die Spinpaarung in  $\text{Mn}^{2+}$  muss eine erhebliche Energie aufgebracht werden, und sie wird nur mit Liganden wie  $\text{CN}^-$  und  $\text{CNR}$  erreicht, die ganz rechts in der spektrochemischen Reihe stehen. Es wird angenommen, dass in den low-spin-Komplexen wie z.B.  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^{2+}$  ein merklicher  $\pi$ -Bindungsanteil vorhanden ist.

Mangan(III) wirkt in wässriger Lösung stark oxidierend und zeigt eine deutliche Neigung zur Disproportionierung in Mn(IV) und Mn(II). Allerdings kann man die Oxidationsstufe +III durch O-Donorliganden stabilisieren. Mn(III) erzeugt man vorwiegend durch Reduktion von  $\text{KMnO}_4$  oder durch Oxidation von Mn(II). Nahezu alle Mangan(III)-Komplexe sind oktaedrisch, haben eine high-spin-Konfiguration und weisen magnetische Momente auf, die dem reinen spin-only-Wert für vier ungepaarte Elektronen von 4,9 BM sehr nahe kommen. Sie sind vor allem auch deshalb interessant, weil man aufgrund des Jahn-Teller-Effekts Verzerrungen erwartet. Beim Einleiten von Luft in wässrige Lösungen von Mn(II) und  $\text{CN}^-$  wird der dunkelrote Cyanokomplex  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  gebildet. Dieser Komplex ist der wichtigste oktaedrische low-spin-Komplex von Mn(III). Bekannt ist auch  $[\text{MnX}_5]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ); das entsprechende Chlorid-Ion ist, zumindest in Verbindung mit dem Kation  $[\text{bipyH}_2]^{2+}$ , ein erwähnenswertes Beispiel für einen quadratisch pyramidalen Mangankomplex.

## 2.7 Ligandeneigenschaften von organischen N-Heterocyclen [20]

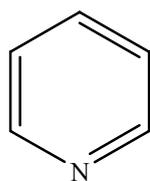
Im Jahre 1923 führte G. N. Lewis eine neue Definition für Säuren und Basen ein, die auf der Elektronenpaar-Donor- bzw. -Akzeptor-Fähigkeit beruht. Nach Lewis ist eine Base ein Elektronenpaar-Donor und eine Säure ein Elektronenpaar-Akzeptor.

Später führte Pearson das HSAB-Konzept (*"principle of hard and soft acids and bases"*) ein, das besagt, dass stabile Säure-Base-Komplexe aus der Kombination von harten Säuren und harten Basen bzw. von weichen Säuren und weichen Basen resultieren, während die Kombination von harten Säuren mit weichen Basen bzw. von weichen Säuren mit harten Basen weniger bevorzugt ist. Die Bindung zwischen harten Säuren und Basen hat häufig mehr

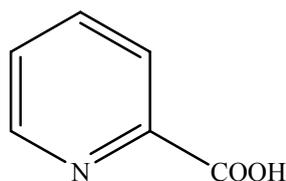
ionischen, zwischen weichen Säuren und Basen mehr kovalenten Charakter. Das HSAB-Konzept gewinnt eine große Bedeutung bei der Einstufung der Basizität bzw. Acidität von N-Heterocyclen. Aber eine deutliche Zuordnung von Stickstoff-Donorliganden im Sinne des Hart-/Weich-Konzeptes innerhalb der Kategorien ist nicht immer möglich. Zum Beispiel ist das Stickstoff-Atom wegen seiner geringen Größe hart, aber das Vorhandensein polarisierbarer Substituenten kann sein Verhalten beeinflussen. Pyridin ist z.B. erheblich weicher als Ammoniak und gehört damit in den Grenzbereich. Dies kann damit zusammenhängen, dass Pyridin in der Lage ist,  $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Zentralatom einzugehen. Das klassische Bild einer kovalenten Bindung ist das einer  $\sigma$ -Donor-Akzeptor-Bindung. Außerdem herrschen zwischen Ligand und Metall zusätzliche  $\pi$ -Wechselwirkungen, die einen entscheidenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes haben können. Eine bedeutende Rolle bei der Auswahl des Liganden spielt die Basizität. Aufgrund der  $sp^2$ -Hybridisierung des Stickstoffatoms wird die Elektronegativität von Stickstoff erhöht, wodurch aber die Basizität und die Protonenaffinität erniedrigt werden.

In vorliegendem Abschnitt werden nun die ausgewählten organischen Liganden vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet worden sind. Es handelt sich um unterschiedliche N- und/oder O-Donorliganden, die mit verschiedenen Mn(II)-Salzen umgesetzt wurden.

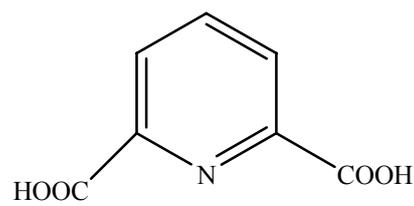
## 2.8 Struktur und Eigenschaften der ausgewählten Liganden



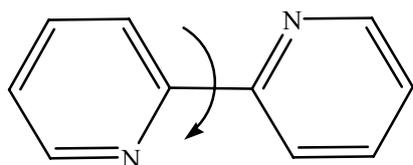
Pyridin („py“)



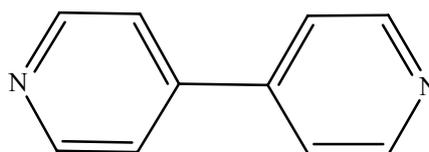
Pyridin-2-carbonsäure („pic“)



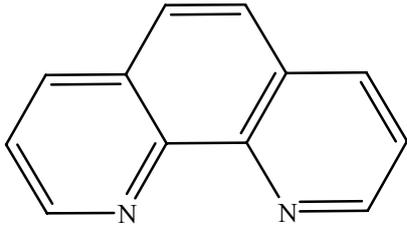
2,6-Pyridindicarbonsäure („pds“)



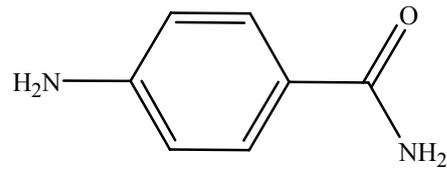
2,2'-Bipyridin („bpy“)



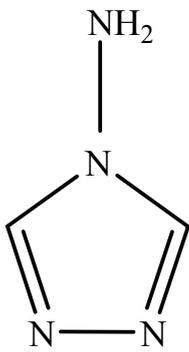
4,4'-Bipyridin („4,4'-bpy“)



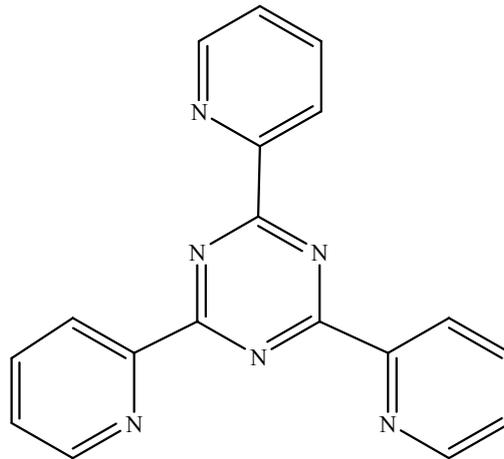
1,10-Phenanthrolin („phen“)



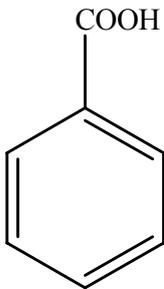
4-Aminobenzamid („ambenz“)



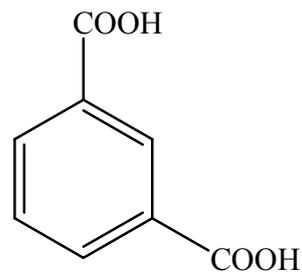
4-Amino-1,2,4-Triazol („amtri“)



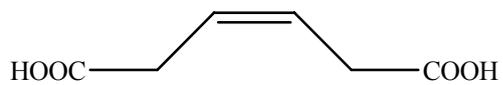
2,4,6-Tri-2-pyridyl-1,3,5-triazin („TPT“)



Benzoessäure („benz“)



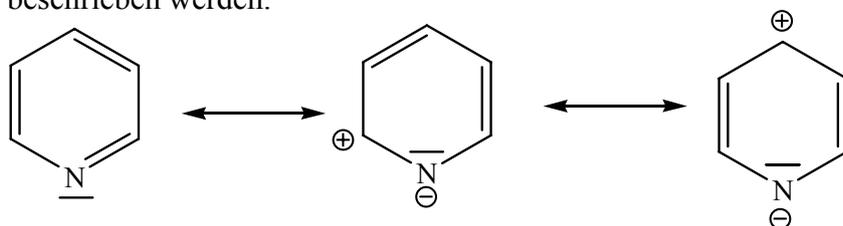
1,3- Benzoldicarbonsäure („1,3-bz“)



Maleinsäure („maleat“)

### 2.8.1 Pyridin [21]

Pyridin zählt zu den elektronenarmen  $6\pi$ -Aromaten; die Stabilisierungsenergie beträgt 130 kJ/mol. Der Austausch einer CH-Gruppe in Benzol gegen ein  $sp^2$ -hybridisiertes N-Atom verändert sowohl die Geometrie als auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Im Pyridin ist die C-N-Bindung mit 1,338 Å kürzer als die C-C-Bindungen mit 1,392 Å; der C-N-C-Winkel beträgt nur  $111,9^\circ$ . Diese negative Abweichung gegenüber  $120^\circ$  kann damit erklärt werden, dass das Elektronenpaar am Heteroatom den p-Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Zentrums erhöht. Das Elektronenpaar des  $sp^2$ -hybridisierten N-Atoms ist senkrecht zur  $\pi$ -Ebene orientiert. Die erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte am N-Atom bedingt die Basizität und Nukleophilie sowie die Reaktivität. Pyridin kann durch neutrale und dipolare Grenzstrukturen beschrieben werden.

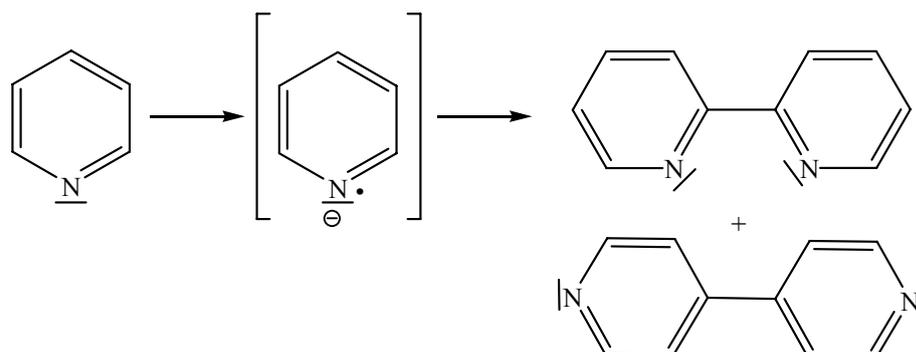


**Schema 1:** Mesomere Grenzstrukturen des Pyridins

Pyridin bildet mit Lewis-Säuren relativ beständige Addukte. Mit Übergangsmetall-Ionen sind stabile Komplexe des Pyridins bekannt; dazu gehören zahlreiche  $\sigma$ -gebundene Komplexe mit Nullwertigen Metallen, während  $\pi$ -Komplexe selten sind. Der  $pK_a$  des Pyridins ist 5,23.

### 2.8.2 2,2'-Bipyridin

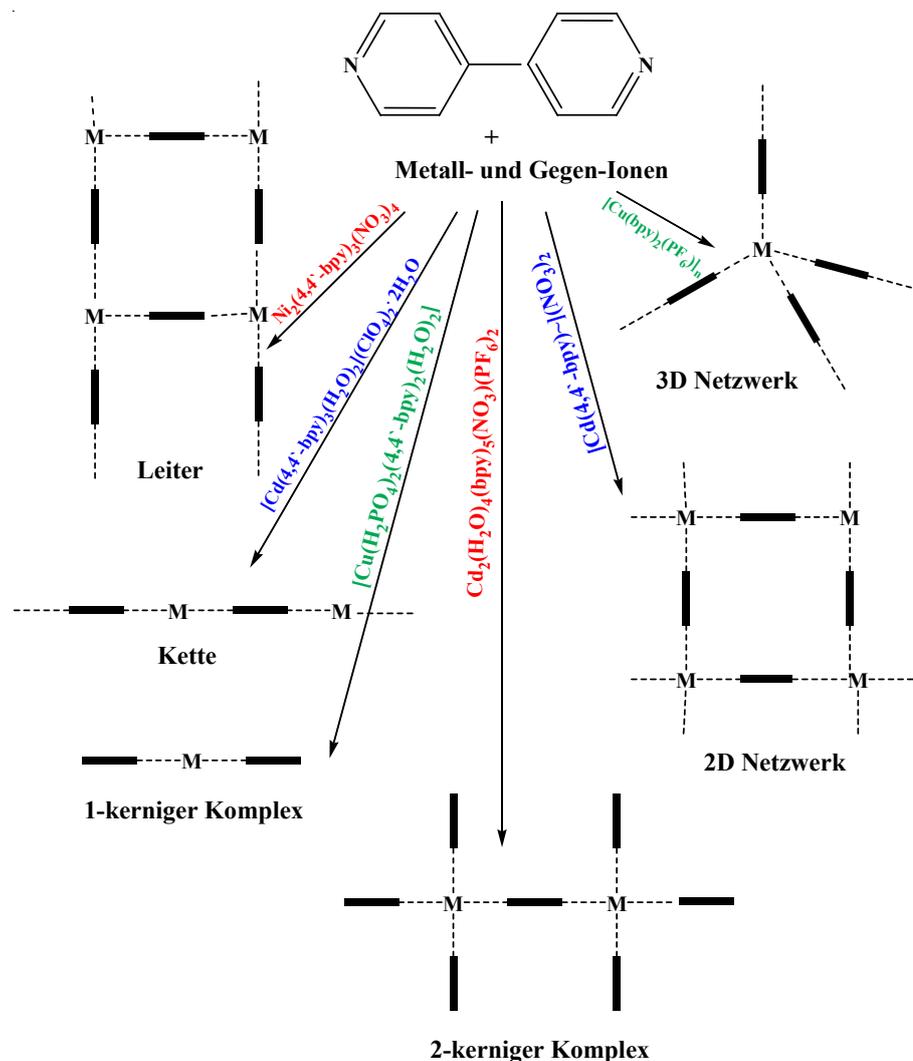
Über ein intermediäres Pyridin-Radikal-Anion kann sowohl 2,2'-Bipyridin als auch 4,4'-Bipyridin gebildet werden. 2,2'-Bipyridin ist ein klassischer, zweizählig ungesättigter Amin-Ligand. Diese Art von Liganden bildet in der Regel Chelatkomplexe aus. Das Donoratom ist ein Teil eines aromatischen Rings und dieser kann als  $\pi$ -Akzeptor fungieren.



**Schema 2:** Dimerisierung des Pyridin-Radikal-Anions [22]

### 2.8.3 4,4'-Bipyridin

4,4'-Bipyridin, ein häufig verwendeter Ligand, ist ein  $\sigma$ -Donor (freie Elektronenpaare am Stickstoff) und ein  $\pi$ -Akzeptor [23-28]. 4,4'-Bipyridin stellt zwei Stickstoffatome, die weit voneinander entfernt sind, für eine Koordination zur Verfügung. Es sind vielfältige Architekturen bekannt. Aufgrund der Struktur kann 4,4'-Bipyridin in Verbindung mit Metallionen als einzähniger terminaler Ligand [29] auftreten. Zweikernige [30] Komplexe sind ebenso wie eindimensionale Ketten [31-33] und Leiterstrukturen [34-35] bekannt. 4,4'-Bipyridin kann auch außerordentliche, exotische Netzwerkstrukturen mit Übergangsmetall-Ionen ausbilden. Das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion bildet mit 4,4'-Bipyridin sehr interessante dreidimensionale Netzwerkstrukturen, bei der Reaktion mit  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  wird eine leiterartige Struktur bevorzugt. Weitere strukturelle Vielfältigkeiten des Liganden bezüglich der Koordination mit Übergangsmetall-Ionen werden in Schema 3 dargestellt [36].



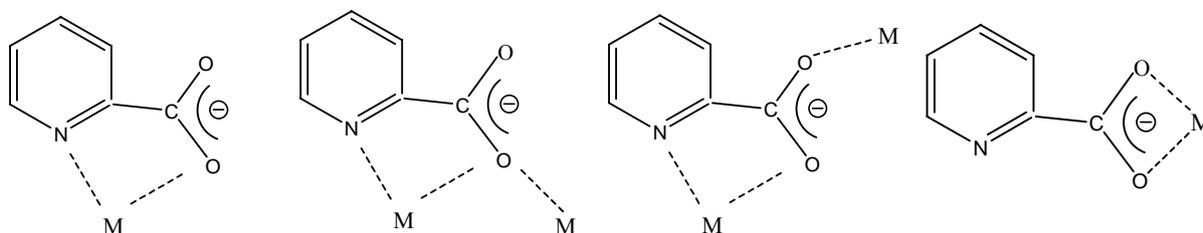
Schema 3: Bekannte Netzwerkstrukturen des Liganden 4,4'-Bipyridin

### 2.8.4 1,10-Phenanthrolin

Durch Einbau von weiteren Kohlenstoffatomen in das 2,2'-Bipyridin-Gerüst wird das aromatische System erweitert. Die höhere Gesamtelektronendichte zieht eine erhöhte  $\sigma$ -Donorfähigkeit (Basizität) nach sich. Ursache für diesen Sachverhalt ist, dass das  $\sigma$ - und  $\pi$ -Gerüst sich nicht vollständig entkoppeln. 1,10-Phenanthrolin ist ein zweizähniger Ligand und bildet in der Regel Chelatkomplexe unter Ausbildung 5-gliedriger Chelatringe.

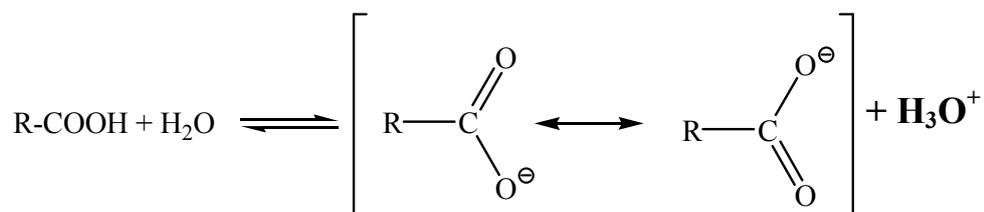
### 2.8.5 Pyridin-2-carbonsäure und Allgemeines zu Carbonsäuren

Pyridin-2-carbonsäure (Picolinsäure) ist aufgebaut aus einem Pyridin-Ring, der an der C2-Position durch eine Carbonsäure-Gruppe substituiert ist. Durch den Einbau dieser funktionellen Gruppe wird die Anzahl der potentiellen Koordinationsstellen erhöht. Der organische Ligand besitzt drei Positionen für die Koordination. Diese Positionen sind von unterschiedlichem Charakter: Das Stickstoffatom im Ring und die beiden Sauerstoffatome der Carbonsäure machen Pyridin-2-carbonsäure zu einem potentiell zweizähnig-verbrückenden [37] oder dreizähnig-verbrückenden Liganden [38] für  $M^{2+}$  als Zentralion.



**Schema 4:** Koordinationsmöglichkeiten des Metalls an Picolinsäure

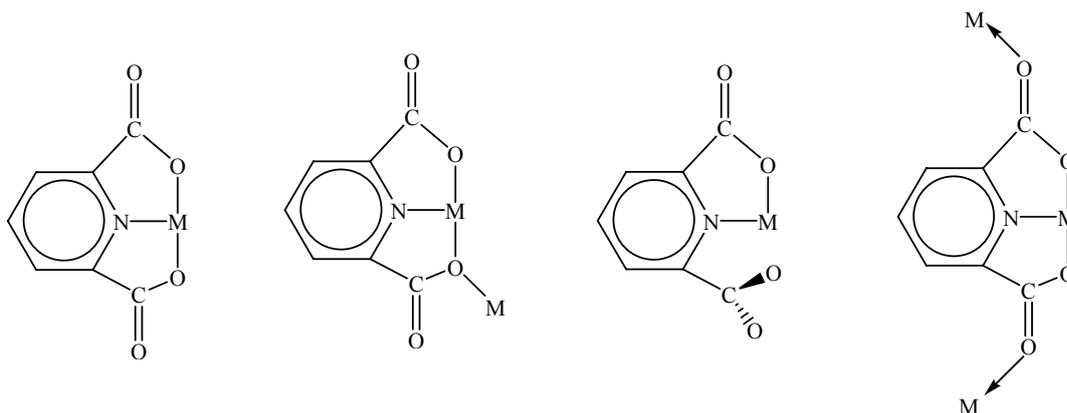
Carbonsäuren sind schwache Säuren, deren Säurecharakter in wässriger Lösung über das Dissoziationsgleichgewicht durch die Bildungstendenz des mesomeriestabilisierten Anions, des Carboxylat-Ions, und des hydratisierten Protons bestimmt wird.



**Schema 5:** Dissoziationsgleichgewicht von Carbonsäuren in Wasser [39]

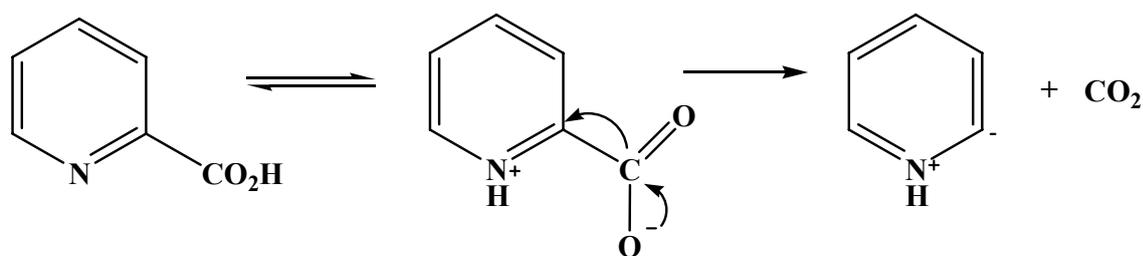
### 2.8.6 2,6-Pyridindicarbonsäure

2,6-Pyridindicarbonsäure ist aufgebaut aus einem Pyridin-Ring, der an den C2- und C6-Positionen durch Carbonsäure-Gruppen substituiert ist. Durch den Einbau dieser funktionellen Gruppen wird die Anzahl der potentiellen Koordinationsstellen erhöht. Der organische Ligand besitzt fünf potentielle Koordinationsstellen. 2,6-Pyridindicarbonsäure kann wie Pyridin-2-carbonsäure sowohl chelatisierend als auch verbrückend wirken.



**Schema 6:** Koordinationsmöglichkeiten eines Metallions an 2,6-Pyridindicarbonsäure [40]

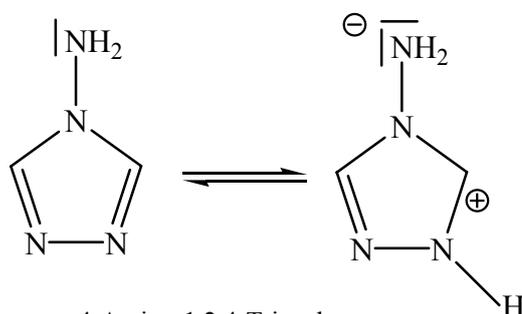
Die Monocarbonsäuren haben Trivialnamen, die in der Regel in der Literatur verwendet werden: 2-, 3- und 4-Carbonsäuren heißen Picolin-, Nicotin- und Isonicotinsäuren. Alle sind schwächere Säuren als die Benzoesäure und liegen vor allem als Zwitterionen vor. Im sauren Medium kann eine Veresterung und im alkalischen Medium eine Alkylierung am Stickstoff auftreten. Alle diese Monocarbonsäuren können leicht decarboxylieren, und die Leichtigkeit der Decarboxylierung steigt in der Reihenfolge  $2 > 4 > 3$ . Dieser Ablauf verläuft vermutlich über die zwitterionische, tautomere Form.



**Schema 7:** Darstellung der zwitterionischen, tautomeren Form der Picolinsäure und ihre Decarboxylierung [21]

### 2.8.7 4-Amino-1,2,4-Triazol

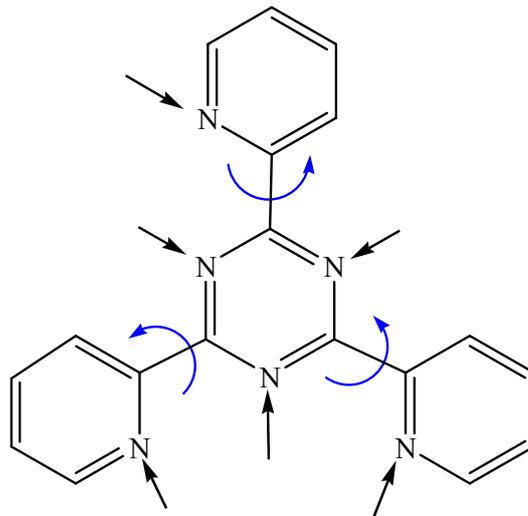
Liganden wie Triazole und speziell 4-Amino-1,2,4-Triazol sind vielfältige Liganden, die insbesondere mit Übergangsmetallen zahlreiche interessante Koordinationsverbindungen eingehen. Dieser Ligand stellt vier potentielle Koordinationsstellen für das Mangan-Atom zur Verfügung, zwei Stickstoffatome im Ring direkt nebeneinander, ein Stickstoffatom im Fünfring mit einer Aminogruppe. Diese Aminogruppe besitzt einen +M-Effekt, wodurch die Elektronendichte im Ring vergrößert wird [41]. Somit werden die benachbarten Stickstoffatome im Ring aktiviert.



**Schema 8:** Tautomere Formen von 4-Amino-1,2,4-Triazol

### 2.8.8 2,4,6-Tris-2-pyridyl-1,3,5-triazin

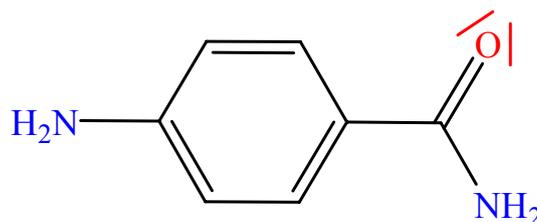
Der Kern des Liganden TPT besteht aus einem 1,3,5-Triazin-Ring, der dreifach an den Positionen 2,4 und 6 durch Pyridinringe substituiert ist. Der so aufgebaute TPT-Ligand weist eine symmetrische und eine asymmetrische Anordnung von drei zweizähligen und einer einzähligen Koordination auf. Aber durch die freie Drehbarkeit der C-C-Bindung wird eine Strukturvorhersage mit dem Mangan-Kation erschwert. Eine interessante und nützliche Eigenschaft an diesem Liganden ist sein delocalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, das möglicherweise für eine Übertragung der Elektronen zwischen den verbrückten Manganzentren sorgt. Eine so gelungene Übertragung zwischen beiden Metallzentren kann zu außergewöhnlichen dreidimensionalen Netzwerkstrukturen führen, bei denen Mn-Mn-Zentren sich nahe kommen und magnetische Eigenschaften aufweisen können.



**Schema 9:** Darstellung der freien Drehbarkeit im Liganden und die möglichen Koordinationsstellen

### 2.8.9 4-Aminobenzamid

4-Aminobenzamid ist ein N/O-Mischligand. Er besitzt zwei verschiedene funktionelle Gruppen, eine Carbonsäureamid- und eine  $\text{-NH}_2$ -Gruppe und stellt somit drei Koordinationsstellen für das Metallatom zur Verfügung. Allerdings sollte mit diesem Liganden keine Chelatisierung zu erwarten sein, da die funktionellen Gruppen durch ihre para-Stellung zu weit auseinander stehen und zudem starr eingebunden sind.

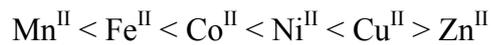


## 2.9 Die Affinität des Mangans zu Stickstoff [11]

Nach dem Pearson-Konzept ist  $\text{Mn}^{2+}$  eine harte Säure und nach Irving-Williams ziehen harte Ionen der Erdalkalimetalle und der ersten Übergangsmetalle, die keine oder wenige d-Elektronen haben, die Atome in der Folge  $\text{O} > \text{N} > \text{S}$  vor. Die weicheren Metallionen besitzen eine größere Zahl von d-Elektronen und bevorzugen Ligandenatome in der folgenden Reihenfolge  $\text{S} > \text{N} > \text{O}$ . Das Verhalten eines sauren oder basischen Zentrums im Sinne von

hart oder weich, ist durch die Substituentenatome beeinflussbar. Es ist möglich, durch Anlagerung von weichen, polarisierbaren Substituenten ein hartes Zentrum weicher zu machen, und in umgekehrter Weise kann ein elektronenziehender Substituent die Weichheit eines Zentrums verringern.

1953 postulierte Irving Williams die Reihenfolge der Stabilität gleichartiger Komplexe der zweiwertigen Ionen der ersten Übergangsreihe, ungeachtet der beteiligten Liganden, und stellte folgende Reihenfolge auf, also eine Umkehrung der Reihenfolge der Ionenradien:



## III Experimenteller Teil

### 3.1 Verzeichnis verwendeter Geräte

Gerätebezeichnung	TYP	Hersteller
Pulverdiffraktometer	$\theta/2\theta$ STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Imaging-Plate-Diffraction-System	IPDS I S/N 48029	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Imaging-Plate-Diffraction-System II	IPDS II	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Generatoren und Röntgenröhren	Verschiedene Typen	Seifert, Ahrensburg; Enraf-Nonius, Delft /NL; Stoe & Cie, Darmstadt /D
Infrarotspektrometer	IFS 66v/S	Fa. Bruker, Rheinstetten /D
Differenz-Thermo-Analyse	TA1	Mettler-Instrumente AG, Schweiz

### 3.2 Verzeichnis verwendeter Chemikalien

Bezeichnung	Formel	Reinheit/ Konzentration	Herkunft
Mangan(II)-acetat-tetrahydrat	$\text{MnO}_4\text{C}_4\text{H}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	> 98%	Alfa Aesar
Mangan(II)-acetylacetonat	$\text{MnO}_4\text{C}_{10}\text{H}_{11}$	> 98%	Merck, Darmstadt
Mangan(II)-bromid	$\text{MnBr}_2$	99%	Acros/ Organics
Mangan(II)-chlorid-dihydrat	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	> 98%	Merck, Darmstadt
Mangan(II)-perchlorat-tetrahydrat	$\text{MnCl}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	> 98%	Alfa Aesar
Mangan(II)-nitrat-tetrahydrat	$\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	> 98%	Fluka
Pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	>99%	Merck, Darmstadt
Pyridin-2-carbonsäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	>98%	Fluka
2,6-Pyridindicarbonsäure	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	>98%	Fluka
2,2'-Bipyridin	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	>99%	Merck, Darmstadt

4,4'-Bipyridin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	>99%	Merck, Darmstadt
2,4,6-Tri-2-pyridyl-1,3,5-triazin	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>6</sub>	>99%	Merck, Darmstadt
2-Aminopyridin	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	>99%	Merck, Darmstadt
4-Amino-1,2,4-Triazol	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	>99%	Merck, Darmstadt
4-Aminobenzamid	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	>98%	Merck, Darmstadt
1,10-Phenanthrolin-Hydrat	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	>99%	Fluka
Benzoessäure	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	>99%	Fluka
Benzol-1,3-dicarbonsäure	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	>99%	Acros/ Organics
Maleinsäure	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	>98%	Merck, Darmstadt
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	98%	Merck, Darmstadt
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	98%	Merck, Darmstadt
Acetonitril	CH <sub>3</sub> CN	>99%	Merck, Darmstadt
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	>99%	Merck, Darmstadt
Eisessig	CH <sub>3</sub> COOH	>99-100%	Riedel-de Haen
Kaliumhydroxid	KOH	>99%	Merck, Darmstadt

### 3.3 Verzeichnis verwendeter Computerprogramme

Programm	Verwendung
SHELXS-97 [42]	Berechnung von Strukturvorschlägen aus Diffraktometerdaten unter Verwendung der Pattersonsynthese und der Direkten Methoden
SHELXL-97 [43]	Verfeinerung der Strukturparameter durch Fourier- und Differenzfourier-Synthese, „least-squares“- Verfahren; Berechnung der Streufaktoren gemäss <i>International Tables for Crystallography</i> , Vol. C
Stoe Win XPOW [44]	Programmpaket zur Steuerung von Pulverdiffraktometern sowie zur Auswertung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen, zur Berechnung theoretischer Diffraktogramme aus Einkristalldaten und zur Gitterkonstantenverfeinerung

---

X-SHAPE [45]	Programm zur Kristallgestalt-Optimierung bei der Absorptionskorrektur
X-RED, X-STEP 32 [46] [47]	Programmpaket der Firma STOE zur Aufbereitung, Reduktion und zur Absorptionskorrektur von Einkristall-datensätzen; mithilfe von X-RED ist die Raumgruppenbestimmung aus den Auslöschungsbedingungen möglich
PLATON 32 [48]	Programmpaket u.a. zur Überprüfung der Symmetrie der gewählten Raumgruppe
WinGX	Programmpaket u.a. zur Darstellung von Differenzfourierkarten
Find it/ ICSD [49]	Datenbank der Einkristalldaten bekannter anorganischer Verbindungen
Conquest/ CSD [50]	Online-Datenbank der Einkristalldaten bekannter organischer und organometallischer Verbindungen
X-AREA	Programmpaket der Firma STOE zur Steuerung von Diffraktometern sowie zur Integration und Zellbestimmung von Einkristalldaten
Diamond 2.1e/ 3 [51]	Zeichenprogramm für Kristallstrukturen, G. Bergerhoff, Bonn

---

## 3.4 Synthese von Mangan(II)-halogeniden mit Stickstoff-Liganden

### 3.4.1 Darstellung von Kristallstruktur von $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$

Die Darstellung von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$  erfolgte durch Lösen von 0,5 mmol Mangan(II)-bromid in 20 ml Pyridin bei 50°C. Beim langsamen Abkühlen der gelben Lösung kristallisierte die Verbindung in Form von farblosen Prismen aus, die nur in Mutterlauge stabil sind. Ohne die Mutterlauge werden die Kristalle trüb.

### 3.4.2 Darstellung von $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$

$[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  entstand aus einer Lösung von 0,5 mmol  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 0,5 mmol 2,2'-Bipyridin in 20 ml Pyridin. Die Verbindung kristallisierte nach 10 Tagen in Form von gelben rechteckigen Kristallen aus.

### 3.4.3 Darstellung von $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$

$[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  entstand aus einer Lösung von 0,5 mmol  $\text{MnBr}_2$  und 0,5 mmol 2,2'-Bipyridin in 20 ml Pyridin. Die Verbindung kristallisierte nach 7 Tagen in Form von hellgelben rechteckigen Kristallen aus.

### 3.4.4 Darstellung von $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$ und $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_\infty$

Die Darstellung von  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  und  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})_2]_\infty$  erfolgte durch Lösen von 0,5 mmol  $\text{MnBr}_2$  und 0,5 mmol 2,2'-Bipyridin in 20 ml Ethanol. Beim langsamen Abkühlen fielen nach 2 Wochen orange Kristalle in zwei verschiedenen Formen aus.  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_\infty$  kristallisierte in Form von langen Stäbchen, während  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  in Form von rechteckigen Kristallen vorlag.

### 3.4.5 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Die Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  erfolgte durch langsame Zugabe von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu 0,5 mmol 4,4'-Bipyridin in 20 ml Ethanol. Die Verbindung kristallisiert nach isothermem Verdampfen des Lösemittels in sehr langen, dünnen farblosen Nadeln aus.

### 3.4.6 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$

Die Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$  gelingt durch Lösen von 0,5 mmol  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 0,5 mmol Pyridin-2-carbonsäure in einem Lösemittelgemisch Ethanol/Acetonitril im Verhältnis 1:2. Die Verbindung kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Lösung in Form von gelben Kristallen aus.

### 3.4.7 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_\infty$

Die Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_\infty$  gelingt durch Lösen von  $\text{MnBr}_2$ , Pyridin-2-carbonsäure, Benzoesäure und Kaliumhydroxid in Ethanol im Verhältnis 1:1:1:2. Nach dem Filtrieren fielen etwa nach zwei Wochen farblose, klare Prismen aus.

### 3.4.8 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

Die Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  erfolgte durch tropfenweise langsame Zugabe von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu 0,5 mmol Pyridin-2-carbonsäure in 20 ml Ethanol. Die Verbindung kristallisierte nach isothermem Verdampfen des Lösemittels in sehr großen grünen Kristallen aus.

### 3.4.9 Darstellung von $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  erfolgte durch Lösen von  $\text{MnBr}_2$ , 2,6-Pyridindicarbonsäure und Maleinsäure im Verhältnis 1:1:1 in 20 ml Ethanol bei 50°C. Nach einer Woche fielen farblose Kristalle in Form von farblosen Prismen aus.

### 3.4.10 Darstellung von $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$

Die Darstellung von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  erfolgte durch Lösen von 0,5 mmol  $\text{MnBr}_2$  und 0,5 mmol 1,10-Phenanthrolin-monohydrat in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die Verbindung kristallisierte nach isothermem Verdampfen des Lösemittels in stäbchenförmigen, gelben Kristallen aus.

### 3.4.11 Darstellung von $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$

$[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  entstand aus einer Lösung von  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 1,10-Phenanthrolin-monohydrat in 5 ml Ethanol in einem Teflon-Autoklaven bei 200°C mit einer Heizrate von 10°C/h und einer Kühlrate von 5°C/h. Die Verbindung kristallisierte in Form von gelben Stäbchen.

### 3.4.12 Darstellung von $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$

Die Darstellung von  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$  erfolgte durch Lösen von 0,5 mmol  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 mmol 1,10-Phenanthrolin-monohydrat und 0,5 mmol Maleinsäure in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die klar durchscheinenden Kristalle kristallisieren in Form von Prismen aus.

### 3.4.13 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HBz})(\text{H}_2\text{O})_3$

Die Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{benzoat})](\text{Benzoessäure})(\text{H}_2\text{O})_3$  erfolgte durch Zugabe von 0,5 mmol  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lösung von 0,5 mmol Benzoessäure und 0,5 mmol 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die Lösung wurde anschließend eingedampft. Nach Abkühlen der Lösung entstanden Kristalle, die in Form von Nadeln vorlagen.

### 3.4.14 Darstellung von $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$

Die Darstellung von  $[\text{Mn}_3(\text{TPT})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  erfolgte durch Lösen von 1 mmol  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 1 mmol TPT in 60 ml Ethanol. Die Mischung wurde für 3 h unter

Rückfluss gekocht. Nach isothermem Verdampfen des Ethanols fielen orange Kristalle in Form von Prismen aus.

#### **3.4.15 Darstellung von $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$**

Die Darstellung von  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  erfolgte durch Lösen von 0,5 mmol  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 0,5 mmol TPT in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die Verbindung kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Lösung in rechteckigen gelben Kristallen aus.

#### **3.4.16 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$**

Die Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  erfolgte durch Lösen von 0,5 mmol  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 0,5 mmol TPT in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die Verbindung kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Lösung in rechteckigen hellgelben Kristallen aus.

#### **3.4.17 Darstellung von $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$**

Die Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$  erfolgte durch tropfenweise langsame Zugabe von 0,5 mmol  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu 0,5 mmol TPT in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die Verbindung kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Lösung in gut ausgebildeten rechteckigen Kristallen aus.

#### **3.4.18 Darstellung von $[\text{MnCl}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$**

Die Darstellung von  $[\text{MnCl}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  erfolgte durch Zugabe von 0,5 mmol  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lösung von 0,5 mmol Maleinsäure und 0,5 mmol TPT in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die Lösung wurde anschließend eingedampft. Nach Abkühlen der Lösung entstanden gelbe Kristalle, die in Form von kleinen Stäbchen vorlagen.

**3.4.19 Darstellung von  $[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$** 

Die Darstellung von  $[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  erfolgte durch Zugabe von 0,5 mmol  $\text{MnBr}_2$  zu einer Lösung von 0,5 mmol Maleinsäure und 0,5 mmol TPT in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die Lösung wurde anschließend eingedampft. Nach Abkühlen der Lösung entstanden gelb-orange Kristalle, die in Form von kleinen Stäbchen vorlagen.

**3.4.20 Darstellung von  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$** 

Die Darstellung von  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$  gelang durch Lösen von 1 mmol  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 1 mmol 4-Amino-1,2,4-triazol in 30 ml Ethanol bei 50°C. Nach 21 Tagen fielen farblose, rundliche Kristalle aus.

**3.4.21 Darstellung von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$** 

Die Darstellung von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$  gelang durch Lösen von 1 mmol  $\text{MnCl}_2$  und 1 mmol 4-Amino-1,2,4-triazol in 30 ml Ethanol bei 50°C. Nach 21 Tagen fielen farblose, stäbchenförmige Kristalle aus.

**3.4.22 Darstellung von  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$** 

Die Darstellung von  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  erfolgte durch Lösen von 0,5 mmol  $\text{MnBr}_2$  und 0,5 mmol 4-Aminobenzamid in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die Verbindung kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Lösung in großen, gut ausgebildeten, leicht bräunlichen Kristallen aus.

**3.4.23 Darstellung von  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$** 

Die Darstellung von  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  erfolgte durch Lösen von 0,5 mmol  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 0,5 mmol 4-Aminobenzamid in 20 ml Ethanol bei 60°C. Die Verbindung kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Lösung in großen, gut ausgebildeten, leicht bräunlichen Kristallen aus.

**3.4.24 Darstellung von  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$** 

Die Darstellung von  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$  erfolgte durch Lösen von 0,5 mmol  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 0,5 mmol Picolinsäure in 20 ml Acetonitril bei 50°C. Die Verbindung kristallisierte beim langsamen Abkühlen der Lösung in blaßgelben Kristallen aus.

**3.4.25 Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$** 

$[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$  entstand aus einem Gemisch von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und TPT in 5 ml Acetonitril in einem Teflon-Autoklaven bei 175°C mit einer Heizrate von 10°C/h und einer Kühlrate von 5°C/h. Die Verbindung kristallisierte in Form von farblosen Stäbchen aus.

**3.4.26 Darstellung von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$** 

Die Darstellung von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  erfolgte durch langsames Zutropfen von 2-(Aminomethyl)-pyridin zu einer 0,5 molaren Lösung von  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Eisessig. Nach sehr langsamem Abdampfen des Ethanol fielen nach 40 Tagen große, farblose rechteckige Kristalle aus.

**3.4.27 Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/3}]_\infty$** 

Aufgrund der Unlöslichkeit der Benzol-1,3-dicarbonsäure in den gängigen Lösemitteln wurde  $[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/3}]_\infty$  lösemittelfrei unter Vakuum in Duranglasampullen bei 235°C mit  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und Benzol-1,3-dicarbonsäure im Verhältnis 1:1 umgesetzt.

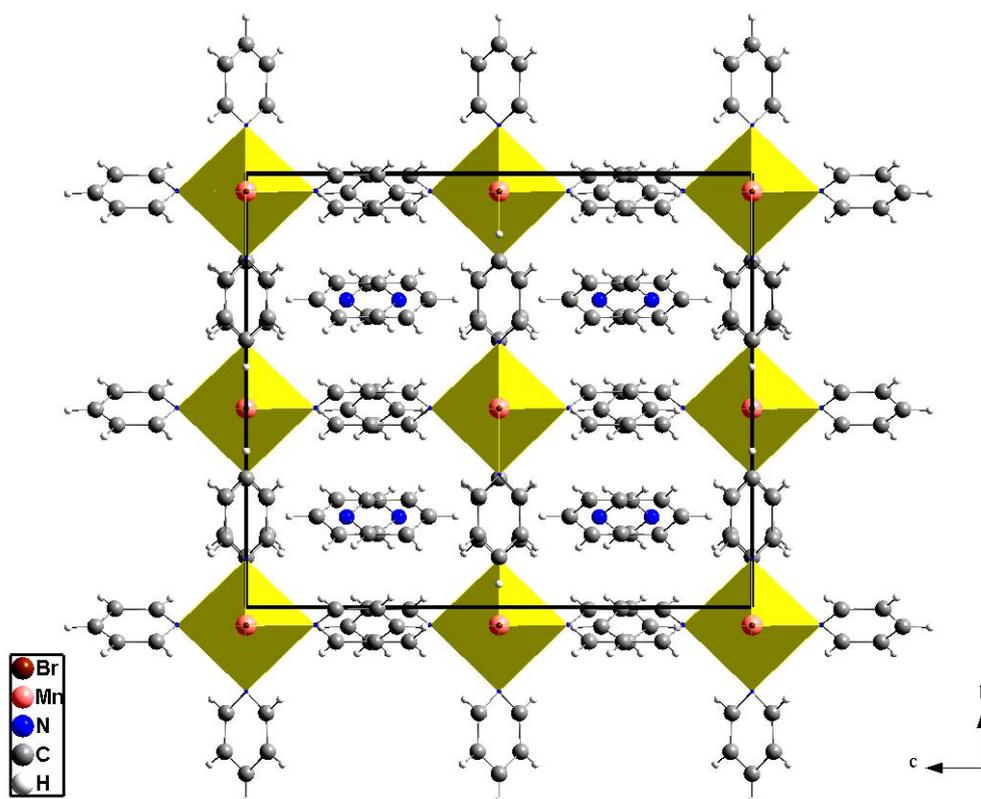
## IV Spezieller Teil

### 4.1 Kristallstruktur von $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$

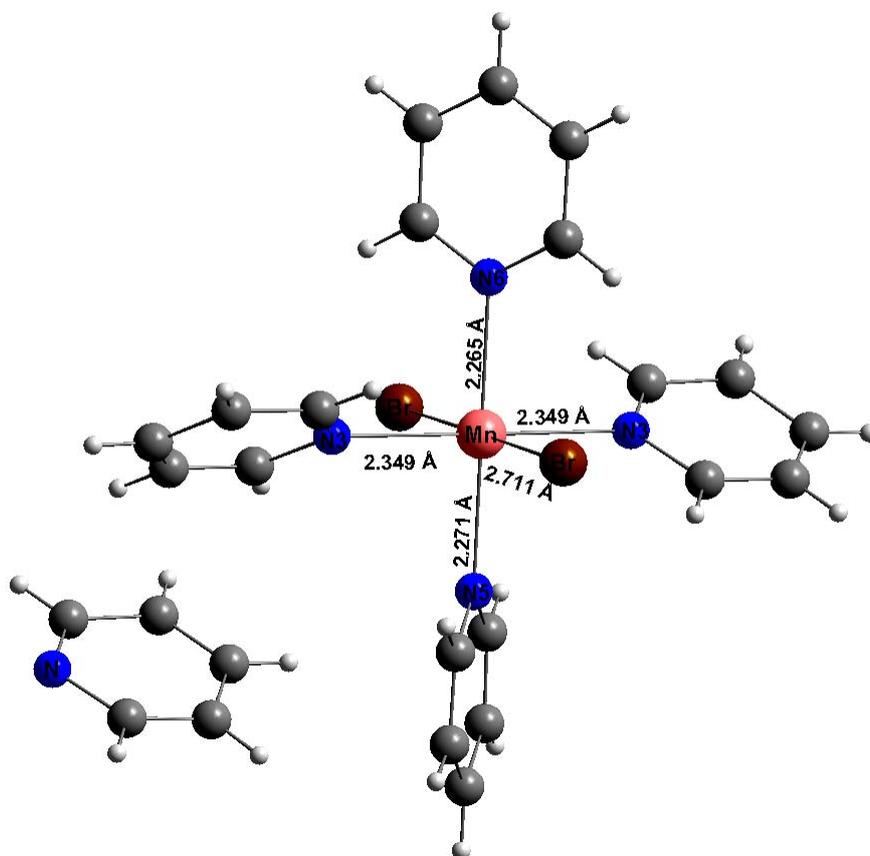
Azentrische Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$  kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cc2a$  (Nr. 41) mit den Gitterparametern  $a = 1145,54(6)$  pm,  $b = 1485,07(8)$  pm,  $c = 1718,7(1)$  pm und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $2923,8(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben wie ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 36-38. Abbildung 4 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$  dar.

Die Struktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$  besteht aus einer Packung von Molekülen von vierfach verzerrt quadratisch-planar von Pyridin-Molekülen koordiniertem Mangan(II) und pro Formeleinheit liegt ein isoliertes Pyridin-Molekül vor. Zwei Bromidanionen ergänzen die Manganumgebung zu einer verzerrten Oktaederkoordination.

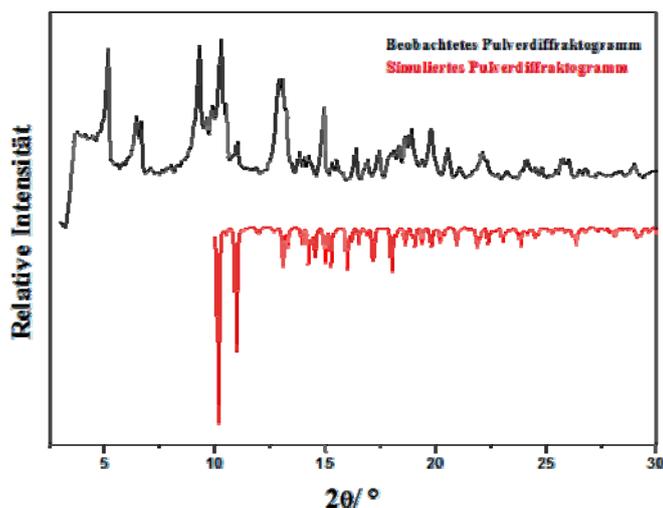


**Abbildung 4:** Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$  in Blickrichtung  $[100]$



**Abbildung 5:** Darstellung einer  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$ -Einheit

In der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$  befinden sich drei verschiedene Mangan-Stickstoff-Abstände. Dabei liegen zwei kurze Mn-N-Abstände vor, mit 226,5 pm und 227,1 pm, und die beiden langen Abstände liegen bei 234,9 pm. N6-Mn-N5 bilden einen Winkel von  $180^\circ$ ; entlang der langen Achse (N3-Mn-N3) beträgt er  $179,4^\circ$ . Die Mn-Br-Abstände sind identisch und liegen bei 271,1 pm. Der Br-Mn-Br-Winkel liegt bei  $179,4^\circ$ . Die farblosen Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$  zersetzen sich an der Luft, sind also nur in der Mutterlauge (Pyridin) beständig, daher ist eine nähere Untersuchung wie thermischen Abbau und MIR/FIR an dieser Verbindung nicht möglich. Eine Pulveraufnahme von der Gesamtprobe zeigt beim Vergleich der beobachteten mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm, dass die Verbindung sich zersetzt hat. Im Bereich 3 bis  $10 \Theta/^\circ$  treten beim aufgenommenen Pulverdiffraktogramm Intensitäten auf, die bei der simulierten Pulverdiffraktogramm nicht auftreten. Diese azentrische Struktur bereitete Probleme bei der Kristallstrukturlösung. Sie konnte nur in einer zentrischen Raumgruppe gelöst werden. Die dazugehörige Flack x-Parameter liegt daher bei 0,2684.



**Abbildung 6:** Pulverdiffraktogramm von [MnBr<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>](py)

Vermutlich würde die Verbindung mit MnCl<sub>2</sub> Koordinationspolymere ausbilden, die über Chloridionen miteinander verknüpft werden. Derartige Koordinationspolymere von HgCl<sub>2</sub> mit Pyridin sind bekannt [52]. Zum Beispiel in Hg(py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> liegen kantenverknüpfte Oktaeder vor. Die Kristallstruktur von Hg(py)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> besteht aus einer Packung von Hg(py)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Einheiten, so wie bei [MnBr<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>](py) liegt auch hier keine Verbrückung vor. Da der Ionenradius des Broms größer ist als beim Chlor, wird eine Verbrückung der Metallzentren nicht realisiert. Außerdem beanspruchen die ungebundenen Pyridin-Moleküle viel Platz, so dass eine Bildung von Koordinationspolymeren verhindert wird.

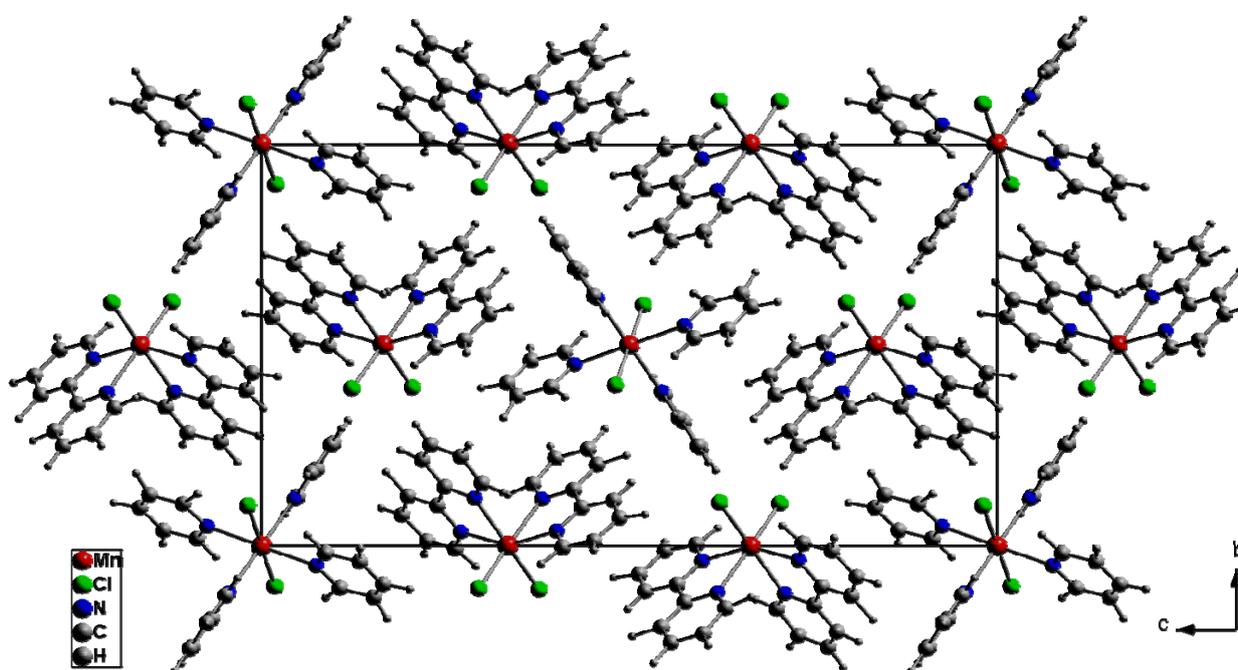
**Tabelle 1: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von [MnBr<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>](py)**

Summenformel	MnBr <sub>2</sub> C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub>
Molare Masse/ g/mol	610,44
Gitterkonstanten/ pm	a = 1145,54(6) b = 1485,07(8) c = 1718,7(1)
Winkel/ °	β = 107,68(2)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	2923,8(3)
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cc2a (Nr. 41)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα, λ = 71,07 pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Indexgrenzen h,k,l,	+13/-14, +18/-19, ±21
Berechnete Dichte	1,566
F(000)	1388
μ/mm <sup>-1</sup>	3,215
Zahl der gemessenen Reflexe	16909
Symmetrieunabhängige Reflexe	2579
R <sub>int</sub>	0,0561
Parameter	181
R <sub>1</sub>	0,0373
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0431
wR <sub>2</sub>	0,1061
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1113
Goodness of fit	1,061
Flack x-Parameter	0,2684

## 4.2 Kristallstruktur von $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$

$[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterparametern  $a = 756,2(1)$  pm,  $b = 1477,4(2)$  pm,  $c = 2755,4(2)$  pm,  $\beta = 102,65(1)^\circ$  und drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $3003,8(7) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

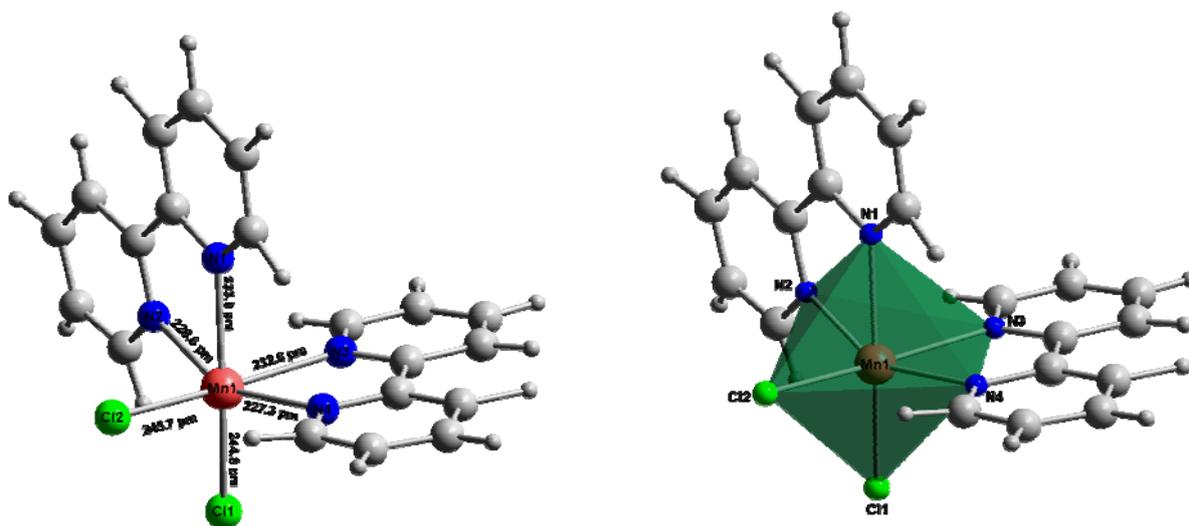
Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 39-41. Abbildung 7 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  dar.



**Abbildung 7:** Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  in Blickrichtung  $[100]$

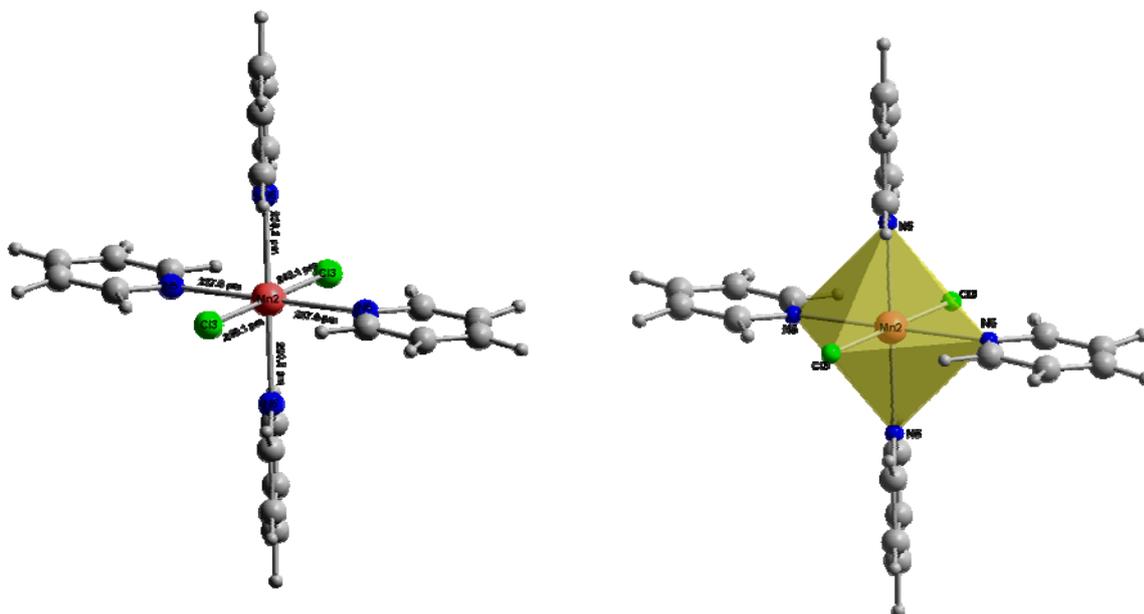
Die Struktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  ist aus zwei verschiedenen Komplexen aufgebaut:  $\text{trans-}[\text{MnCl}_2(\text{py})_4]$  und  $\text{cis-}[\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$ . In beiden Einheiten sind die kristallographisch unterschiedlichen Mangan-Atome oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die Verbindung  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  beinhaltet zwei verschiedene Stickstoff-Liganden, Pyridin und 2,2'-Bipyridin. Die Liganden koordinieren nicht gleichzeitig an dem gleichen Mangan-Atom. In der vorliegenden Verbindung nehmen die Chloridionen verschiedene Positionen an. In  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4]$  stehen die Chlor-Atome trans zueinander,

während in  $[\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  die cis-Stellung auftreten. Aber bei der Umsetzung von 2,2'-Bipyridin, Pyridin und  $\text{MnBr}_2$  beobachtet man, dass die verschiedenen Liganden an dem gleichen Mangan-Atom koordinieren. In Kapitel 4.3 wird die Struktur von  $\text{MnBr}_2$  mit Pyridin und 2,2'-Bipyridin dargestellt.



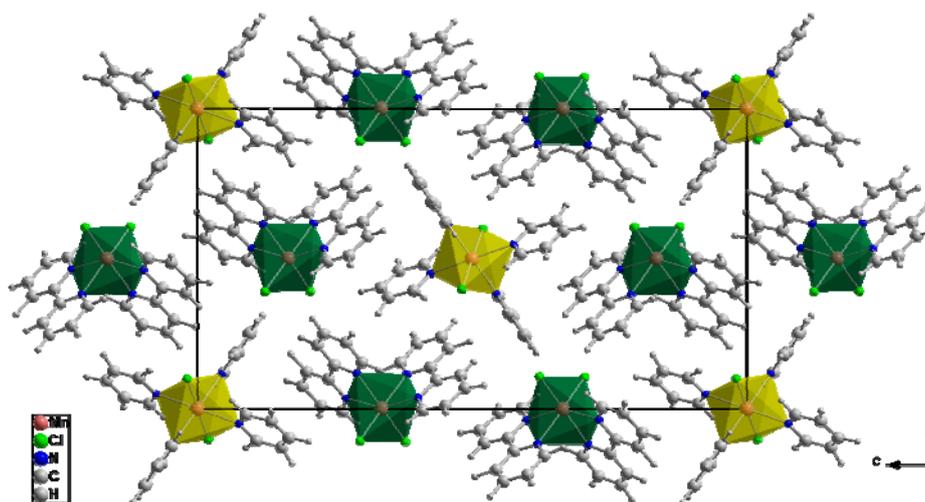
**Abbildung 8:** Koordinationssphäre des Mn(1)-Atoms in dem Komplex  $[\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$

In  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  ist das Mn(1)-Atom von zwei 2,2'-Bipyridin-Molekülen und zwei Chloridionen chelatisierend umgeben; sie bilden ein verzerrtes Oktaeder. Die Mangan-Stickstoff-Abstände liegen zwischen 227,3 pm und 233,0 pm und die Mangan-Chlor-Abstände betragen 244,8 pm und 245,7 pm. Cl1-Mn(1)-N1 bilden einen Winkel von  $166,6^\circ$  und N3-Mn(1)-Cl2 von  $166,8^\circ$ , während der Winkel N2-Mn(1)-N4 mit  $153,9^\circ$  stark von den anderen beiden Winkeln abweicht. Der N1-Mn(1)-N2 bite-Winkel liegt bei  $71,20^\circ$  und N3-Mn(1)-N4 bei  $71,04^\circ$  und die beiden Chloratome bilden mit Mangan einen Winkel von  $99,02^\circ$ .



**Abbildung 9:** Koordinationssphäre des Mn(2)-Atoms in dem Komplex  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4]$

In der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  befinden sich zwei kristallographisch unterschiedliche Pyridin-Moleküle. Die identischen Pyridin-Moleküle stehen jeweils linear zueinander, d.h. der N-Mn-N-Winkel ist  $180^\circ$ . Die Mn-Cl-Abstände sind äquivalent und liegen bei 271,1 pm. Der Cl-Mn-Cl-Winkel liegt bei  $179,9^\circ$ .



**Abbildung 10:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  entlang  $[100]$

Die Packung der Moleküle erfolgt in Blickrichtung [100] derart, dass die Mn(2)-Oktaeder (gelb) sechsfach von Mn(1)-Oktaedern (grün) umgeben werden, und Mn(1)-Oktaeder werden von drei Mn(1)-Oktaedern und von drei Mn(2)-Oktaedern umgeben, die sich alternierend abwechseln.

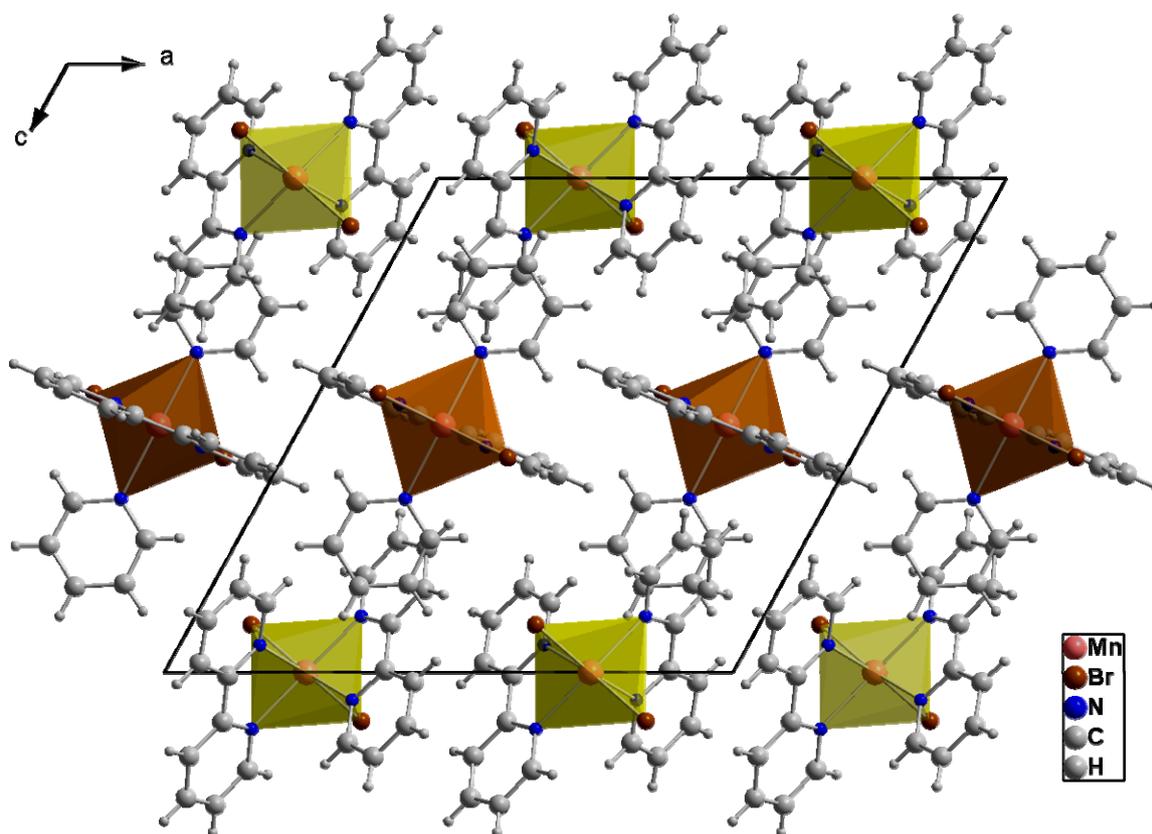
**Tabelle 2: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von [MnCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>][MnCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]**

Summenformel	Mn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>8</sub>
Molare Masse g/mol	880,47
Gitterkonstanten/ pm	a = 756,2(1) b = 1477,4(2) c = 2755,4(2)
Winkel/ °	β = 102,65(1)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	3003,8(7)
Zahl der Formeleinheiten	3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα, λ = 71,07 pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	±9, ±19, ±35
Berechnete Dichte	1,458
F(000)	1346
μ/mm <sup>-1</sup>	0,938
Zahl der gemessenen Reflexe	37351
Symmetrieunabhängige Reflexe	2402
R <sub>int</sub>	0,0960
Parameter	471
R <sub>1</sub> / R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0532/ 0,1460
wR <sub>2</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1225/ 0,1590
Goodness of fit	0,733

### 4.3 Kristallstruktur von $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$

$[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2/a$  (Nr. 13) mit den Gitterparametern  $a = 1578,9(1)$  pm,  $b = 957,23(4)$  pm,  $c = 1579,6(1)$  pm,  $\beta = 118,77(5)^\circ$  und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $2092,8(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

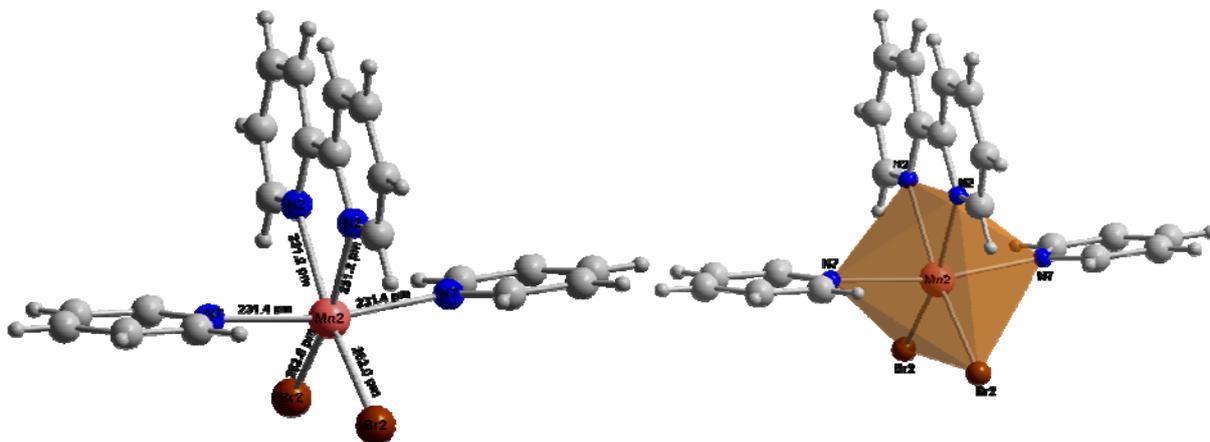
Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 42-44. Abbildung 11 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  dar.



**Abbildung 11:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  in Blickrichtung  $[010]$

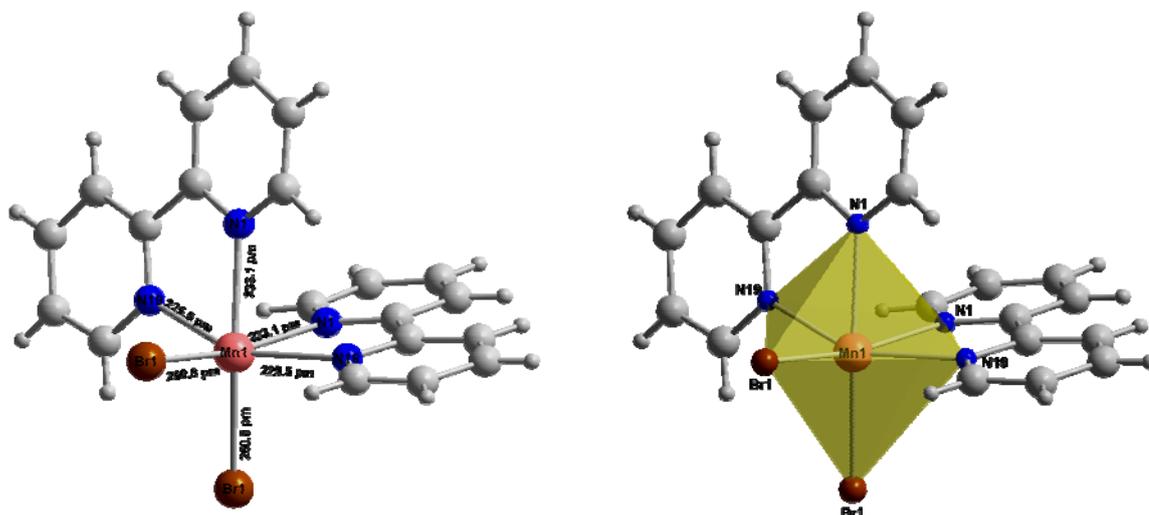
Die Kristallstruktur ist charakterisiert durch Schichten von Komplexen  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})]$  (braun) und  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  (gelb). Die Mangan-Atome sind dabei oktaedrisch von den

Liganden umgeben. Die Abbildungen 12 und 13 zeigen das Koordinationsverhalten der kristallographisch unterschiedlichen Mangan-Atome.



**Abbildung 12:** Darstellung eines  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})]$ -Komplexes mit Bindungsabständen und Polyeder

Das Mn(2)-Atom wird von zwei Pyridin-Molekülen, einem 2,2'-Bipyridin-Molekül und zwei Bromidionen koordiniert. Die beiden Brom-Atome nehmen die cis-Stellung ein, und die beiden Pyridin-Moleküle stehen trans zueinander. Der Abstand Mn(2)-Br beträgt 262,0 pm. Der Winkel Br2-Mn(2)-Br2 beträgt  $100^\circ$ . Der Winkel, den die Stickstoffatome des kristallographisch identischen Pyridin-Moleküls mit Mangan (N7-Mn2-N7) einschließen, beträgt  $169,4^\circ$ . Dieser Winkel weicht sehr von dem erwarteten Winkel von  $180^\circ$  ab. Die Stickstoffatome des 2,2'-Bipyridins bilden mit Mangan einen Winkel von  $71,13^\circ$ .



**Abbildung 13:** Darstellung eines  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$ -Komplexes mit Bindungsabständen und Polyeder

Zwei 2,2'-Bipyridin-Moleküle und zwei Bromidionen greifen chelatisierend am Mn(1)-Atom an. Der Abstand Mn(1)-Br beträgt 260,8 pm. Der Winkel Br-Mn(1)-Br beträgt 102,2°. Der Winkel N1-Mn(1)-N19, den die Stickstoffatome des 2,2'-Bipyridins einschließen beträgt 71,45°. Die 2,2'-Bipyridin-Moleküle sind kristallographisch äquivalent. Die Mangan-Stickstoff-Abstände sind zweimal kurz mit 225,5 pm und zweimal lang mit 233,1 pm. Auffallend bei den Strukturen  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  und  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  sind die unterschiedlichen bite-Winkel. In  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  liegen sie bei 71,20° und 71,04° und in  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  bei 71,13° und 71,45°. Die Werte liegen trotzdem unter dem bekannten Literaturwert, der 78° beträgt [53-56]. Die Chloridionen nehmen sowohl die trans als auch die cis-Stellung an, während das voluminösere Bromidion eine trans-Stellung bevorzugt annimmt.

**Tabelle 3: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$** 

Summenformel	$\text{Mn}_2\text{Br}_4\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_8$
Molare Masse g/mol	1055,88
Gitterkonstanten/ pm	a = 1578,9(1) b = 957,23(4) c = 1579,6(1)
Winkel/ °	$\beta = 118,77(5)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2092,8(2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2/a (Nr. 13)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 20, +12/-11, \pm 20$
Berechnete Dichte	1,676
F(000)	1040
$\mu/\text{mm}^{-1}$	4,461
Zahl der gemessenen Reflexe	32262
Symmetrieunabhängige Reflexe	3384
$R_{\text{int}}$	0,0537
Parameter	247
$R_1$	0,0311
$R_1$ (alle Daten)	0,0481
w $R_2$	0,0745
w $R_2$ (alle Daten)	0,0799
Goodness of fit	1,021

## 4.4 Kristallstruktur von $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$

Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit den Gitterparametern  $a = 1674,1(4)$  pm,  $b = 937,01(2)$  pm,  $c = 1507,7(5)$ ,  $\beta = 121,53(2)^\circ$  und  $Z = 4$ . Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $2015,9(9) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparamet und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 45-47. In Abbildung 14 ist eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  dargestellt.

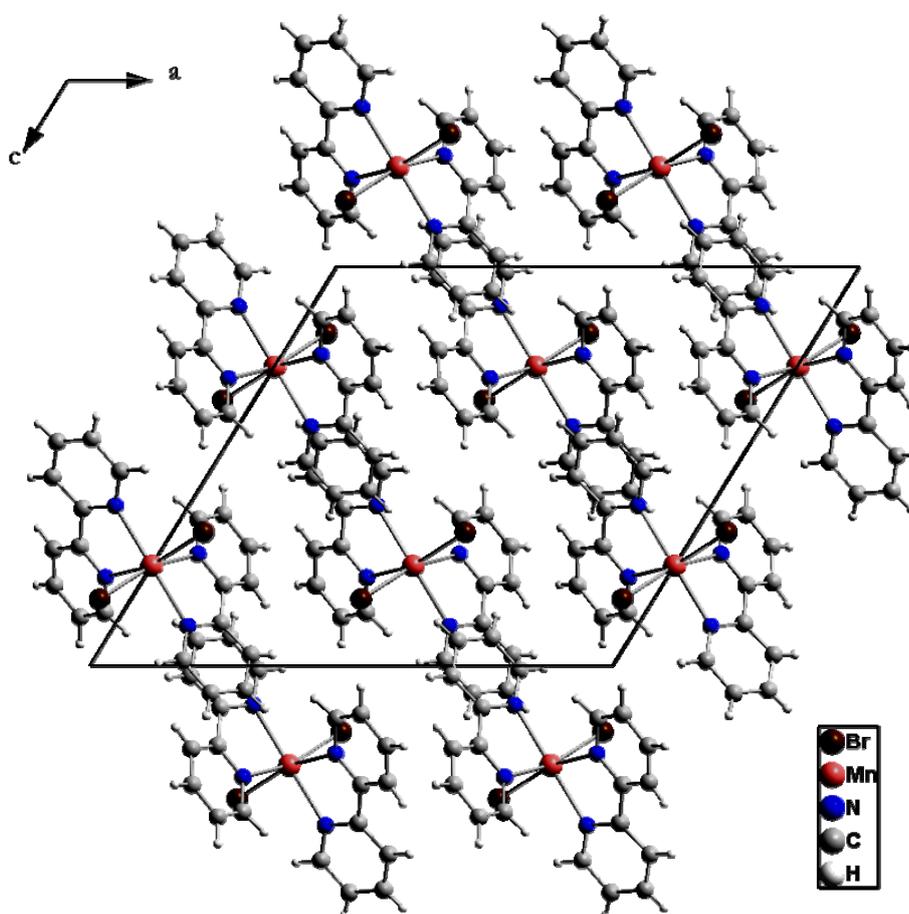
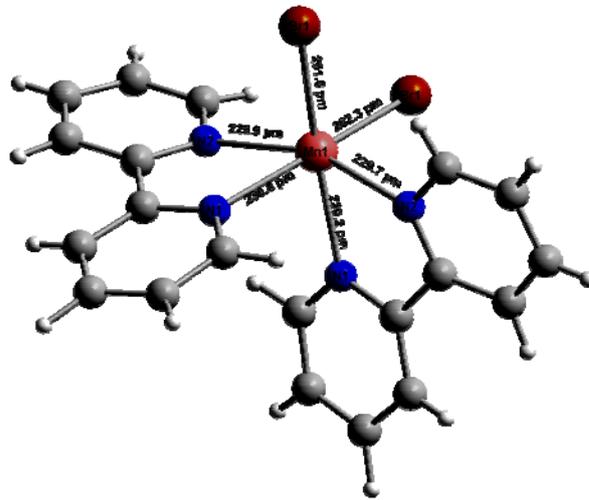


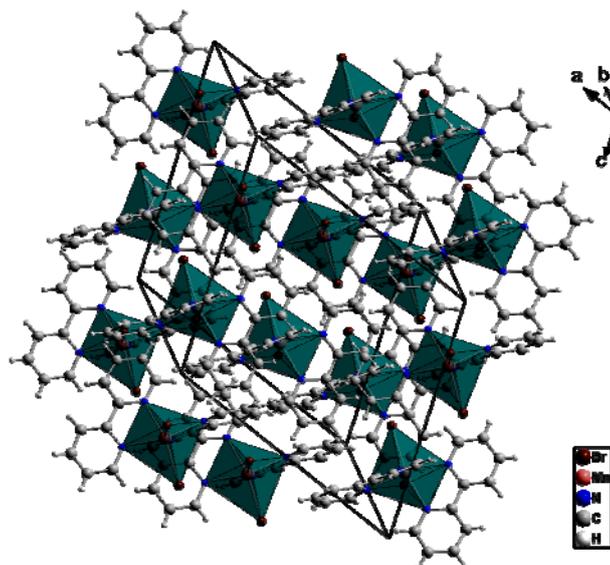
Abbildung 14: Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  in Richtung  $[010]$  mit eingezeichneter Elementarzelle

$[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  ist ein chirales Molekül. Die beiden Stickstoffatome des Liganden 2,2'-Bipyridin sind an der Koordination am Mangan involviert. 2,2'-Bipyridin-Moleküle greifen chelatisierend an das Mangan-Atom an. Weiterhin befinden zwei Bromidionen in der Koordinationssphäre des Mangans, somit ist das Zentralatom oktaedrisch umgeben.



**Abbildung 15:** Umgebung eines Mangan-Atoms in  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$

Die Chelateinheit liegt ungeladen vor, und Mangan nimmt die Oxidationsstufe +II an. Die Mangan-Stickstoff-Abstände liegen bei 229,9 pm und 230,2 pm und die Mangan-Brom-Abstände betragen 261,8 pm und 262,3 pm. Br-Mn-N bilden einen Winkel von  $164,6^\circ$  und entlang der kurzen Achse liegt der Winkel N2-Mn-N2 bei  $158,9^\circ$ . Der bite-Winkel liegt bei  $71,11^\circ$  und  $71,30^\circ$ . Die beiden Bromidionen bilden mit dem Zentralatom einen Winkel von  $98,49^\circ$ .



**Abbildung 16:** Perspektivische Darstellung von  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  mit eingezeichneten Oktaedern

**Tabelle 4: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von [MnBr<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]**

Summenformel	MnBr <sub>2</sub> C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>
Molare Masse g/mol	526,94
Gitterkonstanten/ Å	a = 16,741(4) b = 9,370(2) c = 15,077(5)
Winkel/ °	β = 121,53(2)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	2015,9(9)
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-Kα, λ = 71,07 pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	-22/+21, ±12, ±19
Berechnete Dichte	1,737
F(000)	1036
μ/mm <sup>-1</sup>	4,631
Zahl der gemessenen Reflexe	11605
Symmetrieunabhängige Reflexe	1750
R <sub>int</sub>	0,1309
Parameter	155
R <sub>1</sub>	0,0561
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0774
wR <sub>2</sub>	0,1369
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1520
Goodness of fit	0,978

## 4.5 Kristallstruktur von $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$

$[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit den Gitterparametern  $a = 1743,4(3)$  pm,  $b = 959,1(2)$  pm,  $c = 723,1(1)$  pm,  $\beta = 109,32(2)^{\circ}$  und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1141,0(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 48-50. Abbildung 17 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$  dar.

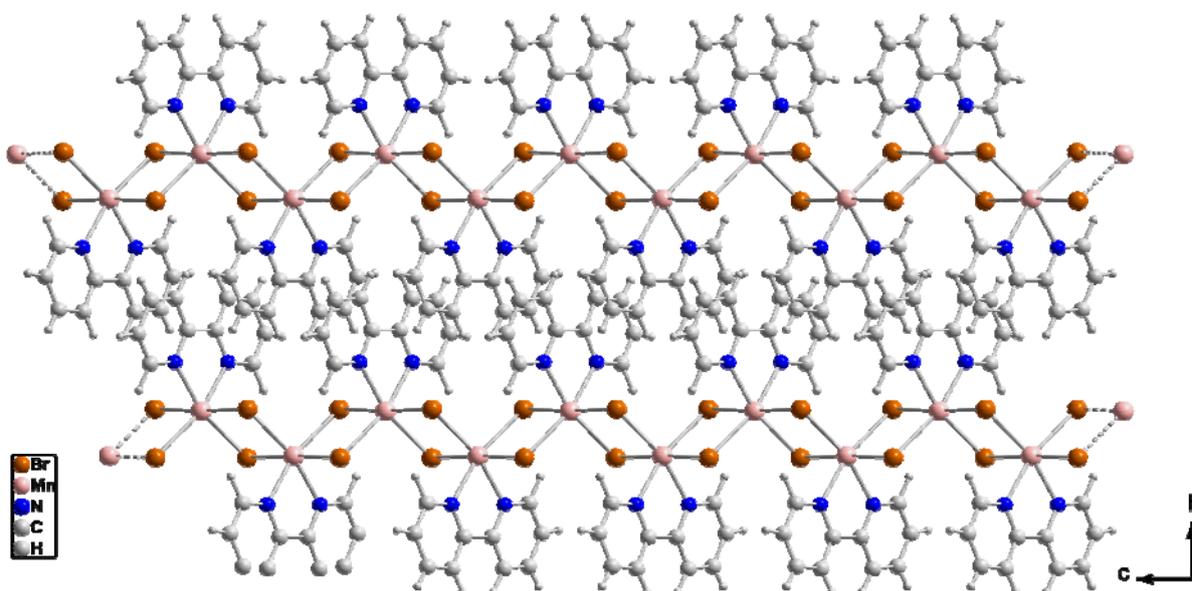


Abbildung 17:  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$ -Polymere entlang der a-Achse

Das sich im Symmetriezentrum befindende Mangan-Atom ist, wie Abbildung 18 zeigt, oktaedrisch von vier Bromidionen und den beiden Stickstoffatomen der Liganden 2,2'-Bipyridin umgeben. Da jedes Brom-Atom zwei benachbarten Mangan-Atomen angehört, entsteht eine unendliche, sich parallel zur a-Achse erstreckende  $(\text{MnBr}_2)$ -Kette. Zwischen parallel verlaufenden Ketten bestehen  $\text{H}_{(\text{Ligand})} \cdots \text{Br}$ -Wechselwirkungen. Es existieren zwei verschiedene Mn-Br-Abstände mit 281,9 pm und 264,6 pm und dementsprechend zwei Br-Mn-Br-Winkel von  $86,39^{\circ}$  und  $97,23^{\circ}$ . Die Mn-N-Abstände betragen 226,3 pm.

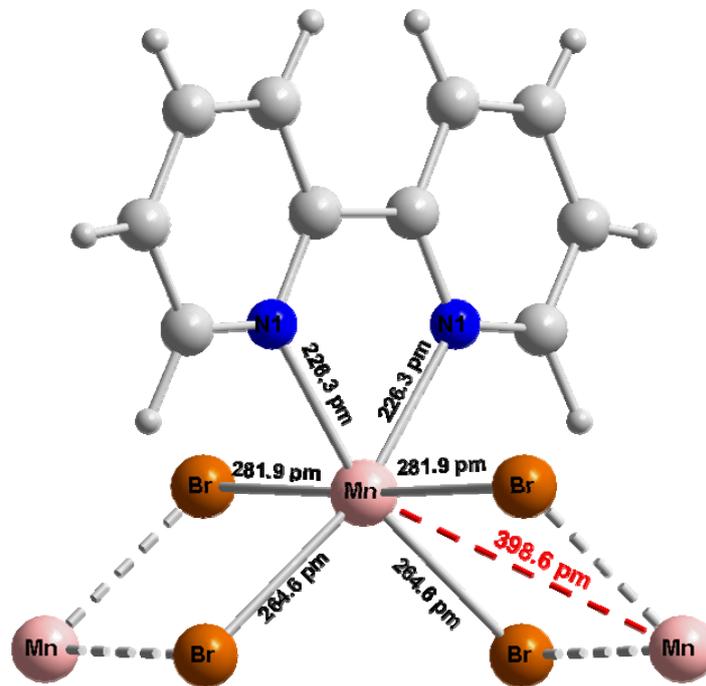


Abbildung 18: Oktaedrische Umgebung des Mn-Atoms mit Bindungsabständen

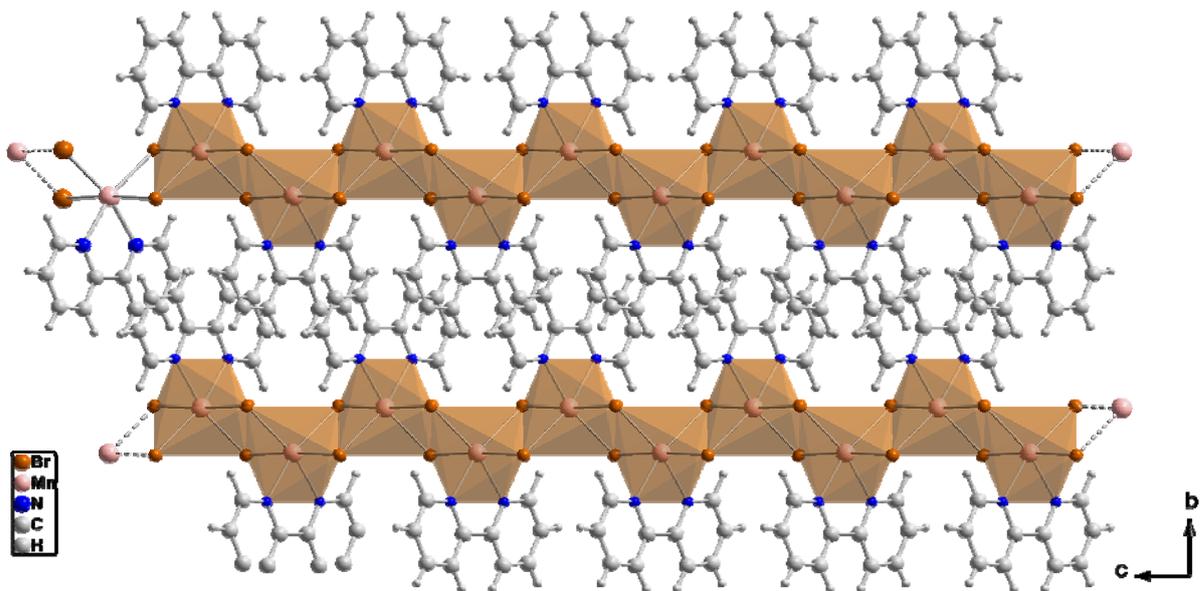
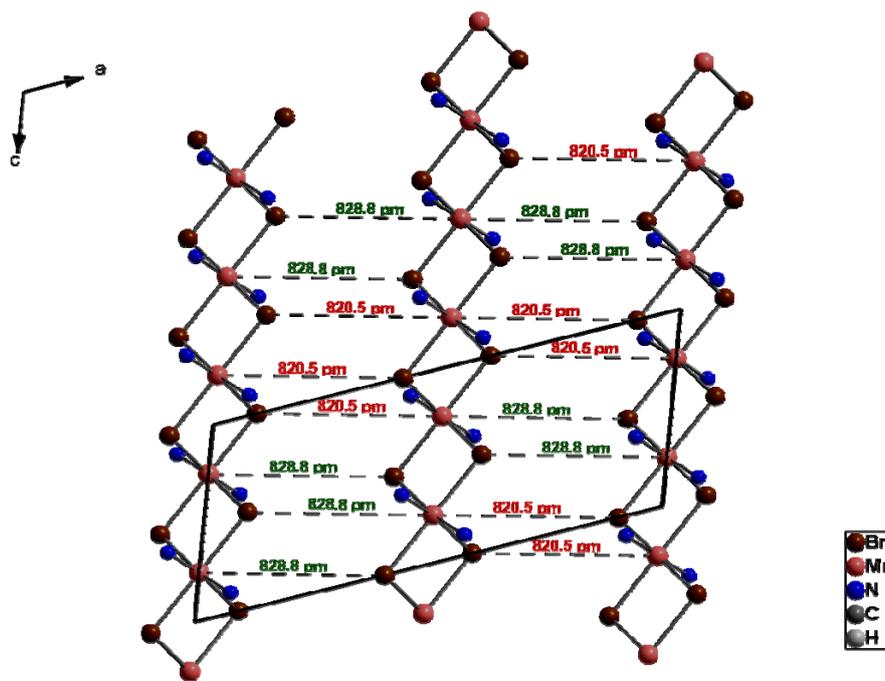


Abbildung 19: Ausschnitt aus einer Kette von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$

Abbildung 19 stellt die kantenverknüpften verzerrten Oktaeder dar, die zickzackförmig zueinander angeordnet sind. In der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$  beträgt der Abstand zwischen zwei Mn-Atomen, die über  $\text{Br}^{-}$  verbrückt werden, 398,6 pm.



**Abbildung 20:**  $\text{Mn} \cdots \text{Br}$ -Abstände zwischen den parallelen Ketten

Abbildung 20 zeigt die Anordnung der Mn- und Br-Atome zwischen den parallel angeordneten Ketten. Die Abstände liegen mit 820,5 pm und 828,8 pm weit oberhalb der Summe der van der Waals-Radien, so dass eine Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen ausgeschlossen ist.

**Tabelle 5: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$** 

Summenformel	$\text{MnBr}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
Molare Masse g/mol	371,13
Gitterkonstanten/ pm	a = 1743,4(3) b = 959,1(2) c = 723,1(1)
Winkel/ °	$\beta = 109,32(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1141,0(3)
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 13, \pm 11, \pm 20$
Berechnete Dichte	1,712
F(000)	790
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,922
Zahl der gemessenen Reflexe	7715
Symmetrieunabhängige Reflexe	1234
$R_{\text{int}}$	0,0995
Parameter	141
$R_1$	0,0319
$R_1$ (alle Daten)	0,0450
w $R_2$	0,0862
w $R_2$ (alle Daten)	0,0950
Goodness of fit	0,742

### 4.5.1 Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit 2,2'-Bipyridin-Liganden

Bei der Reaktion von  $\text{MnX}_2$  für  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  mit 2,2'-Bipyridin beobachtet man, dass der Ligand zweizählig an das Mangan-Atom koordiniert, obwohl laut Literatur ist es bekannt, dass 2,2'-Bipyridin auch einzählig an das Metallatom bindet [57]. Die bite-Winkel N-Mn-N liegen bei den erzielten Verbindungen zwischen  $71,04^\circ$  und  $71,45^\circ$ , also viel kleiner als der Literaturwert  $78^\circ$  [53].

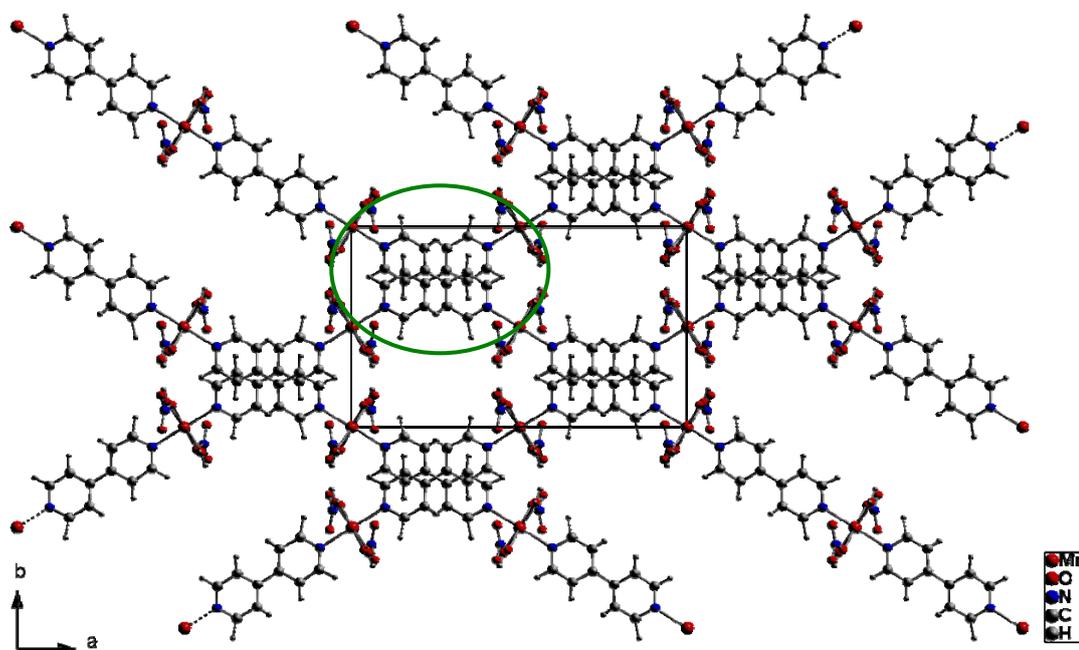
Bei den Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  und  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  bindet das Bromidion terminal an das Mangan-Atom, aber in der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_\infty$  reagiert das Bromidion verbrückend, und der Mn-Mn-Abstand liegt bei 398,6 pm. Dieses Verhalten des Anions wird auch bei folgender Kristallstruktur  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_\infty$  beobachtet, dabei wird ein Mn-Mn-Abstand von 396,6 pm erreicht.

In  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  zeigt das Chloridion das gleiche Verhalten wie das Bromidion. Hier bindet das Chloridion terminal an das Mangan-Atom, und in der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_\infty$  werden die Mangan-Atome über das Chloridion verbrückt (Kapitel 4.11/12), der erzielte Mn-Mn-Abstand liegt bei 381,8 pm. Der Ligand Phenanthrolin ist wie 2,2'-Bipyridin ein zweizähliger Ligand und bindet chelatisierend an das Mangan-Atom. Aber bei der Umsetzung von Phenanthrolin mit Kupferion beobachtet man, dass dieser Ligand wie 2,2'-Bipyridin zwei Metallzentren miteinander verbrückt [58-60].

## 4.6 Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$

$[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pccn$  (Nr. 56) mit den Gitterparametern  $a = 1996,0(3)$  pm,  $b = 1203,8(2)$  pm,  $c = 749,5(1)$  pm und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1800,8(5) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 51-53. Abbildung 21 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  dar.



**Abbildung 21:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  in Blickrichtung  $[001]$

Die Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  besteht aus unendlich langen, eindimensionalen, gewellten Strängen, die parallel zueinander verlaufen. Abbildung 23 zeigt den Verlauf der Stränge. Innerhalb der Stränge sind die Ringe des Liganden um  $17,12^\circ$  zueinander verdreht. Bei den Strängen, die parallel übereinander verlaufen, treten zwischen den aromatischen Ringen  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen auf, die zur Stabilisierung dieser Struktur beitragen.

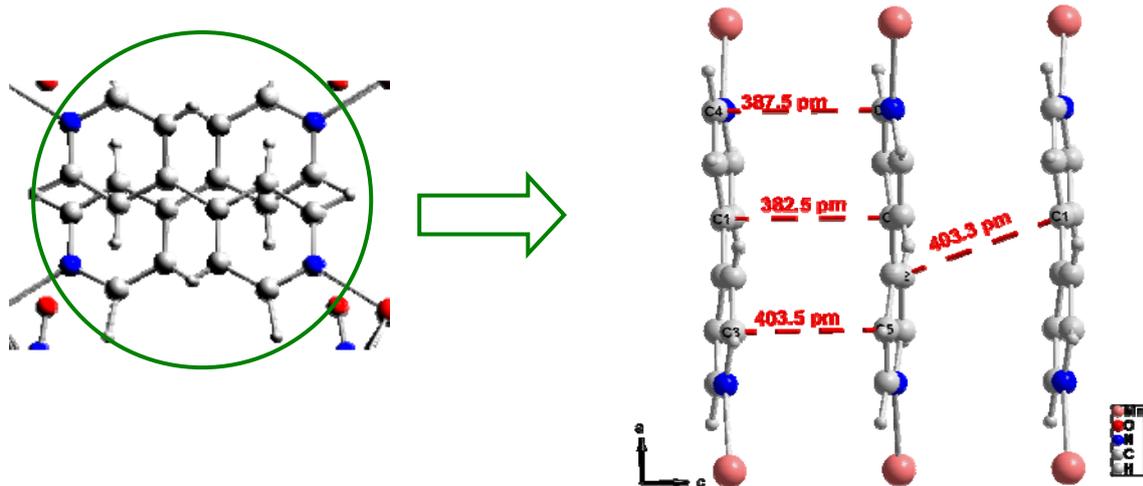


Abbildung 22: Abstände der aromatischen Ringe innerhalb der Stränge

Betrachtet man die Stelle in der Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , wo mehrere Stränge übereinander liegen, so erkennt man, dass an dieser Stelle die Abstände der aromatischen Ringe teilweise unter 400 pm liegen. Diese Stränge sind nicht deckungsgleich, sondern sie sind zueinander verschoben, wie in einer Graphitstruktur. Die Kohlenstoffabstände im Graphit betragen 379,5 pm [61].

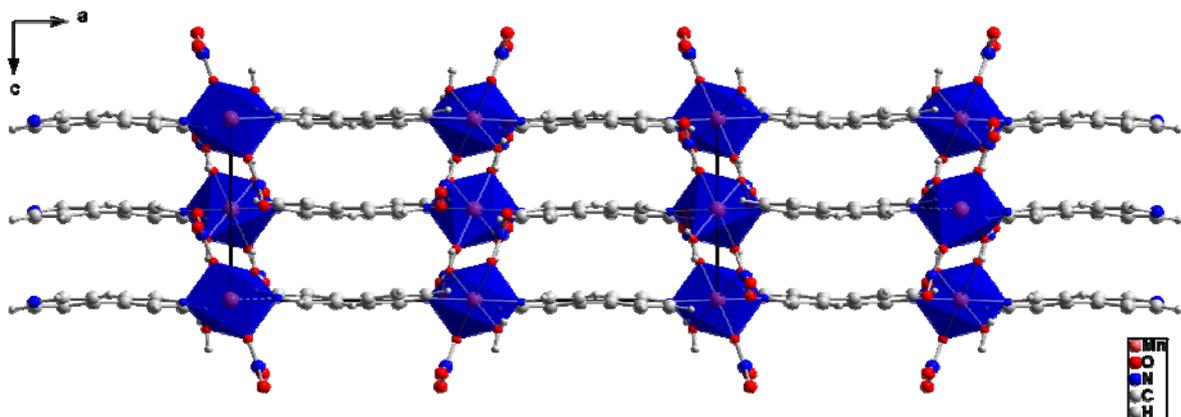


Abbildung 23: Darstellung der gewellten Stränge in Blickrichtung [010]

Jedes Mangan-Atom koordiniert an zwei kristallographisch äquivalente Wassermoleküle, zwei Nitrat anionen und an zwei Stickstoffatome des Liganden 4,4'-Bipyridin. Der Abstand  $\text{Mn}-\text{O}_{1(\text{Wasser})}$  beträgt 222,0 pm, und die Wassermoleküle stehen linear zueinander und bilden mit dem Mangan-Atom einen Winkel von  $180^\circ$ . Der Winkel,  $\text{O}_4-\text{Mn}-\text{O}_4$ , den die Sauerstoffatome des Nitrat anions einschließen, beträgt auch  $180^\circ$ , und der Winkel entlang der

langen Achse beträgt  $179,9^\circ$ . Es liegt eine nahezu unverzerrte Oktaedergeometrie vor. Abbildung 25 zeigt die Anordnung der Nitratgruppen entlang der a-Achse. Die Sauerstoffatome der Nitratgruppe bilden mit den Wasserstoffatomen des Wassers Wasserstoffbrückenbindungen aus.

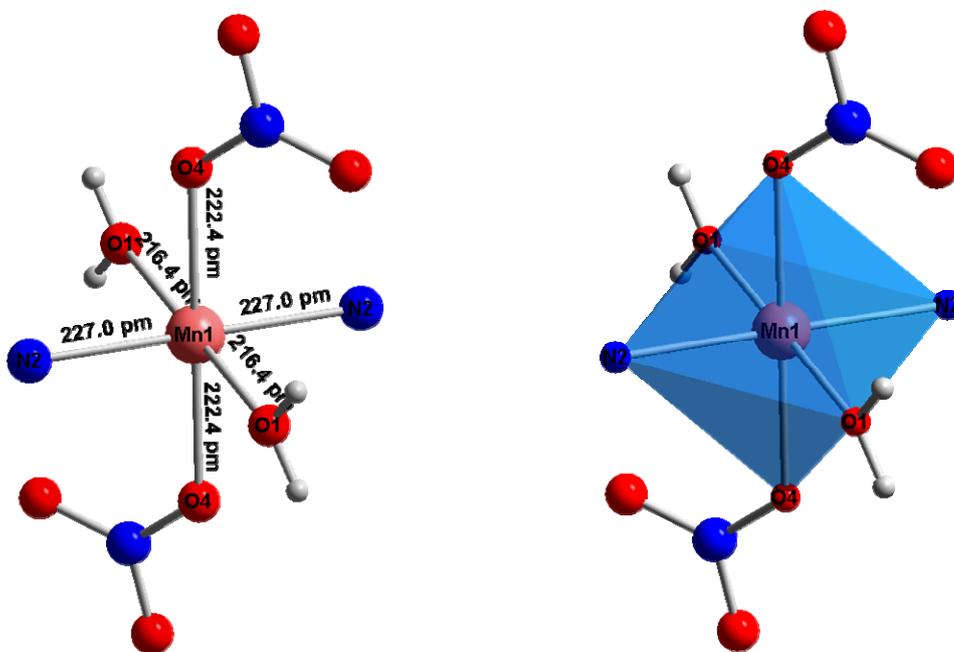


Abbildung 24: Koordinationssphäre des Mangans mit Bindungsabständen

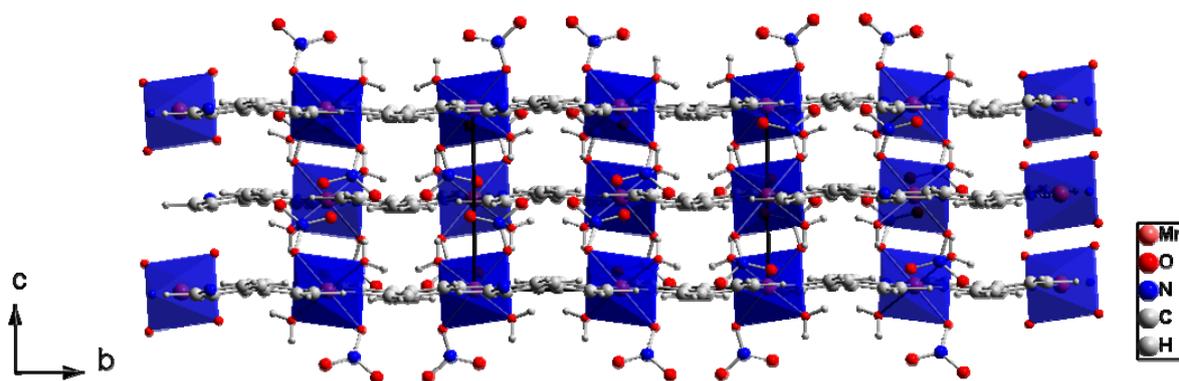


Abbildung 25: Anordnung der Nitratgruppen in  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  entlang  $[100]$

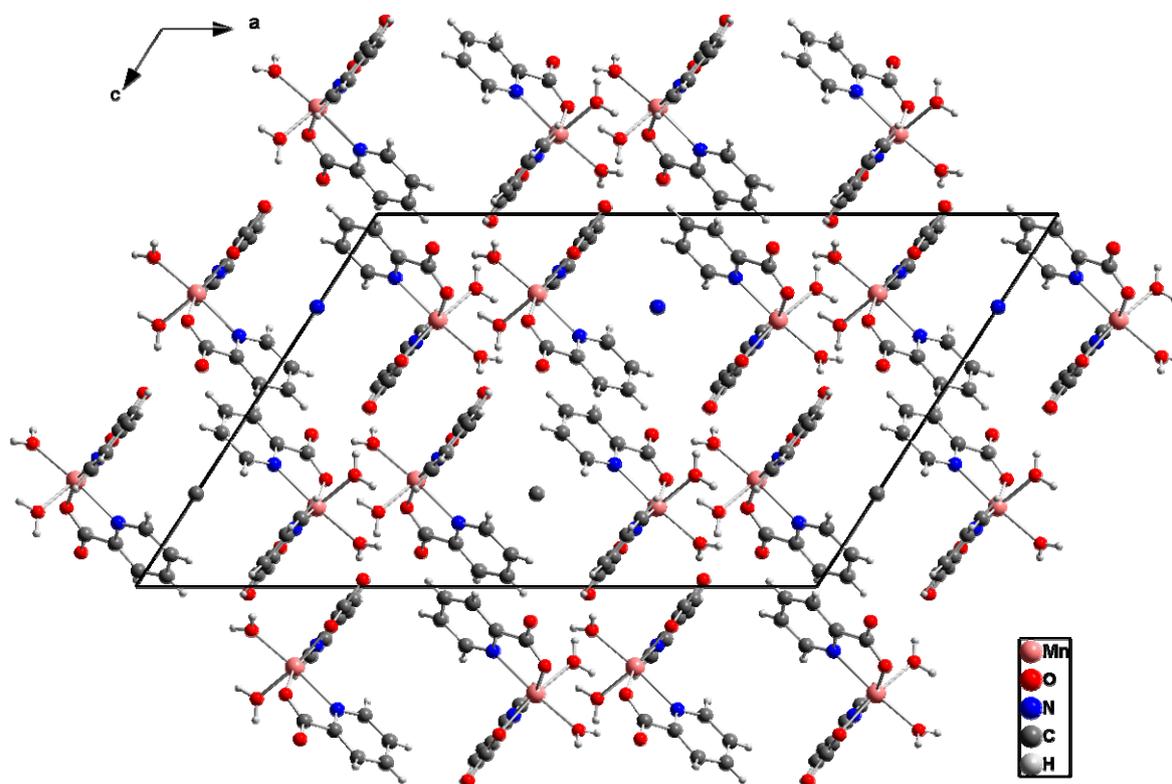
**Tabelle 6: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$** 

Summenformel	$\text{MnC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8$
Molare Masse g/mol	369,13
Gitterkonstanten/ pm	a = 1996,0(3) b = 1203,8(2) c = 749,5(1)
Winkel/ °	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1800,8(5)
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pccn (Nr. 56)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 25, \pm 15, \pm 9$
Berechnete Dichte	1,334
F(000)	718
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,772
Zahl der gemessenen Reflexe	13991
Symmetrieunabhängige Reflexe	1102
$R_{\text{int}}$	0,0856
Parameter	247
$R_1$	0,0484
$R_1$ (alle Daten)	0,0848
w $R_2$	0,1426
w $R_2$ (alle Daten)	0,1745
Goodness of fit	0,803

## 4.7 Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$

$[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit den Gitterparametern  $a = 2564,5(4)$  pm,  $b = 863,3(1)$  pm,  $c = 1684,1(3)$  pm,  $\beta = 122,79(1)^\circ$  und acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $3134,5(8) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 54-56. Abbildung 26 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$  dar.



**Abbildung 26:** Perspektivische Darstellung von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$  in Blickrichtung  $[010]$

Die Struktur von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$  besteht aus einer Packung von einkernigen Koordinationsseinheit. Die  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplexe sind aus  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Einheiten aufgebaut, die an die Stickstoffatome und an Sauerstoffatome von zwei Picolinat-Anionen koordinieren. Die Lücken in der Kristallstruktur werden von dem Lösemittel Acetonitril

aufgefüllt. Das Wassermolekül und der Ligand Picolinat stehen trans zueinander, während die Liganden gleicher Art eine cis-Stellung einnehmen. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle sind so angeordnet, dass sie mit den benachbarten Wassermolekülen wechselwirken würden. Abbildung 27 zeigt so eine Annäherung der Wassermoleküle zueinander. Aber der kürzeste Abstand  $\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$  beträgt 296,4 pm. So ein Abstand ist für eine Wasserstoffbrückenbindung zu groß [62].

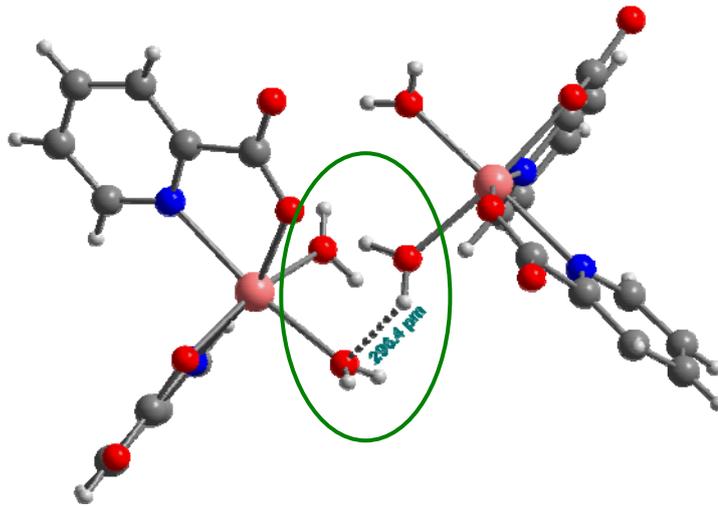


Abbildung 27: Anordnung der Wassermolekülen zueinander

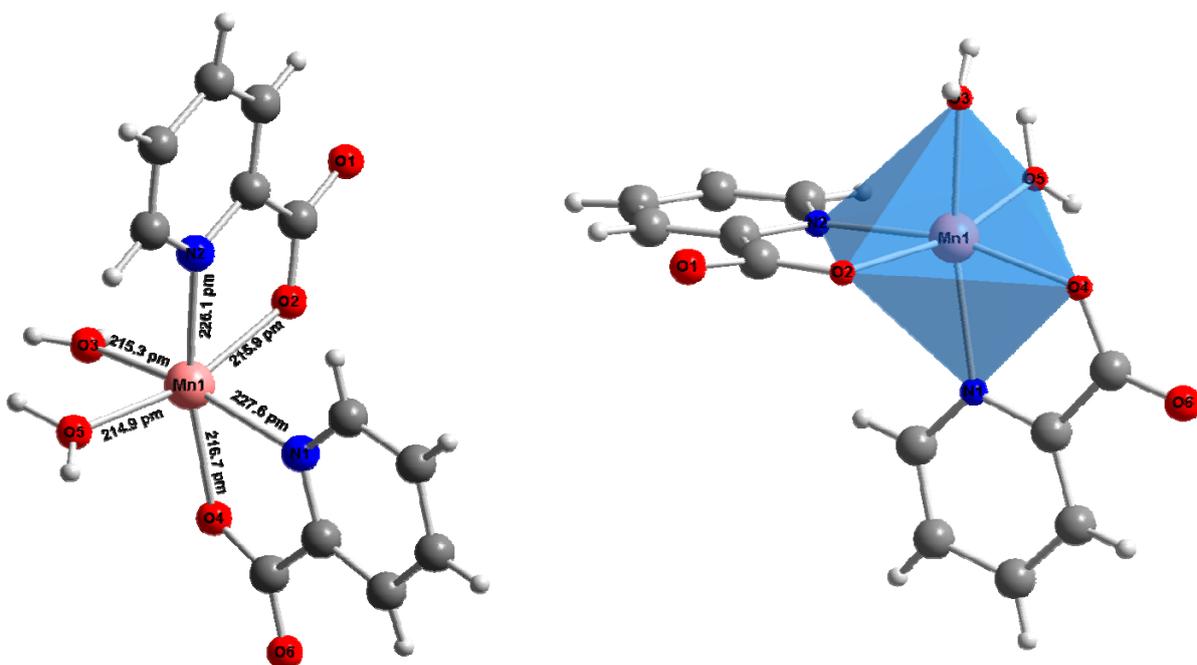


Abbildung 28: Koordinationssphäre des Mangans mit Bindungsabständen

Die Abstände Mn-O (Wassers) betragen 214,9 pm und 215,3 pm. Die Mangan-Stickstoff-Abstände betragen 226,1 pm und 227,6 pm. Die beiden Wassermoleküle schließen mit dem Mangan-Atom einen Winkel von  $85,32^\circ$  ein. Der Winkel N2-Mn-N1 beträgt  $93,50^\circ$ . Der Winkel O2-Mn-O4, den die Sauerstoffatome der Picolinationen einschließen, beträgt  $101,8^\circ$ . Es liegt ein verzerrtes Oktaeder vor. Die beiden Picolinatanionen sind planar und der bite-Winkel beträgt  $O4-Mn-N1 = 73,24^\circ$  und der andere liegt bei  $O2-Mn-N2 = 74,89^\circ$ .

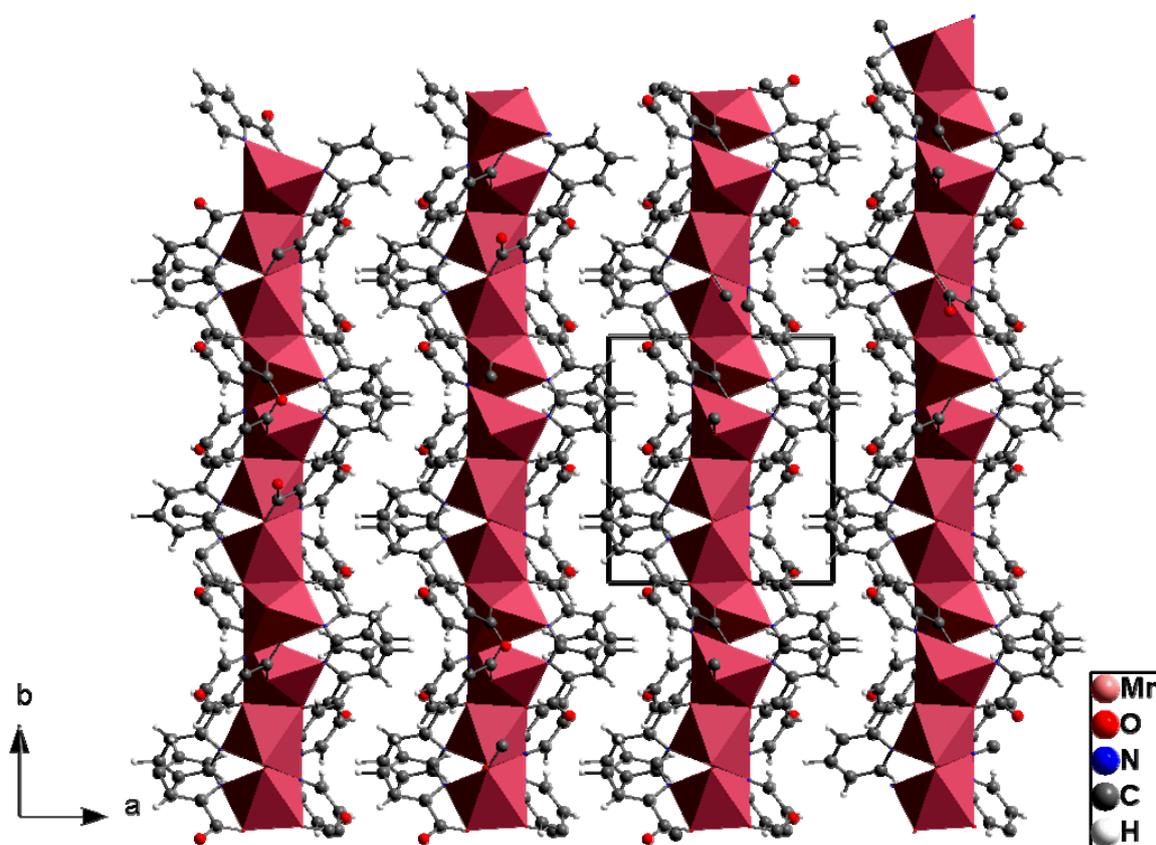
**Tabelle 7: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$**

Summenformel	$\text{MnC}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$
Molare Masse g/mol	376,16
Gitterkonstanten/ pm	a = 2564,5(4) b = 863,3(1) c = 1684,1(3)
Winkel/ °	$\beta = 122,79(1)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	3134,5(8)
Zahl der Formeleinheiten	8
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS I
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	$2^\circ$ -Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	-32/+33, $\pm 11$ , -21/+20
Berechnete Dichte	1,362
F(000)	1266
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,864
Zahl der gemessenen Reflexe	24150
Symmetrieunabhängige Reflexe	2478
$R_{\text{int}}$	0,0768
Parameter	253
$R_1/ R_1$ (alle Daten)	0,0454/ 0,0675
$wR_2/ wR_2$ (alle Daten)	0,1145/ 0,1269
Goodness of fit	1,031

## 4.8 Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$

$[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterparametern  $a = 1040,9(2)$  pm,  $b = 1097,9(1)$  pm,  $c = 1037,9(2)$  pm,  $\beta = 107,68(2)^\circ$  und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1130,1(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

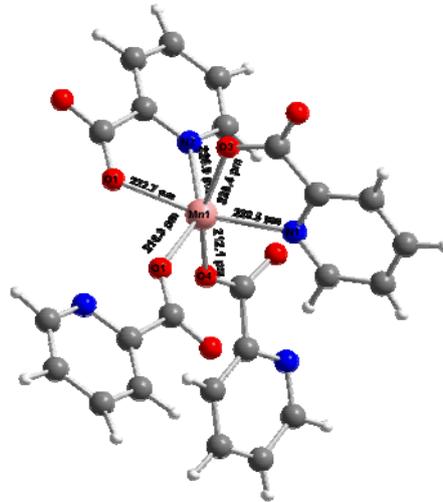
Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 57-59. Abbildung 29 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$  dar.



**Abbildung 29:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$  in Richtung  $[001]$  mit eingezeichneter Elementarzelle

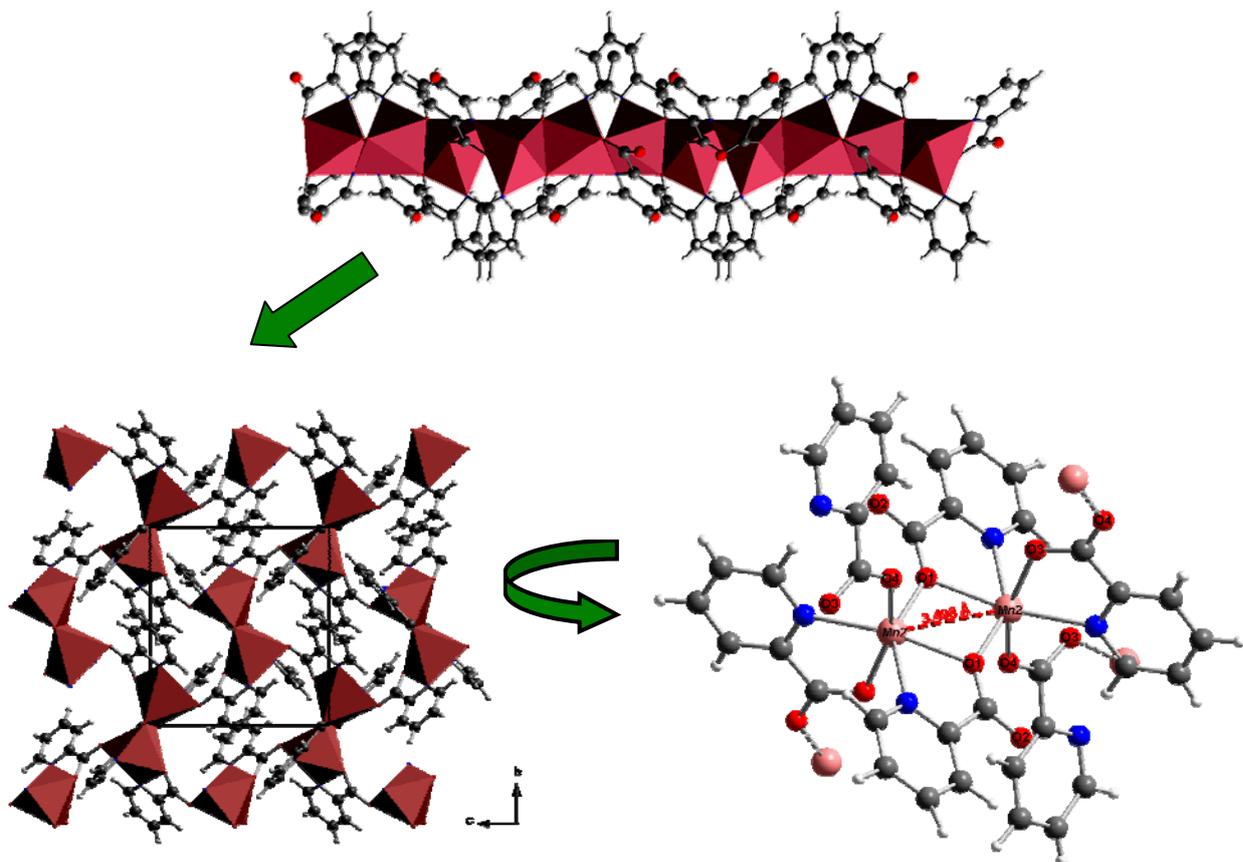
Die Struktur ist charakterisiert durch Stränge von kantenverknüpften  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]$ -Oktaeder-Dimeren. Diese Oktaeder sind leicht gegeneinander verkippt und über die Carboxylatsauerstoffatome der Picolinate miteinander verbunden. Die Mn-O-Abstände sind unterschiedlich lang und liegen zwischen 212,1 pm und 228,5 pm. Die Abstände von

Mangan zu den Stickstoffatomen betragen 226,9 pm und 228,5 pm. Der bite-Winkel liegt bei  $71,60^\circ$  und  $72,25^\circ$ . Das Picolinat ist planar.



**Abbildung 30:** Koordinationssphäre von  $\text{Mn}^{2+}$  in  $[\text{Mn}(\text{pic})_4]_\infty$

In dieser Verbindung bilden die Wasserstoffatome der Picolinationen zwischen den einzelnen Strängen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Das Zentralatom wird von vier Picolinat-Liganden umgeben, wobei die Liganden unterschiedlich an das Mangan-Atom koordinieren.



**Abbildung 31:** Perspektivische Darstellung der Oktaeder-Dimeren

Dieser Ligand kann zahlreiche interessante Koordinationsverbindungen eingehen, da er im Prinzip über drei Positionen zur Koordination fähig ist. Diese Positionen sind von unterschiedlichem Charakter, ein Stickstoffatom im Ring und zwei Sauerstoffatome der Carbonsäure. Der Ligand kann sowohl zweizählig-verbrückend als auch dreizählig-verbrückend an das  $\text{Mn}^{2+}$  koordinieren [37] [38].

Eine Picolation stellt ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom (O1) zur Koordination zur Verfügung, wobei das O1-Atom zusätzlich an das durch Symmetrie erzeugte Mangan-Atom koordiniert, quasi zwei Metallzentren miteinander verbrückt. Der auf diese Weise erzeugte indirekte Mn-Mn-Abstand beträgt 349,8 pm. Der andere Ligand stellt seine drei möglichen potentiellen Koordinationsstellen zur Verfügung, ein Stickstoff und zwei Sauerstoffatome (O3 und O4).

#### 4.8.1 Schwingungsspektrum von $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$

Für das MIR-Spektrum von  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$  ist eine gute Zuordnung der Banden zu den jeweilig erwarteten funktionellen Gruppen bzw. Fragmenten der untersuchten Struktur möglich. Die im Bereich  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  erscheinende Bande wird der OH-Bindung bzw. der Wasserstoffbrückenbindung zugeordnet. Die Banden, die im Bereich  $1610\text{ bis }1550\text{ cm}^{-1}$  und  $1420\text{ bis }1300\text{ cm}^{-1}$  vorkommen, kann man funktionellen Gruppe  $\text{R-COO}^-$  zuordnen. Die Schwingung bei  $1593\text{ cm}^{-1}$  kann laut Literatur dem Pyridin zugeordnet werden. Die  $\text{C=N}$ -Schwingung deutet ebenso daraufhin, dass ein Picolinsäure-Molekül vorhanden ist. Die zugeordneten Banden kann man Tabelle 8 entnehmen.

**Tabelle 8:** Auflistung und Zuordnung der Banden von  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$  [63]

Lit.: Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Experimentell [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Funktionelle Gruppe
3600-3200	3458	O-H (H-Brücke)
1610-1550/1420-1300	1609/ 1327	$\text{R-COO}^-$
1660-1480	1593	$\text{R}_2\text{C=N-}$
730-675	756	Aromat oder $-\text{CH}=\text{CH}-$

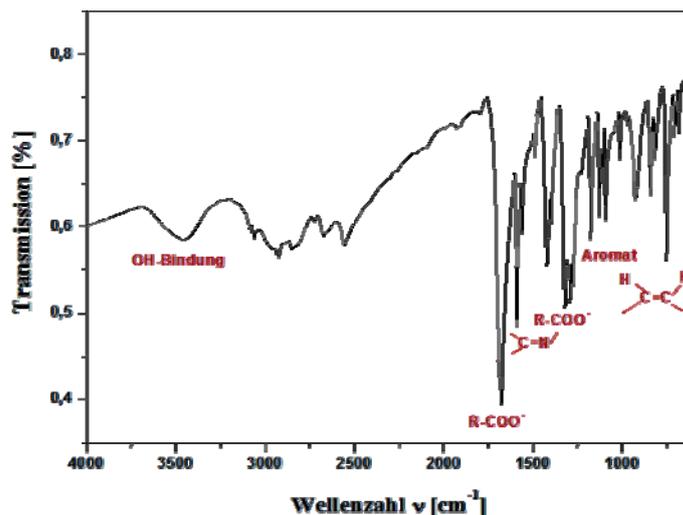


Abbildung 32: MIR-Spektrum von  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$

#### 4.8.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$

Eine Pulverprobe von  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$  wurde in einer Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,2 mm präpariert und mit einem Pulverdiffraktometer gemessen. Aus den Pulverdaten wurde auf die röntgenographische Phasenreinheit der Probe geschlossen: Dem Diffraktogramm kann man entnehmen, dass das beobachtete Pulverdiffraktogramm mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm gut übereinstimmt. Bei einem Theta-Wert von ca. 4 und 7 treten zusätzliche Intensitäten auf, die beim simulierten Pulverdiffraktogramm nicht vorhanden sind. Diese Peaks kann man mit Hilfe der Datenbank dem Edukt  $\text{MnBr}_2$  zuordnen. Die Verunreinigung ist minimal.

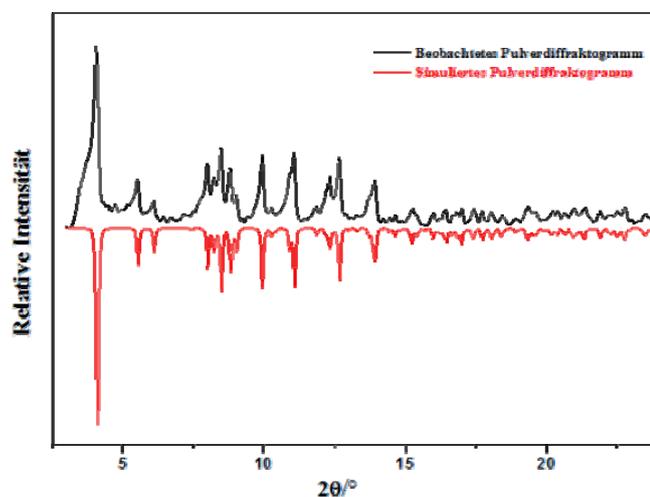


Abbildung 33: Pulverdiffraktogramm von  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$

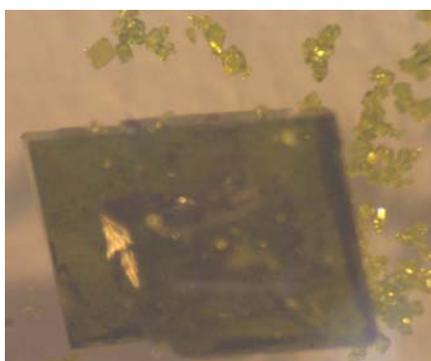
**Tabelle 9: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$** 

Summenformel	$\text{MnC}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$
Molare Masse g/mol	299,16
Gitterkonstanten/ pm	a = 1040,9(2) b = 1097,9(1) c = 1037,9(2)
Winkel/ °	$\beta = 107,68(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1130,1(3)
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 13, \pm 13, \pm 13$
Berechnete Dichte	0,44
F(000)	151
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,295
Zahl der gemessenen Reflexe	12198
Symmetrieunabhängige Reflexe	2361
$R_{\text{int}}$	0,1366
Parameter	205
$R_1$	0,0432
w $R_2$	0,0753
$R_1$ (alle Daten)	0,1089
w $R_2$ (alle Daten)	0,0914
Goodness of fit	0,769

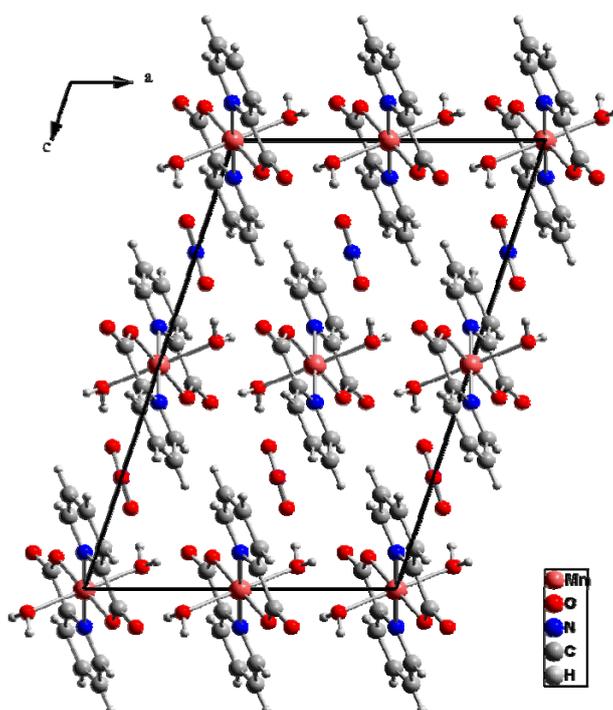
## 4.9 Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

Grüne Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit den Gitterparametern  $a = 1047,5(2)$  pm,  $b = 956,0(2)$  pm,  $c = 1601,9(3)$  pm,  $\beta = 108,22(2)^\circ$  und  $Z = 4$ . Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1523,7(5) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 60-62. Abbildung 34 zeigt eine photographische Aufnahme eines Kristalls und in Abbildung 35 ist eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  dargestellt.

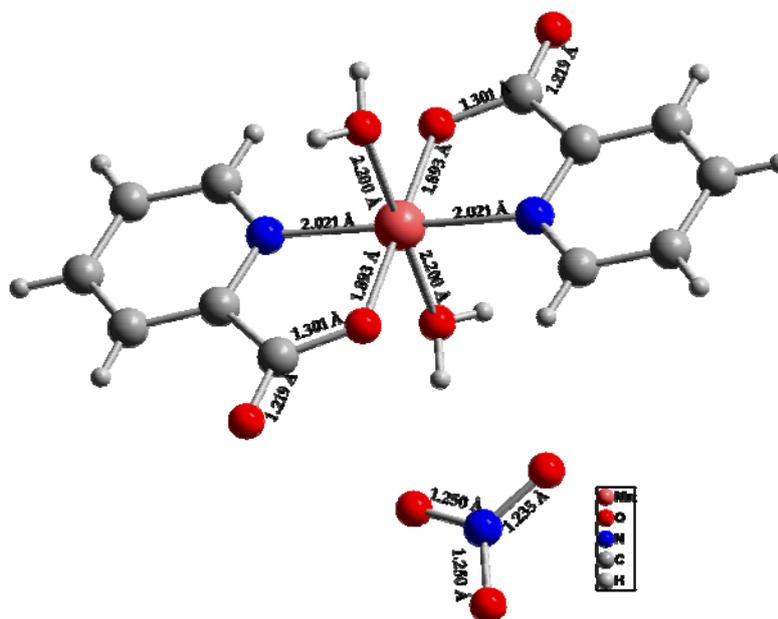


**Abbildung 34:** Photographische Aufnahme eines grünen Kristalls von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$



**Abbildung 35:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  in Richtung  $[010]$  mit eingezeichneter Elementarzelle

In  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  ist ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom des organischen Liganden in die Koordination am Mangan-Atom involviert. Weiterhin befinden sich zwei Wassermoleküle in trans-Anordnung in der Koordinationssphäre des Mangans, somit ist das Zentralatom oktaedrisch von den Liganden umgeben. Das Mangan-Atom liegt auf der speziellen Wyckoff-Lage 4b. In der Gesamtdarstellung der Struktur in Blickrichtung  $[010]$  ist zu erkennen, dass eine schichtartige Struktur vorliegt, die aus Koordinationseinheiten besteht. Zu dieser einkernigen Komplex-Einheit wird ein isoliertes Nitrat-Anion zugeordnet. Entlang der b-Achse wird deutlich, dass eine Koordinationseinheit von weiteren sechs Einheiten umgeben ist (Abb. 35). Abbildung 36 zeigt die Umgebung eines  $\text{Mn}^{3+}$ -Kations in  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ .



**Abbildung 36:** Umgebung eines  $\text{Mn}^{3+}$ -Kations in  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

Das Mangan-Atom ist von zwei kristallographisch identischen Picolinationen und zwei Wassermolekülen umgeben. Der Komplex liegt als Kation  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  vor.  $\text{NO}_3^-$  dient als Ladungsausgleich, somit liegt das Zentralatom in der Oxidationsstufe (+III) vor. Der Mn-Stickstoff-Abstand liegt bei 202,1 pm. Der Abstand von  $\text{Mn}-\text{O}_{(\text{Wasser})}$  ist länger als der Abstand  $\text{Mn}-\text{O}_{(\text{Carboxylatgruppe})}$ , der bei 189,3 pm liegt.

### 4.9.1 Schwingungsspektrum von $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

Das MIR-Spektrum von ausgewählten Kristallen von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ , die zerrieben und zu einem KBr-Pressling verarbeitet wurden, ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Nitrationen gehören zur Punktgruppe  $D_{3h}$  und besitzen als Symmetrieelemente eine dreizählige Achse  $C_{3z}$  senkrecht zur Molekülebene  $\sigma_h$ , drei zweizählige Achsen, die die Bindungen X-Y enthalten, sowie drei Symmetrieebenen senkrecht zur Molekülebene. Folgende vier Normalschwingungen werden erwartet:

$\nu_1(\text{A}_1')$	1060-1040 $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{NO})_{\text{sym}}$ (IR-inaktiv)
$\nu_2(\text{A}_2')$	860-800 $\text{cm}^{-1}$	nichtebene Deformationsschwingung
$\nu_3(\text{E}')$	1410-1340 $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{NO})_{\text{as}}$
$\nu_4(\text{E}')$	740-720 $\text{cm}^{-1}$	ebene Deformationsschwingung

Eine Zuordnung der Banden für das freie Nitrat-Ion gelingt sehr gut mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Daten [64]. Die restliche Zuordnung der Banden kann man Tabelle 10 entnehmen.

**Tabelle 10:** Auflistung und Zuordnung der Banden von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

Lit.: Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Experimentell [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Funktionelle Gruppe
3600-3200	3403	O-H (H-Brücke)
3600-3100	3403	$\text{H}_2\text{O}$
1690-1650	1679	$\text{R}_2\text{C}=\text{C}-\text{N}-$
1610-1550/ 1420-1300	1476/ 1329	$\text{R}-\text{COO}^-$
1410-1340	1325	$\text{NO}_3^-$
730-675	723/ 683	$-\text{CH}=\text{CH}-/\text{Aromat}$ (Pyridin)

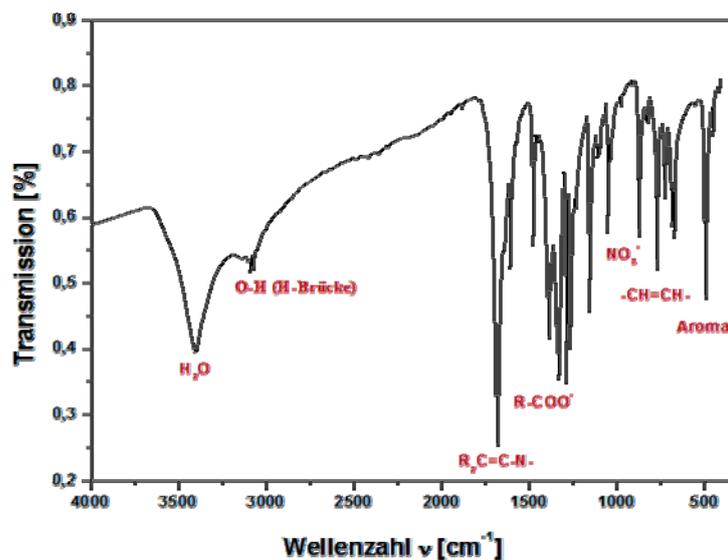


Abbildung 37: MIR-Spektrum von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

#### 4.9.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

Eine Pulverprobe von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ , die aus ausgewählten Kristallen besteht, wurde in einer Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,2 mm präpariert und mit einem Pulverdiffraktometer gemessen. Dem Diffraktogramm kann man entnehmen, dass das beobachtete Pulverdiffraktogramm mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm sehr gut übereinstimmt. Daraus schließt man aus, dass die Probe röntgenographisch phasenrein ist. Das Überprüfen der Reinheit der Probe ist wichtig für weitere Untersuchungen wie DTA/TG und Spektroskopie.

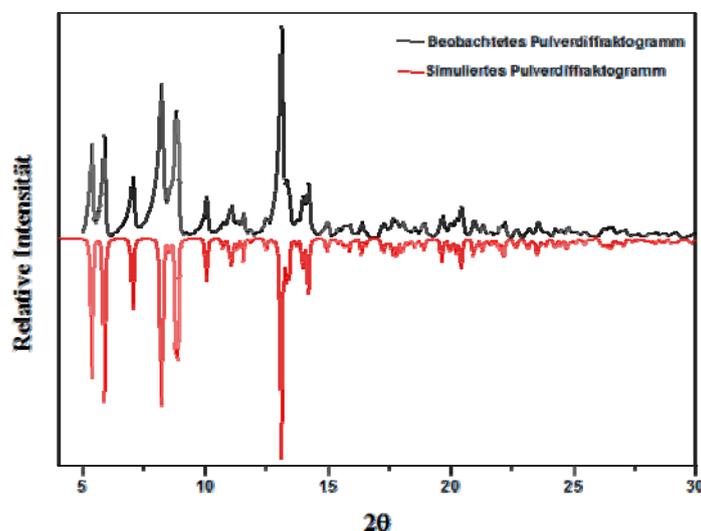
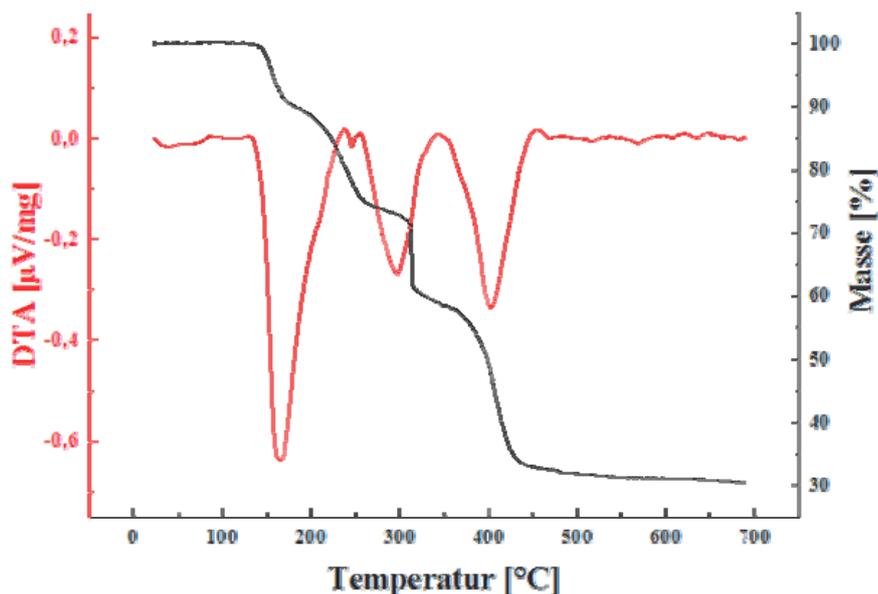


Abbildung 38: Pulverdiffraktogramm von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

4.9.3 Thermische Analysen von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ 

**Abbildung 39:** Thermischer Abbau von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$

Aus dem in Abbildung 39 dargestellten DTA/TG-Diagramm ergibt sich für  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  der Beginn des thermischen Abbaus ab etwa 150 °C. Die erste Stufe der Zersetzung ist mit einem Massenverlust von ca. 10% verbunden, wobei zwei Wassermoleküle abgegeben werden. Das zweite Signal liegt zwischen 250 und 300 °C und geht mit einem Massenverlust von 14% der Ausgangsmasse einher. Bei dieser Temperatur findet eine Decarboxylierung des Liganden Picolinat statt. Ab dieser Temperatur sind die Ergebnisse der DTA/TG-Analyse nicht für alle Signale aussagekräftig, da der für die einzelnen Zersetzungsschritte beobachtete Massenverlust nicht mit dem Verlust definierter Abgangsgruppen korreliert. Während der Zersetzung entstehende Gase  $\text{CO}_2$ , Stickoxide und  $\text{H}_2\text{O}$  führten zu einem „Aufschäumen“ des Eduktes, so dass ein Teil des Eduktes aus dem Tiegel herausfiel.

Bei 314°C erfolgt die Zersetzung des freien Nitratanions, unter Abgabe von  $\text{NO}_2$ , so dass als Produkt nur  $\text{MnO}$  als schwarzer Rückstand erhalten bleibt. Von diesem Rückstand wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, wobei die Probe in einer Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,2 mm präpariert wurde. Dem Diffraktogramm kann man entnehmen, dass das beobachtete Pulverdiffraktogramm mit dem aus der Datenbank für  $\text{MnO}$  bekannten Diagramm gut übereinstimmt.

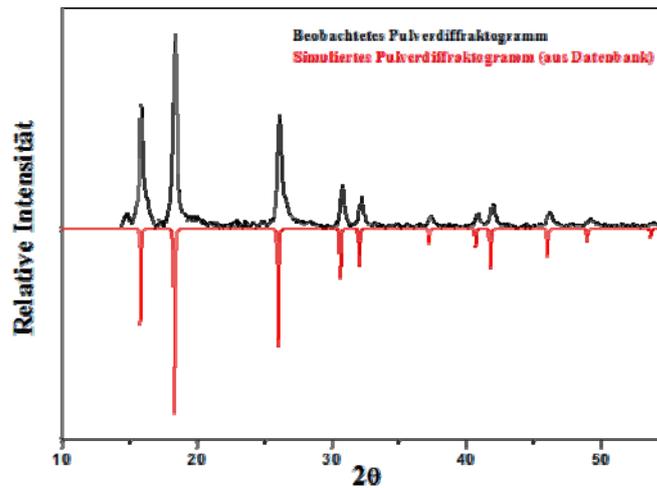
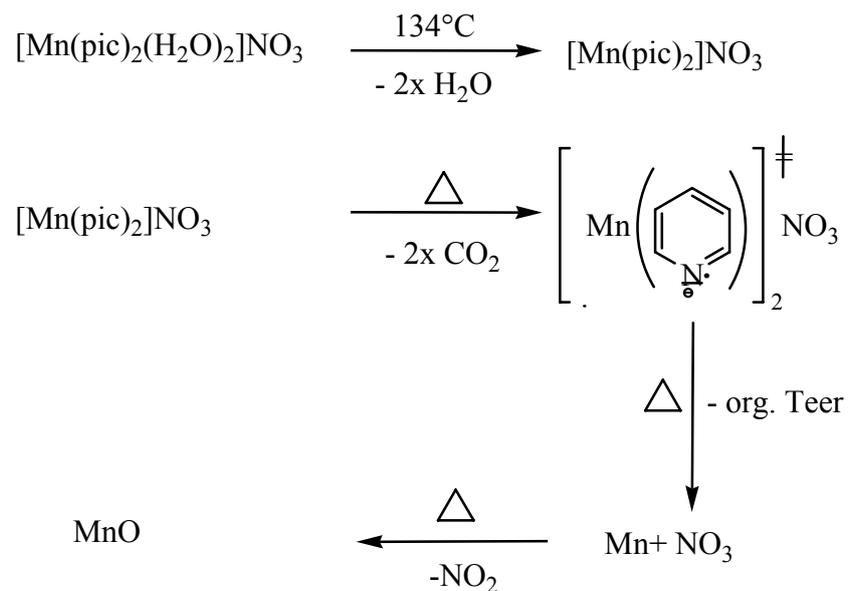


Abbildung 40: Pulverdiffraktogramm von MnO

Die Zersetzung lässt sich folgendermaßen formulieren:



Eine andere Möglichkeit wäre, dass nach Abgabe des Wassers und Decarboxylierung folgende Reaktion passiert:



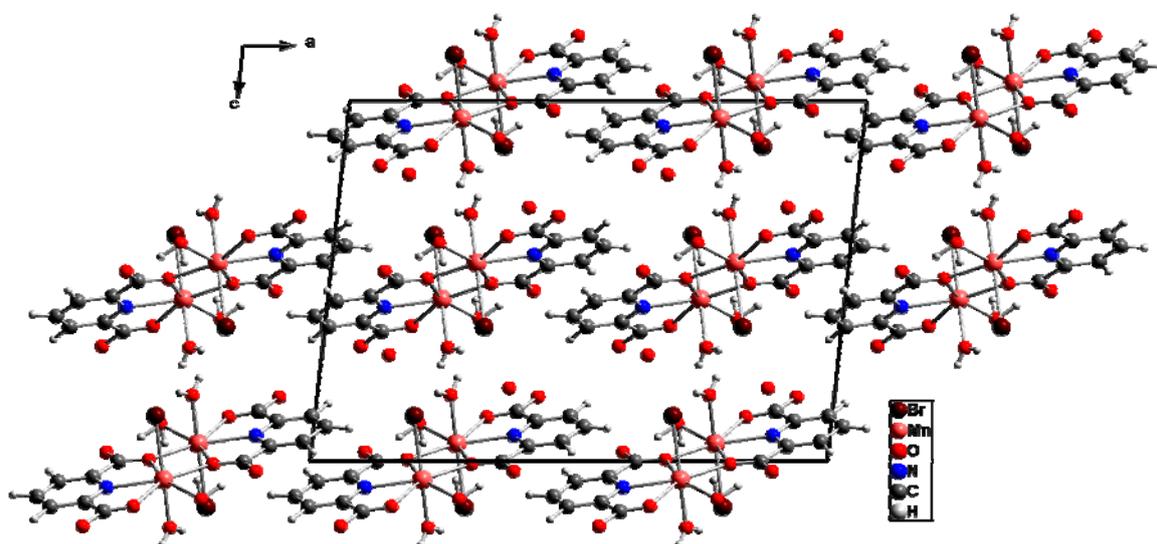
**Tabelle 11: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$** 

Summenformel	$\text{MnC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_9$
Molare Masse g/mol	397,16
Gitterkonstanten/ pm	a = 1047,5(2) b = 956,0(2) c = 1601,9(3)
Winkel/ °	$\beta = 108,22(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1523,7(5)
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 13, \pm 11, \pm 20$
Berechnete Dichte	1,712
F(000)	790
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,922
Zahl der gemessenen Reflexe	7715
Symmetrieunabhängige Reflexe	1234
$R_{\text{int}}$	0,055
Parameter	141
$R_1$	0,0319
$R_1$ (alle Daten)	0,0450
w $R_2$	0,0862
w $R_2$ (alle Daten)	0,0950
Goodness of fit	0,742

## 4.10 Kristallstruktur von $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

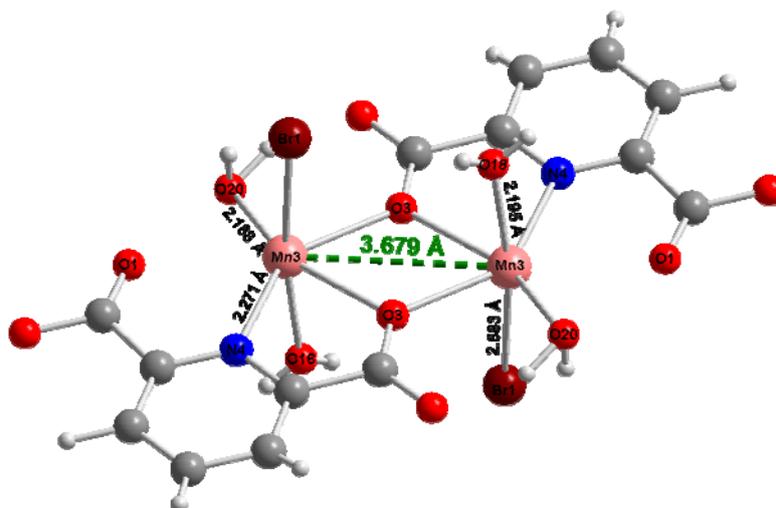
$[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit den Gitterparametern  $a = 2001,6(4)$  pm,  $b = 890,2(2)$  pm,  $c = 1413,9(2)$  pm,  $\beta = 96,25(2)^\circ$  und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $2504,4(7) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 63-65. Abbildung 41 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  dar.



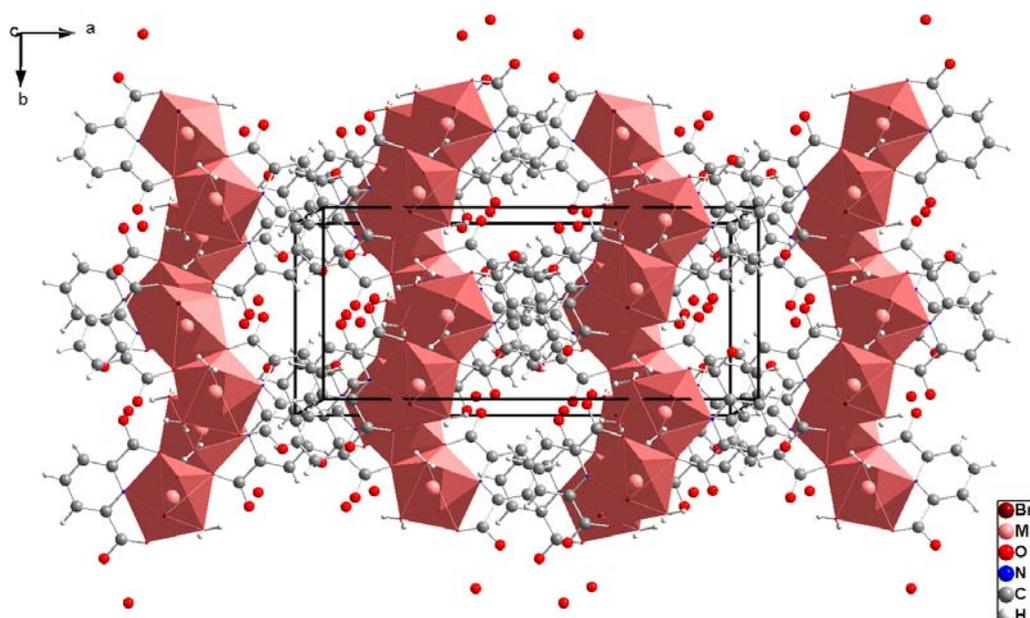
**Abbildung 41:** Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  in Richtung  $[010]$  mit eingezeichneter Elementarzelle

Die Struktur von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  ist aus Dimeren aufgebaut. Zu diesen Dimeren ist ein freies Kristallwasser-Molekül zugeordnet. Die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen bilden mit den freien Wassermolekülen  $\text{O} \cdots \text{H}$ -Brückenbindungen aus. Die Wasserstoffatome des Wasser-Liganden innerhalb der „Schichten“ sind zueinander gerichtet, so dass sie Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.



**Abbildung 42:** Koordinationssphäre der Zentralatome mit Bindungsabständen

In  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  hat das Zentralatom die Koordinationszahl sechs, bildet somit ein Oktaeder aus. Ein 2,6-Pyridindicarboxylat bindet über das Stickstoffatom und jeweils über ein Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe (O3). O3 verbrückt zwei Metallzentren miteinander. Der so erzeugte  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}$ -Abstand beträgt 367,9 pm. Weiterhin koordinieren zwei kristallographisch unterschiedliche Wassermoleküle und ein Bromidion an das Manganatom. Die Wassermoleküle stehen nahezu senkrecht zueinander, der Winkel O18-Mn-O20 liegt bei  $88,15^\circ$ . Abbildung 43 stellt die Polyeder in Blickrichtung [001] dar.



**Abbildung 43:** Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  in Richtung [001] mit eingezeichneten Polyedern

**Tabelle 13: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$** 

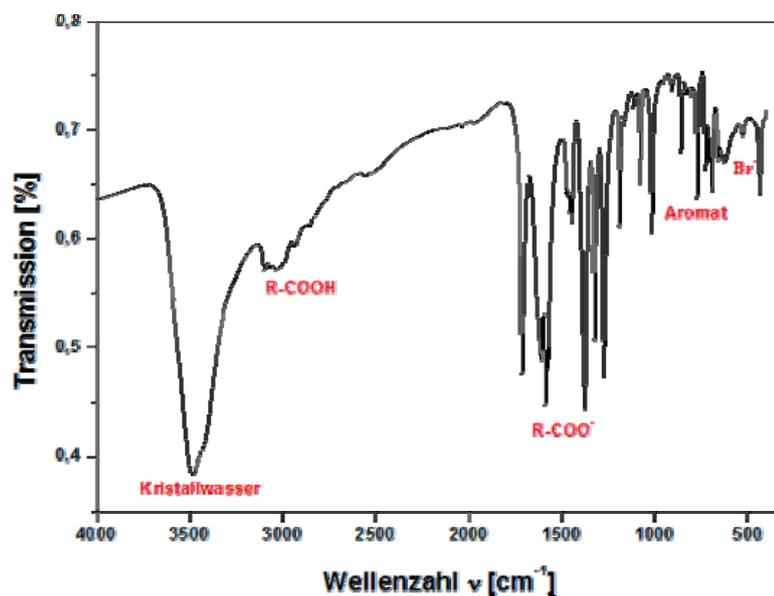
Summenformel	$\text{MnBrC}_7\text{H}_{10}\text{NO}_7$
Molare Masse g/mol	355,06
Gitterkonstanten/ pm	a = 2001,6(4) b = 890,2(2) c = 1413,9(2)
Winkel/ °	$\beta = 96,25(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2504,4(7)
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 25, \pm 11, \pm 17$
Berechnete Dichte	1,872
F(000)	1384
$\mu/\text{mm}^{-1}$	4,265
Zahl der gemessenen Reflexe	12146
Symmetrieunabhängige Reflexe	2596
$R_{\text{int}}$	0,1217
Parameter	183
$R_1$	0,0562
w $R_2$	0,1236
$R_1$ (alle Daten)	0,1137
w $R_2$ (alle Daten)	0,141
Goodness of fit	0,832

#### 4.10.1 Schwingungsspektrum von $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

Ausgewählte Kristalle von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  wurden zerrieben und zu einem KBr-Pressling verarbeitet. Das MIR-Spektrum ist in Abbildung 44 dargestellt. Die bei 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  auftretende breite Bande kann dem Kristallwasser bzw. der H-Brücke zugeordnet werden. Die weiteren Zuordnungen der Schwingungen kann man Tabelle 12 entnehmen.

**Tabelle 12:** Auflistung und Zuordnung der Banden von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

Lit.: Wellenzahl/ $\text{cm}^{-1}$	Experimentell	Funktionelle Gruppe
3600-3100	3483	Kristallwasser/ $\text{H}_2\text{O}$ -Ligand
3000-2500	2939	R-COOH
1610-1550/ 1420-1300	1585/ 1376/ 1320	R-COO <sup>-</sup>
730-675	694	Aromat oder -CH=CH-
680-515	575	Br <sup>-</sup>



**Abbildung 44:** MIR-Spektrum von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

#### 4.10.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

Eine Pulverprobe des gesamten Produktmaterials von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  wurde in einer Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,3 mm präpariert und mit einem Pulverdiffraktometer gemessen. Dem Diffraktogramm kann man entnehmen, dass das beobachtete Pulverdiffraktogramm mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm gut übereinstimmt. Daraus schließt man, dass die Probe röntgenographisch phasenrein ist.

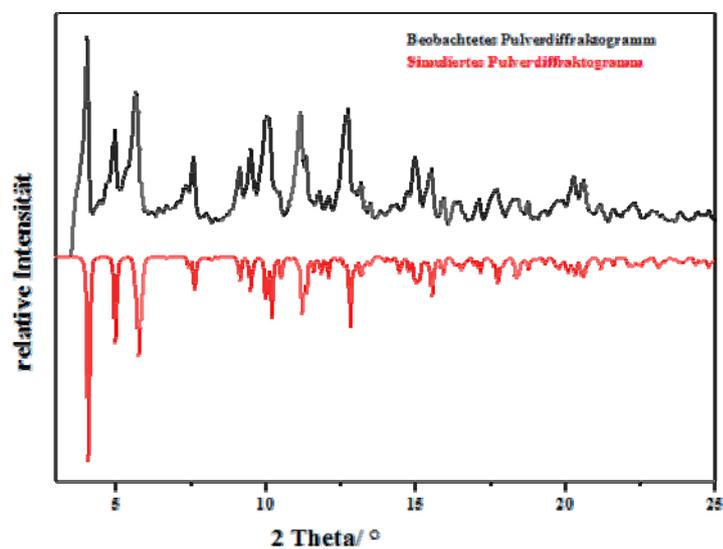
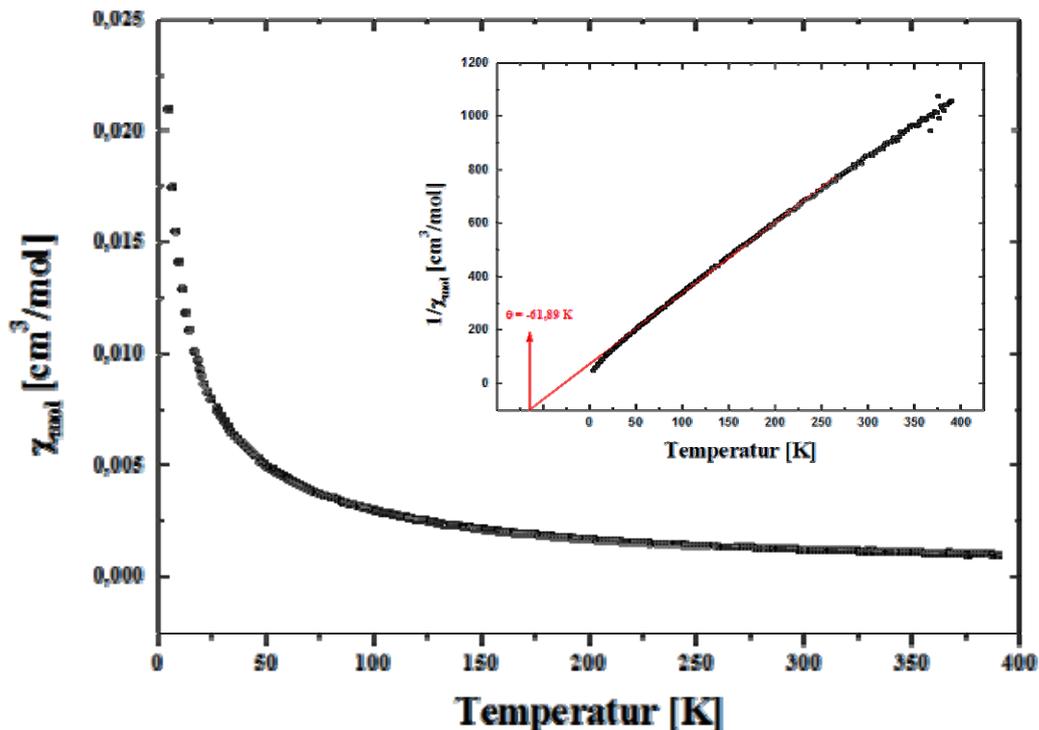


Abbildung 45: Pulverdiffraktogramm von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

#### 4.10.3 Magnetische Untersuchungen an $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  wurde temperaturabhängig die magnetische Suszeptibilität der pulverisierten Probe in einem SQUID-Magnetometer gemessen, wobei 40,7 mg Substanz verwendet worden sind. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 4 K und 400 K bei einer magnetischen Flussdichte von 0,1 T. Abbildung 46 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität für  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ .



**Abbildung 46:** Magnetische Suszeptibilität bzw. reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Probe zeigt bis hinab zu 18 K ein strenges Curie-Weiss-Verhalten, was an dem linearen Verlauf der temperaturabhängigen inversen magnetischen Suszeptibilität zwischen 18 K und 390 K erkennbar ist. Durch Extrapolation der  $1/\chi_{\text{mol}} - T$ -Kurve auf einen Wert von  $1/\chi_{\text{mol}} = 0$  lässt sich die Weissche Konstante  $\Theta$  bestimmen. Der aus der Messung ermittelte  $\Theta$ -Wert ist negativ (-61,89 K), was für eine antiferromagnetische Ordnung spricht.

Das  $\chi_{\text{mol}}T$ -Produkt nimmt mit zunehmender Temperatur zu, d.h. dass die Austauschwechselwirkung antiferromagnetisch ist. Daraus folgt, dass die magnetischen Momente der Mangan-Ionen abwechselnd nach oben und nach unten ausgerichtet sind, und dass der Spingrundzustand  $S = 0$  ist. Abbildung 47 stellt  $\chi_{\text{mol}}T$  als Funktion der Temperatur dar.

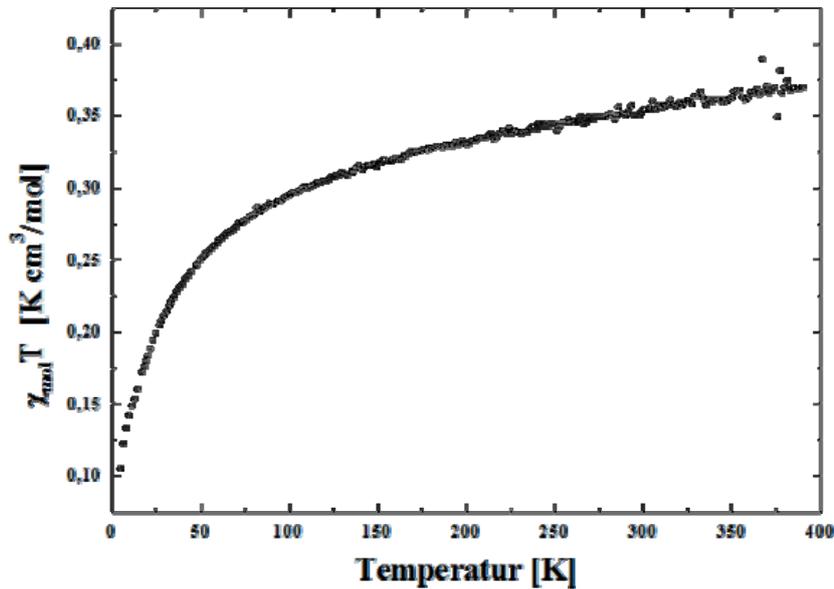


Abbildung 47:  $\chi_{\text{mol}}T$  in Abhängigkeit von der Temperatur

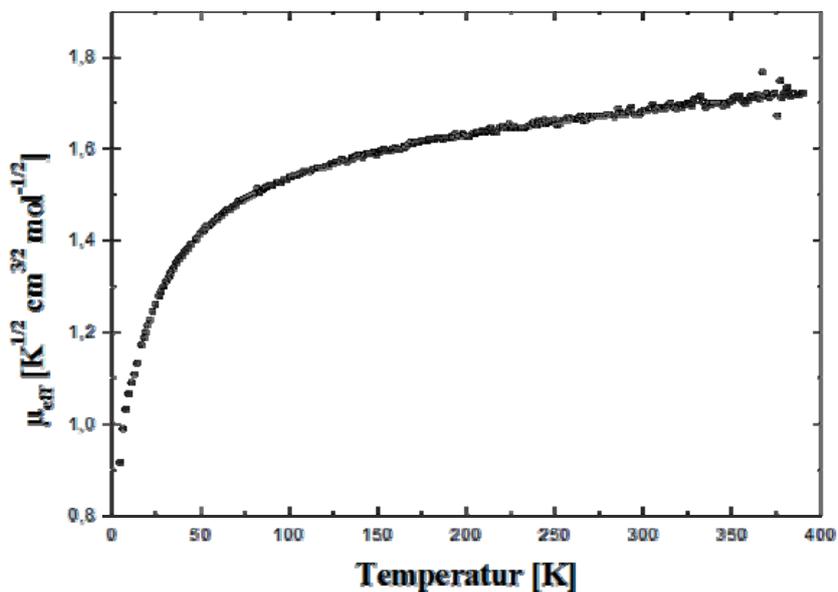
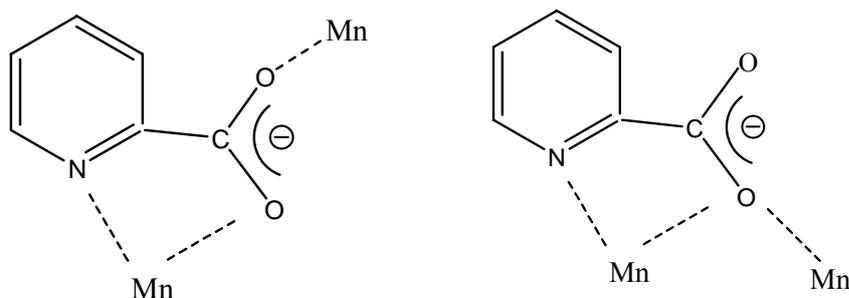


Abbildung 48:  $\mu_{\text{eff}}$  als Funktion der Temperatur bei 0,1 T

Abbildung 48 zeigt die Temperaturabhängigkeit der effektiven Magnetonezahl  $\mu_{\text{eff}}$ . Mit abnehmender Temperatur nimmt  $\mu_{\text{eff}}$  auch ab. Bei  $T = 390$  K wird ein Maximum des Wertes  $\mu_{\text{eff}}$  erreicht, der bei 1,71 BM liegt. Die experimentellen Daten lassen eindeutig auf einen low-spin-Zustand von  $\text{Mn}^{2+}$  schließen. Der Literaturwert liegt hierfür bei 1,73  $\mu_{\text{eff}}$  [65].

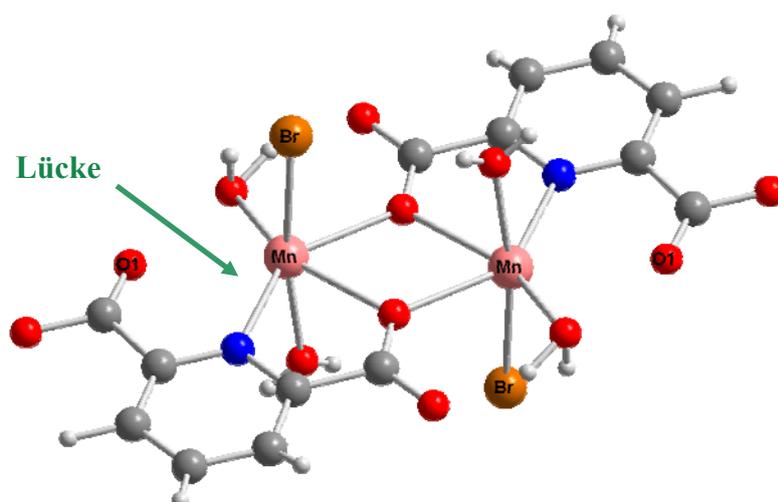
#### 4.10.4 Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit Picolinat und 2,6-Pyridindicarboxylat als Liganden

Mit der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  konnte gezeigt werden, dass die Picolinsäure hier nur chelatisierend über das Stickstoffatom und ein Carboxylatsauerstoffatom an das Mangan-Atom angreift. Interessant ist, dass die Nitratgruppe nicht an das Zentralatom koordiniert, sondern nur zum Ladungsausgleich dient. Die weiteren Koordinationsstellen am Mangan werden von Wassermolekülen ergänzt. Das Zentralatom liegt in der Oxidationsstufe +III vor und besitzt daher ein Elektron weniger ( $d^4$ -System) als Mn(II) ( $d^5$ -System) und ist damit eine noch härtere Säure; es koordiniert lieber an das Sauerstoffatom des Wassers als an das Sauerstoffatom der Nitratgruppe, da Wasser eine härtere Lewis-Base darstellt [11]. In  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_\infty$  stellt Picolinat seine drei potentiellen Koordinationsstellen zur Verfügung und bildet vernetzte Strukturen aus, wobei ein Mn··Mn-Abstand von 349,8 pm erzielt werden konnte. Auffallend bei dieser Verbindung ist, dass das Picolinat ein neues Koordinationsverhalten zeigt. Es chelatisiert über ein Stickstoffatom und ein Sauerstoffatom an das Mangan, während das zweite Sauerstoffatom an ein zweites Mangan-Atom koordiniert. Schema 10 zeigt das unterschiedliche Koordinationsverhalten des Picolinats in  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_\infty$ .



**Schema 10:** Koordinationsverhalten des Picolinats in  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_\infty$  [66] [67]

Durch Auswahl des Liganden 2,6-Pyridindicarbonsäure wurde die Anzahl der möglichen Koordinationsstellen erhöht, in der Hoffnung, dass 2- oder 3D-Netzstrukturen entstehen. Zusätzlich könnte das Bromidion auch als verbrückender Ligand fungieren. In  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  konnten kantenverknüpfte Oktaeder-Dimere nachgewiesen werden; das Bromidion koordiniert einzähnig an das Mangan-Atom. Mangan ist oktaedrisch von den Liganden umgeben. Betrachtet man aber die Umgebung des Mangans, so erkennt man, dass eine „Koordinationslücke“ am Zentralatom vorliegt.



Diese „Lücke“ könnte durch eine Bindung von Mangan zum Carboxylatsauerstoff (O1) aufgefüllt werden, wenn diese zweite Carboxylatgruppe auch deprotoniert wäre, aber die Bindung würde 256,2 pm lang sein. Ein solcher Mangan-Sauerstoff-Abstand ist laut bisherigen Erkenntnissen etwas zu groß [68]. Außerdem würde dann das Zentralatom die Oxidationsstufe +III annehmen. Anhand der magnetischen Messungen für die Verbindung  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  konnte gezeigt werden, dass das Mangan-Atom in der Oxidationsstufe +II vorliegt.



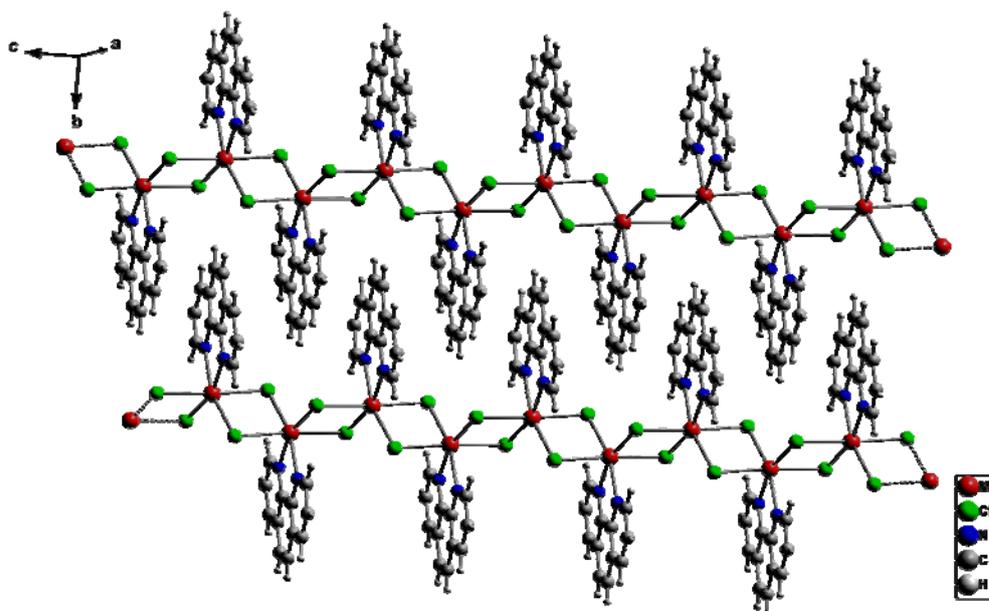
**Abbildung 49:** Kristallaufnahme der Verbindung  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$

### 4.11/12 Kristallstruktur von $[\text{MnX}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$ mit $\text{X} = \text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}$

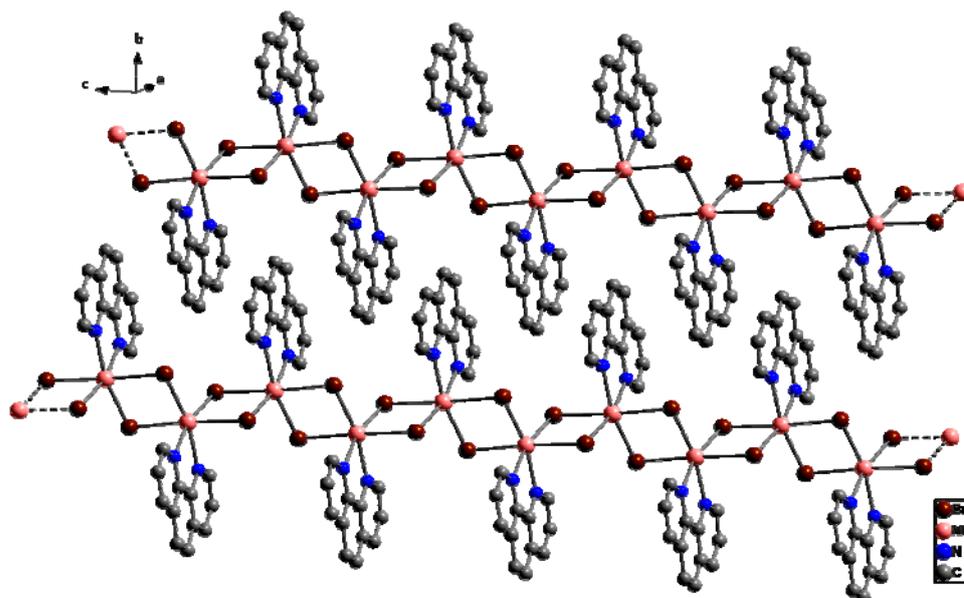
Gelbe Kristalle von  $[\text{MnX}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}$  kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Die Strukturen sind isotyp zueinander mit folgenden Gitterparametern:

$[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$	$[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$
$a = 1727,0 \text{ pm}$	$a = 1700,2(4) \text{ pm}$
$b = 1045,9 \text{ pm}$	$b = 1069,4(5) \text{ pm}$
$c = 704,5 \text{ pm}$	$c = 722,8(1) \text{ pm}$
$\beta = 112,02^{\circ}$	$\beta = 109,59(2)^{\circ}$
$V = 1179,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 1238,0(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$Z = 4$	$Z = 4$

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 66-71. Abbildungen 50 und 51 stellen perspektivische Ansichten der Kristallstruktur  $[\text{MnX}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}$  dar.

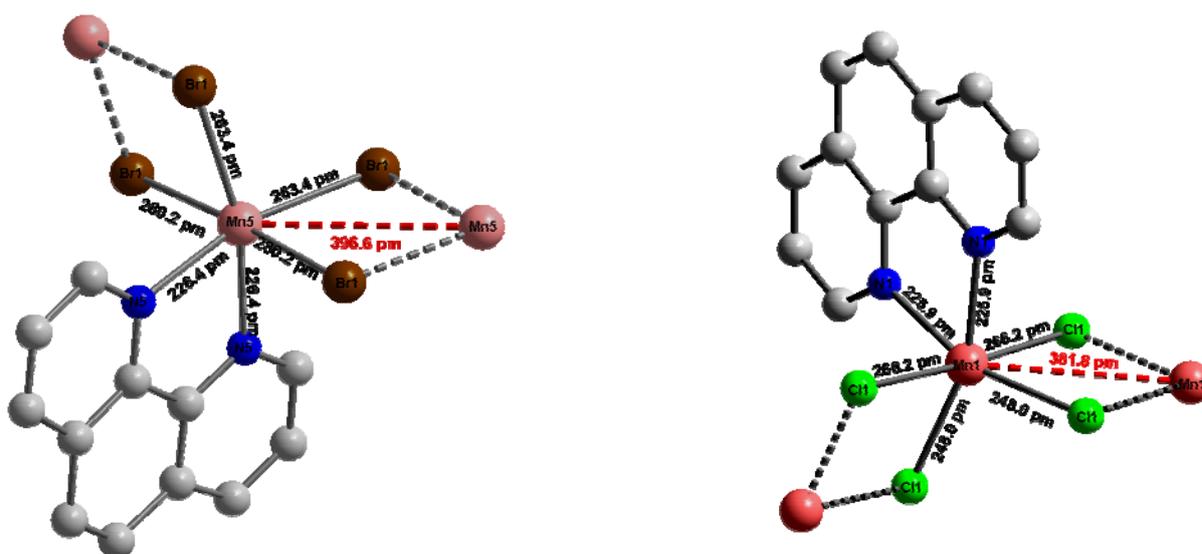


**Abbildung 50:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$



**Abbildung 51:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$

Die Strukturen von  $[\text{MnX}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  mit  $X = \text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}$  bestehen aus kantenverknüpften, über Halogenidionen verbrückten  $\text{MnX}_4\text{N}_2$ -Oktaedern. Jedes Manganatom wird von vier Halogenid-Ionen koordiniert, die die Oktaederstränge untereinander verknüpfen, so dass eine Schichtstruktur ausgebildet wird. Zwischen den parallel verlaufenden Ketten entstehen  $\text{H}_{(\text{Ligand})} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkungen ( $X = \text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}$ ). Innerhalb der Oktaeder liegen zwei unterschiedliche Mangan-Bromid- bzw. Mangan-Chlorid-Abstände vor.



**Abbildung 52:** Oktaedrische Umgebung des Zentralatoms mit Bindungsabständen in  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  (links) und  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  (rechts)

In  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  sind die Mangan-Bromid-Abstände zweimal kurz mit 263,4 pm und zweimal lang im Abstand von 280,2 pm. Entlang der langen Achse Br1-Mn-Br1 beträgt der Winkel  $176,90^{\circ}$ . Die Bromidionen mit kurzen Abständen bilden ein Winkel Br1-Mn-Br1 von  $98,99^{\circ}$ . Der Ligand 1,10-Phenanthrolin greift chelatisierend am Mangan an. Der Mangan-Stickstoffatom-Abstand liegt bei 226,4 pm und schließt einen Winkel N5-Mn5-N5 von  $73,92^{\circ}$  ein. Die Mangan-Mangan-Abstände innerhalb der Ketten liegen bei 396,6 pm. Das sich im Symmetriezentrum befindende Mangan-Atom in  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  ist wie Abbildung 52 (rechts) zeigt, oktaedrisch von vier Chloridionen und den beiden Stickstoffatomen der Liganden 1,10-Phenanthrolin umgeben. Es existieren zwei verschiedene Mn-Cl-Abstände mit 266,2 pm und 248,0 pm und dementsprechend zwei Cl-Mn-Cl-Winkel mit  $176,49^{\circ}$  und  $102,33^{\circ}$ . Der Mangan-Stickstoff-Abstand beträgt 225,9 pm. In der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  beträgt der Abstand zwischen zwei Mn-Atomen 381,8 pm.

#### 4.12.1 Schwingungsspektrum von $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$

Tab. 14: Auflistung und Zuordnung der Banden in  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$

Lit.: Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Experimentell [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Funktionelle Gruppe
3500-3000	3430	NH*
1660-1480	1615	C=N- (konjugiertes System)
900-800	847/ 725	Aromat/ CH=CH
680-515	631	Br <sup>-</sup>

\* Eine Zuordnung der breiten Bande direkt zu NH-Gruppe zuzuordnen ist nicht eindeutig. Bei so einer Messung mit KBr-Pressling ist die Anwesenheit des Wassers nicht auszuschließen.

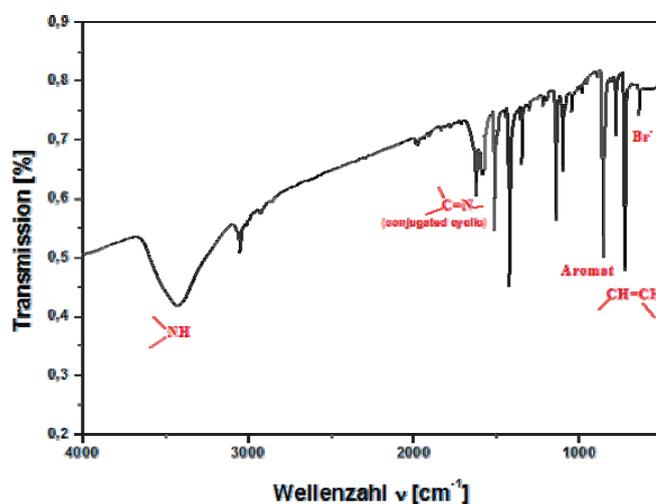


Abbildung 53: MIR-Spektrum von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$

#### 4.12.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$

Eine Pulverprobe von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  wurde in einer Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,2 mm präpariert und mit einem Pulverdiffraktometer gemessen. Aus dem Diffraktogramm in Abbildung 54 geht hervor, dass das beobachtete Pulverdiffraktogramm mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm übereinstimmt. Unterschiede in den Intensitäten können auf Textureffekte zurückgeführt werden. Da simuliertes und beobachtetes Pulverdiffraktogramm übereinstimmen, lässt sich daraus schließen, dass das gesamte Probenmaterial von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  röntgenographisch phasenrein ist.

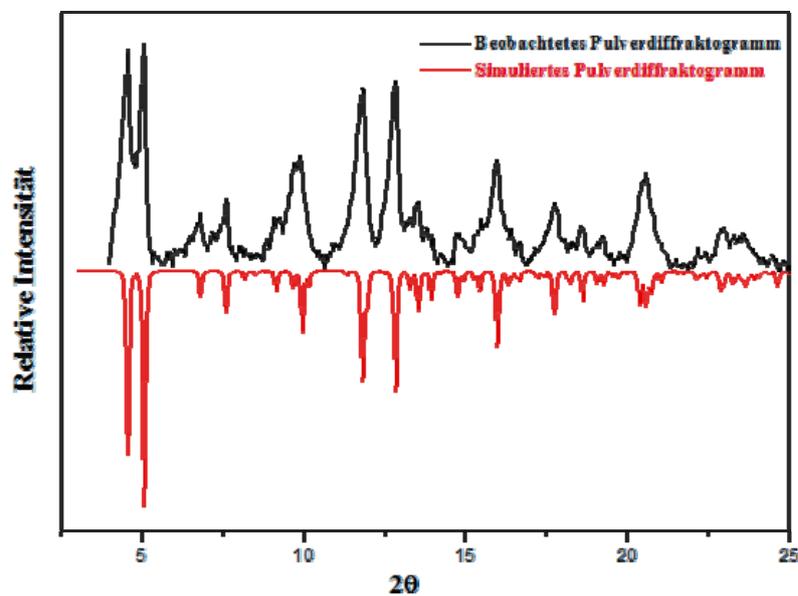


Abbildung 54: Pulverdiffraktogramm von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$

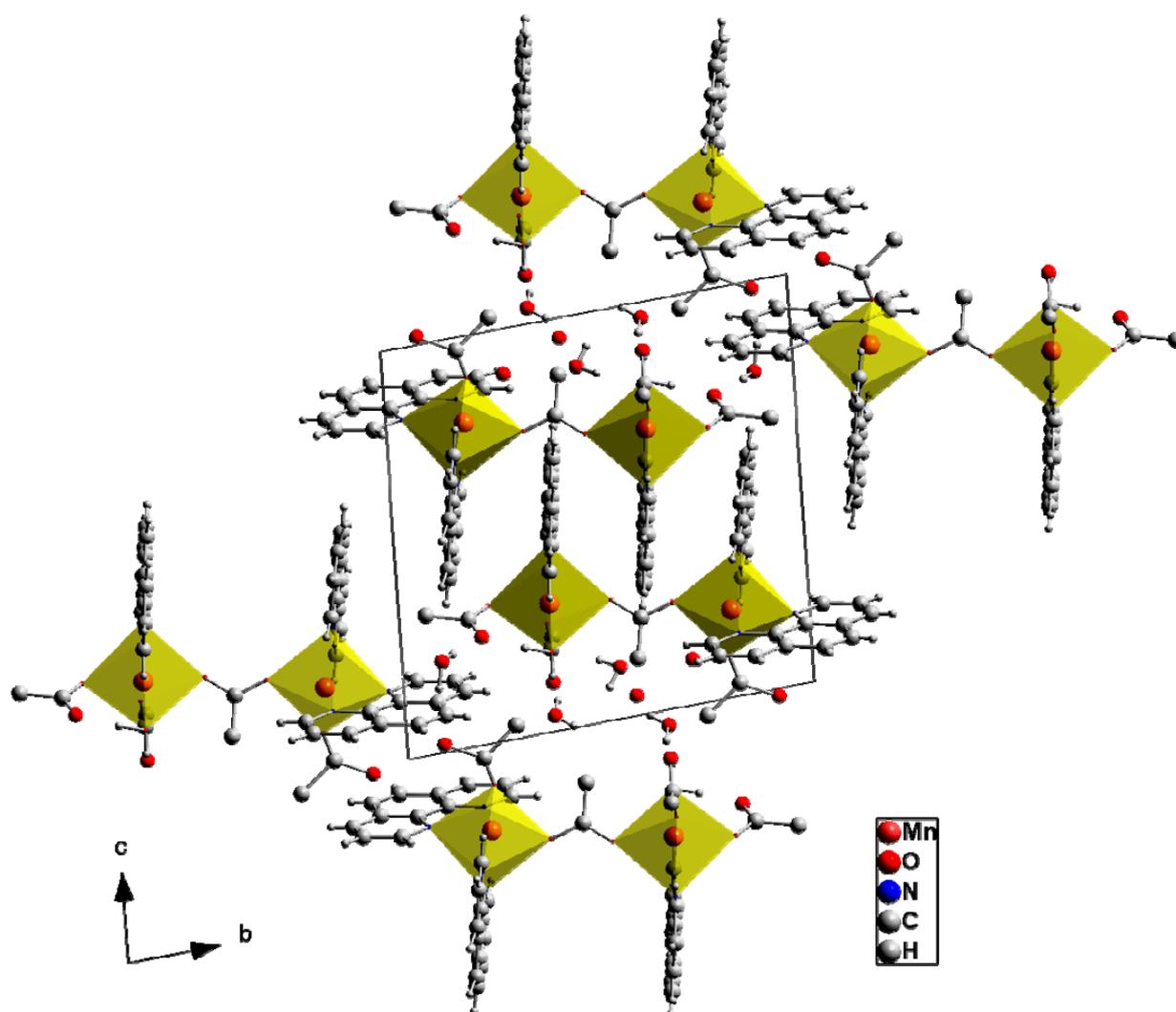
Tabelle 15: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  und  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$ 

	$[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$	$[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$
Summenformel	$\text{MnBr}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	$\text{MnCl}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$
Molare Masse g/mol	395,15	306,06
Gitterkonstanten/ pm	a = 1700,2(4) b = 1069,4(5) c = 722,8(1)	a = 1770 b = 1045,9 c = 704,5
Winkel/ °	$\beta = 109,59$	$\beta = 112,02$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1238,0(7)	1179,6
Zahl der Formeleinheiten		4
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$C2_1/c$ (Nr. 15)
Messgerät		Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung		Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator		Graphit
Messtemperatur		293 K
Scan-Modus		2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 21, \pm 13, \pm 8$	$-22/21, \pm 13, \pm 9$
Berechnete Dichte	2,076	1,723
F(000)	724	612
$\mu/\text{mm}^{-1}$	7,495	1,546
Zahl der gemessenen Reflexe	5111	5536
Symmetrieunabhängige Reflexe	612	780
$R_{\text{int}}$	0,1190	0,0844
Parameter	79	95
$R_1$	0,0477	0,0352
$R_1(\text{alle Daten})$	0,1059	0,0846
$wR_2$	0,0955	0,0629
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1105	0,0755
Goodness of fit	0,794	0,704

### 4.13 Kristallstruktur von $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$

$[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}1$  (Nr. 2) mit den Gitterparametern  $a = 1052,5(1)$  pm,  $b = 1476,2(2)$  pm,  $c = 1497,9(2)$  pm,  $\alpha = 81,11(2)^\circ$ ,  $\beta = 75,76(1)^\circ$ ,  $\gamma = 81,19(2)^\circ$  und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $2212,5(5) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben wie ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 72-74. Abbildung 55 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$  dar.



**Abbildung 55:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$  in Richtung  $[100]$  mit eingezeichneter Elementarzelle

Die Struktur von  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$  ist aus  $[\text{Mn}(1)(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COO})_{1/2}]$ - und  $[\text{Mn}(2)(\text{phen})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_{1/2}]$ -Einheiten aufgebaut, die über eine zweizählig fungierende Acetatgruppe zu Dimeren verbrückt werden. Zu einer Einheit werden sechs isolierte Wassermoleküle zugeordnet. Das Kristallwasser kann mit Wasserstoffatomen der Acetatgruppen Brückenbindungen ausbilden, und die Wasserstoffatome des Liganden können mit dem Acetatsauerstoffatom wechselwirken.

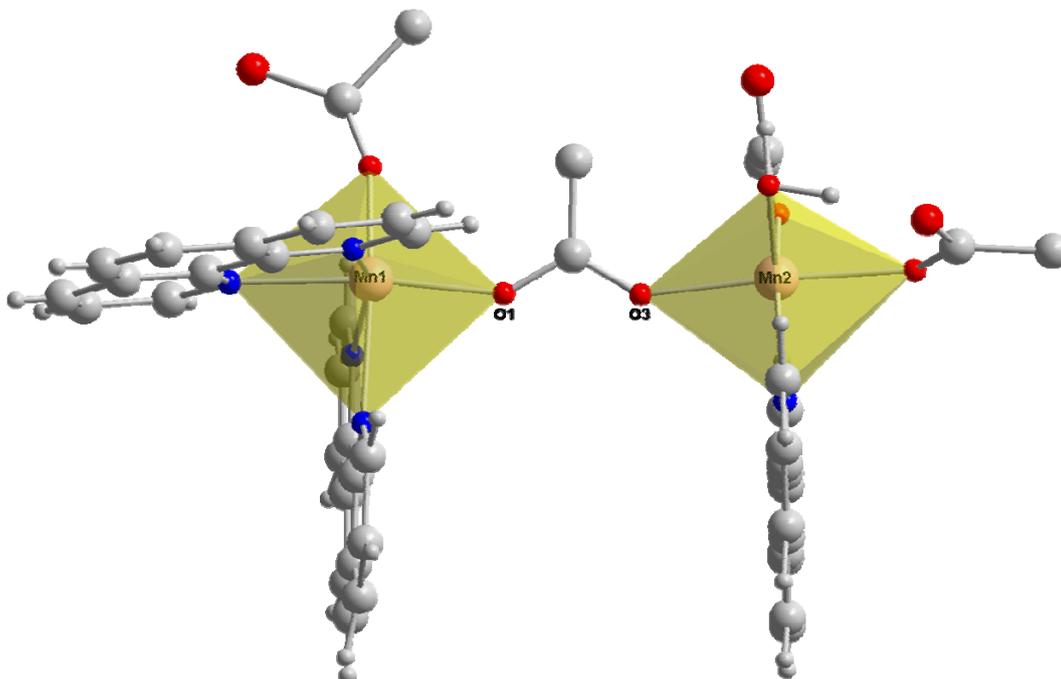


Abbildung 56: Verknüpfungsmuster von zwei Komplexen miteinander

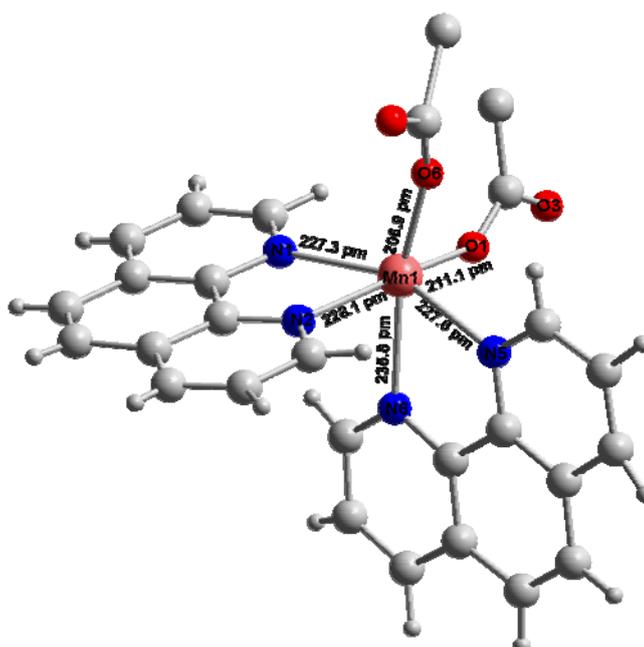
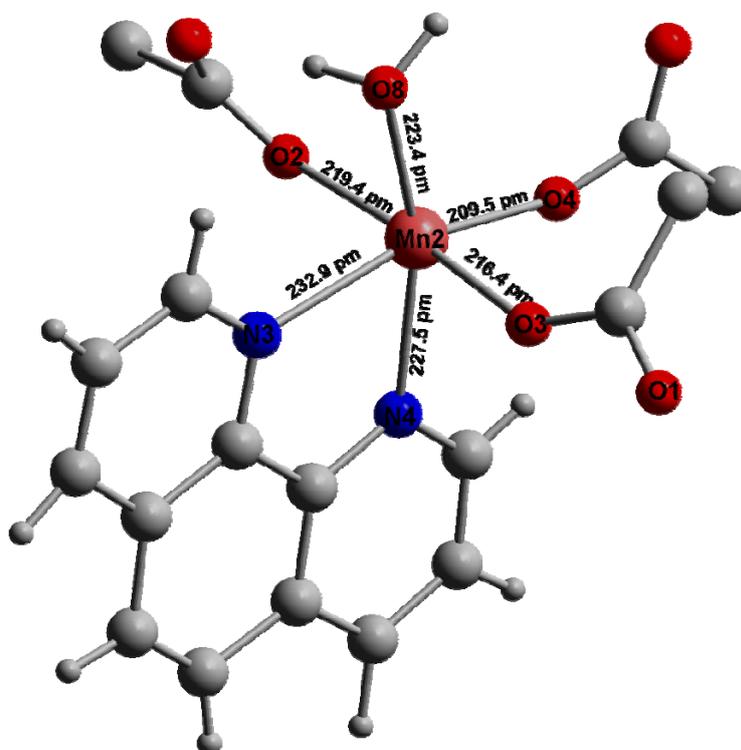


Abbildung 57: Koordinationssphäre des Mn(1)-Atoms mit Bindungsabständen

$[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$  beinhaltet zwei kristallographisch unterschiedliche Mangan-Atome. Die Stickstoffatome, die in die Koordination am Mangan(1) involviert sind, stammen vom 1,10-Phenanthrolin. Die beiden organischen Liganden stehen cis zueinander und binden chelatisierend an das Mangan(1)-Atom. Die Mangan-Stickstoffabstände liegen zwischen 227,3 pm und 235,8 pm. Der Winkel zwischen den beiden Stickstoffatomen und dem Mangan(1)-Atom (N1-Mn1-N2) beträgt  $72,61^\circ$  und der eingeschlossene Winkel zwischen N5-Mn1-N6 liegt bei  $71,54^\circ$ . Durch zwei einzähnig koordinierende Acetatgruppen wird die oktaedrische Koordination des Mangans vervollständigt. Die Mangan(1)-Sauerstoffabstände liegen bei 206,9 pm und 211,1 pm. Die beiden Sauerstoffatome schließen mit Mangan(1) einen Winkel von  $97,27^\circ$  ein.



**Abbildung 58:** Koordinationssphäre des Mn(2)-Atoms mit Bindungsabständen

Mangan(2) ist in  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$  verzerrt oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen, von denen ein Sauerstoffatom von einem Wassermolekül stammt, und zwei Stickstoffatomen umgeben. Die Mangan(2)-Stickstoff-Abstände liegen bei 227,5 pm und 232,9 pm. Der Atomabstand zwischen Mangan(2) und Sauerstoff<sub>(Wasser)</sub> (O8) ist länger als Mn(2) zu Acetatsauerstoffatomen. Das Sauerstoffatom<sub>(Wasser)</sub> (O8) schließt mit Mangan(2) und O3 einen Winkel von  $91,54^\circ$  ein, während der Winkel O8-Mn2-N3  $89,22^\circ$  beträgt, also

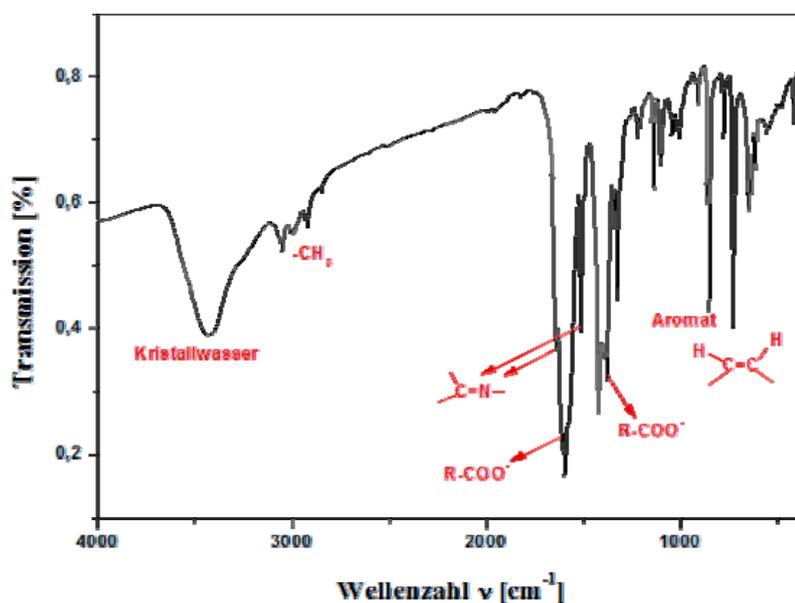
ein nahezu idealer Winkel von  $90^\circ$ . In  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$  werden die Mangan-Atome über eine zweizählig verbrückenden Acetatgruppe (O1 und O3) miteinander verbrückt, so dass ein indirekter  $\text{Mn}(1)\cdots\text{Mn}(2)$ -Abstand entsteht, der bei 642,6 pm liegt (Abb.: 56).

#### 4.13.1 Schwingungsspektrum von $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$

**Tabelle 16:** Auflistung und Zuordnung der Banden in  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$

Lit.: Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Experimentell	Funktionelle Gruppe
3600-3100	3433	Kristallwasser*
2960-2850	2921/ 2850	-CH <sub>3</sub>
1660-1480	1514/ 1497	R <sub>2</sub> C=N-/aromatisches System
1610-1550/ 1420-1300	1610	R-COO <sup>-</sup>
900-800	862/ 851	-CH=CH-/ Aromat

\*Eine Zuordnung der breiten Bande direkt zu Kristallwasser zuzuordnen ist nicht ganz eindeutig. Da eine solche Messung mit KBr-Pressling durchgeführt wird, ist die Anwesenheit des Wassers nicht auszuschließen.



**Abbildung 59:** MIR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$

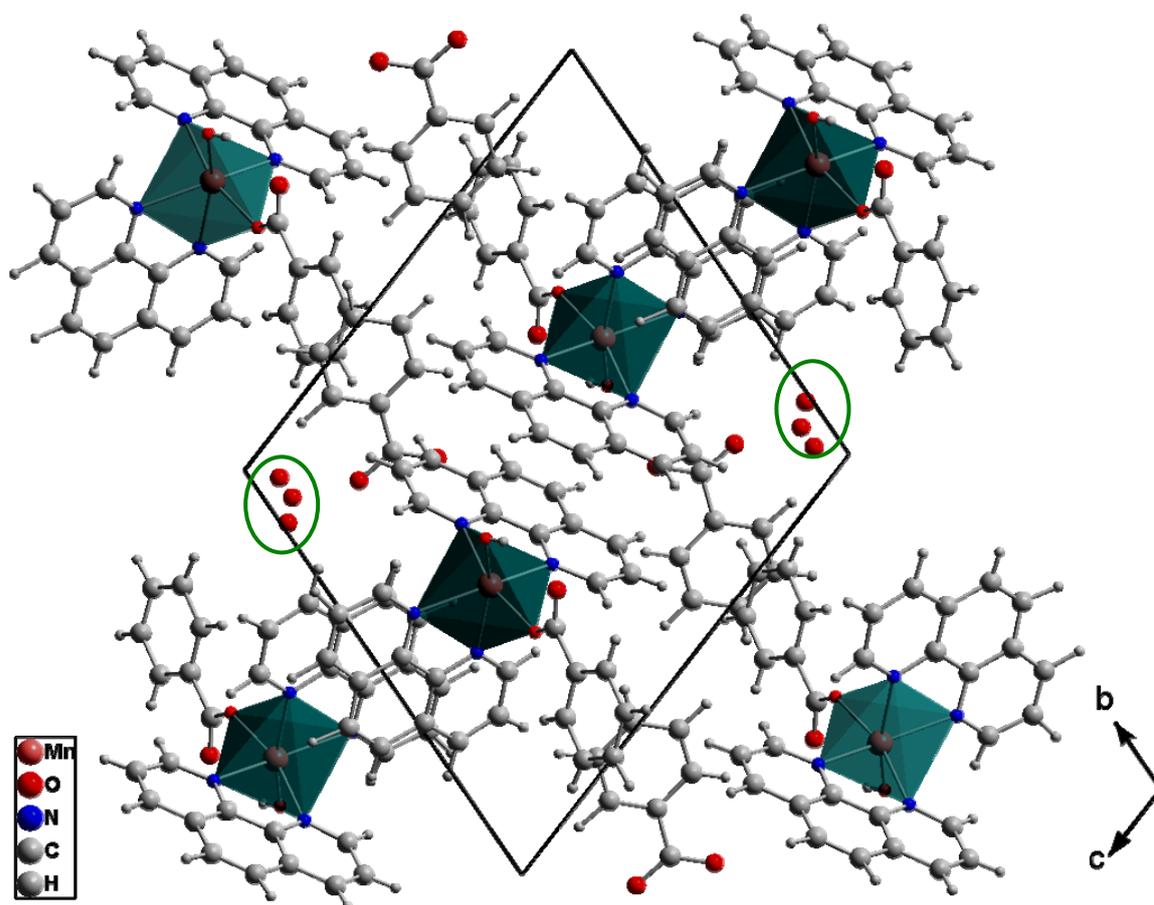
**Tabelle 17: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$** 

Summenformel	$\text{Mn}_2\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{14}$
Molare Masse g/mol	994,51
Gitterkonstanten/ pm	a = 1052,5(1) b = 1476,2(2) c = 1497,9(2)
Winkel/ °	$\alpha = 81,11(2)$ $\beta = 111,26(1)$ $\gamma = 81,19(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2212,5(5)
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 12, \pm 18, \pm 18$
Berechnete Dichte	1,260
F(000)	834
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,623
Zahl der gemessenen Reflexe	23315
Symmetrieunabhängige Reflexe	3014
$R_{\text{int}}$	0,1134
Parameter	709
$R_1$	0,0564
$R_1$ (alle Daten)	0,1736
$wR_2$	0,1085
$wR_2$ (alle Daten)	0,1462
Goodness of fit	0,700

#### 4.14 Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$

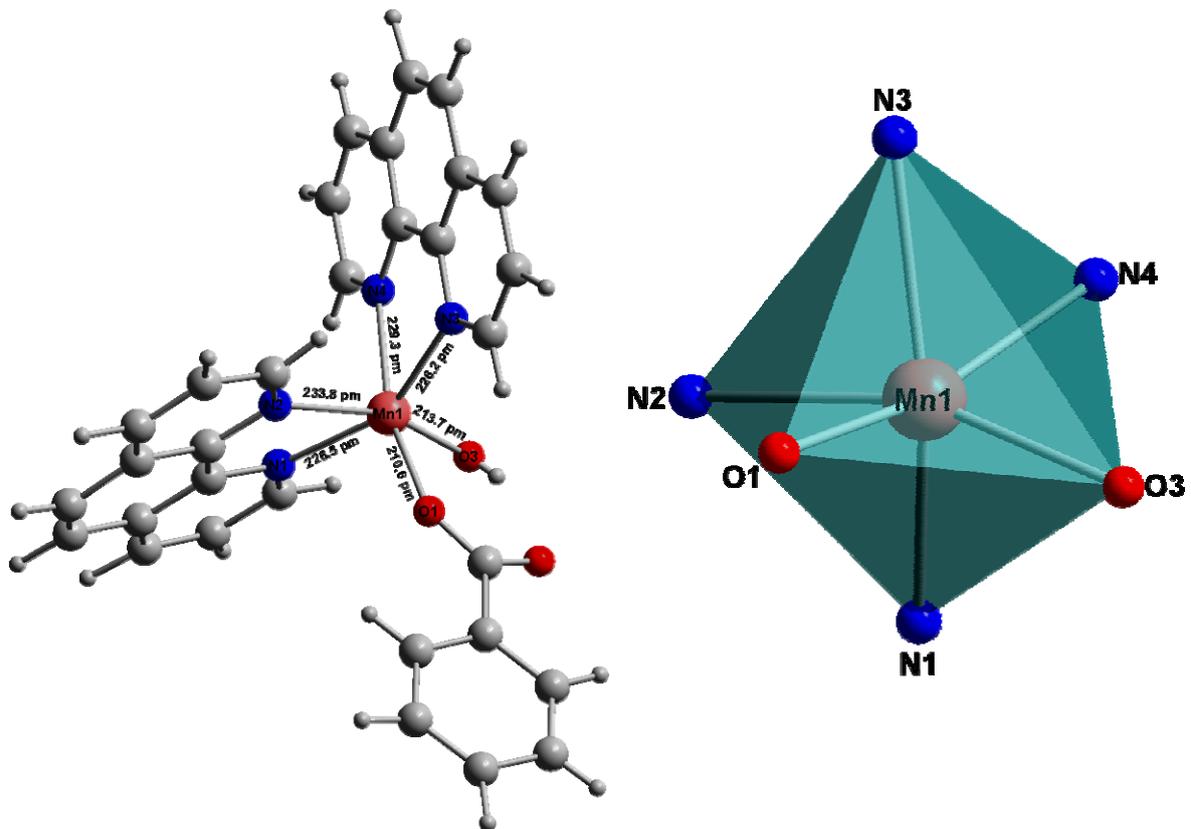
$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit den Gitterparametern  $a = 919,8(2)$  pm,  $b = 1419,8(3)$  pm,  $c = 1470,0(3)$  pm,  $\alpha = 106,13(2)^\circ$ ,  $\beta = 93,14(2)^\circ$ ,  $\gamma = 107,83(2)^\circ$  und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1735,0(6) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 75-77. Abbildung 60 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$  dar.



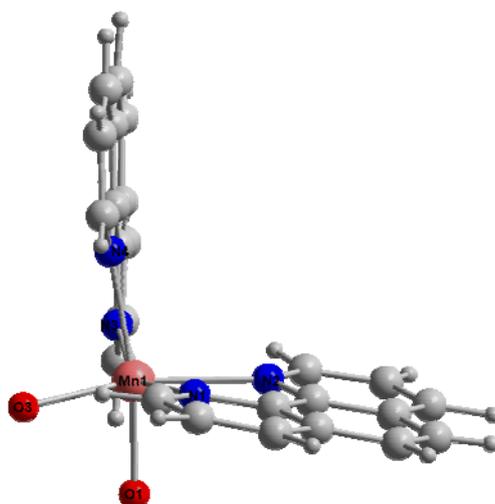
**Abbildung 60:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$  in Richtung  $[100]$  mit eingezeichneter Elementarzelle; freie Wassermoleküle ○

In  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$  ist das Zentralatom  $\text{Mn}^{2+}$  oktaedrisch koordiniert. Das Koordinationspolyeder ist verzerrt. Das Oktaeder um das Mangan-Atom wird von vier Stickstoffatomen (N1, N2, N3, N4), ein Carboxylatsauerstoffatom (O1) und ein Hydroxidsauerstoffatom ausgebildet. Der bite-Winkel N3-Mn-N4 liegt bei  $73,24^\circ$  und der Winkel N2-Mn-N1 beträgt  $72,36^\circ$ . Der Winkel O1-Mn-N4 beträgt  $164,0^\circ$ , entlang der Achse N3-Mn-N1 beträgt der Winkel  $152,9^\circ$  und N2-Mn-O3 schließen einen Winkel von  $160,3^\circ$  ein. Diese Winkel weichen sehr stark von  $180^\circ$  ab.



**Abbildung 61:** Koordinationssphäre des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions in  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$

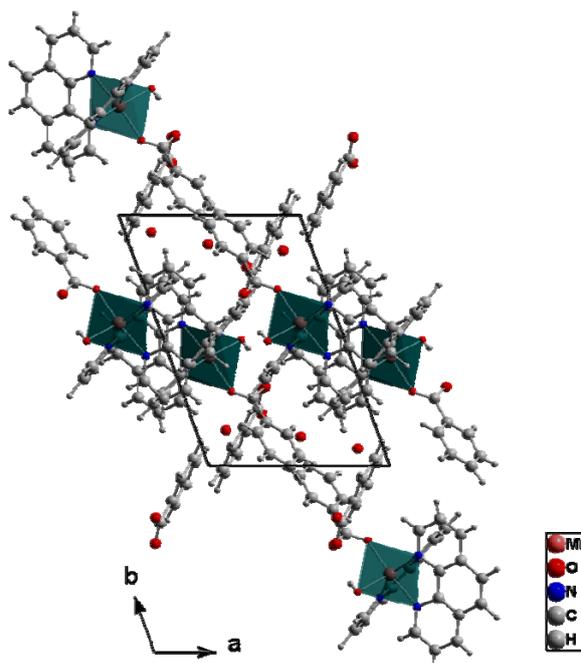
Der zweizählige Ligand, 1,10-Phenanthrolin, wirkt als Chelatbildner und die Carboxylatgruppe der Benzoesäure fungiert über ein Sauerstoffatom als ein einzähliger Ligand. Zu jeder Koordinationseinheit wird ein freies Benzoesäuremolekül zugeordnet. Die Mn-N-Abstände sind unterschiedlich lang und liegen zwischen 226,2 pm und 233,8 pm. Der Mn-O<sub>(Hydroxid)</sub>-Abstand liegt bei 213,7 pm und ist somit länger als der Mn-O<sub>(Carboxylat)</sub>-Abstand.



**Abbildung 62:** Anordnung der 1,10-Phenanthrolinmoleküle zueinander

Die beiden 1,10-Phenanthrolinmoleküle stehen beinahe senkrecht zueinander. N3-Mn-N2 schließen einen Winkel von  $87,71^\circ$  ein, während der Winkel N4-Mn-N1  $92,09^\circ$  beträgt.

Entlang der c-Achse ist zu erkennen, dass zwischen den einzelnen Chelateinheiten Hohlräume auftreten, die von Wassermolekülen aufgefüllt werden. Die Wasserstoffatome der freien Wassermoleküle konnten nicht durch Restelektronendichte zugeordnet werden. Es ist aber nicht auszuschließen, dass in  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HBOz})(\text{H}_2\text{O})_3$  Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Das Proton der freien Benzoesäure konnte nicht zugeordnet werden.



**Abbildung 63:** Darstellung der freien Wassermoleküle und die Benzoesäure entlang der c-Achse

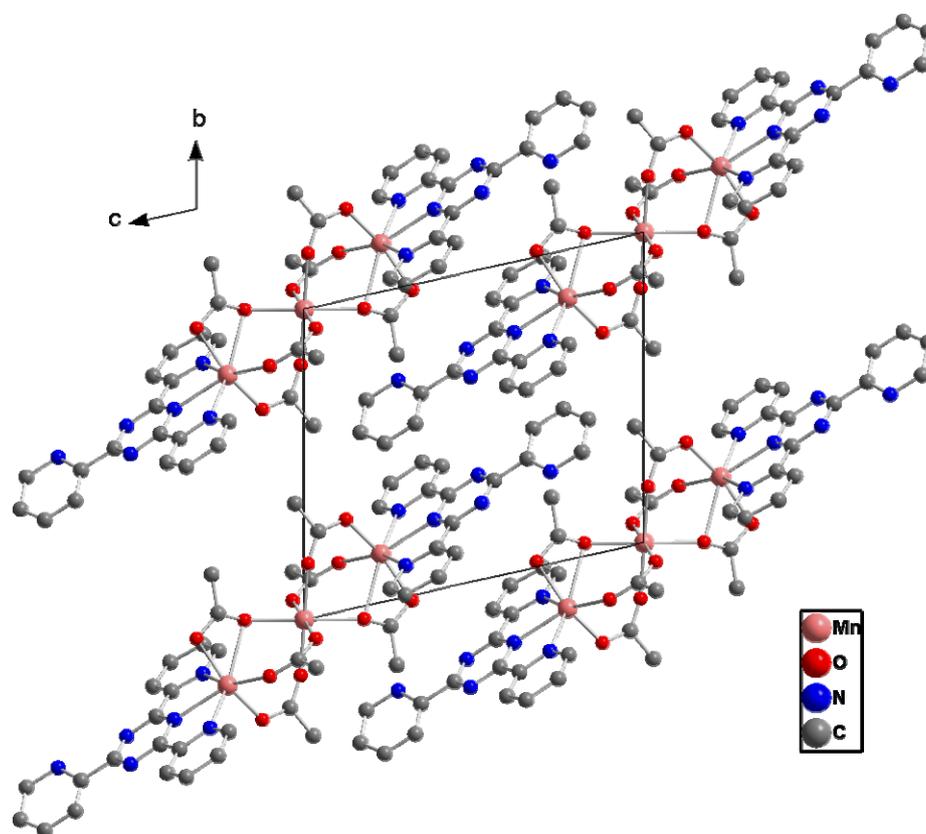
**Tabelle 18: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$** 

Summenformel	$\text{MnC}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$
Molare Masse g/mol	729,6
Gitterkonstanten/ pm	$a = 919,8(2)$ $b = 1419,8(3)$ $c = 1470,0(3)$
Winkel/ °	$\alpha = 106,13(2)$ $\beta = 93,14(2)$ $\gamma = 107,83(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1735,0(6)
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	-12/+11, $\pm 19$ , $\pm 20$
Berechnete Dichte	1,414
F(000)	760
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,443
Zahl der gemessenen Reflexe	20002
Symmetrieunabhängige Reflexe	3133
$R_{\text{int}}$	0,1047
Parameter	568
$R_1$	0,0506
$R_1$ (alle Daten)	0,1791
$wR_2$	0,1105
$wR_2$ (alle Daten)	0,1644
Goodness of fit	0,683

## 4.15 Kristallstruktur von $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$

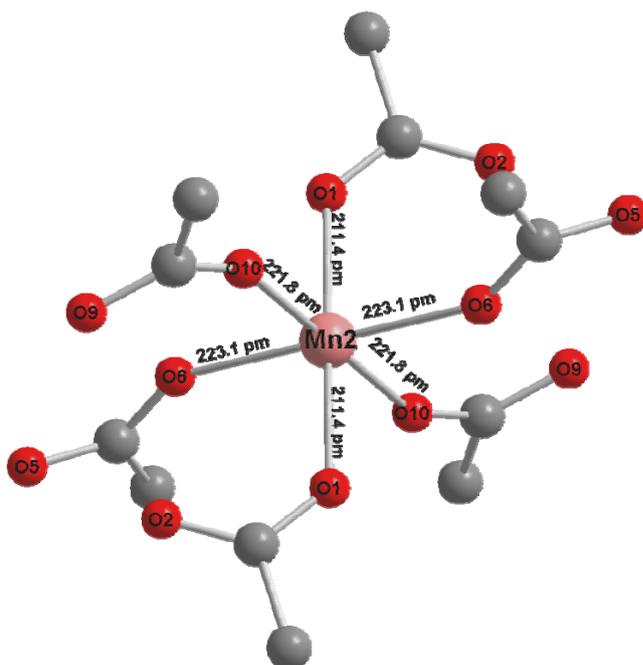
$[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit den Gitterparametern  $a = 851,5(2)$  pm,  $b = 1184,0(3)$  pm,  $c = 1320,0(3)$  pm,  $\alpha = 98,32(3)^\circ$ ,  $\beta = 104,63(3)^\circ$  und  $\gamma = 104,58(2)^\circ$ . In der Elementarzelle befindet sich eine Formeleinheit. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1215,0(5) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 78-80. Abbildung 64 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$  dar.



**Abbildung 64:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$  entlang  $[100]$

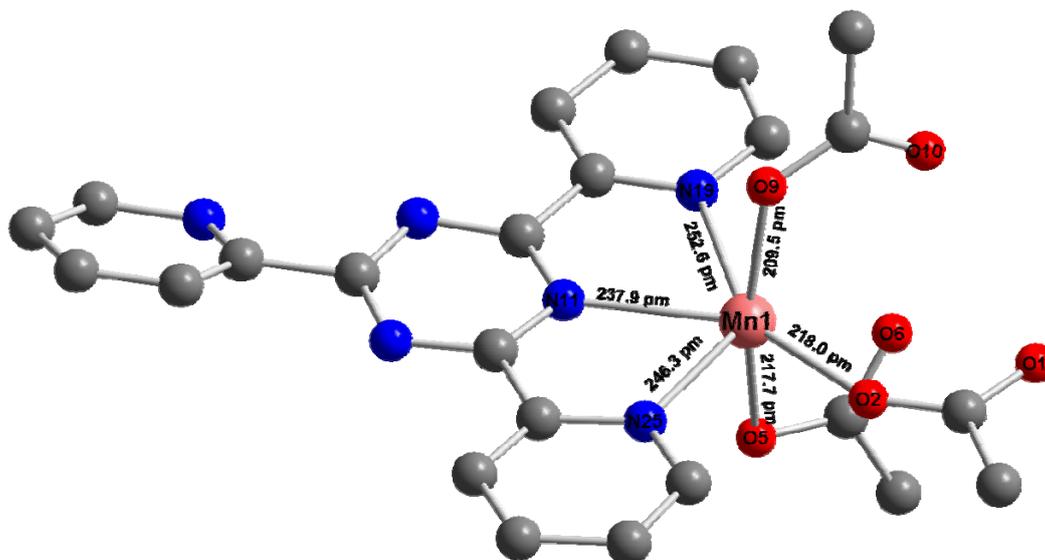
Die Struktur von  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$  ist aus Trimeren aufgebaut. Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Mangan-Atome werden über Acetatsauerstoffatome miteinander verbrückt. Das Atom Mn(2) liegt auf der speziellen Lage 1d und Mn(1) besetzt die Lage 2i.



**Abbildung 65:** Koordinationssphäre des Mn(2)-Atoms in der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$

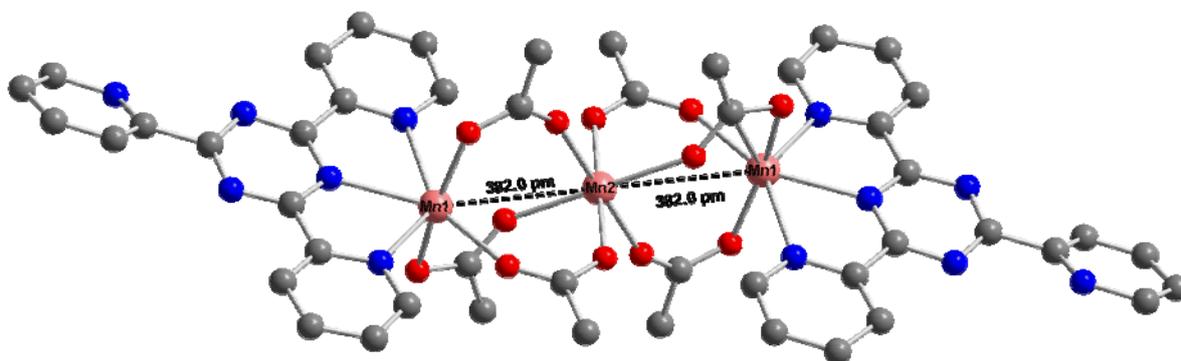
Das Mn(2)-Atom ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen, die von sechs Acetatgruppen stammen, umgeben. Diese Acetatgruppen fungieren als zweizählige Liganden und verbrücken über O5, O2 und O9 an das Mn(1)-Atom.

Die Mn-O-Abstände liegen zwischen 211,4 pm und 223,1 pm. Die gegenüberliegenden Acetatgruppen stehen linear zueinander. So liegt der Winkel O1-Mn(2)-O1 und O10-Mn(2)-O10 bei  $180^\circ$  und der Winkel O6-Mn(2)-O6 liegt bei  $179,9^\circ$ .

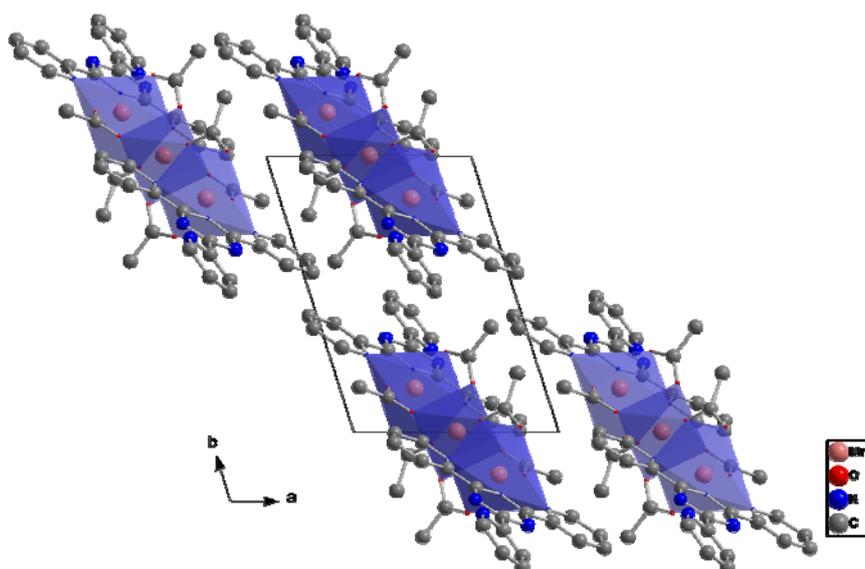


**Abbildung 66:** Koordinationssphäre des Mn(1)-Atoms in der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3(\text{TPT})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$

Das Mn(1)-Atom koordiniert an drei Sauerstoffatome von Acetatgruppen und an drei Stickstoffatome des Liganden TPT. Die Mn-N-Abstände sind sehr unterschiedlich und liegen zwischen 237,9 pm und 252,6 pm. Ein Mn-N-Abstand von 252,6 pm ist eindeutig zu lang und führt deshalb zu einer Verzerrung des Oktaeders. Mn(1) und O9 stellen einen kürzeren Abstand als Mn(1)-O5 und Mn(1)-O2 dar. Innerhalb der Trimer-Einheiten liegt der Abstand zwischen Mn(1)-und Mn(2)-Atom bei 382,0 pm. Trotz einer eindeutigen Strukturlösung und –verfeinerung sind die aus dem Datensatz erhaltenen  $R_1$  und  $wR_2$  nicht zufriedenstellend. Dies deutet daraufhin, dass die Qualität des Kristalls nicht gut ist.



**Abbildung 67:** Verknüpfungsmuster der Mangan-Atome in der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$



**Abbildung 68:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$  entlang  $[001]$

**Tabelle 19: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$** 

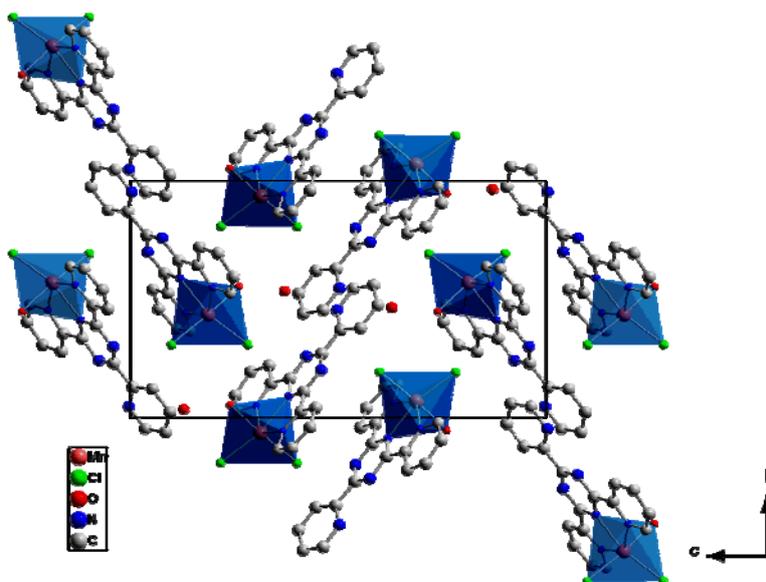
Summenformel	$\text{Mn}_3\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$
Molare Masse g/mol	1143,48
Gitterkonstanten/ pm	a = 851,5(2) b = 1184,0(3) c = 1320,0(3)
Winkel/ °	$\alpha = 98,32(3)$ $\beta = 104,63(3)$ $\gamma = 104,58(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1215,0(5)
Zahl der Formeleinheiten	1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l	$\pm 10, \pm 15, \pm 17$
Berechnete Dichte	1,505
F(000)	543
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,843
Zahl der gemessenen Reflexe	14680
Symmetrieunabhängige Reflexe	1381
$R_{\text{int}}$	0,2234
Parameter	340
$R_1$	0,0728
$R_1$ (alle Daten)	0,2627
w $R_2$	0,1401
w $R_2$ (alle Daten)	0,2039
Goodness of fit	0,772

## 4.16/17 Kristallstruktur von $[\text{MnX}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ mit $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$

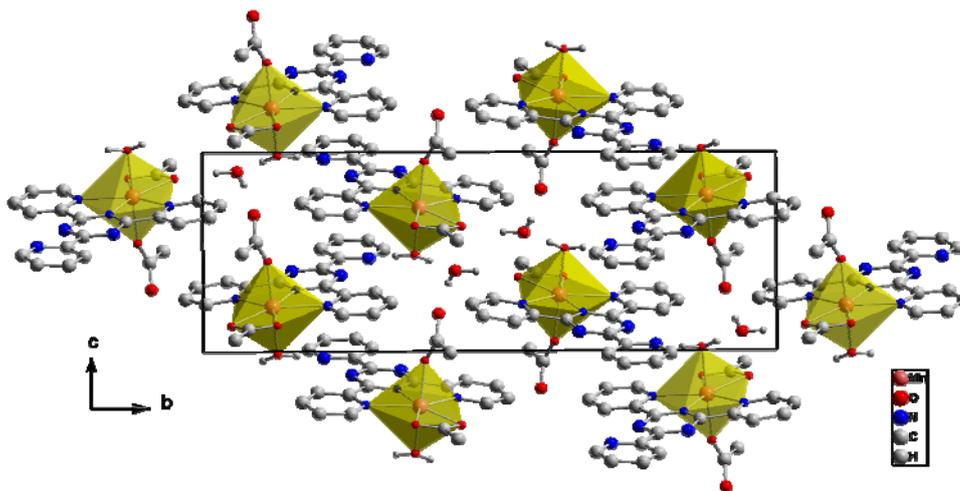
Kristalle von  $[\text{MnX}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$  kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Diese Strukturen sind isostrukturell zueinander mit folgenden Gitterparametern:

$[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$	$[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$
$a = 875,5(1) \text{ pm}$	$a = 1032,8(2) \text{ pm}$
$b = 1161,5(2) \text{ pm}$	$b = 2515,3(4) \text{ pm}$
$c = 2103,4(5) \text{ pm}$	$c = 996,4(2) \text{ pm}$
$\beta = 105,68(2)^\circ$	$\beta = 118,03(2)^\circ$
$V = 2059,3(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 2284,8(6) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$Z = 4$	$Z = 4$

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in den Tabellen 81-86. Die Abbildungen 69 und 70 stellen eine perspektivische Ansichten der Kristallstruktur von  $[\text{MnX}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$  dar.

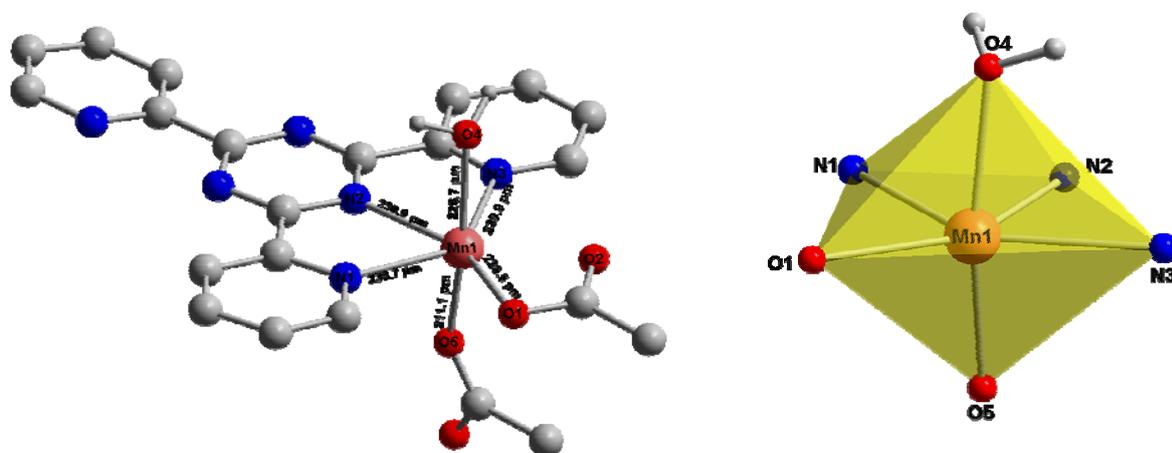


**Abbildung 69:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$



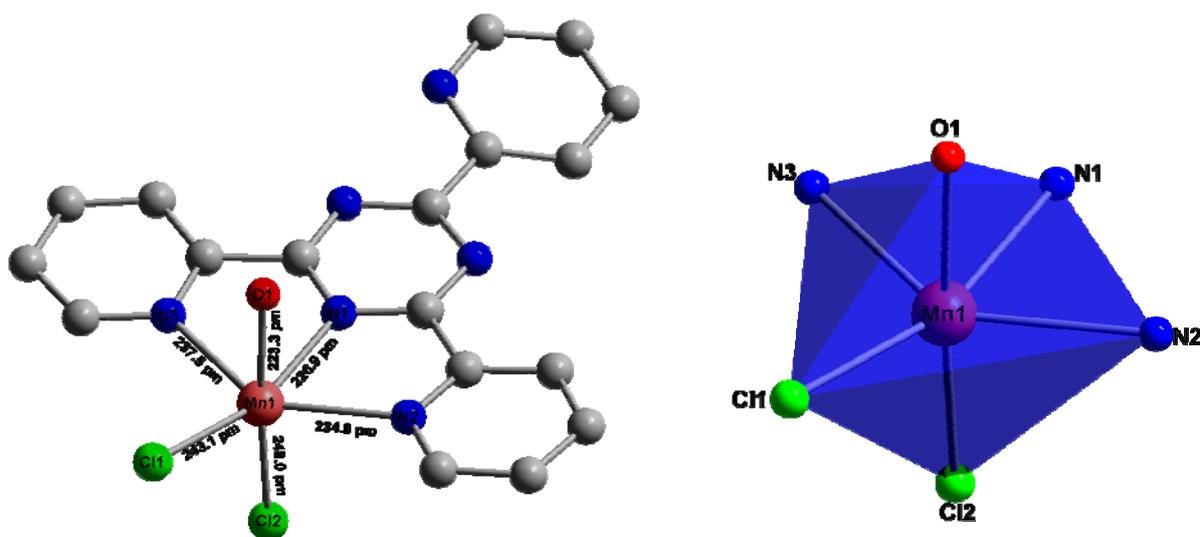
**Abbildung 70:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

Die Strukturen von  $[\text{MnX}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sind aus sechsfach koordinierenden Mangan-Chelateinheiten aufgebaut. Jedes Mangan-Atom ist von drei Stickstoffatomen des Liganden TPT, zwei Anionen und einem Wassermolekül umgeben. Für jede Chelateinheit wird ein Kristallwassermolekül zugeordnet. Dem Kristallwasser in der Struktur von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  konnte man anhand der Elektronendichte die Protonen zuordnen, während bei der Struktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  eine Zuordnung der Protonen des Kristallwassers nicht möglich war. In  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  können die Protonen des freien Wassers mit dem Sauerstoff der benachbarten Acetatgruppe und mit den Wasserstoffatomen des Liganden TPT in Wechselwirkung treten, während in  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  eine Wechselwirkung des freien Wassermoleküls mit den Liganden Chlorid und mit den Wasserstoffatomen des Liganden TPT möglich ist.



**Abbildung 71:** Koordinationssphäre des Mangans in  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

In  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  sind die  $\text{Mn}-\text{O}_{(\text{Acetatgruppe})}$ -Abstände unterschiedlich lang. Der kürzere Abstand liegt bei 211,1 pm und der längere bei 228,5 pm, während das Sauerstoffatom des Wassers eine Bindungslänge von 226,7 pm aufweist. Entlang der langen Achse beträgt der Winkel  $\text{N1}-\text{Mn}-\text{N3}$   $136,3^\circ$ . Das Mangan-Atom schließt mit den anderen beiden Acetatsauerstoffatomen einen Winkel von  $97,79^\circ$  ein. Das gebundene Wassermolekül steht nicht linear zu dem Sauerstoffatom O5, bildet einen Winkel von  $170,1^\circ$  und zum anderen Acetatsauerstoffatom O1 beträgt der Winkel  $92,06^\circ$ .



**Abbildung 72:** Koordinationssphäre des Mangans in  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

Im Kristallsystem  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  existieren zwei verschiedene  $\text{Mn}-\text{Cl}$ -Abstände mit 243,1 pm und 248,0 pm und drei unterschiedliche  $\text{Mn}-\text{N}$ -Abstände, die zwischen 226,9 pm und 237,5 pm liegen. Die Chloridionen bilden mit dem Zentralatom einen Winkel von  $99,62^\circ$  und der Winkel  $\text{Cl1}-\text{Mn}-\text{O1}$  beträgt  $84,1^\circ$  und ist somit viel kleiner als der Winkel  $\text{Cl2}-\text{Mn}-\text{O1}$  mit  $176,0^\circ$ .

Es ist interessant zu beobachten, dass die Anionen dieser Verbindungen eine cis-Anordnung annehmen.

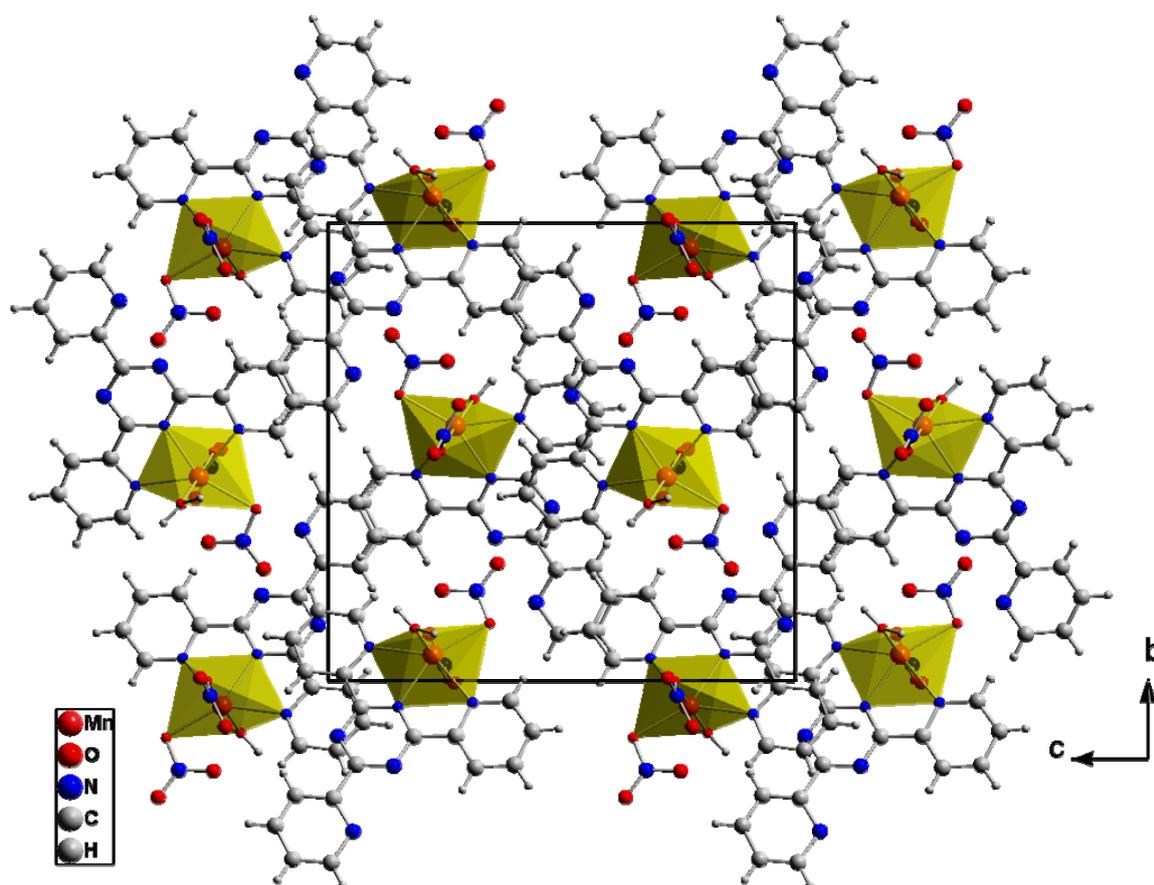
**Tabelle 20: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  und  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$**

	$[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$	$[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$
Summenformel	$\text{MnCl}_2\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$	$\text{MnC}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4$
Molare Masse g/mol	473,876	521,27
Gitterkonstanten/ pm	a = 875,5(1) b = 1161,5(2) c = 2103,4(5)	a = 1032,8(2) b = 2515,3(4) c = 996,4(2)
Winkel/ °	$\beta = 105,68(2)$	$\beta = 118,03(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2059,3(6)	2284,8(6)
Zahl der Formeleinheiten		4
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Messgerät		Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung		Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator		Graphit
Messtemperatur		293 K
Scan-Modus		2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 10, \pm 14, \pm 26$	$\pm 13, \pm 33, \pm 12$
Berechnete Dichte	1,478	1,451
F(000)	900	988
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,926	0,628
Zahl der gemessenen Reflexe	22443	19899
Symmetrieunabhängige Reflexe	2148	3524
$R_{\text{int}}$	0,1489	0,2231
Parameter	263	317
$R_1$	0,0608	0,0709
$R_1$ (alle Daten)	0,1278	0,0996
w $R_2$	0,1435	0,2012
w $R_2$ (alle Daten)	0,1724	0,2232
Goodness of fit	0,874	1,0212

## 4.18 Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$

$[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterparametern  $a = 798,3(1)$  pm,  $b = 1610,5(2)$  pm,  $c = 1750,3(3)$  pm,  $\beta = 111,26(1)^\circ$  und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $2097,2(6) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 87-89. Abbildung 73 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$  dar.



**Abbildung 73:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$

Die Struktur von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$  besteht aus einer Packung von oktaedrisch umgebenen Mangan-Atomen. Jedes Mangan-Atom ist von drei Stickstoffatomen des Liganden TPT, zwei Nitratgruppen und einem Wassermolekül koordiniert. Im Gegensatz zu

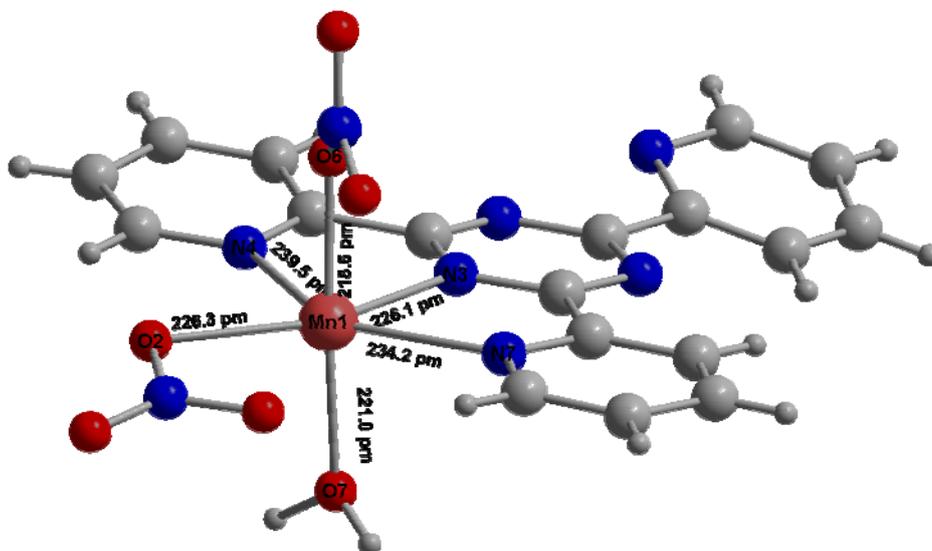


Abbildung 74: Koordinationssphäre des Mangan-Atoms in  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$

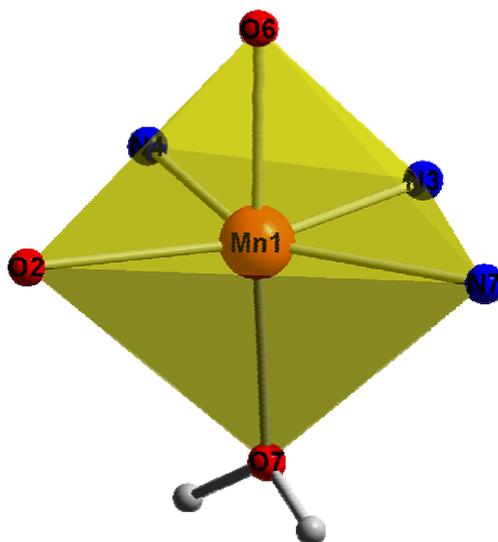


Abbildung 75: Koordinationspolyeder von Mn(1) in  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$

In  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$  sind die  $\text{Mn}-\text{O}_{(\text{Nitratgruppe})}$ -Abstände unterschiedlich lang. Der kürzere Abstand liegt bei 218,6 pm und der längere liegt bei 226,3 pm, während das Sauerstoffatom des Wassers einen Abstand von 221,0 pm aufweist. Die beiden Nitratsauerstoffatome schließen mit dem Zentralatom einen Winkel von  $90,49^\circ$  ein. Das Sauerstoffatom O6 steht nicht linear zu dem Wassermolekül, sondern der Winkel O6-Mn(1)-

O7 beträgt  $176,5^\circ$ . Die Mn-N-Abstände sind sehr unterschiedlich. Der längste Mn(1)-N4Abstand beträgt 239,5 pm.

**Tabelle 21: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$**

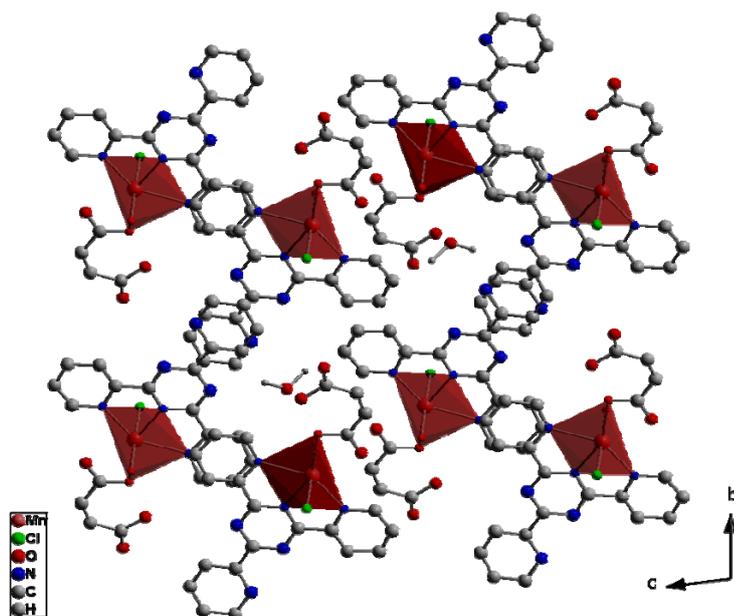
Summenformel	$\text{MnC}_{18}\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_7$
Molare Masse g/mol	509,27
Gitterkonstanten/ pm	a = 798,3(1) b = 1610,5(2) c = 1750,3(3)
Winkel/ °	$\beta = 111,26(1)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2097,2(6)
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	$2^\circ$ -Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 9, \pm 19, -20/+21$
Berechnete Dichte	1,570
F(000)	982
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,689
Zahl der gemessenen Reflexe	16571
Symmetrieunabhängige Reflexe	2276
$R_{\text{int}}$	0,0824
Parameter	313
$R_1$	0,0518
$R_1$ (alle Daten)	0,1053
$wR_2$	0,1301
$wR_2$ (alle Daten)	0,1632
Goodness of fit	0,816

### 4.19/20 Kristallstrukturen von $[\text{MnX}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ mit $\text{X} = \text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$

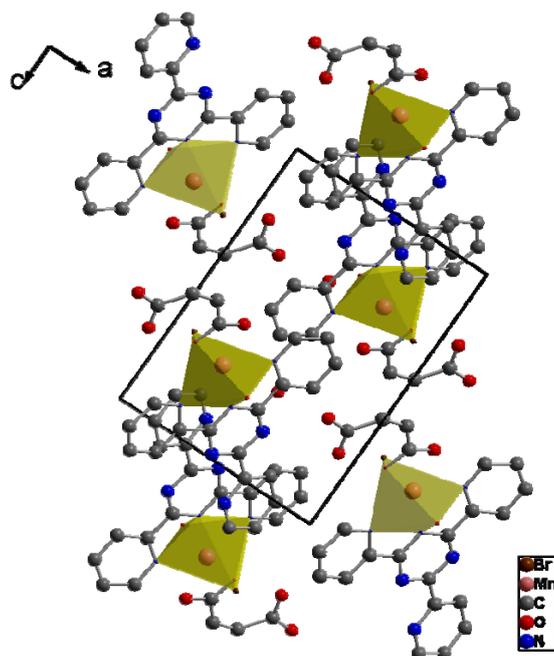
Gelbe Kristalle von  $[\text{MnX}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Diese Strukturen sind isostrukturell zueinander mit folgenden Gitterparametern:

$[\text{MnCl}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$	$[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$
$a = 829,6(3) \text{ pm}$	$a = 949,5(2) \text{ pm}$
$b = 1109,0(5) \text{ pm}$	$b = 995,3(3) \text{ pm}$
$c = 1307,2(4) \text{ pm}$	$c = 1357,1(3) \text{ pm}$
$\alpha = 96,47(4)^\circ$	$\alpha = 109,43(3)^\circ$
$\beta = 100,49(4)^\circ$	$\beta = 91,02(3)^\circ$
$\gamma = 90,52(5)^\circ$	$\gamma = 90,70^\circ$
$V = 1174,5(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 1209,1(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$Z = 2$	$Z = 2$

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 90-95. Die Abbildungen 76 und 77 stellen eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnX}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  dar.

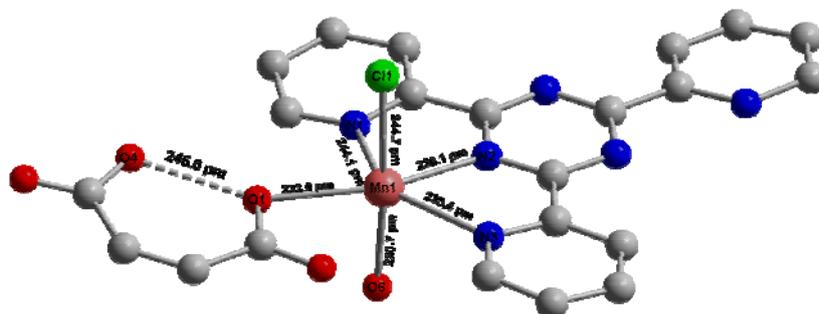


**Abbildung 76:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

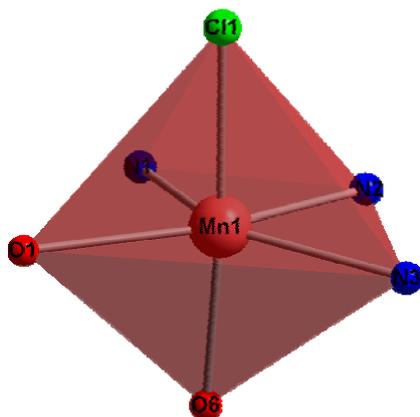


**Abbildung 77:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

Die Strukturen von  $[\text{MnX}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  sind aus sechsfach koordinierten Mangan-Atomen aufgebaut. Jedes Mangan-Atom ist von drei Stickstoffatomen des Liganden TPT, einem Carboxylatsauerstoffatom der Maleinsäure, einem Chlorid- bzw. Bromidion und einem Wassermolekül umgeben. Für jede Koordinationseinheit wird ein isoliertes Kristallwassermolekül zugeordnet. Dem Kristallwasser der Struktur  $[\text{MnCl}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  konnte man anhand der Elektronendichte die Protonen zuordnen, während bei der Struktur  $[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  eine Zuordnung der Protonen des Kristallwassers nicht möglich war. Die Wasserstoffatome des Kristallwassers bilden mit Wasserstoffatomen des Liganden TPT Wasserstoffbrückenbindungen aus, die zu einer Stabilisierung der Verbindung beitragen.

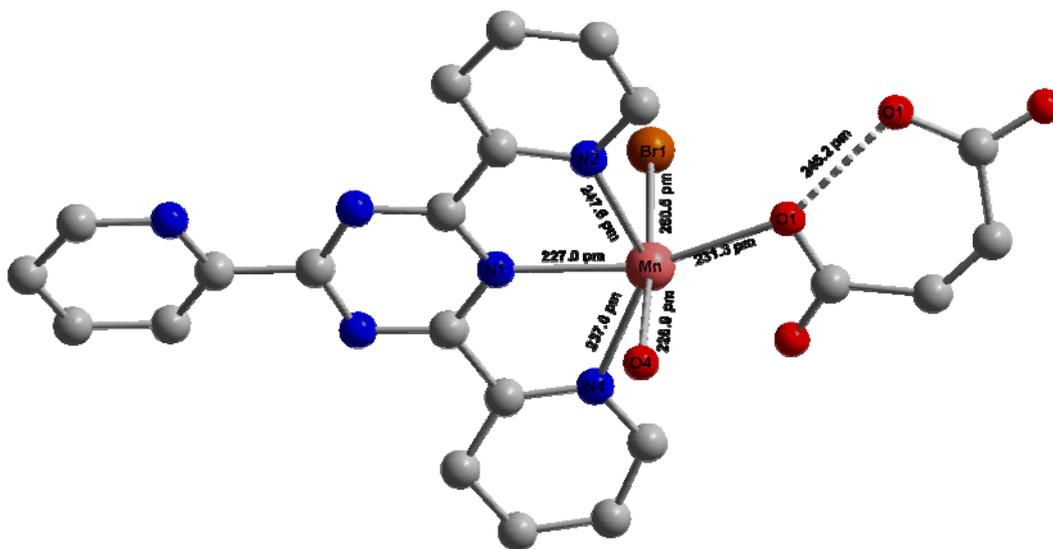


**Abbildung 78:** Koordinationssphäre des Zentralatoms in  $[\text{MnCl}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

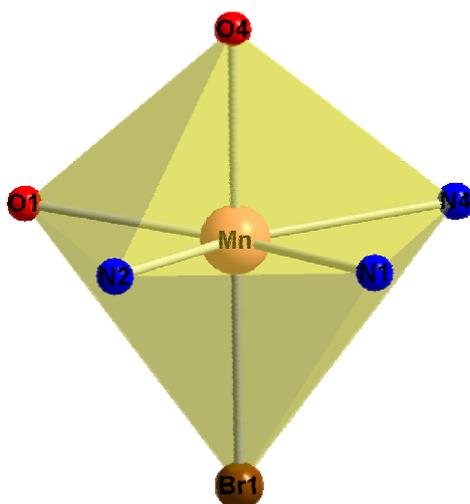


**Abbildung 79:** Koordinationspolyeder des Zentralatoms in  $[\text{MnCl}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

In  $[\text{MnCl}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  sind die Mn-O-Abstände unterschiedlich lang. Der kürzere Abstand Mn-O<sub>6</sub>(Wasser) liegt bei 220,7 pm und der längere liegt bei 233,0 pm. Entlang der Achse Cl1-Mn1-O6 beträgt der Winkel 176,2°. Die beiden Sauerstoffatome schließen mit Mangan einen Winkel von 86,06° ein. Die Verbindung enthält drei unterschiedliche Mn-N-Abstände, die zwischen 228,1 pm und 244,1 pm liegen.

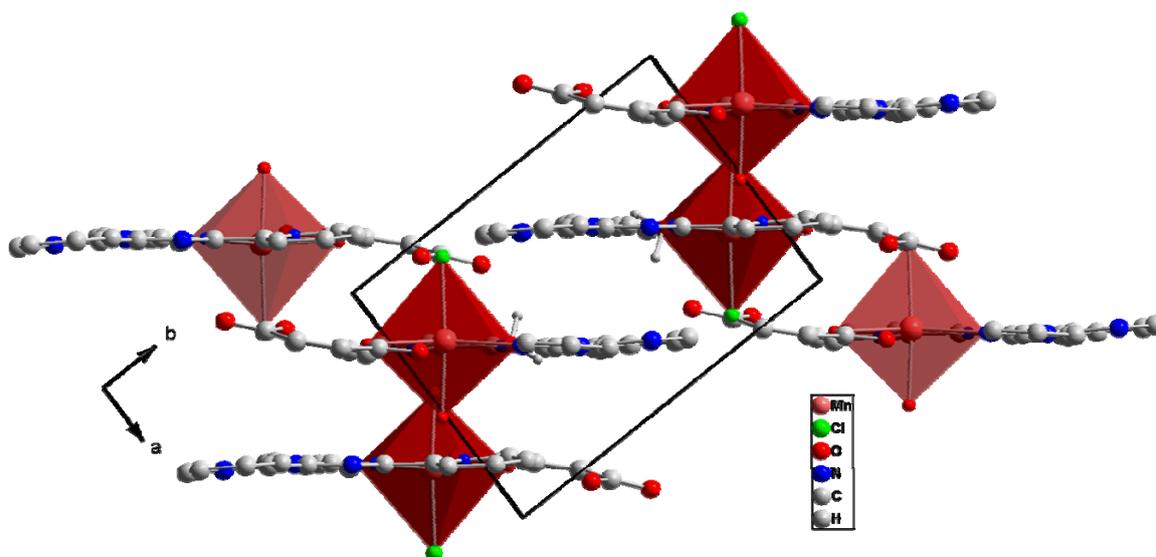


**Abbildung 80:** Koordinationssphäre des Zentralatoms in  $[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

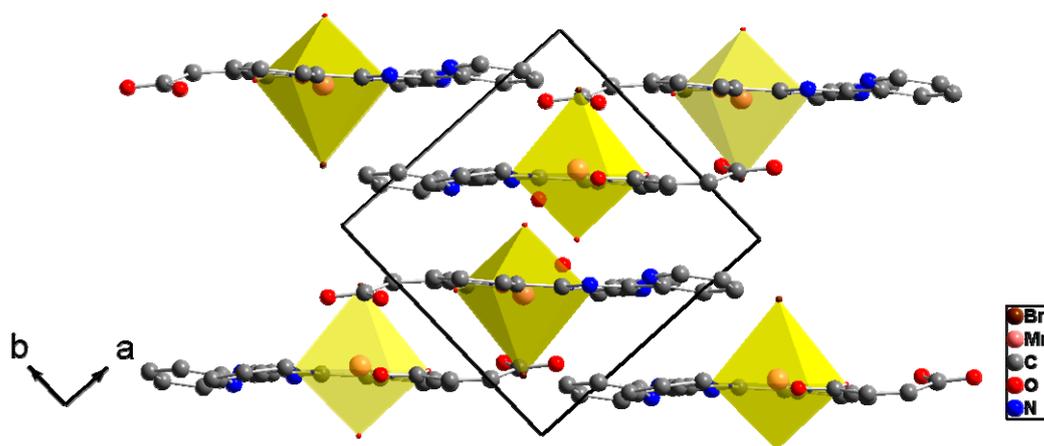


**Abbildung 81:** Koordinationspolyeder des Zentralatoms in  $[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

In  $[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  sind die Mangan-Sauerstoff-Abstände unterschiedlich lang. Der kürzere Abstand  $\text{Mn}-\text{O}_{6(\text{Wasser})}$  liegt bei 226,9 pm und der längere liegt bei 231,3 pm. Entlang der langen Achse beträgt der Winkel  $\text{Br1}-\text{Mn1}-\text{O4}$   $175,9^\circ$ . Die beiden Sauerstoffatome schließen mit Mangan einen Winkel von  $87,23^\circ$  ein. Die Verbindung enthält drei unterschiedliche Mangan-Stickstoff-Abstände, die zwischen 227,0 pm und 247,6 pm liegen.



**Abbildung 82:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$



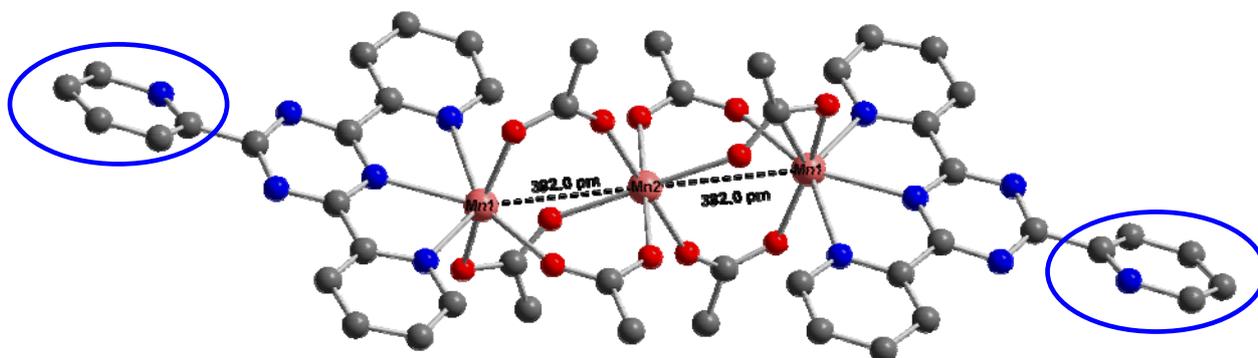
**Abbildung 83:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{Hmaleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$

**Tabelle 22: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von [MnCl(TPT)(Hmaleat)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O) und [MnBr(TPT)(Hmaleat)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)**

	[MnCl(TPT)(Hmaleat)(H <sub>2</sub> O)](H <sub>2</sub> O)	[MnBr(TPT)(Hmaleat)(H <sub>2</sub> O)](H <sub>2</sub> O)
Summenformel	MnClC <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	MnBrC <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Molare Masse g/mol	553,79	598,34
Gitterkonstanten/ pm	a = 829,6(3) b = 1109,0(5) c = 1307,2(4)	a = 949,5(2) b = 995,3(3) c = 1357,1(3)
Winkel/ °	α = 96,47(4) β = 100,49(4) γ = 90,52(3)	α = 109,43(3) β = 91,02(3) γ = 90,70(3)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	1174,5	1209,1(5)
Zahl der Formeleinheiten	2	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	Pī (Nr. 2)	
Messgerät	Stoe IPDS I	
Verwendete Strahlung	Mo-Kα, λ = 71,07 pm	
Monochromator	Graphit	
Messtemperatur	293 K	
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder	
Indexgrenzen h,k,l,	±10, ±14, ±17	±10, ±12, ±17
Berechnete Dichte	1,657	1,767
F(000)	562	634
μ/mm <sup>-1</sup>	0,832	3,892
Zahl der gemessenen Reflexe	14127	12738
Symmetrieunabhängige Reflexe	3325	1595
R <sub>int</sub>	0,1316	0,1445
Parameter	49	317
R <sub>1</sub>	0,0631	0,0775
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,118	0,1837
wR <sub>2</sub>	0,087	0,0814
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1201	0,1543
Goodness of fit	0,964	0,874

### 4.20.1 Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit TPT-Liganden

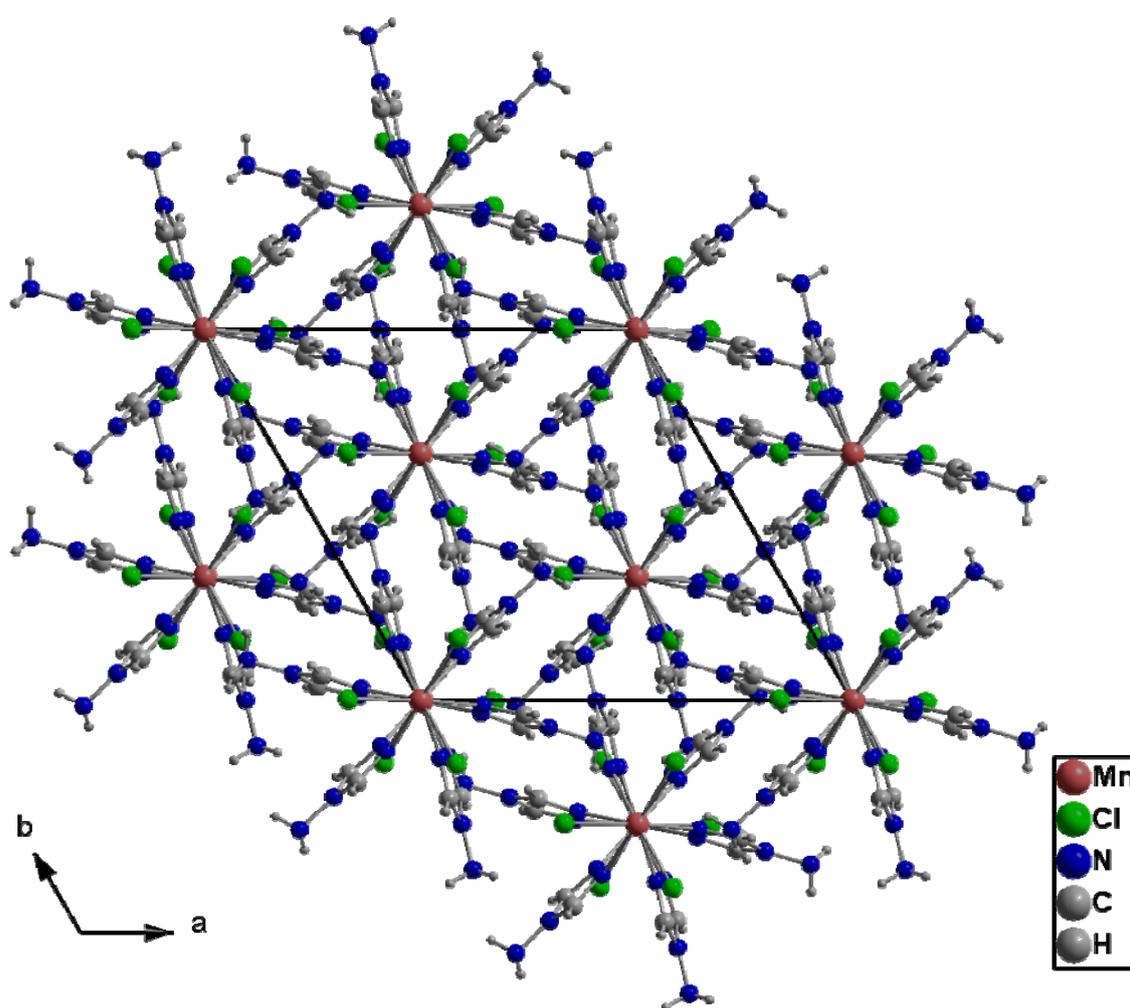
Bei den Umsetzungen von Mangan(II)-Salzen mit TPT wurde gezeigt, dass dieser Ligand trotz vieler potentieller Koordinationsstellen nicht verbrückend wirkt. Obwohl die Reaktionsbedingungen wie z.B. verschiedene Edukt-Verhältnisse, Reaktionstemperatur und Lösemittel, variiert worden sind. Er stellt drei Koordinationsstellen zur Verfügung und bindet chelatisierend an das Mangan-Atom. Die Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3(\text{TPT})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  besteht aus dreikernigen Einheiten. Bei dieser Einheit verbrücken die Acetatsauerstoffatome die Mangan-Atome miteinander, dabei wird ein Abstand von 382 pm erreicht. Der Diederwinkel im TPT spielt eine wesentliche Rolle. Wie die untere Abbildung zeigt, ragt der nicht gebundene Pyridylsubstituent aus der Ebene heraus. Leider reagiert das Stickstoffatom dieser Pyridylsubstituent nicht mit einem weiteren Mangan-Atom, so dass mehrdimensionale Netzwerkstrukturen ausgebildet werden können. Vermutlich wird die Reaktivität (die Härte) dieses Stickstoffatoms durch den „Ligandenrest“ herabgesetzt, weil mit weicheren Metallatomen wie Silber-Atomen Reaktionen an Pyridylstickstoffatomen stattfinden. Bei der Umsetzung von Silbertrifluoracetat mit dem Ligand TPT in einem Verhältnis von 1:1 in Ethanol, kann man beobachten, dass das Silber-Atom an Pyridylstickstoffatom koordiniert, und dabei Koordinationspolymere ausbildet. Aber bei der Reaktion von  $\text{AgNO}_3$  mit TPT auch im Verhältnis 1:1 greift der Ligand dreizählig chelatisierend, und das Nitration koordiniert zweizählig an das Silber-Atom an [69]. Daraus kann man ausschließen, dass die Auswahl der Anionen eine noch wesentlichere Rolle spielt, als das Eduktverhältnis.



## 4.21 Kristallstruktur von $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$

Farblose Kristalle von  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$  kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe R-3 (Nr. 148) mit den Gitterparametern  $a = b = 1279,4(1)$  pm,  $c = 1714,8(2)$  pm,  $\beta = 120^\circ$  und drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $2430,7(5) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 96-98. Abbildung 84 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$  dar.



**Abbildung 84:** Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$

Die Struktur besteht aus  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4)_6]$ -Trimeren, die über die Stickstoffatome von 4-Amino-1,2,4-Triazol-Molekülen verbrücken. Entlang der Blickrichtung  $[001]$  wird jedes Trimer von weiteren sechs Einheiten hexagonal umgeben. Abbildung 85 zeigt den Aufbau

einer solchen  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ -Einheit, die von Chlorid abgeschlossen werden. Die Struktur von  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$  beinhaltet zwei kristallographisch nicht äquivalente Mn-Atome.

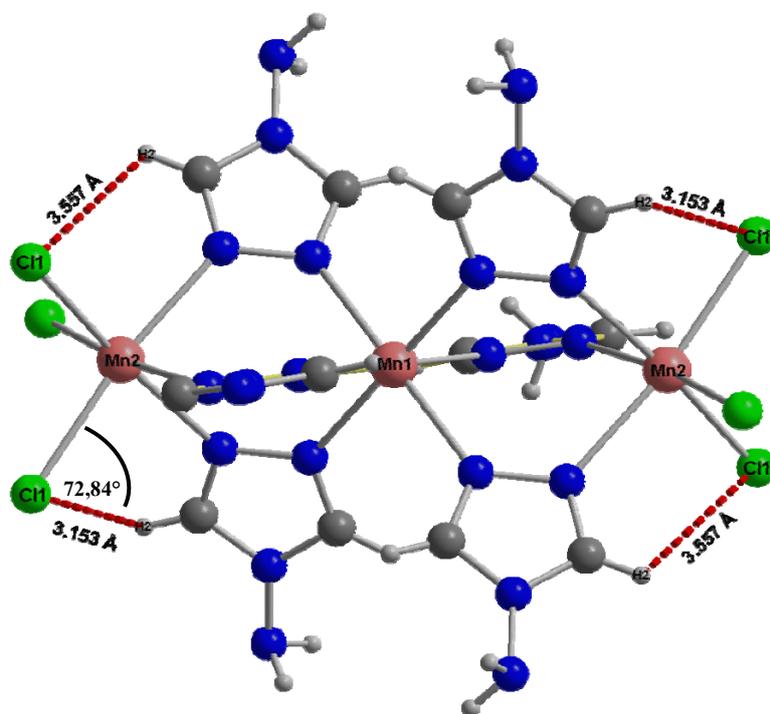


Abbildung 85: Darstellung eines Trimeren in der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$

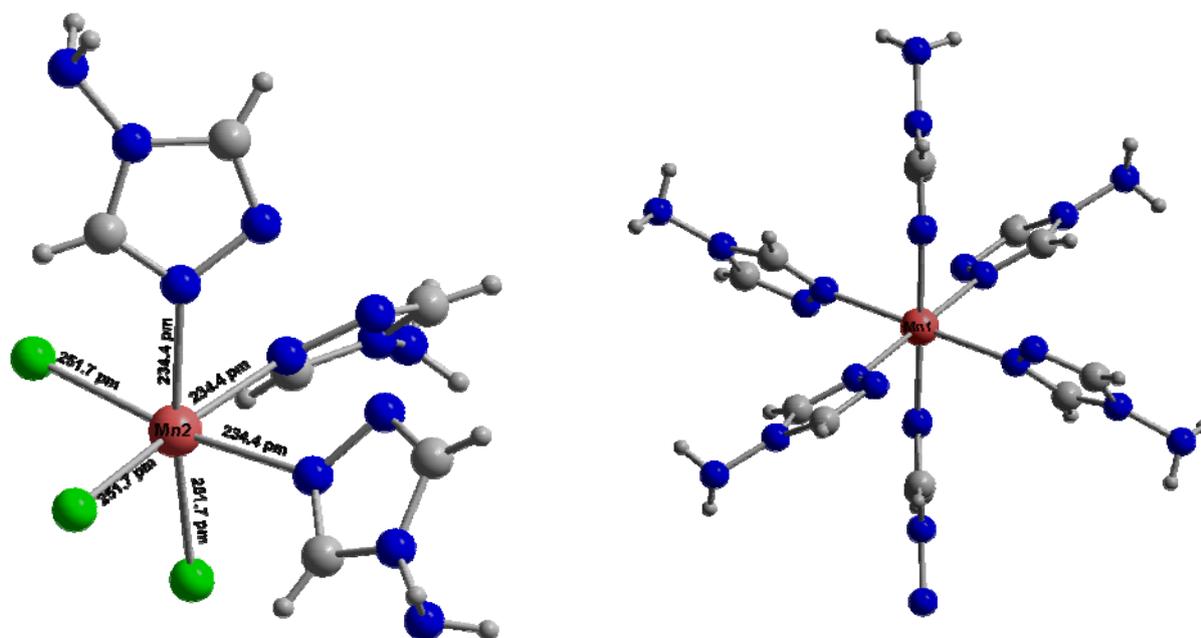
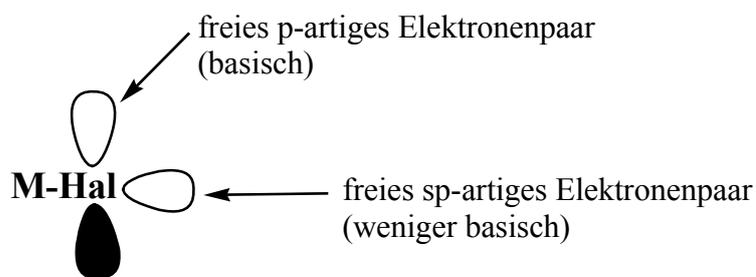


Abbildung 86: Koordinationssphäre der Mn(1)-und Mn(2)-Atome

Das Mn(2)-Atom wird von drei Chloridionen koordiniert mit einem äquidistanten Abstand von 2,517 Å. Die Mn-N-Abstände betragen 234,4 pm. Der Winkel Cl-Mn(2)-Cl liegt bei 96,17° und N-Mn(2)-N bei 85,68°.

Mn(1) ist oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben. Die Mn(1)-N3-Abstände betragen 223 pm. Die Liganden um das Mn(1)-Atom stehen linear zueinander. Die Winkel N3-Mn(1)-N3 liegen bei 180° und 179,9°. 4-Amino-1,2,4-Triazol als Ligand bietet drei potentielle Koordinationsstellen an: zwei Stickstoffatome im Ring direkt nebeneinander und ein Stickstoffatom im Ring mit einer Aminogruppe, die ein freies Elektronenpaar (+M-Effekt) besitzt. Vermutlich aktiviert die Aminogruppe die beiden Stickstoffatome am Ring, so dass jeweils ein Stickstoffatom an einem Mangan-Atom koordiniert. Die über die Ringstickstoffatome verbrückten Mangan-Atome sind 413,7 pm voneinander entfernt. Obwohl das Chloridion (Cl1) leicht zu den Wasserstoffatomen des Liganden zugeneigt ist, findet dort keine Wasserstoffbrückenbindung statt, da der Abstand Cl1...H 355,7 pm beträgt. Das am Mangan-Atom gebundene Chloratom ist stark polar und ein guter Acceptor. Die Basizität der freien Elektronenpaare sind unterschiedlich (Schema 11), und Y-H...Cl-M-Wasserstoffbrücken werden in Kristallen meistens ungefähr senkrecht zur M-Cl-Bindung gebildet (Winkelbereich 80°-140°) [62]. In [Mn<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>(amtri)<sub>6</sub>] beträgt der Winkel Mn2-Cl1-H2 72,84°.



**Schema 11:** Die freien Elektronenpaare von metallgebundenen Halogenatomen

**Tabelle 23: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$** 

Summenformel	$\text{Mn}_3\text{Cl}_6\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_{24}$
Molare Masse	882,02
Gitterkonstanten/ pm	a = 1279,4(1) c = 1714,8(2)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2430,7(5)
Zahl der Formeleinheiten	3
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R-3 (Nr. 148)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	+14/-15, $\pm 15$ , $\pm 21$
Berechnete Dichte	0,287
F(000)	206
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,369
Zahl der gemessenen Reflexe	6491
Symmetrieunabhängige Reflexe	1068
$R_{\text{int}}$	0,06
Parameter	86
$R_1$	0,0287
$R_1$ (alle Daten)	0,0468
$wR_2$	0,0600
$wR_2$ (alle Daten)	0,0648
Goodness of fit	0,78

## 4.22 Kristallstruktur von $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$

Farblose stäbchenförmige Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$  kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) mit den Gitterparametern  $a = 1431,0 \text{ pm}$ ,  $b = 808,3 \text{ pm}$ ,  $c = 691,9 \text{ pm}$  und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $800,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ .

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 99-101.

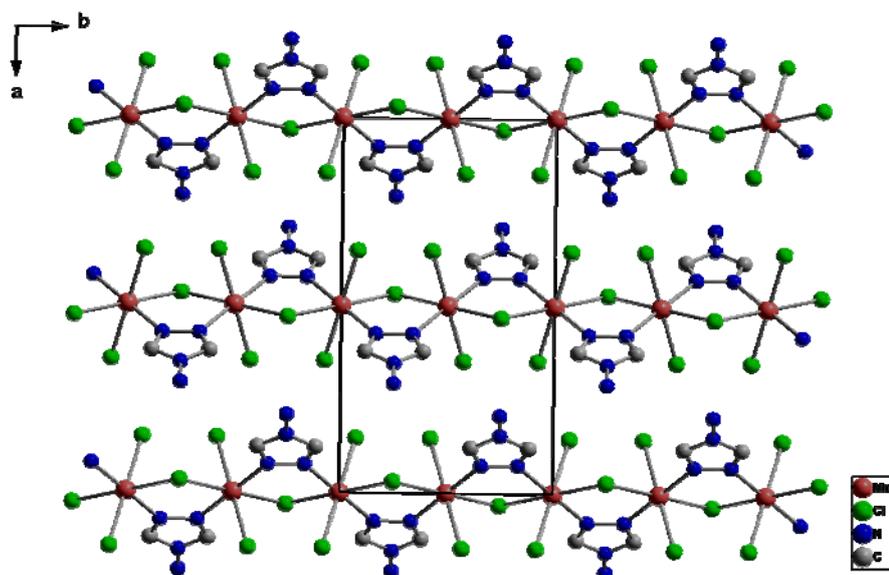


Abbildung 87: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$  entlang  $[001]$

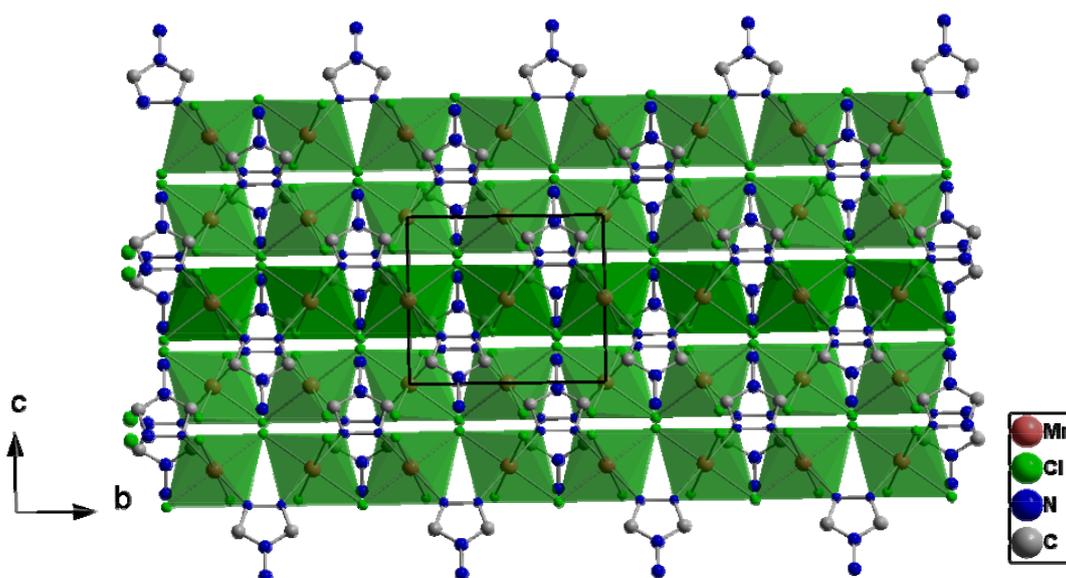


Abbildung 88: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$  entlang  $[100]$

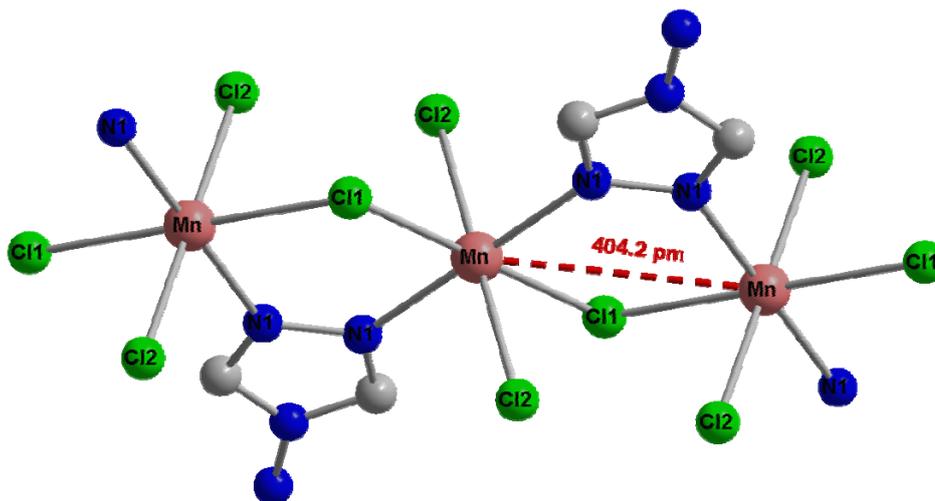


Abbildung 89: Ausschnitt aus einer Kette in  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$

$[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$  ist aus eindimensionalen parallelen Koordinationspolymeren aufgebaut. Das Zentralatom ist quadratisch planar von vier Chloridanionen umgeben, zwei Stickstoffatome des Liganden 4-Amino-1,2,4-Triazol ergänzen die oktaedrische Koordination am Mangan-Atom ergänzen. Die zwei benachbarten Stickstoffatome des Liganden und ein Chloridion (Cl1) verbrücken die Metallzentren miteinander, so dass Ketten entstehen. Der  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ -Abstand beträgt 404,2 pm. Zwischen den Ketten bilden die Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppen mit den Chloridionen Wechselwirkungen aus, die zur Stabilisierung der Ketten beitragen.

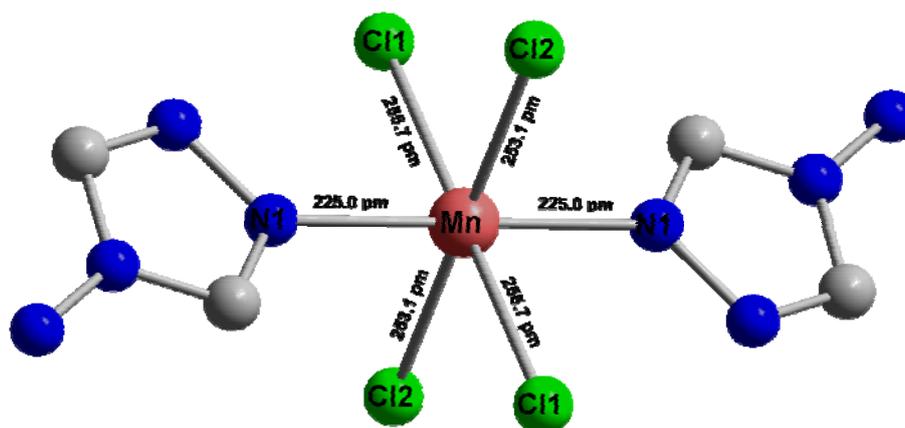


Abbildung 90: Koordinationssphäre des Zentralatoms mit Bindungsabständen in  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$

Das Mangan-Atom liegt auf der speziellen Lage 4b. Die Liganden gleicher Art nehmen die trans-Stellung zueinander ein und bilden mit dem Mangan-Atom einen Winkel von 180°. Hier liegt eine minimale Verzerrung des Oktaeders vor. Die Mn-N-Abstände liegen bei 225,0 pm, und die Mn-Cl-Abstände betragen 253,1 pm und 255,7 pm.

#### 4.22.1 Schwingungsspektrum eines $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$ - und $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ -Gemisches

Kristalle von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$  und  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$  wurden aus einem Ansatz präpariert. Es war nicht möglich, die beiden Kristallarten manuell zu trennen, deshalb wurde ein gemeinsames Schwingungsspektrum aufgenommen. Die farblosen Kristalle wurden zerrieben und zu einem KBr-Pressling verarbeitet. Die Abbildung 91 stellt das Spektrum dar. Das Spektrum zeigt bei einer Wellenzahl von 3299 das Vorhandensein von Kristallwasser, was aber mit den kristallographisch bestimmten Kristallstrukturen nicht übereinstimmt. Da die Probe mit KBr verarbeitet wird, wird vermutlich die Verunreinigung von KBr entstammen. Anhand der Banden bei 1745  $\text{cm}^{-1}$  und 869  $\text{cm}^{-1}$  wird geschlossen, dass ein aromatischer 5-Ring vorliegt und somit wird das Vorhandensein des Liganden bestätigt. Die anderen funktionellen Gruppen kann man der Tabelle 24 entnehmen.

**Tabelle 24:** Auflistung und Zuordnung der Banden von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$ - und  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$

Lit.: Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Experimentell [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Funktionelle Gruppe
3600-3100	3299	Wasser/ OH-Brücke
1750-1740	1745	5-Ring
1650-1560	1614	-NH <sub>2</sub>
1660-1480	1539	R <sub>2</sub> C=N-
900-800	869	aromatisch C-H
830-550	623	Cl <sup>-</sup>

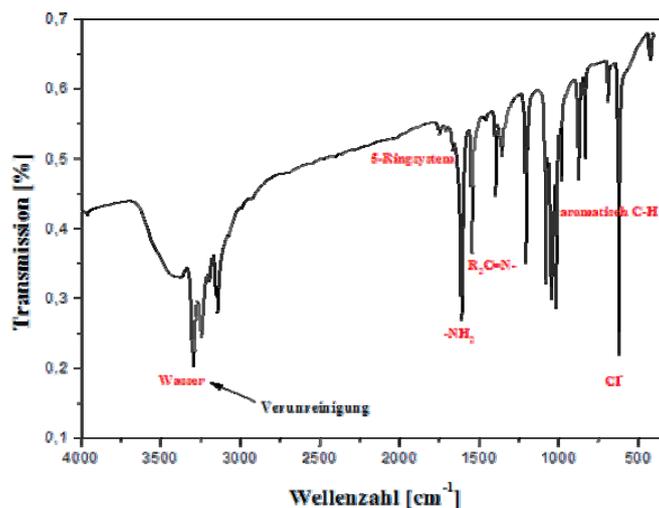


Abbildung 91: MIR-Spektrum von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$ - und  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$

#### 4.22.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen von $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$ - und $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ -Gemisch

Eine Pulverprobe des  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$ - und  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ -Gemisches wurde in einer Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,2 mm präpariert und mit einem Pulverdiffraktometer gemessen. Dem Diffraktogramm kann man entnehmen, dass das beobachtete Pulverdiffraktogramm mit den aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogrammen von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$  und  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ , bis auf einige Stellen, übereinstimmt, wobei  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$  die Hauptkomponente darstellt.

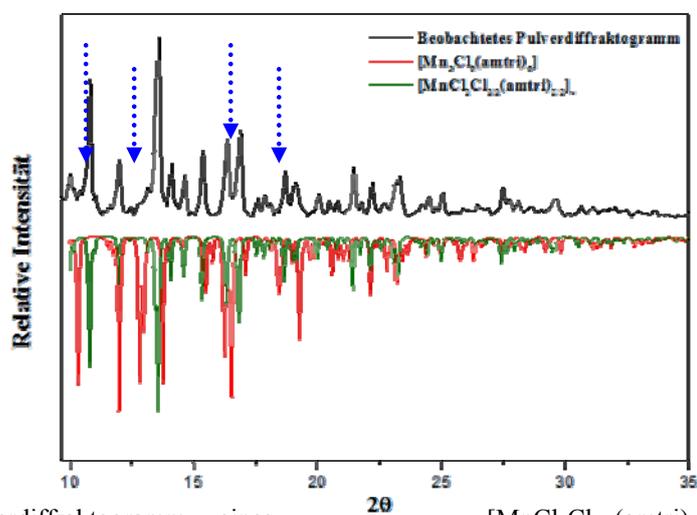


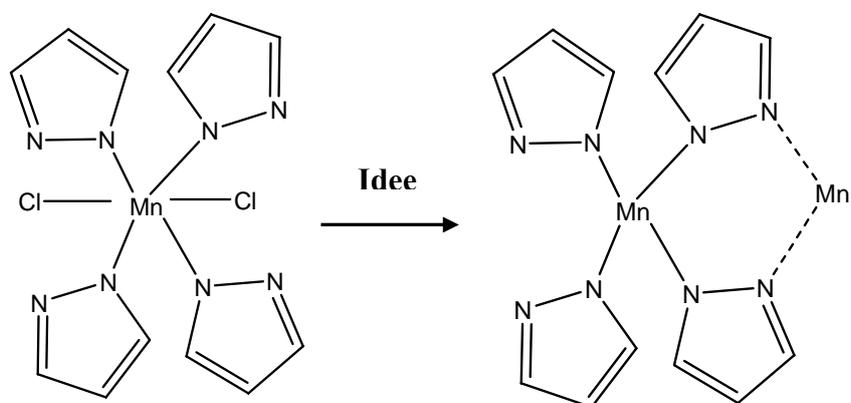
Abbildung 92: Pulverdiffraktogramm eines  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$ - und  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ -Gemisches;  
 ..... → nicht zugeordnete Peaks

**Tabelle 25: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{2/2}\infty$** 

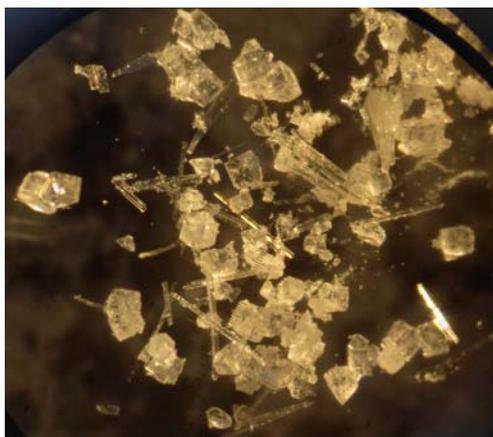
Summenformel	$\text{MnCl}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$
Molare Masse g/mol	245,38
Gitterkonstanten/ pm	a = 1431,0 b = 808,3 c = 691,9
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	800,3
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 15, \pm 8, \pm 7$
Berechnete Dichte	2,028
F(000)	476
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2,578
Zahl der gemessenen Reflexe	3677
Symmetrieunabhängige Reflexe	389
$R_{\text{int}}$	0,0466
Parameter	53
$R_1$	0,0721
$R_1$ (alle Daten)	0,0964
$wR_2$	0,2080
$wR_2$ (alle Daten)	0,2361
Goodness of fit	0,995

### 4.22.3 Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit 4-Amino-1,2,4-Triazol-Liganden

Laut Literatur [70] sind Verbindungen von Mangan(II) mit Pyrazol bekannt, aber nur eines der benachbarten Stickstoffatome geht eine Bindung mit Mangan(II) ein. Das Mangan-Atom wird vierfach von Pyrazolat umgeben, wobei zwei weitere Chloratome die oktaedrische Umgebung am Mangan ergänzen [71]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit Pyrazol umgesetzt, in der Hoffnung, dass die benachbarten Stickstoffatome im Ring verbrückend an das Mangan-Atom koordinieren. Die Ergebnisse waren trotz bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen negativ.



Es wurde immer die bekannte Verbindung  $[\text{MnCl}_2(\text{pyr})_4]$  bevorzugt gebildet. 4-Amino-1,2,4-Triazol besitzt, wie der Ligand Pyrazol, zwei benachbarte Stickstoffatome im aromatischen Ring. Bei der Umsetzung von Mangan(II)-Chlorid mit 4-Amino-1,2,4-Triazol fielen zwei verschiedene Kristalltypen aus; lange farblose stäbchenförmige und farblose rechteckige Kristalle; mit der Zusammensetzung  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{1/2}(\text{amtri})_{2/2}]_\infty$  und  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ , wobei die benachbarten Stickstoffatome verbrückend an das Mangan-Atom koordinieren. Die Reaktion der benachbarten Stickstoffatome im Liganden ist, wie erwartet über den mesomeren Effekt der Aminogruppe, aktiviert. Interessanterweise reagiert die Aminogruppe nicht mit dem Mangan-Atom, wahrscheinlich ist diese Koordinationsstelle nicht basisch genug oder die Anwesenheit der Chloridionen kann auch zu einer Störung führen, weil sie selber gerne an das Mangan koordinieren. Mit einem schwach koordinierenden Anion wie z.B. dem Nitrat-Ion wäre es möglich, dass eine Koordination auch zusätzlich über die Aminogruppe stattfindet. So eine Vermutung wird in der Literatur von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  mit 4-Amino-1,2,4-Triazol bestätigt [72].



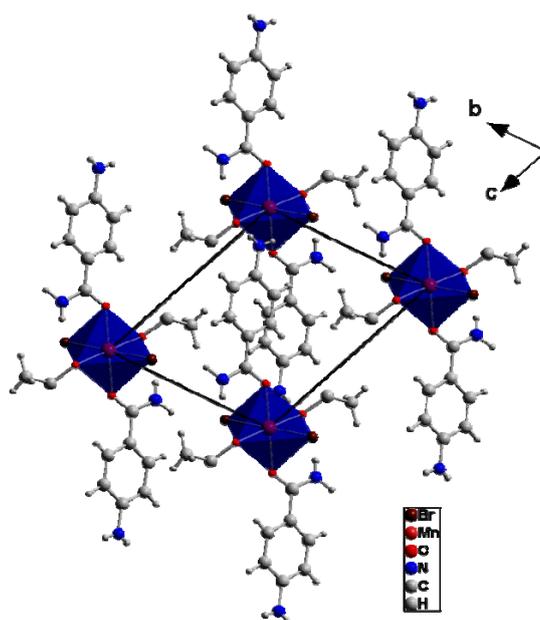
**Abbildung 93:** Kristallaufnahme von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$ - und  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$

### 4.23/24 Kristallstruktur von $[\text{MnX}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ für $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$

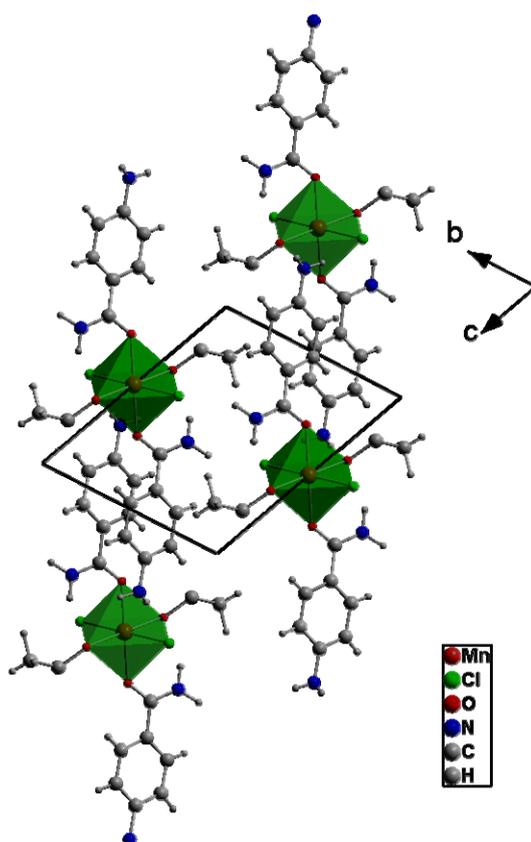
Die isotypen Verbindungen  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  und  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  kristallisieren triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit den folgenden Gitterparametern und einer Formeleinheit pro Elementarzelle.

$[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$	$[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$
$a = 808,5(1) \text{ pm}$	$a = 793,1(1) \text{ pm}$
$b = 816,9(1) \text{ pm}$	$b = 799,2(1) \text{ pm}$
$c = 1057,0(2) \text{ pm}$	$c = 1042,7(2) \text{ pm}$
$\alpha = 67,99(2)^\circ$	$\alpha = 68,71(1)^\circ$
$\beta = 68,75(2)^\circ$	$\beta = 70,42(1)^\circ$
$\gamma = 86,29(2)^\circ$	$\gamma = 88,04(1)^\circ$
$V = 601,1(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 577,3(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 102-107. Die Abbildungen 94 und 95 stellen perspektivische Ansichten der Kristallstrukturen von  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  und  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  dar.

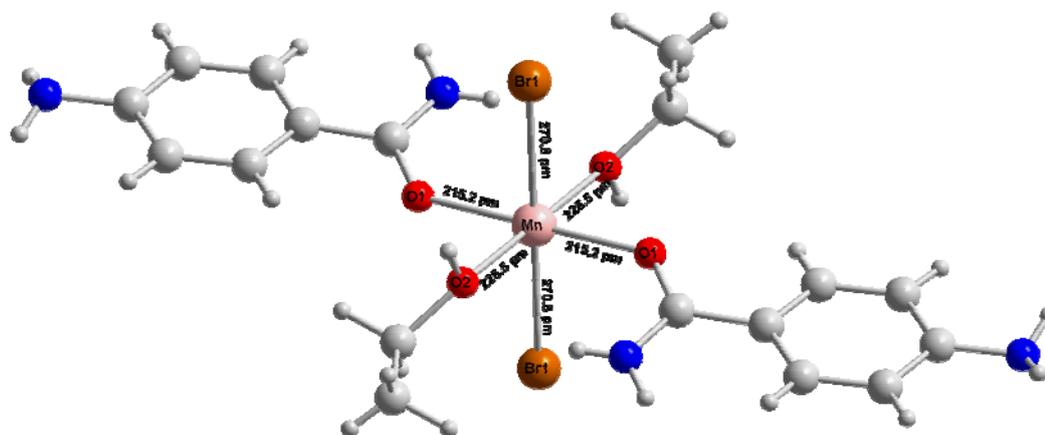


**Abbildung 94:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  entlang  $[100]$



**Abbildung 95:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  entlang  $[100]$

Die perspektivischen Darstellungen der beiden Strukturen entlang der Blickrichtung  $[100]$  zeigen eine unterschiedliche Anordnung der Moleküleinheiten. In  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  befindet sich das Zentralatom auf der speziellen Lage 1a. Die Mangan-Atome liegen in den Ecken der Elementarzelle, während in  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  das Mangan-Atom sich auf der Lage 1b befindet.



**Abbildung 96:** Koordinationsphäre des Zentralatoms in  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$

Die Strukturen von  $[\text{MnX}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  mit  $\text{X} = \text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  bestehen aus einer Packung von Komplexen, in denen das Zentralatom Mangan(II) vierfach quadratisch-planar von Sauerstoffatomen umgeben ist, zwei Bromid- bzw. Chloridanionen ergänzen die Manganumgebung zu einer Oktaederkoordination. In der Kristallstruktur von  $[\text{MnX}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  mit  $\text{X} = \text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  werden die Sauerstoffatome von den organischen Liganden 4-Aminobenzamid und Ethanol geliefert.

In  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  bilden die beiden Bromidionen mit dem Mangan-Atom einen Winkel von  $179,9^\circ$ , und der Mn-Br-Abstand beträgt 270,8 pm. Der Abstand Mn-O<sub>2(Ethanol)</sub> liegt bei 225,8 pm, der Winkel O<sub>2</sub>-Mn-O<sub>2</sub> beträgt  $179,9^\circ$  und die O<sub>1(Ligand)</sub>-Atome schließen mit Mangan einen Winkel von  $180^\circ$  ein. Die beiden 4-Aminobenzamid-Moleküle stehen trans zueinander. Die gesamte Struktur ist nicht verzerrt, da jeweils die kristallographisch identischen Liganden linear zueinander liegen. In Blickrichtung [100] erkennt man die hexagonale Umgebung: eine Mangan-Einheit wird von weiteren sechs Mangan-Einheiten umgeben.

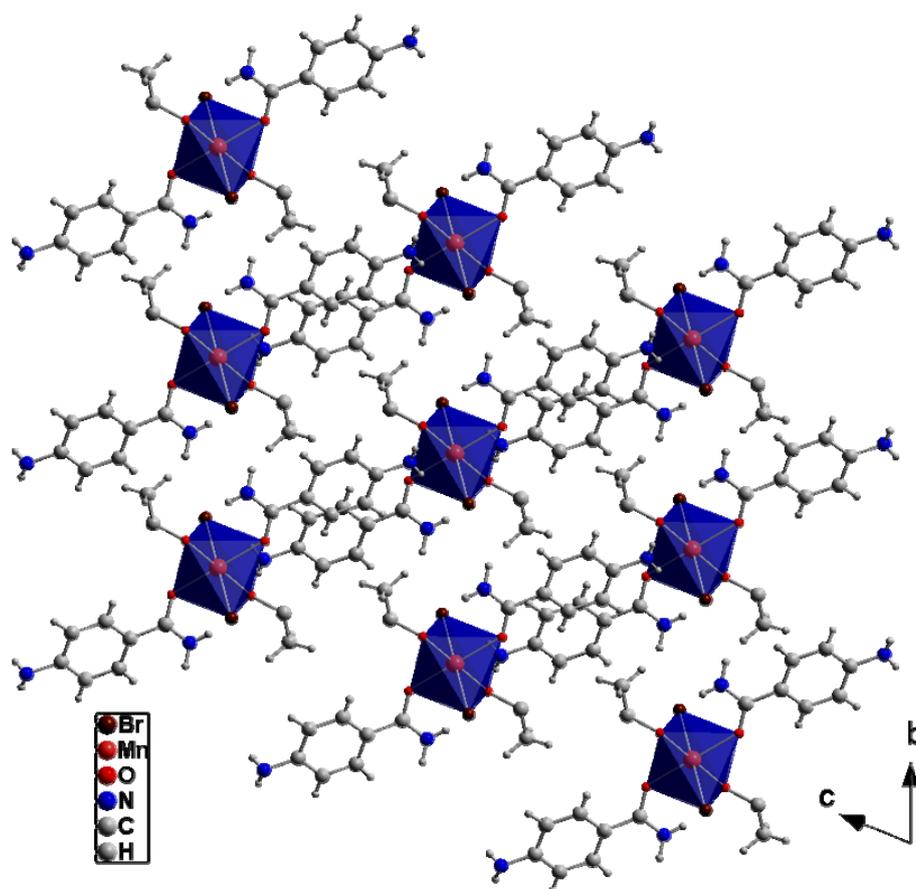
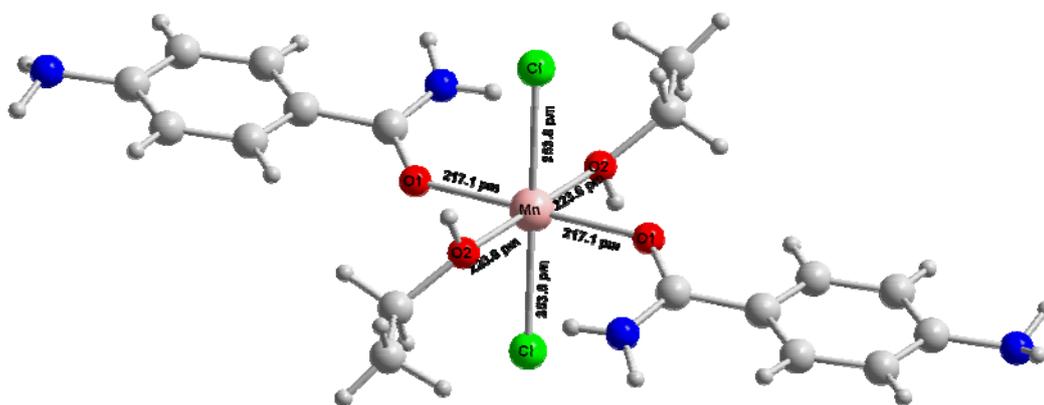
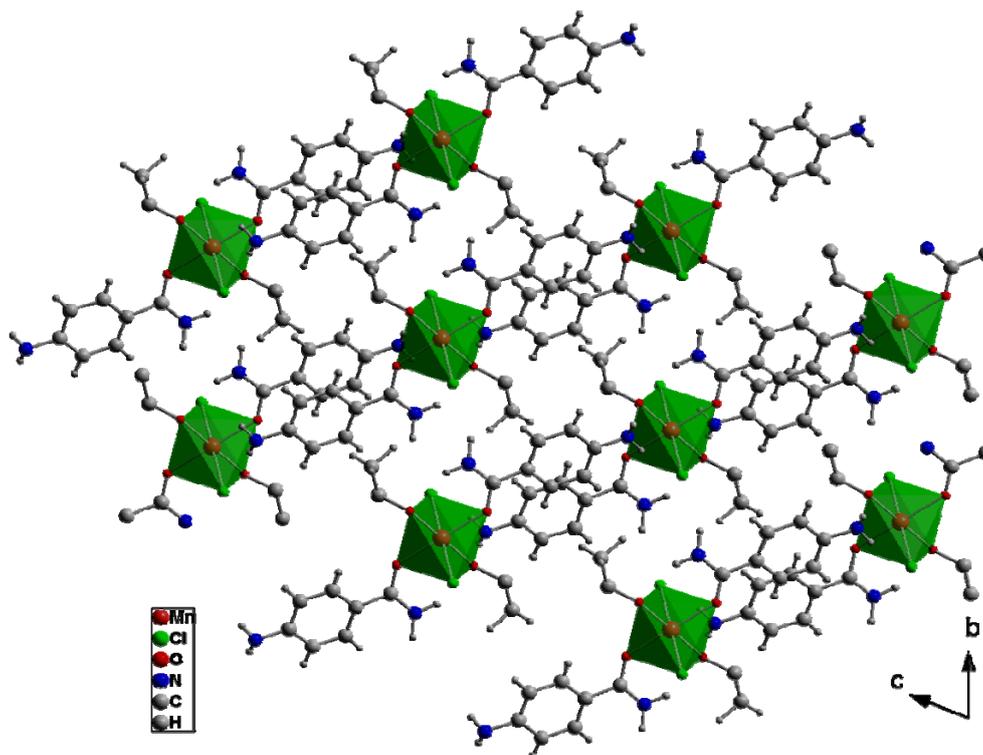


Abbildung 97: Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  mit Polyedern



**Abbildung 98:** Koordinationssphäre des Zentralatoms in  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$

In  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  stehen die beiden Chloridionen trans zueinander, und bilden mit dem Mangan-Atom einen Winkel von  $180^\circ$ . Der Mn-Cl-Abstand beträgt 253,8 pm und ist somit viel kürzer als Mn-Br-Abstand. Der Abstand Mn-O<sub>2</sub>(Ethanol) liegt bei 224,0 pm, der Winkel O<sub>2</sub>-Mn-O<sub>2</sub> beträgt  $180^\circ$  und O<sub>1</sub>(Ligand)-Atome schließen mit Mangan ebenfalls einen Winkel von  $180^\circ$  ein. Die beiden 4-Aminobenzamid-Moleküle stehen linear zueinander. Die gesamte Struktur ist unverzerrt. In Blickrichtung [100] erkennt man die hexagonale Umgebung: eine Mangan-Einheit wird von weiteren sechs Mangan-Einheiten umgeben.



**Abbildung 99:** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  mit Polyedern

#### 4.24.1 Schwingungsspektren von $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ und $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$

Die MIR-Spektren von den beiden isotypen Verbindungen  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  und  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  ähneln sich sehr. Das Vorhandensein des Ethanol wird durch das Auftreten der Banden im Bereich 1150-1040 und 1470-1430 bestätigt. Fragmente wie  $-\text{CH}_3/$   $\text{R}_2\text{CH}_2$  und  $\text{R}_3\text{C-OH}$  können dem Ethanol recht gut zugeordnet werden. Die Zuordnung der anderen funktionellen Gruppen kann man Tabelle 26 entnehmen.

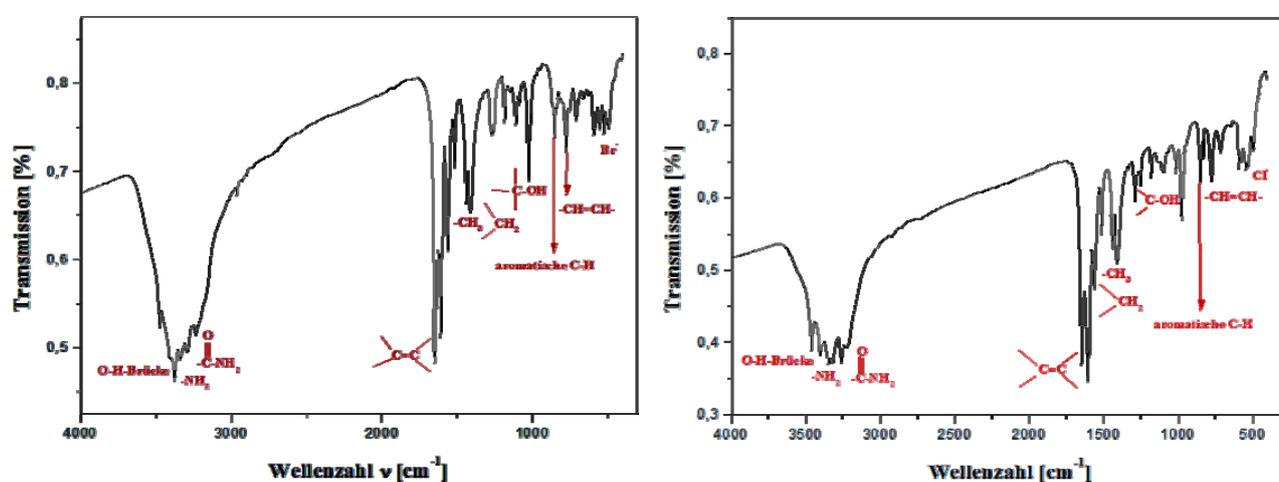


Abbildung 100: MIR-Spektren von  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  und  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$

Tabelle 26: Auflistung und Zuordnung der Banden von  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  und  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$

Lit.: [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Beobachtete [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Funktionelle Gruppe
3600-3200	3366/ 3471	OH-Brücke
3500-3300	3380	$-\text{NH}_2$
3510-3470	3336	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
3470-3370	3281	
3220-3050	3231	
1680-1620	1645	$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$
1470-1430	1441/ 1417	$-\text{CH}_3/ \text{R}_2-\text{CH}_2$
1150-1040	1010	$\text{R}_3-\text{C-OH}$
900-800	844	Aromatische C-H
730-675	777	$\text{R-CH}=\text{CH-R}$
680-515	549	$\text{Cl}^-/ \text{Br}^-$

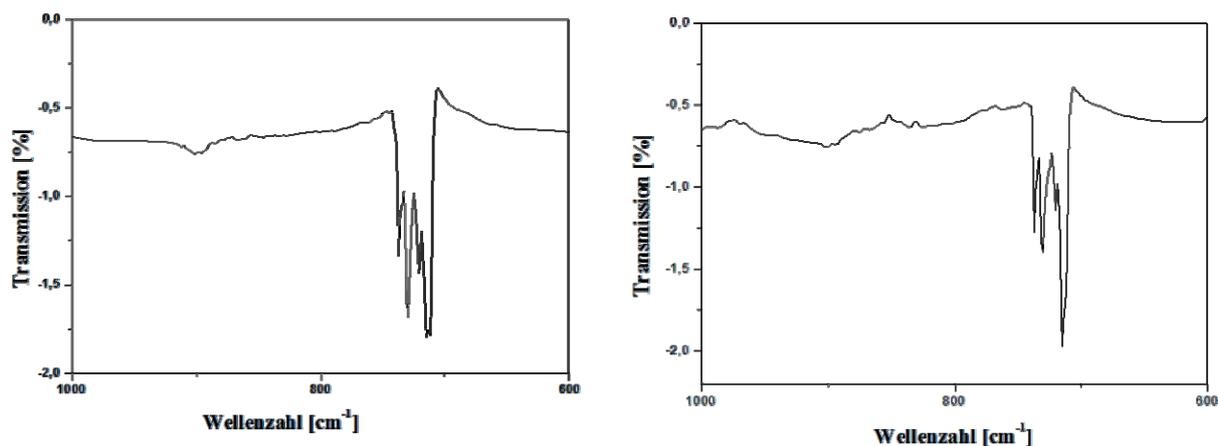


Abbildung 101: FIR-Spektrum von: links  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ ; rechts  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$

Tabelle 27: FIR-Frequenzen von  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$

Frequenzen $[\text{cm}^{-1}]$	Schwingungsart
715	
720	C-H-out-of-plane-Deformation von
730	C-H <sub>arom.</sub> $\delta$ (C-H <sub>arom.</sub> ) <sub>o.o.p.</sub>
737	

Tabelle 28: FIR-Frequenzen  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ .

Frequenzen $[\text{cm}^{-1}]$	Schwingungsart
712	
715	C-H-out-of-plane-Deformation von
721	C-H <sub>arom.</sub> $\delta$ (C-H <sub>arom.</sub> ) <sub>o.o.p.</sub>
730	
737	

Tabelle 29: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  und  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ 

	$[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$	$[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$
Summenformel	$\text{MnBr}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$	$\text{MnCl}_2\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$
Molare Masse g/mol	579,24	490,15
Gitterkonstanten/ pm	a = 808,5(1) b = 816,9(1) c = 1057,0(2)	a = 793,1(1) b = 799,2(1) c = 1042,7(2)
Winkel/ °	$\alpha = 67,99(2)$ $\beta = 68,75(2)$ $\gamma = 86,29(2)$	$\alpha = 68,71(1)$ $\beta = 70,42(1)$ $\gamma = 88,04(1)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	601,1(2)	577,3(2)
Zahl der Formeleinheiten		1
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$\bar{P}1$ (Nr. 2)
Messgerät		Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung		Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator		Graphit
Messtemperatur		293 K
Scan-Modus		2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 10, \pm 10, \pm 13$	$\pm 11, +10/-11, \pm 14$
Berechnete Dichte	1,553	1,358
F(000)	274	237
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3,9	0,831
Zahl der gemessenen Reflexe	5008	11487
Symmetrieunabhängige Reflexe	1857	2448
$R_{\text{int}}$	0,0466	0,0426
Parameter	178	178
$R_1$	0,0317	0,0505
$R_1$ (alle Daten)	0,0427	0,0651
w $R_2$	0,0834	0,1449
w $R_2$ (alle Daten)	0,0913	0,1671
Goodness of fit	0,664	0,928

#### 4.24.2 Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit 4-Aminobenzamid-Liganden

Bei der Wahl von 4-Aminobenzamid als Ligand wurde angenommen, dass die Koordination über die Aminogruppen verlaufen könnte. In den Kristallstrukturen zeigt sich aber, dass dieser Ligand über den Carbonylsauerstoff koordiniert. Bei Anwendung des HSAB-Konzepts erscheint diese Variante auch einleuchtend, da Mangan(II) als harte Säure eher mit dem härteren Sauerstoff als mit dem Stickstoff eine Bindung eingeht. Dabei stellt sich die Frage, inwieweit das Sauerstoffatom ein guter Donor ist. Im Extremfall sollte eine negative formale Ladung ähnlich einer Alkoholat- oder Carboxylfunktion zu beobachten sein. Das müsste sich dann in den Bindungslängen innerhalb des 4-Aminobenzamids bemerkbar machen. Die amidische CO-Doppelbindung sollte mehr Einfachbindungscharakter bekommen und länger werden, während die Bindungen der elektronenschiebenden Aminogruppen mehr Doppelbindungscharakter bekommen sollten und sich verkürzen sollten. Diese Bindungslängen sind für beide Strukturen mit den Literaturwerten für Einfach- und Doppelbindungen in Tabelle 30 zusammengestellt.

**Tab. 30:** Bindungslängen innerhalb der Liganden [73]

	[MnBr <sub>2</sub> (ambenz) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> ] Abstand [Å]	[MnCl <sub>2</sub> (ambenz) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> ] Abstand [Å]	Einfachbindung [Å]	Doppelbindung [Å]
N-C(para)	1,40	1,41	1,47	1,28
N-C(amid)	1,32	1,33	1,47	1,28
O-C(amid)	1,25	1,25	1,43	1,23
C-C(amid)	1,48	1,49	1,54	1,34
O-C(Ethanol)	1,45	1,44	1,43	1,23

Durch den Vergleich der Bindungslängen mit den Literaturwerten zeigt sich, dass hier nur eine geringe Polarisierung vorliegt. Die Carbonylgruppe weicht nur geringfügig von den Literaturwerten für eine Doppelbindung ab. Die amidische Aminogruppe und die CC-Bindung zwischen Amid und dem aromatischen Ring zeigen dagegen schon deutlich mehr Doppelbindungscharakter, da ihre Bindungslängen zwischen Einfach- und Doppelbindung liegen. Die paraständige Aminogruppe spürt weniger von der Verschiebung der Elektronendichte als die amidische, was sich durch den überwiegenden Einfachbindungscharakter äußert.

Ebenfalls ist eine Schwächung der ethanolischen CO-Bindung zu bemerken. Dies lässt sich durch die Koordination eines lone-pairs des Sauerstoffatoms an das Mangan-Atom erklären. Dadurch wird Elektronendichte aus den umliegenden Bindungen abgezogen und die

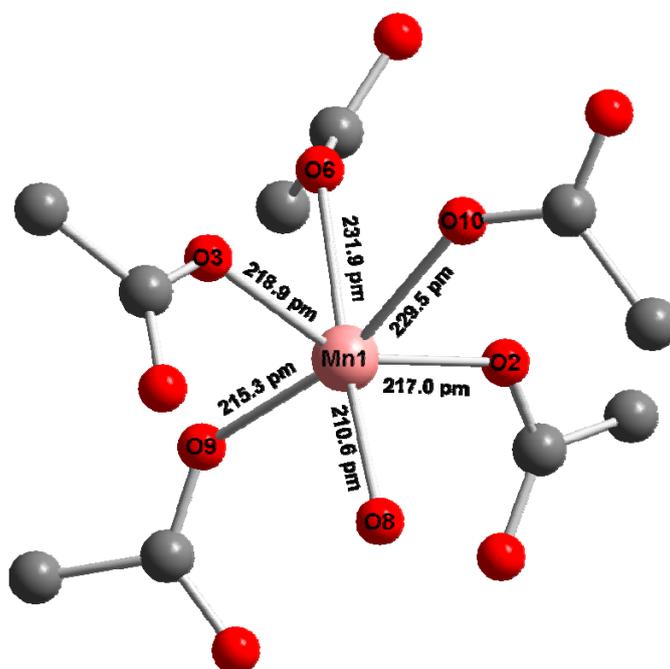
Bindungen werden länger. Dieses Phänomen sollte nicht nur bei der CO-Bindung zu beobachten sein, sondern auch bei der OH-Gruppe. Da der Wasserstoff bei der Verfeinerung aber nicht gefunden worden ist, kann dies nicht überprüft werden.

## 4.25 Kristallstruktur von $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$

$[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterparametern  $a = 1239,1(2)$  pm,  $b = 1134,4(1)$  pm,  $c = 1605,1(4)$  pm,  $\beta = 113,99(2)^\circ$  und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $2061,4(7) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

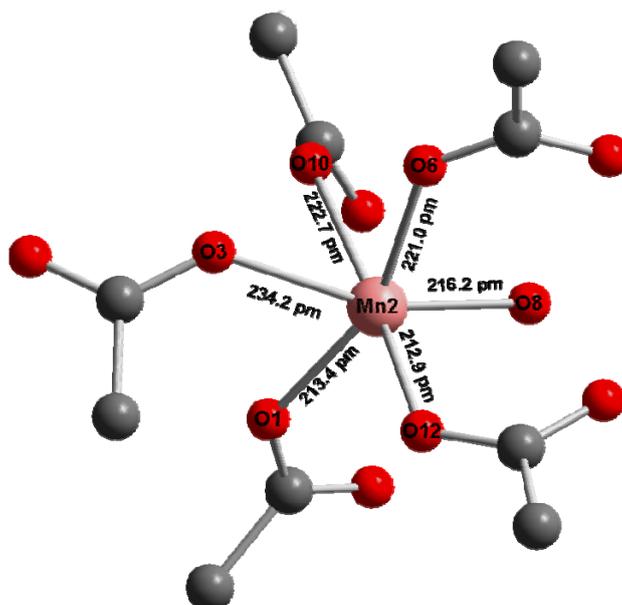
Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 108-111.

In  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$  befinden sich die drei kristallographisch unterschiedlichen Mangan-Atome auf der allgemeinen Lage 4e.



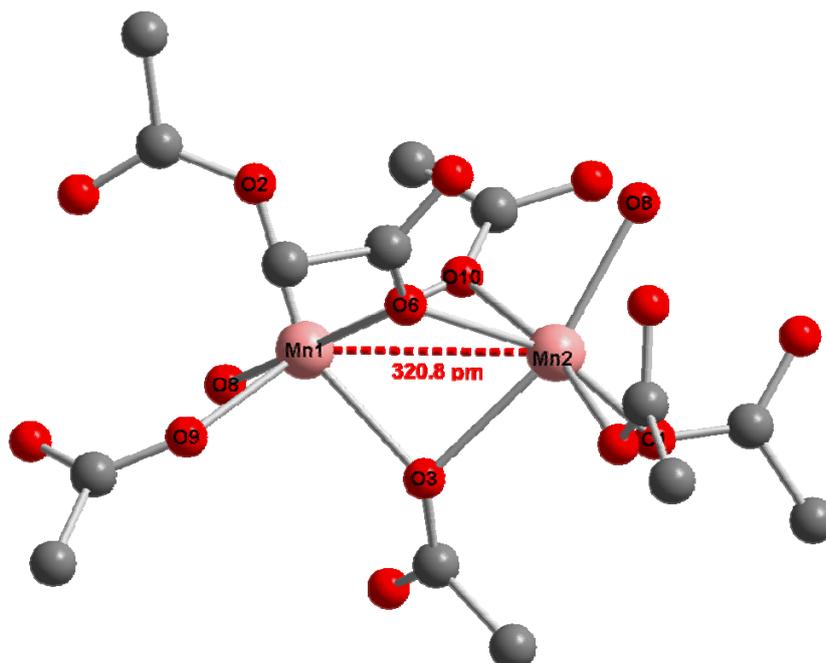
**Abbildung 102:** Koordinationssphäre um das Mn(1)-Atom in  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$

Das Mn(1)-Atom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Fünf Sauerstoffatome (O2, O3, O6, O9, O10) gehören zur zweizählig verbrückenden Acetatgruppen, während das sechste Sauerstoffatom O8 ein Hydroxid-Sauerstoffatom darstellt. Dieses Sauerstoffatom verbrückt drei Metallzentren miteinander Mn(1), Mn(2) und Mn(3). Die oktaedrische Verzerrung um Mn(1)-Atom beruht auf unterschiedlichen Mangan-Sauerstoff-Abständen, die zwischen 210,6 pm und 231,9 pm liegen. Dies liegt in dem beobachteten Bereich für  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [74].



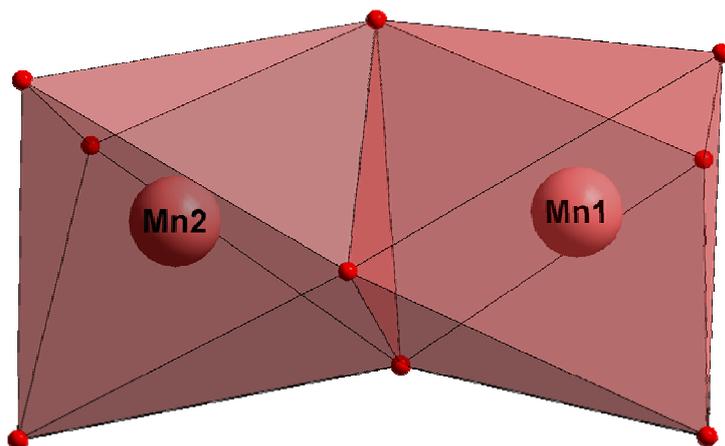
**Abbildung 103:** Koordinationssphäre um das Mn(2)-Atom in  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$

Jedes Mn(2)-Atom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, wobei fünf Sauerstoffatome von der verbrückenden Acetatgruppe und ein Sauerstoffatom (O8) von einer Hydroxidgruppe geliefert werden. Die Mn-O-Abstände liegen zwischen 212,9 pm und 234,2 pm. Die Mn(1)-O-Abstände sind also kürzer als die Mn(2)-O-Abstände.

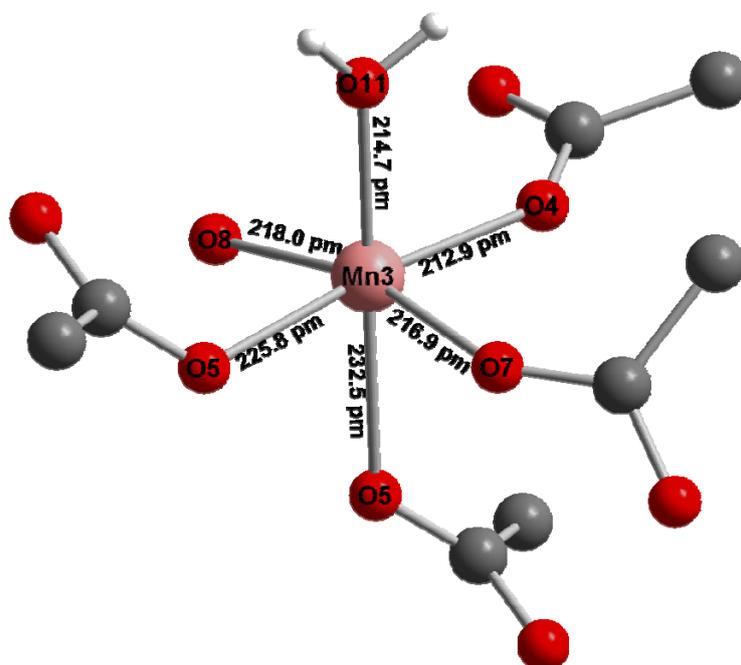


**Abbildung 104:** Verknüpfungsmuster von Mn(1) mit Mn(2) in  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$

In  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$  werden Mn(1) und Mn(2) über drei Acetat-sauerstoffatome (O3, O6, O10) miteinander verbrückt, und bilden somit flächenverknüpfte Oktaeder-Dimere aus (Abb. 105), die wiederum über die beiden Acetatgruppen miteinander verbrücken, so dass eine Kette von flächenverknüpften Oktaeder-Dimeren ausgebildet wird. Aus diesem Verbrückungsmuster resultiert ein Mn(1)-Mn(2)-Abstand von 320,8 pm.

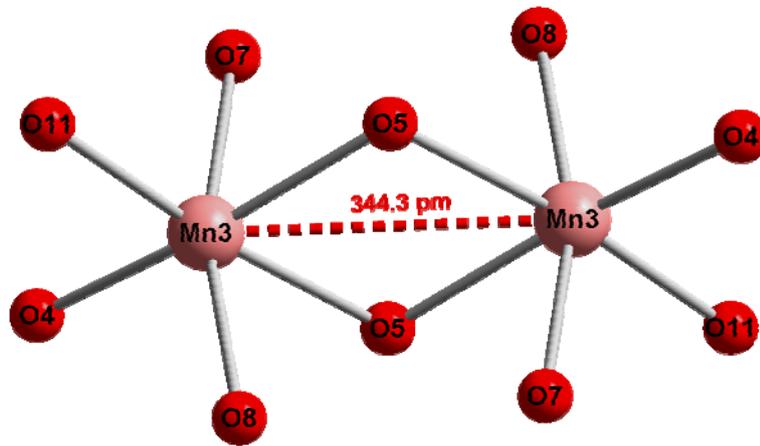


**Abbildung 105:** Flächenverknüpfte Oktaeder-Dimere in  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$



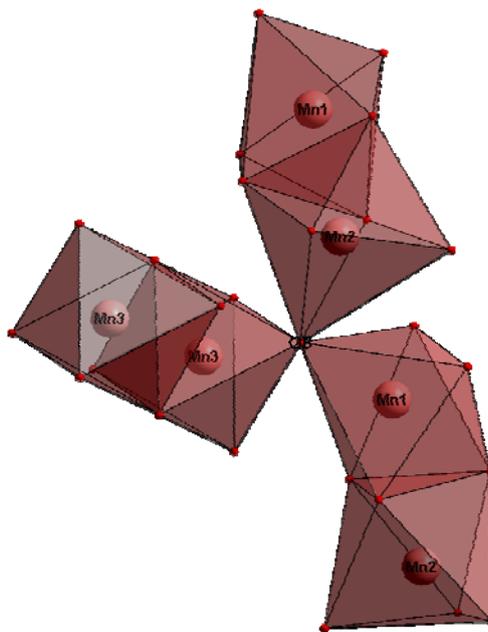
**Abbildung 106:** Koordinationssphäre um das Mn(3)-Atom in der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$

Jedes Mn(3)-Atom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, vier Sauerstoffatome (2x O5, O4, O7) von Acetatgruppen, ein Sauerstoffatom (O11) von Wasser und ein Hydroxid-Sauerstoff (O8). Die Mn-O-Abstände liegen zwischen 212,9 pm und 232,5 pm.

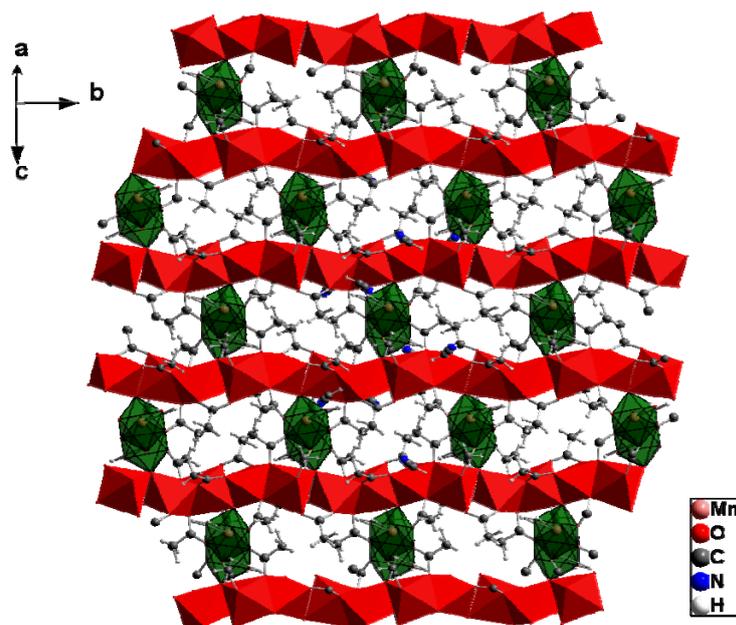


**Abbildung 107:** Verknüpfungsmuster von Mn(3) mit Mn(3) in  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$

Die beiden Mangan(3)-Atome werden über das Acetatsauerstoffatom O5 miteinander verbrückt und stellen somit kantenverknüpfte Oktaeder-Dimere dar. Der Abstand zwischen den Mn(3)-Atomen beträgt 344,3 pm. Flächenverknüpfte Oktaeder liefern einen kleineren Mn-Mn-Abstand als kantenverknüpfte Oktaeder. Diese flächen- und kantenverknüpften Oktaeder werden über das gemeinsame Sauerstoffatom der Hydroxidgruppe O8 miteinander verknüpft (Abb. 108).

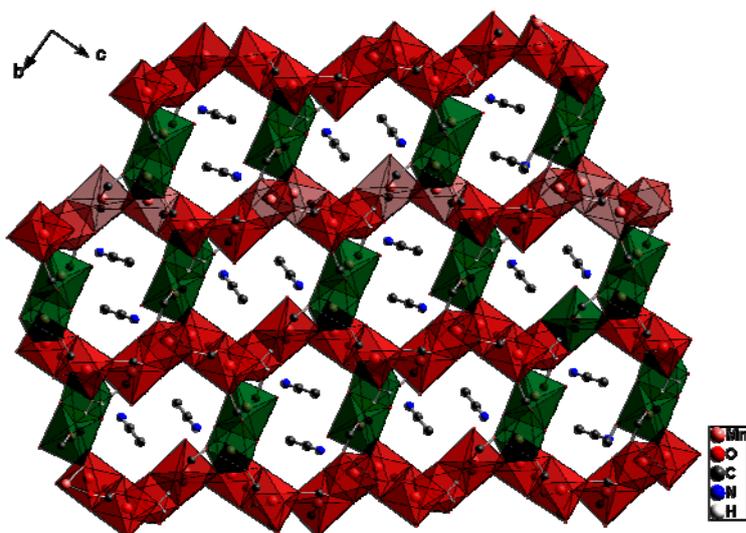


**Abbildung 108:** Verknüpfung der Oktaeder-Dimere miteinander



**Abbildung 109:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$

In Abbildung 109 ist zu erkennen, dass die flächenverknüpften Oktaeder-Dimere untereinander über Acetatsauerstoffe zu Ketten verbrückt werden. Diese Ketten werden miteinander über die kantenverknüpften Oktaeder-Dimeren (in Abb. 109 grün dargestellt) miteinander verbrückt. Durch so ein Verknüpfungsmuster entstehen Hohlräume, die durch Einlagerung des Lösungsmittels Acetonitril aufgefüllt werden. Die Wasserstoffatome von Acetonitril bilden mit den Wasserstoffatomen der Acetatgruppe  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Brückenbindungen aus, die zu einer Stabilisierung des Koordinationspolymers führt.



**Abbildung 110:** Perspektivische Darstellung der Hohlräume mit Einlagerung von Acetonitril

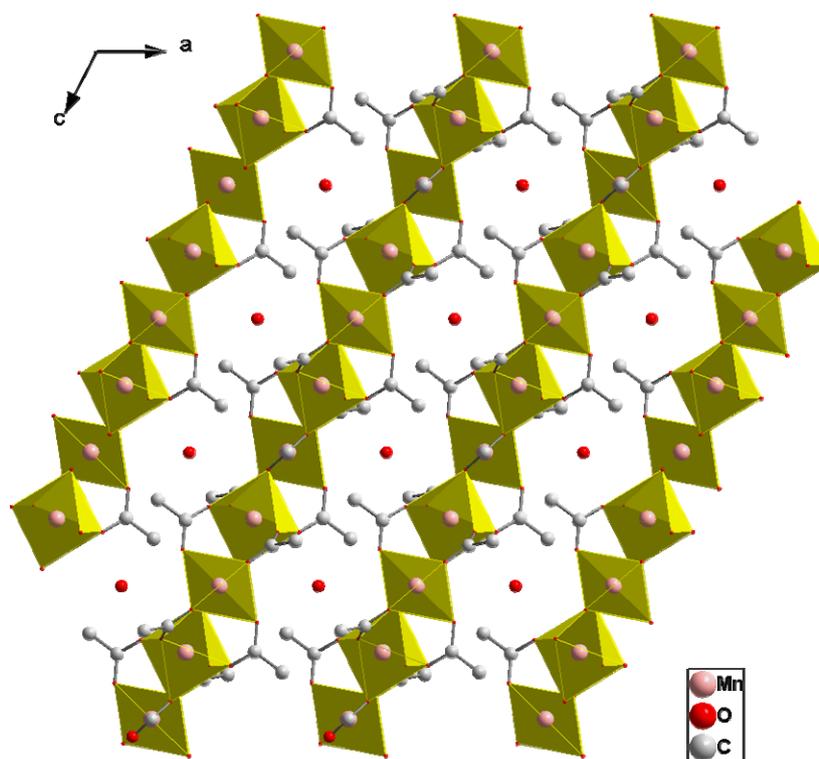
**Tabelle 31: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$** 

Summenformel	$\text{Mn}_3\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_{12}$
Molare Masse g/mol	535,82
Gitterkonstanten/ pm	a = 1239,1(2) b = 1134,4(1) c = 1605,1(4)
Winkel/ °	$\beta = 113,99(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2061,4(7)
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 16, \pm 13, +13/-19$
Berechnete Dichte	1,766
F(000)	1076
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1,883
Zahl der gemessenen Reflexe	18948
Symmetrieunabhängige Reflexe	2420
$R_{\text{int}}$	0,1311
Parameter	329
$R_1$	0,0457
$R_1$ (alle Daten)	0,1099
$wR_2$	0,0882
$wR_2$ (alle Daten)	0,1101
Goodness of fit	0,753

## 4.26 Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 13) mit den Gitterparametern  $a = 828,0(2)$  pm,  $b = 875,8(1)$  pm,  $c = 1267,2(3)$  pm,  $\beta = 116,84(2)^\circ$  und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $819,9(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

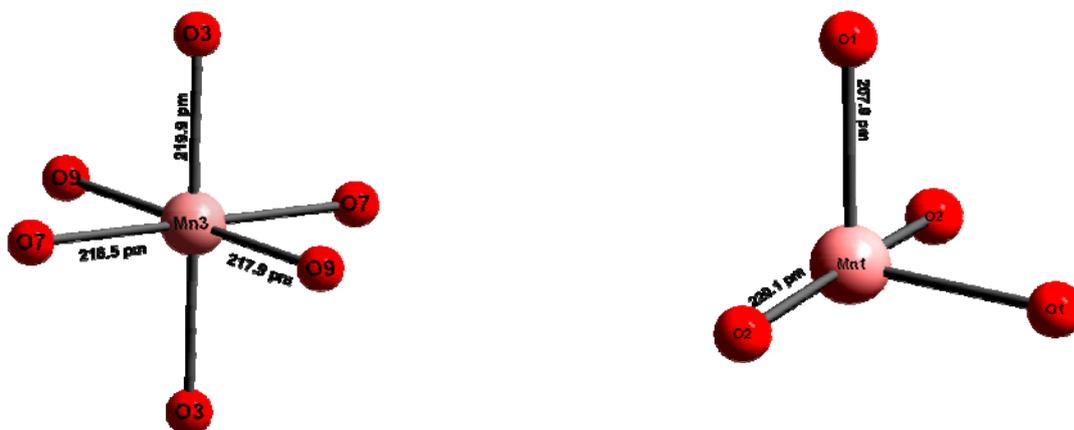
Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 112-115. Abbildung 111 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$  dar.



**Abbildung 111:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$

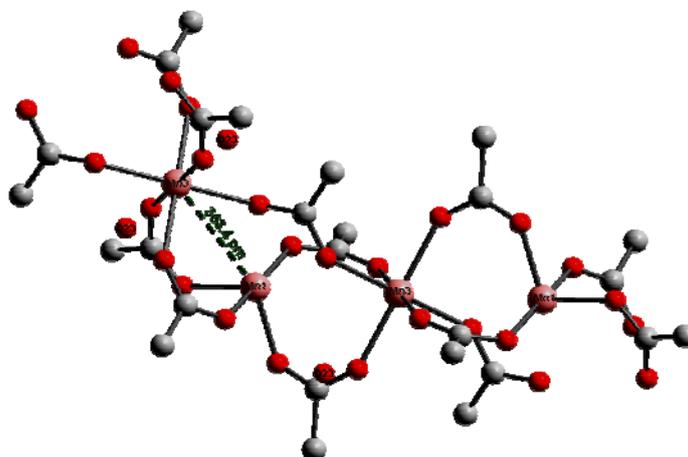
$[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$  ist aus eindimensionalen Strängen aufgebaut. Zwischen diesen Strängen bestehen Wasserstoffbrückenbindungen, die zu einer Stabilisierung der Struktur beitragen. ausgebildet. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt 762,1 pm. Abbildung 111 stellt die parallelen Stränge dar, die aus alternierenden Oktaedern und

Tetraedern aufgebaut sind. In  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$  sind zwei kristallographisch unterschiedliche Mn-Atome vorhanden.



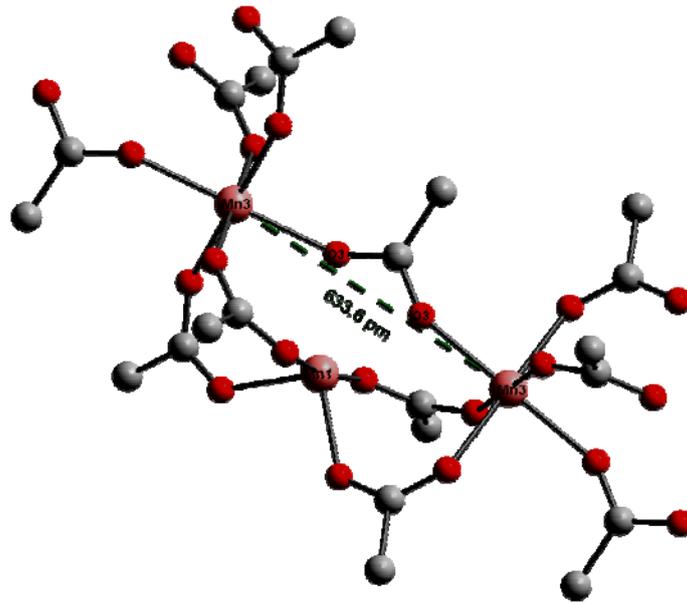
**Abbildung 112:** Koordinationssphäre der verschiedenen Mn-Atomen

Das Mn(3)-Atom ist verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen der Acetatgruppen umgeben. Hierbei handelt es sich um Komplexe des Types  $\text{Ma}_6$ , wobei die Sauerstoffliganden die trans-Stellung annehmen [19]. Die Verzerrungen betreffen hierbei die Bindungslängen. Eine Achse des  $\text{Ma}_6$ -Oktaeders ist, verglichen mit den beiden anderen Oktaederachsen verkürzt ( $\text{Mn}(3)\cdots\text{O}(9) = 217,9 \text{ pm}$ ), so dass also sechs Sauerstoffliganden die Ecken einer gestauchten quadratischen Bipyramide mit Mangan im Mittelpunkt einnehmen. Die Sauerstoffatome O(2) und O(1) richten sich verzerrt tetraedrisch um Mn(1)-Atom aus. Hierbei entsprechen die O-Mn-O-Bindungswinkel nicht dem Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  ( $\text{O}(2)\text{-Mn}(1)\text{-O}(2) = 171,5^\circ$  /  $\text{O}(1)\text{-Mn}(1)\text{-O}(1) = 96,95^\circ$  /  $\text{O}(2)\text{-Mn}(1)\text{-O}(1) = 89,95^\circ$ ).

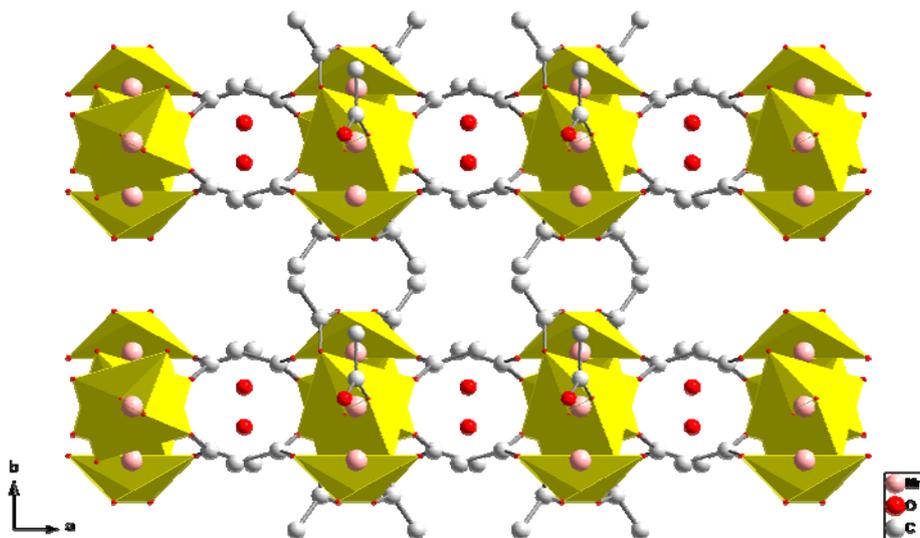


**Abbildung 113:** Verknüpfungsmuster der Mn-Atome über Acetatgruppen

Abbildung 113 stellt das Verknüpfungsmuster der Mn-Atome mit zweizählig verbrückenden Acetatgruppen dar, wobei Mn(1) mit Mn(3) und Mn(3) mit Mn(3) miteinander verknüpft werden. Daraus resultieren  $[\text{Mn}(3)(\text{CH}_3\text{COO})_{6/2}\text{Mn}(1)(\text{CH}_3\text{COO})_{4/2}]_{\infty}$ -Polymer-Einheiten. In dieser Kristallstruktur treten zwei Oxidationsstufen auf: Mn(3) liegt in der Oxidationsstufe (+III) vor und Mn(1) nimmt die Oxidationsstufe (+II) an. Hierbei beträgt der Mn(1)···Mn(2)-Abstand 363,4 pm und Mn(3)···Mn(3)-Abstand 633,6 pm (Abbildung 114).



**Abbildung 114:** Verbrückungsmuster von Mn(3) mit Mn(3)



**Abbildung 115:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  entlang [001]

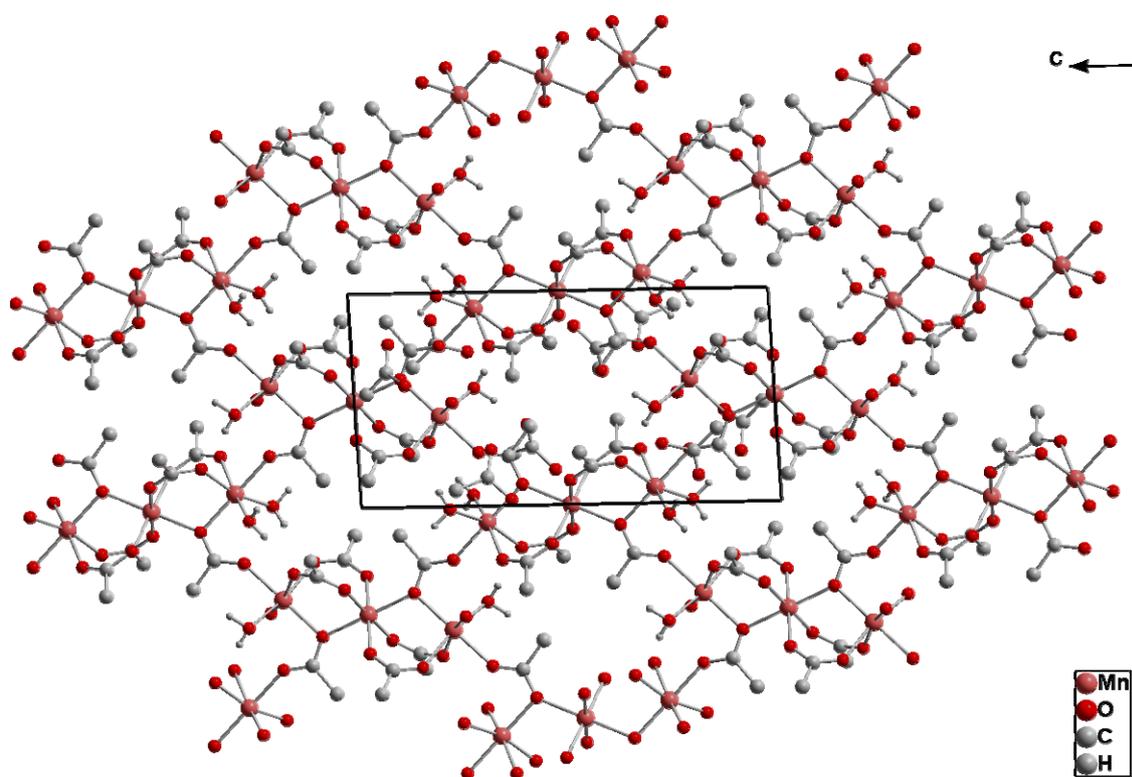
**Tabelle 32: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2]\text{H}_2\text{O}$**

Summenformel	$\text{Mn}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6$
Molare Masse g/mol	344,88
Gitterkonstanten/ pm	a = 828,0(2) b = 875,8(1) c = 1267,2(3)
Winkel/ °	$\beta = 116,84(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	819,9(3)
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 13)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 10, \pm 11, \pm 14$
Berechnete Dichte	1,644
F(000)	396
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1,589
Zahl der gemessenen Reflexe	7539
Symmetrieunabhängige Reflexe	1383
$R_{\text{int}}$	0,0652
Parameter	109
$R_1$	0,0433
$R_1$ (alle Daten)	0,0577
w $R_2$	0,1132
w $R_2$ (alle Daten)	0,1200
Goodness of fit	0,954

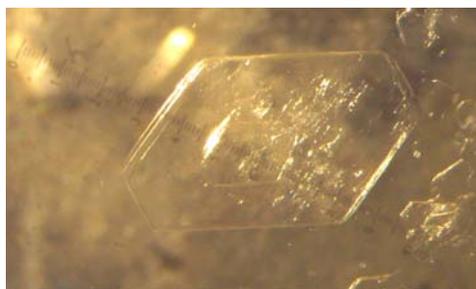
## 4.27 Kristallstruktur von $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

Farblose Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit den Gitterparametern  $a = 883,8(1)$  pm,  $b = 1176,3(2)$  pm,  $c = 1758,8(2)$  pm,  $\alpha = 105,16(1)^\circ$ ,  $\beta = 90,15(1)^\circ$ ,  $\gamma = 99,23(1)^\circ$  und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1740,1(4) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

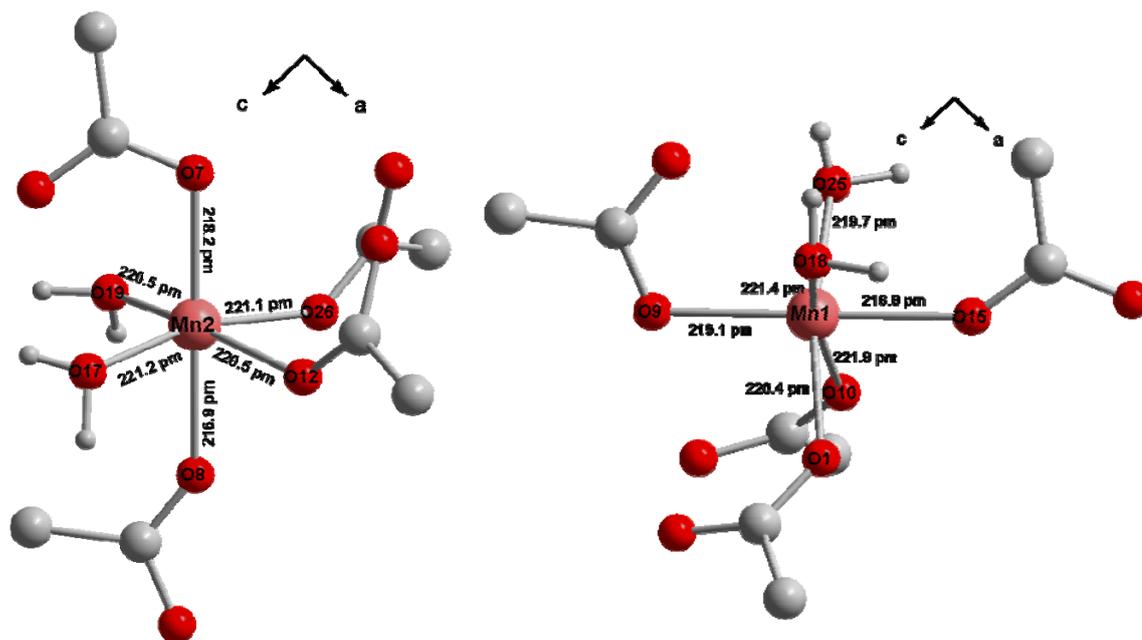
Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 116-118.



**Abbildung 116:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

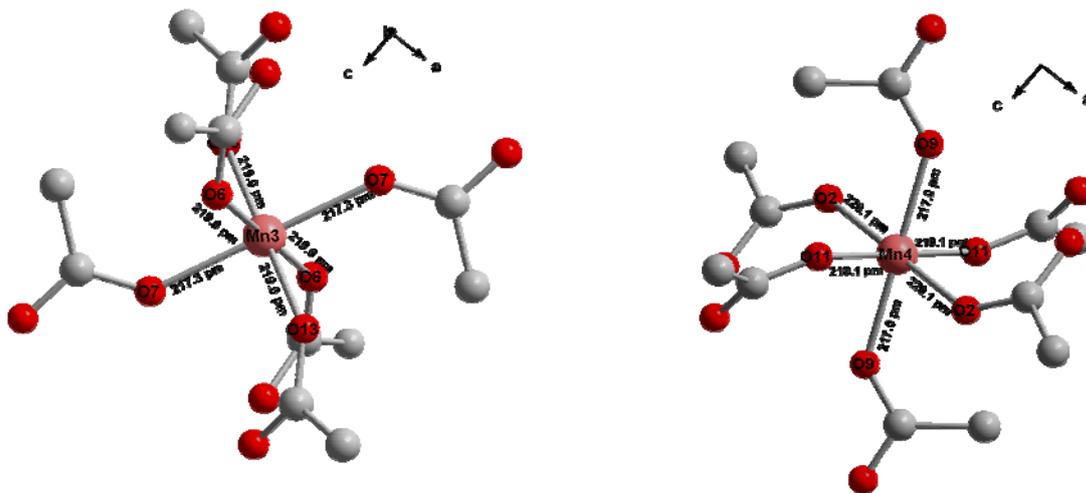


**Abbildung 117:** Kristallaufnahme von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$



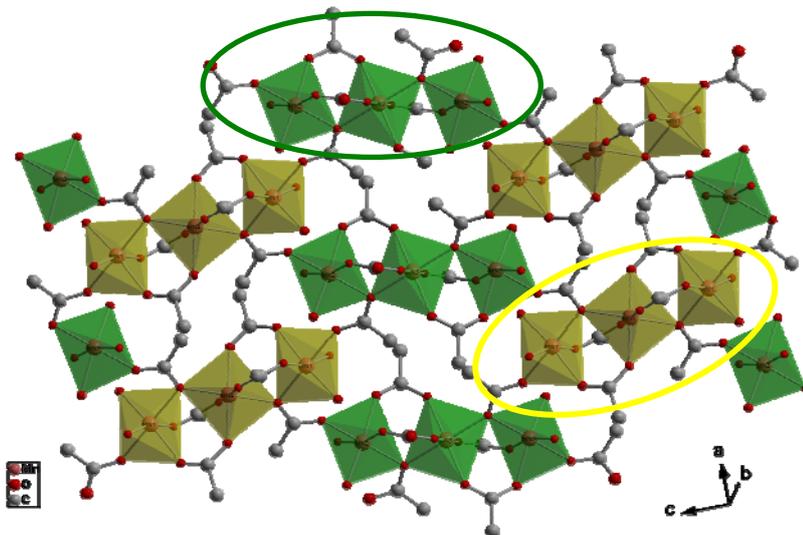
**Abbildung 118:** Koordinationssphäre von Mn(1) und Mn(2) in  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$ .

Die Verbindung beinhaltet vier kristallographisch unterschiedliche Mangan-Atome. Die Koordinationssphäre des Mn(1)- und Mn(2)-Atoms ist identisch: beide Manganatome sind oktaedrisch von vier Acetatsauerstoffatomen und von zwei Wassermolekülen umgeben. Auffallend ist bei diesen Einheiten, dass sie ineinander umwandelbar sind. Dreht man z.B. die Mn(2)-Einheit um  $90^\circ$  im Uhrzeigersinn, so beobachtet man, dass die Liganden die gleiche Anordnung wie in der Mn(1)-Einheit einnehmen. Das Mn(1)-Atom wird von sechs unterschiedlichen Sauerstoffatomen koordiniert. Die Mn(1)-O-Abstände liegen zwischen 261,8 pm und 221,9 pm. Die Acetatgruppen entlang der Achse (O9-Mn(1)-O16) bilden einen Winkel von  $179,2^\circ$ . Entlang der b-Achse nehmen die anderen beiden Acetatgruppen und die beiden Wassermoleküle die gestaffelte Konformation an. Ein Sauerstoffatom der Acetatgruppe koordiniert an das Mangan-Atom, während das andere Sauerstoffatom an das nächste Mangan-Atom bindet. Das Verknüpfungsmuster wird im nächsten Abschnitt erläutert. Die Mn(2)-O-Abstände unterscheiden sich nicht gewaltig von den Mn(1)-O-Abständen. Sie sind im allgemeinen etwas kleiner. Die Acetatgruppen, die trans zueinander stehen, bilden einen Winkel (O7-Mn(2)-O8) von  $179,0^\circ$ . Die gleichartigen Liganden nehmen wie bei der Mn(1)-Einheit die gestaffelte Konformation ein.



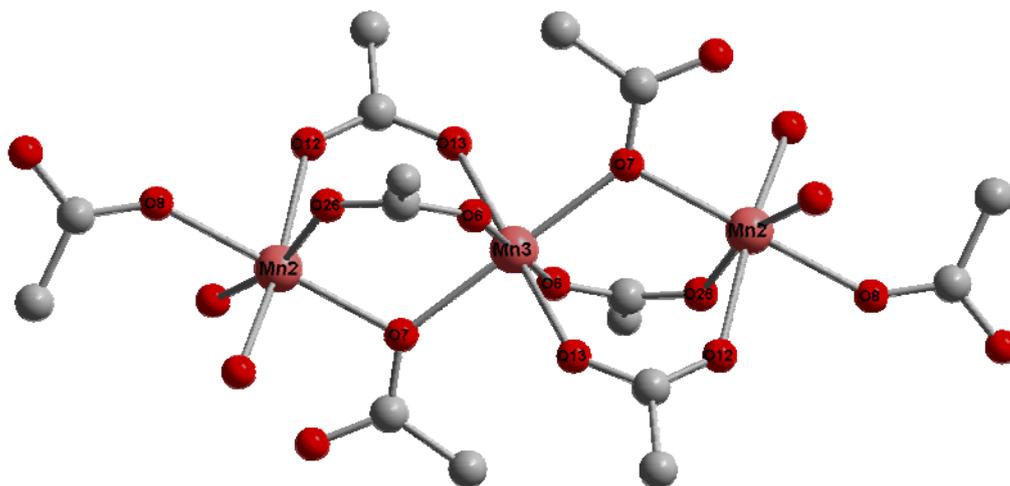
**Abbildung 119:** Koordinationssphäre von Mn(3) und Mn(4) in  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

In Blickrichtung  $[010]$  wird die interessante Anordnung der Acetatgruppen verdeutlicht. Das Mn(3)-Atom ist von drei kristallographisch unterschiedlichen Acetatsauerstoffatomen umgeben. Hier liegen drei Acetatgruppen in Paaren vor, die eine trans/trans/trans-Form bilden [19]. Die trans-Acetatgruppen schließen mit Mn(3) einen Winkel von  $180^\circ$  ein. Somit liegt hier keine Verzerrung des Oktaeders vor. Die Mn(3)-O-Abstände liegen bei 217,3 pm und 219,1 pm. Die oktaedrische Umgebung des Mn(4)-Atoms wird durch drei paarweise vorkommende Acetatsauerstoffatome vervollständigt. Die Mn(4)-O-Abstände liegen zwischen 217,0 pm und 220,1 pm. Auch hier bilden die trans-Liganden mit dem Zentralatom einen Winkel von  $180^\circ$ . In Blickrichtung  $[010]$  zeigt sich, dass man durch Drehen der Mn(4)-Einheit im Uhrzeigersinn um  $90^\circ$  die gleiche Anordnung wie bei der Mn(3)-Einheit erzielen kann.



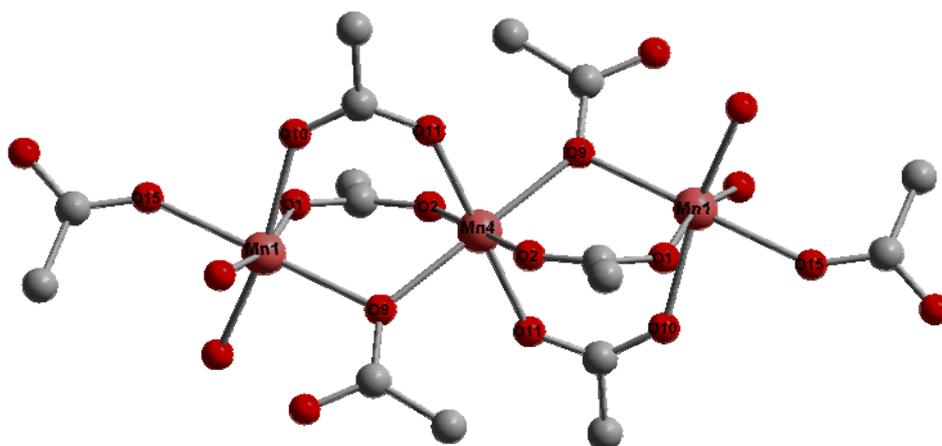
**Abbildung 120:** Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  mit Oktaeder-Trimeren

Abbildung 120 stellt die Verknüpfung der Oktaeder-Trimeren dar. Es liegt hier eine interessante Verknüpfung der Mangan-Einheiten vor. Mn(2)-Mn(3)-Mn(2)-Trimere sind in dieser Abbildung grün, die Mn(1)-Mn(4)-Mn(1)-Trimere gelb dargestellt. Diese verschiedenen Einheiten werden über Acetat-Sauerstoffatome miteinander verknüpft.



**Abbildung 121:** Verknüpfungsmuster von Mn(2) mit Mn(3) in  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

Mn(2) und Mn(3) werden über Sauerstoffatome (O7, O8, O26, O12, O13) miteinander verbrückt. Zwei Acetatgruppen fungieren als zweizählig verbrückende Liganden, während die dritte Acetatgruppe einzählig über das Sauerstoffatom O7 die beiden Metallzentren miteinander verknüpft. So wird ein Abstand zwischen den Metallzentren erreicht, der bei 359,7 pm liegt. M(2)-O7-Mn(3) schließen einen Winkel von  $111,3^\circ$  ein.



**Abbildung 122:** Verknüpfungsmuster von Mn(1) mit Mn(4) in  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

Mn(1) und Mn(4) werden über Sauerstoffatome (O1, O2, O9, O10, O11) miteinander verbrückt. Zwei Acetatgruppen fungieren als zweizählig verbrückende Liganden, während die dritte Acetatgruppe einzählig über ein Sauerstoffatom O9 die beiden Metallzentren miteinander verknüpft. So wird ein Abstand zwischen den Metallzentren erreicht, der bei 360,4 pm liegt. M(1)-O9-Mn(4) schließen einen Winkel von  $111,4^\circ$  ein. Die Summenformel  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  lässt sich auch formulieren als  $[(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_{6/2})_2(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_{4/2}(\text{H}_2\text{O})_2)_2]_\infty$ .

#### 4.27.1 Schwingungsspektrum von $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

Kristalle von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  wurden zerrieben und zu einem KBr-Pressling verarbeitet. Das aufgenommene MIR-Spektrum ist in Abbildung 123 dargestellt. Die charakteristischen Banden für  $\text{R-COO}^-$  treten bei einer Wellenzahl von 1563,9 und  $1394,4 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dieses Fragment kann den Acetatgruppen zugeordnet werden.

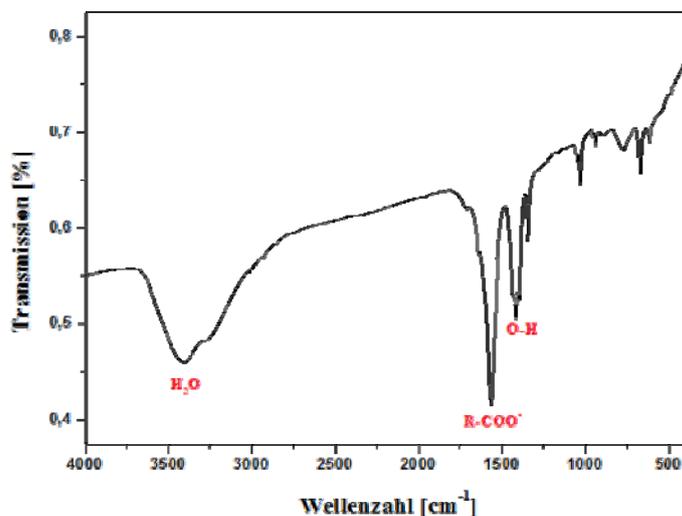


Abbildung 123: MIR-Spektrum von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

Tabelle 33: Auflistung und Zuordnung der Banden von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

Lit.: Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Experimentell	Funktionelle Gruppe
1610-1550	1563,9	R-COO <sup>-</sup>
1410-1260	1415,8	-OH

#### 4.27.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

Eine Pulverprobe von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  wurde in einer Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,2 mm präpariert und mit einem Pulverdiffraktometer gemessen. Dem Diffraktogramm kann man entnehmen, dass das beobachtete Pulverdiffraktogramm mit dem aus den Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm nicht übereinstimmt. Daraus schließt man, dass die Probe röntgenographisch nicht phasenrein ist.

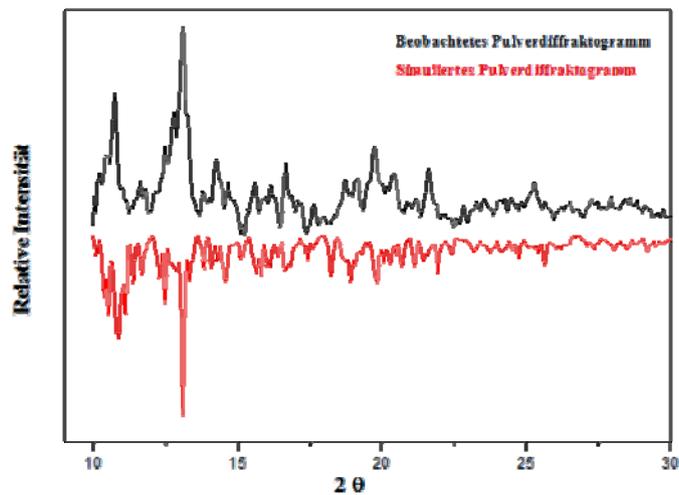
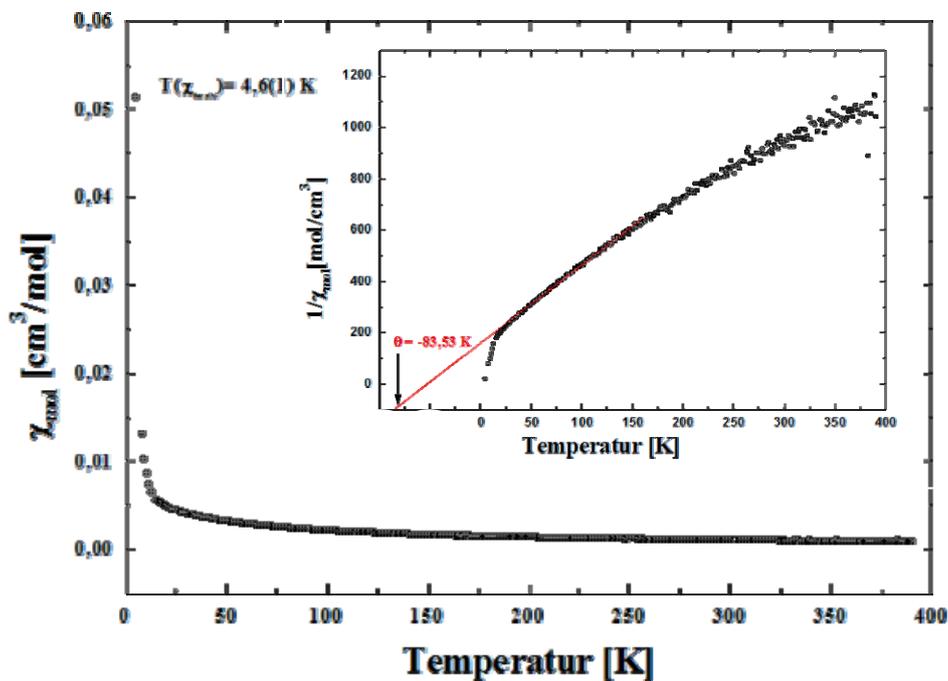


Abbildung 124: Pulverdiffraktogramm von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

### 4.27.3 Magnetische Untersuchungen an $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  wurde temperaturabhängig die magnetische Suszeptibilität der pulverisierten Probe in einem SQUID-Magnetometer gemessen, wobei 4,04 mg Substanz verwendet worden sind. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 4 K und 400 K bei einer magnetischen Flussdichte von 0,1 T.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (Abb. 125) zeigt bei  $T(\chi_{\text{max}}) = 4,6(1)$  K ein Maximum, das auf eine antiferromagnetische 2D oder 3D-Ordnung hinweist.



**Abb. 125:** Magnetische Suszeptibilität bzw. reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Auftragung der reziproken Suszeptibilität als Funktion der Temperatur zeigt zwischen 27 K und  $T(\chi_{\text{max}}) = 4,6(1)$  K eine relativ starke Abweichung von der Linearität (vom Curie-Weiss-Verhalten), was für die kurzreichweitige antiferromagnetische Austauschwechselwirkung innerhalb der trimeren Baugruppen spricht und man erhält die Weiss-Konstante  $\Theta = -83,53$  K. Das  $\chi_{\text{mol}}T$ -Produkt hat bei Raumtemperatur einen Wert von  $0,31$   $\text{K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Es nimmt mit abnehmender Temperatur ab, d.h., dass die Austauschwechselwirkung antiferromagnetisch ist. Daraus folgt, dass die magnetischen Momente der Mangan-Ionen abwechselnd nach oben und nach unten ausgerichtet sind und dass der Spingrundzustand  $S = 0$  ist. Abbildung 126 stellt  $\chi_{\text{mol}}T$  als Funktion der Temperatur dar.

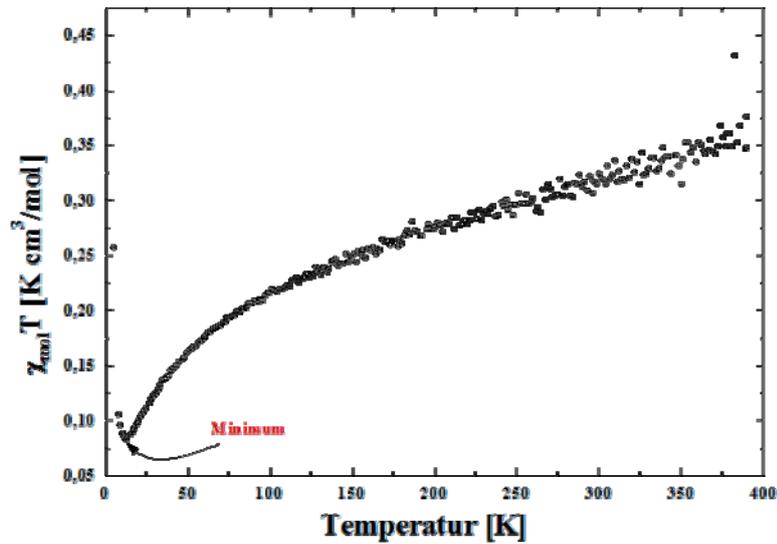


Abbildung 126:  $\chi_{\text{mol}}T$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Das effektive magnetische Moment ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$\mu_{\text{eff}} \sqrt{\frac{3k}{N\mu_B^2}} \sqrt{\chi T} = 2,83 \sqrt{\chi T} \quad (25)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurden die Werte für  $\mu_{\text{eff}}$  berechnet, und die Daten wurden als Funktion der Temperatur aufgetragen. Abbildung 127 stellt das Diagramm dar.

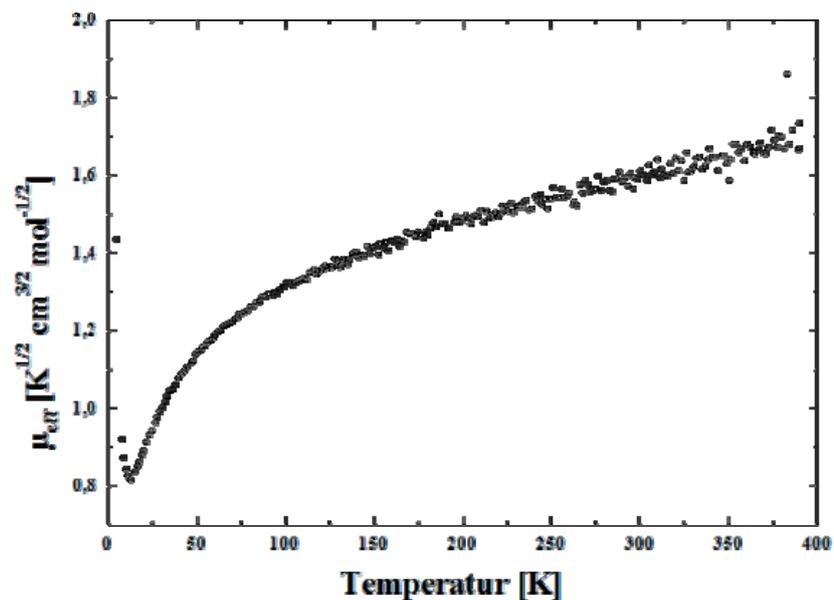


Abbildung 127:  $\mu_{\text{eff}}$  als Funktion der Temperatur bei 0,1 T

Für  $\text{Mn}^{2+}$  in einer low-spin-Konfiguration liegen die Werte bei  $\mu_{\text{eff}} = 1,8$  BM (experimentell) bzw. im Bereich  $\mu_{\text{eff}} = 1,8\text{-}2,0$  BM (theoretisch) [75]. Bei einer näheren Untersuchung bei einem Temperaturbereich zwischen 4 K und 400 K bei einer magnetischen Flussdichte von 1 T beobachtet man einen höheren Wert für  $\mu_{\text{eff}} = 4,2$  BM. Für  $\text{Mn}^{3+}$  in einer low-spin-Konfiguration liegt der  $\mu_{\text{eff}}$  bei 3,18 BM [75] und für eine high-spin-Konfiguration im Bereich 4,9-5,0 BM. Die untersuchte Verbindung  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_{\infty}$  ist eine gemischtvalente Verbindung, bei der das Mangan die Oxidationsstufen +II und +III annimmt. Leider ist diese magnetische Untersuchung für die Anwesenheit des  $\text{Mn}^{3+}$ -Ions nicht aussagekräftig. Das experimentell bestimmte  $\mu_{\text{eff}} = 4,18$  BM ist laut Literatur zu niedrig, aber andere Faktoren wie z.B. die Verunreinigung der Probe können zu verfälschten Ergebnissen führen.

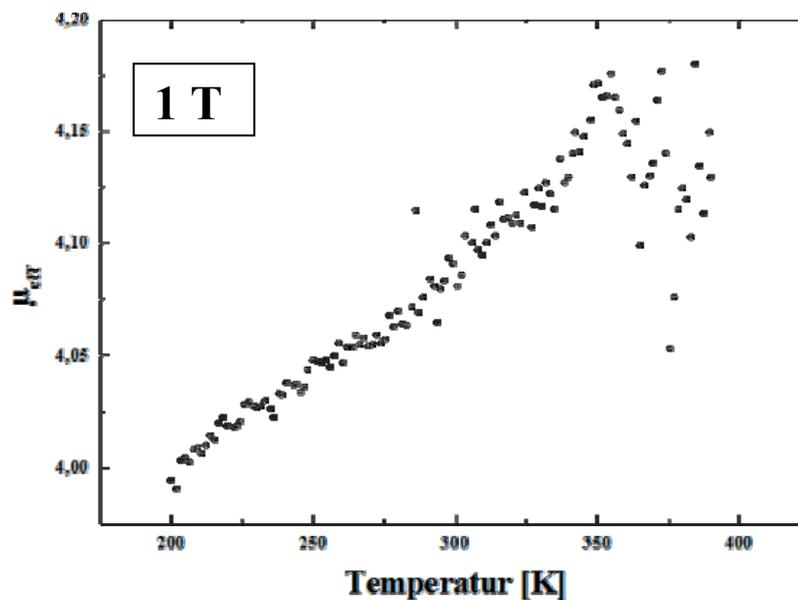


Abbildung 128:  $\mu_{\text{eff}}$  als Funktion der Temperatur bei 1 T

**Tabelle 34: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$** 

Summenformel	$\text{Mn}_4\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{24}$
Molare Masse g/mol	881,76
Gitterkonstanten/ pm	a = 883,8(1) b = 1176,3(2) c = 1758,8(2)
Winkel/ °	$\alpha = 105,16(1)$ $\beta = 90,15(1)$ $\gamma = 99,23(1)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1740,1(4)
Zahl der Formeleinheiten	2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Messgerät	Stoe IPDS II
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	170 K
Scan-Modus	2°-Schritte, 100 Bilder
Indexgrenzen h,k,l,	$\pm 10, \pm 13, -9/ +20$
Berechnete Dichte	0,330
F(000)	174
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,368
Zahl der gemessenen Reflexe	16911
Symmetrieunabhängige Reflexe	4196
$R_{\text{int}}$	0,0657
Parameter	428
$R_1$	0,0577
$R_1$ (alle Daten)	0,0878
$wR_2$	0,1526
$wR_2$ (alle Daten)	0,1664
Goodness of fit	1,040

## 4.28 Kristallstruktur von $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_{\infty}$

$[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_{\infty}$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterparametern  $a = 696,4(1)$  pm,  $b = 1221,9(2)$  pm,  $c = 1678,4(3)$  pm,  $\beta = 99,41(2)^\circ$  und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt  $1409,0(4) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>.

Ausführliche Angaben über ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel, Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren befinden sich im Anhang in Tabelle 119-122. Abbildung 129 stellt eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_{\infty}$  mit der Elementarzelle dar. Die Abbildung zeigt die gewellte Anordnung der Liganden zueinander.

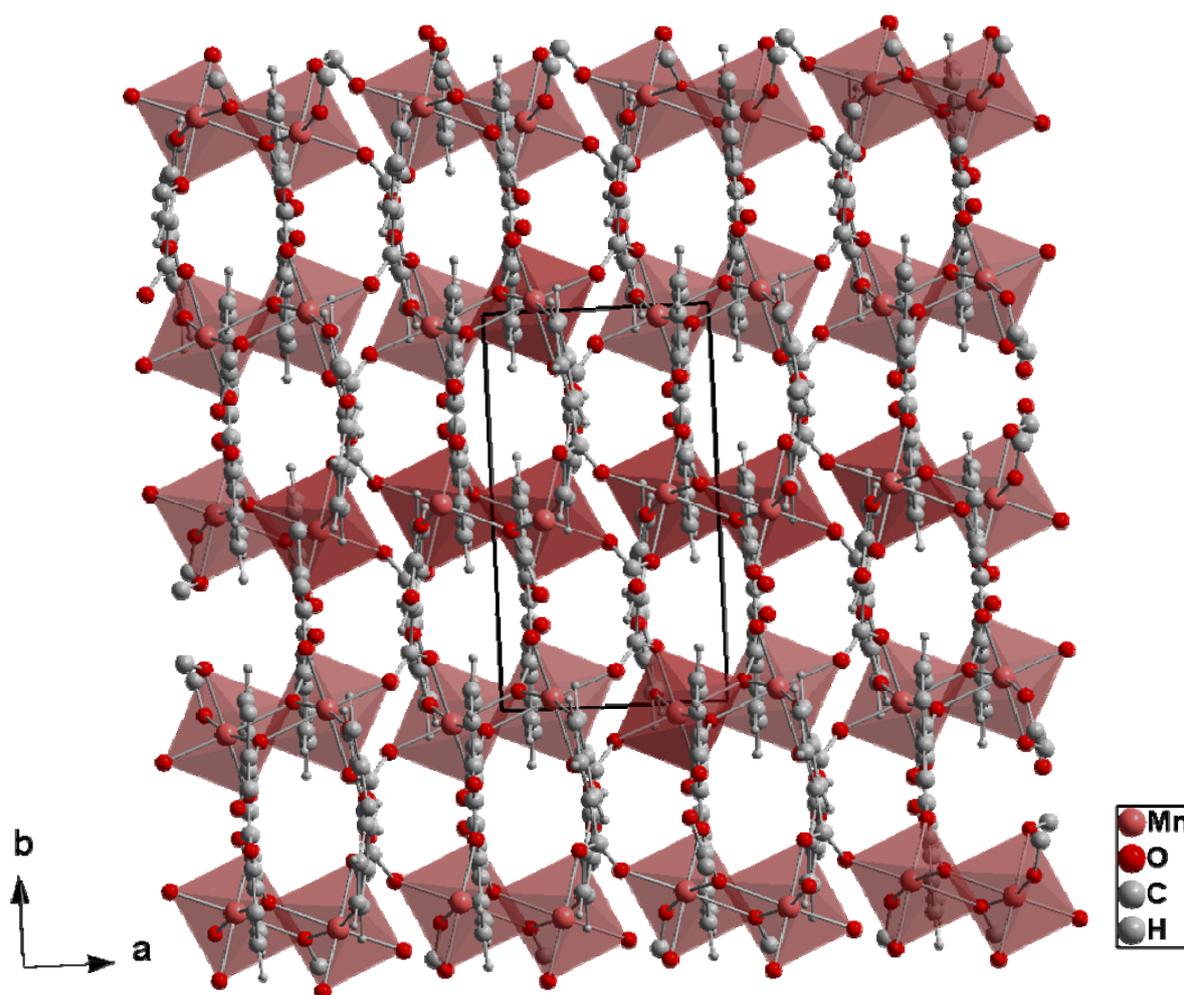


Abbildung 129: Perspektivische Darstellung der Verbindung  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_{\infty}$  in Blickrichtung  $[001]$

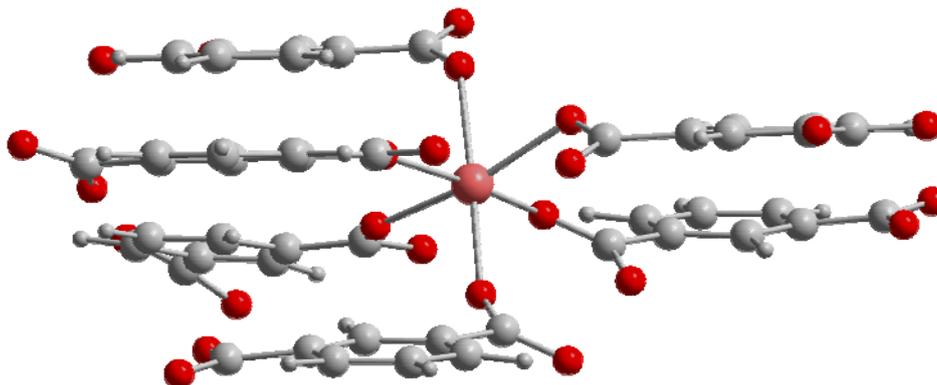


Abbildung 130: Koordinationssphäre um das Zentralatom in  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_6]_\infty$

In  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_6]_\infty$  ist das Zentralatom sechsfach von Sauerstoffatomen umgeben, die von dem Liganden Benzol-1,3-dicarbonsäure entstammen. Abbildung 130 zeigt die übereinander angeordneten aromatischen Ringe und das Herausragen der Carboxylatgruppen aus der Ebene. Die „aufgestapelten“ aromatischen Ringe bilden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen aus, die einen Beitrag zur Stabilisierung dieser Verbindung leisten. Die Mn-O-Abstände sind unterschiedlich groß. Sie liegen zwischen 210,9 pm und 230,3 pm. Die unterschiedlichen Mn-O-Abstände und Winkel verursachen eine verzerrte Oktaedergeometrie. Entlang der Achse O1-Mn-O2 wird ein Winkel von  $176,9^\circ$  eingeschlossen, während O2-Mn-O3 einen Winkel von  $166,1^\circ$  bildet.

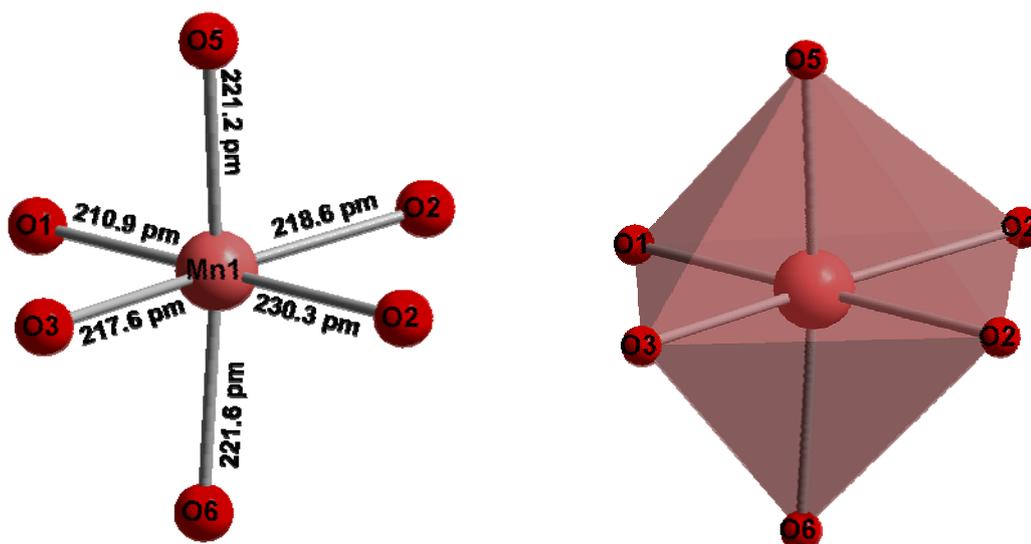


Abbildung 131: Mn-O-Abstände in  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_6]_\infty$

Abbildung 129 zeigt, dass senkrecht (010) Schichten ausgebildet werden, die aus kantenverknüpften Oktaeder-Dimeren bestehen. Diese Dimeren werden zusätzlich über die Sauerstoffatome der zweizählig verbrückenden Carboxylatgruppen miteinander verknüpft. Durch diese Verknüpfung entstehen achtgliedrige Hohlräume, die Abbildung 132 zu entnehmen sind.

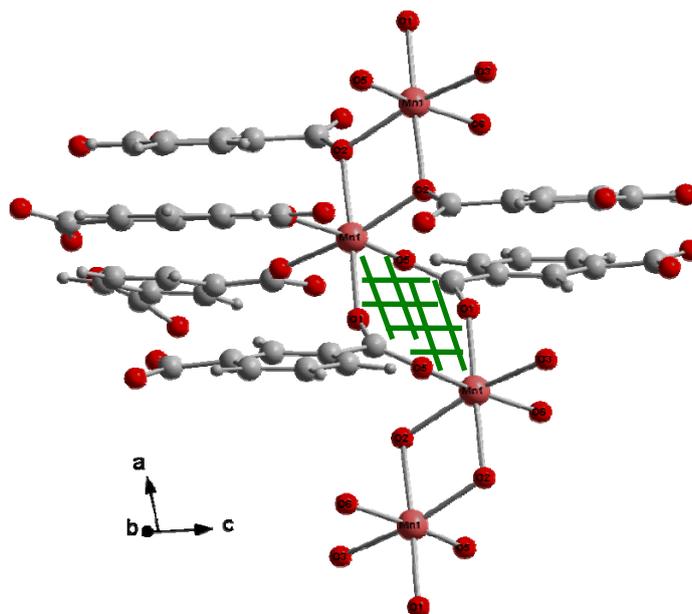


Abbildung 132: Darstellung der achtgliedrigen Hohlräume

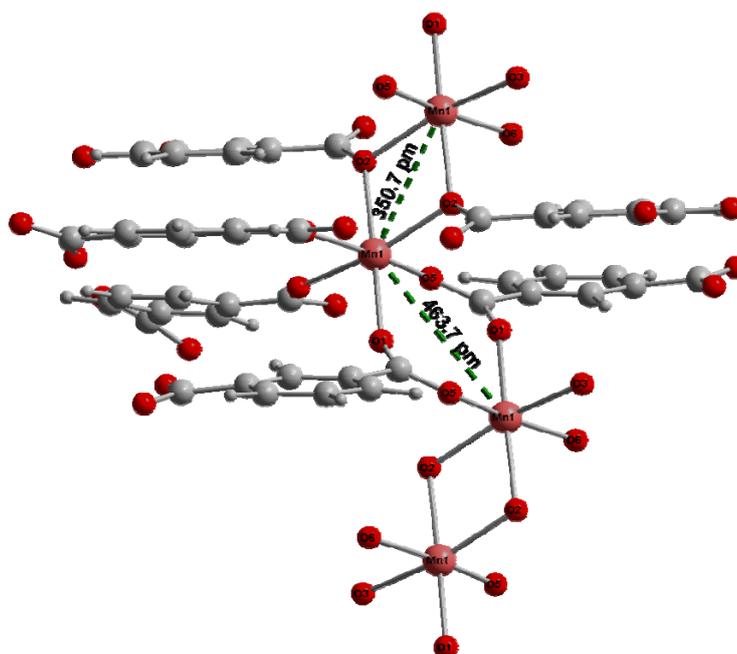


Abbildung 133: Mn-Mn-Abstände in  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_{\infty}$

Über das Carboxylatsauerstoffatom O2 werden zwei Metallzentren miteinander kantenverknüpft, und der Abstand zwischen diesen Mangan-Atomen beträgt 350,7 pm. Eine weitere Verknüpfung der Metallzentren miteinander erfolgt über die zweizählig fungierende Carboxylatgruppe, wobei der Abstand bei 463,7 pm liegt. Dieser Abstand ist so groß, weil die Mangan-Atome auf unterschiedlichen Ebenen liegen.

Weitere interessante Aspekte in dieser Kristallstruktur sind die kristallographisch unterschiedlichen Benzol-1,3-dicarbonsäure-Anionen. Sie zeigen verschiedenes Koordinationsverhalten.

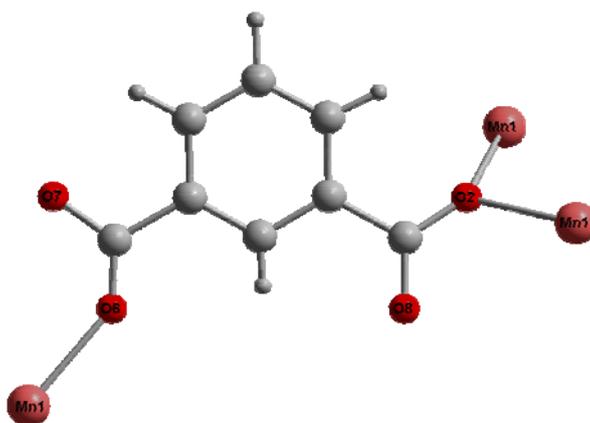


Abbildung 134: Koordinationsmuster des Liganden

Das Sauerstoffatom O6 der Carboxylatgruppe verbrückt einzählig an einem Mangan-Atom, während die andere COO<sup>-</sup>-Gruppe in meta-Stellung ein ganz anderes Verknüpfungsmuster zeigt. Hier bindet das Sauerstoffatom O2 gleichzeitig an zwei Mangan-Atome.

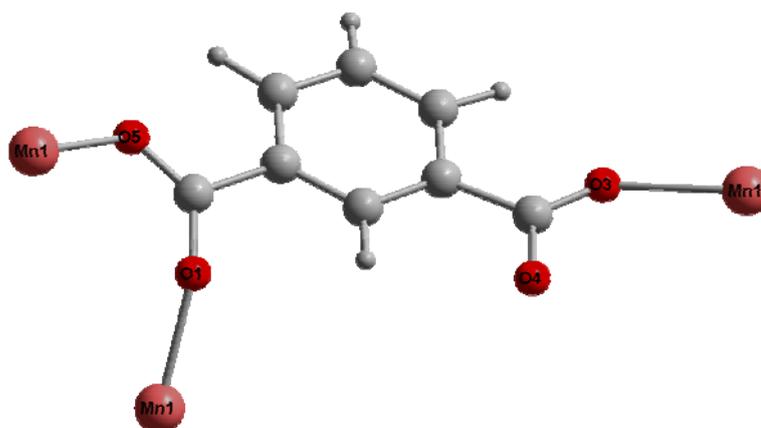


Abbildung 135: Koordinationsmuster des Liganden

Dieser Ligand fungiert auf einer Seite als bidentater Ligand (O5, O1) und verbrückt somit zwei Metallzentren, während auf der anderen Seite O3 endständig an das Metall bindet. Aufgrund dieses unterschiedlichen Verhaltens der Liganden, wird ein dreidimensionales Netzwerkstruktur ausgebildet.

#### 4.28.1 Magnetische Untersuchungen an $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_{\infty}$

Eine Pulverprobe von  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_{\infty}$  wurde im Temperaturbereich 4 K bis 400 K bei einer magnetischen Flussdichte von 0,1 T untersucht. Für diese Messung wurden 10,85 mg der Probe präpariert und in einem SQUID-Magnetometer vermessen. In Abbildung 136 ist die reziproke Molsuszeptibilität bzw. die Molsuszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Aus der Abbildung ist erkennbar, dass ein temperaturabhängiges Verhalten der magnetischen Suszeptibilität vorliegt, die im gesamten Bereich schwache, aber positive Werte erreicht. Die Auftragung der reziproken Suszeptibilität als Funktion der Temperatur zeigt zwischen 41 K und 5 K eine relativ starke Abweichung von der Linearität (vom Curie-Weiss-Verhalten), was für eine kurzreichweitige antiferromagnetische Austauschwechselwirkung spricht. Oberhalb 41 K verläuft die Kurve nahezu linear und zeigt somit ein typisch paramagnetisches Verhalten. Bei Extrapolation der Gerade erhält man die Weiss-Konstante  $\Theta = -50$  K.

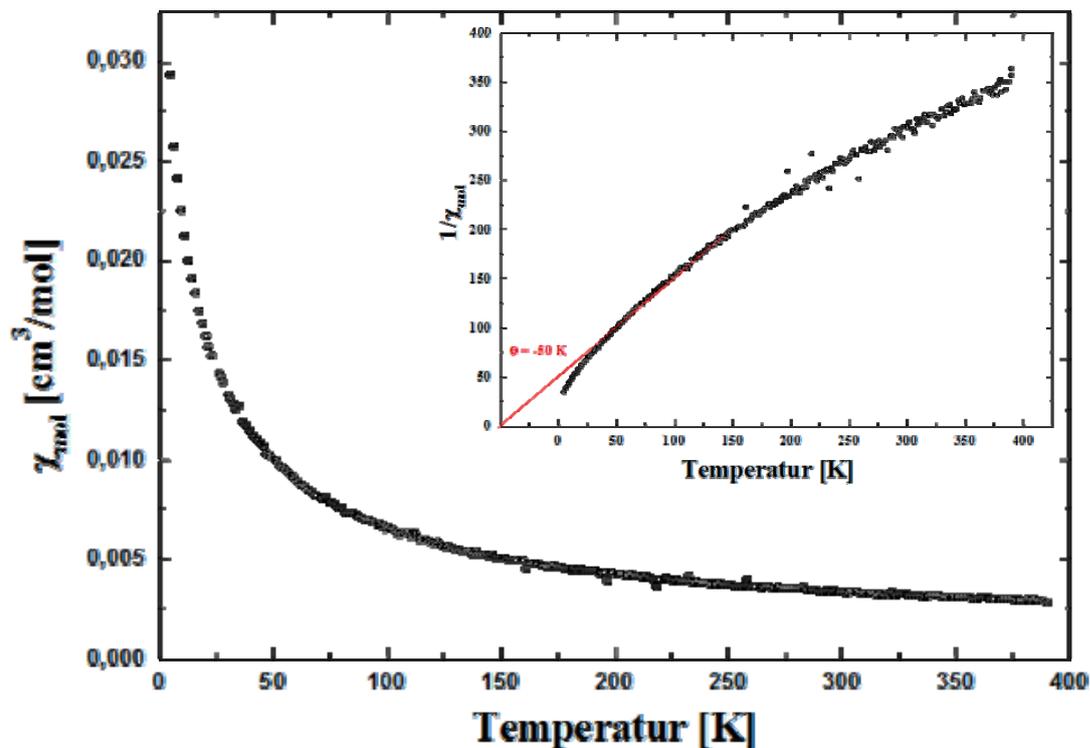


Abb. 136: Magnetische Suszeptibilität bzw. reziproke Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur

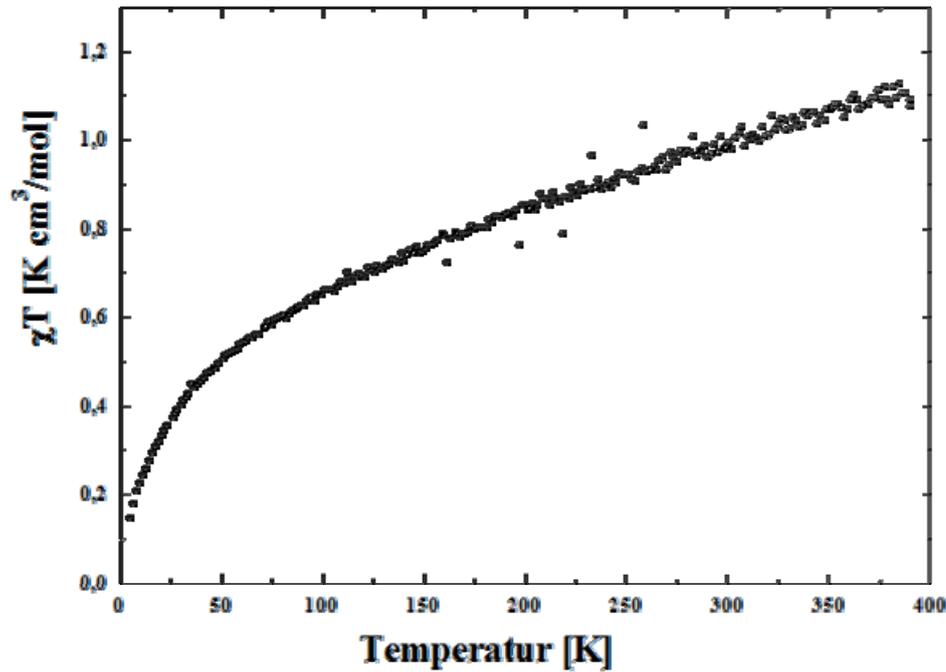


Abb. 137:  $\chi_{\text{mol}}T$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Das  $\chi_{\text{mol}}T$ -Produkt nimmt mit zunehmender Temperatur zu, d.h. dass die Austauschwechselwirkung antiferromagnetisch ist. Daraus folgt, dass die magnetischen Momente der Mangan-Ionen abwechselnd nach oben und nach unten ausgerichtet sind und dass der Spingrundzustand  $S = 0$  ist.

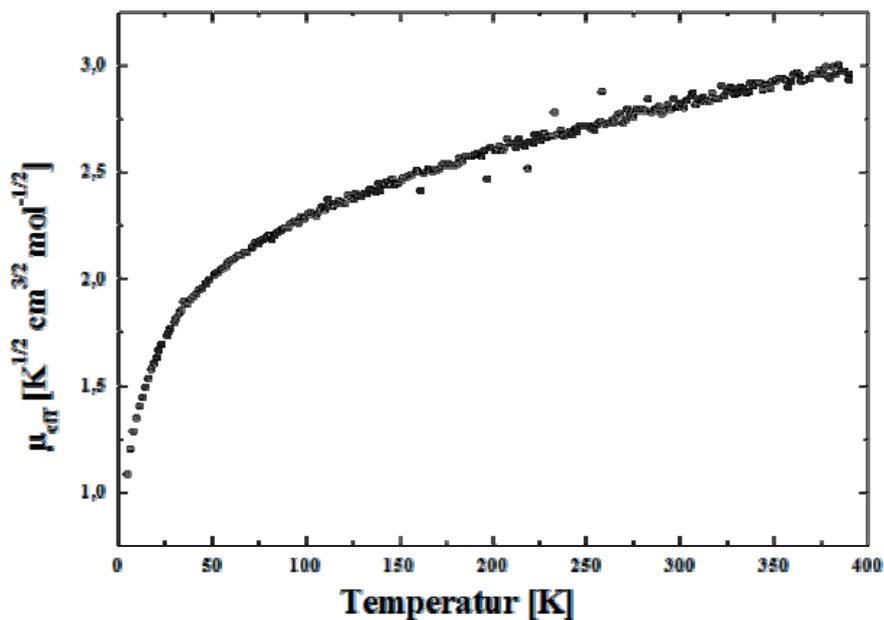


Abb. 138:  $\mu_{\text{eff}}$  als Funktion der Temperatur bei 0,1 T

Abbildung 138 zeigt die Temperaturabhängigkeit der effektiven Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff}}$ . Mit abnehmender Temperatur nimmt  $\mu_{\text{eff}}$  auch ab. Bei  $T = 385$  K wird ein Maximum des Wertes  $\mu_{\text{eff}}$  erreicht, der bei 3,02 BM liegt. Die experimentellen Daten lassen eindeutig auf einen low-spin-Zustand von  $\text{Mn}^{3+}$  schließen. Der Literaturwert liegt hierfür bei 3,18  $\mu_{\text{eff}}$  [75].

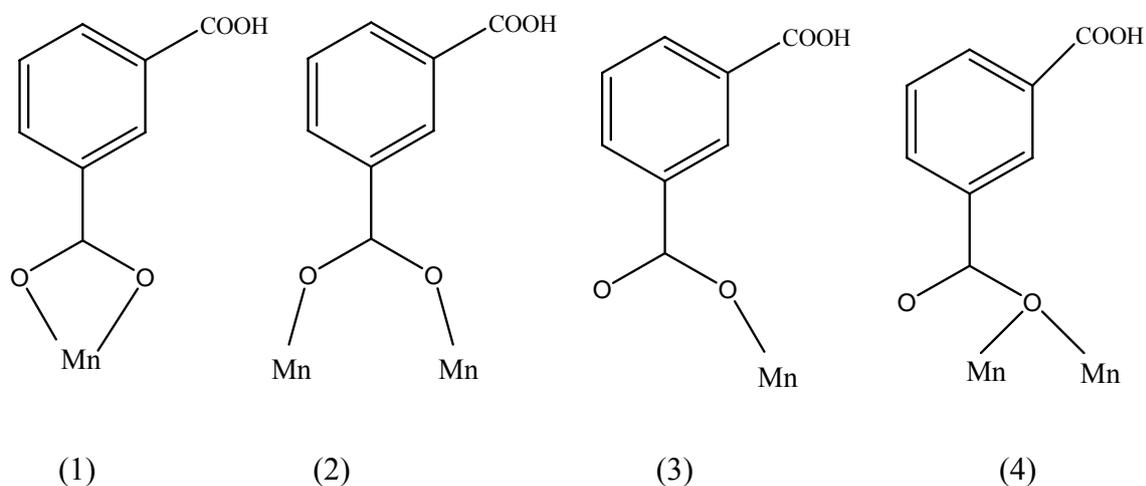
**Tabelle 35: Kristalldaten und Details zur Strukturbestimmung von  $[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/2}]_{\infty}$**

Summenformel	$\text{MnC}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_{12}$
Molare Masse g/mol	550,33
Gitterkonstanten/ pm	a = 696,4(1) b = 1221,9(2) c = 1678,4(3)
Winkel/ °	99,41(2)
Zellvolumen / $10^6$ pm <sup>3</sup>	1409,0(4)
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Messgerät	Stoe IPDS I
Verwendete Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07$ pm
Monochromator	Graphit
Messtemperatur	293 K
Indexgrenzen h,k,l	$\pm 7, \pm 15, \pm 20$
Berechnete Dichte	1,801
F(000)	768
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0,985
Zahl der gemessenen Reflexe	2614
Symmetrieunabhängige Reflexe	1132
$R_{\text{int}}$	0,1891
Parameter	259
$R_1$	0,0457
$R_1$ (alle Daten)	0,1327
w $R_2$	0,085
w $R_2$ (alle Daten)	0,1085
Goodness of fit	0,670

### 4.28.2 Diskussion der Trends für Mangan(II)-halogenide mit Benzol-1,3-dicarboxylat-Liganden

Benzolcarbonsäuren haben eine große Bedeutung bei der Herstellung von Koordinationspolymeren [76]. Beispielsweise ist Tricobalt(II)-mellitat-octadecahydrat durch kettenförmige Verbände charakterisiert [77] und hat eine Schichtstruktur [78] [79]. Als Bausteine zum Aufbau derartiger Verbindungen eignen sich vor allem Anionen mit mehreren Koordinationsstellen, die an ein starres Gerüst gebunden sind. In Verbindungen mit geeigneten Kationen ist mit der Bildung ein-, zwei- und dreidimensionaler Verbände zu rechnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Verbindung von Mangan(II)-acetat-tetrahydrat mit Benzol-1,3-dicarbonsäure mit der Zusammensetzung  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/3}]_{\infty}$  synthetisiert. Benzol-1,3-dicarbonsäure besitzt ein starres Gerüst und vier potentielle Koordinationsstellen für das Mangan-Atom. In  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/3}]_{\infty}$  liegen zwei sich verschieden verhaltende Benzol-1,3-dicarboxylat-Ionen vor, die Koordinationspolymere mit Mangan ausbilden. Das folgende Schema zeigt die möglichen Koordinationsarten einer Carboxylat-Gruppe.



**Schema 12:** Koordinationsmöglichkeiten einer Carboxylat-Gruppe [80]

## V Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue Strukturen von Mangan(II) mit aromatischen Stickstoff-Liganden aufzubauen. Es sollte versucht werden durch eine gezielte Auswahl von Liganden und Anionen zwei bzw. mehrere Mangan-Atome über eine diamagnetische Brücke miteinander zu verbrücken. Koordinationspolymere schienen für diese Zielsetzung eine gut geeignete Verbindungsklasse zu sein [81]. Durch die verbrückende Wirkung der Liganden und Gegenanionen werden die Manganzentren miteinander verknüpft, was dazu führt, dass deren Orientierung zueinander festgelegt ist. Die ausgewählten Liganden und Anionen sollten gewisse für diesen Zweck geeignete Eigenschaften aufweisen. Sie sollten nicht chelatisierend wirken und auch über nur wenige konformationelle Freiheitsgrade verfügen. Bei einer Verwendung von größeren Liganden und Gegenanionen besteht die Möglichkeit Strukturen mit Kanälen bzw. Hohlräumen zu erzielen, die interessante Eigenschaften aufweisen könnten. Bei Verwendung von kleinen Liganden und Gegenanionen und paramagnetischen Übergangsmetallatomen, in diesem Fall  $\text{Mn}^{2+}$ , können interessante magnetische Eigenschaften erwartet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten 28 Kristallstrukturen von Mn(II)-Salzen mit aromatischen N-Heterocyclen, mit unterschiedlicher Anzahl von Stickstoffatomen röntgenographisch aufgeklärt werden. Eine Veränderung der Koordinationspolyeder des Mangans wurde nicht beobachtet, eine oktaedrische Umgebung am Mangan(II) wird bevorzugt.

Die grünen Kristalle der Verbindung  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  lösen sich im warmen Wasser sehr gut. Diese Verbindung konnte phasenrein und in hohen Ausbeuten dargestellt werden. Beim thermischen Abbau dieser Kristalle wird dreimal ein Massenverlust beobachtet, und es bildet sich als Produkt MnO. Beim ersten Schritt werden die an die Mangan-Atome gebundenen Wassermoleküle entfernt. Daher wird die Koordinationszahl des Mangans von sechs auf vier reduziert; d.h. dass das Mangan-Atom zunächst tetragonal planar koordiniert ist. So eine Koordination ist für das Metallzentrum energetisch ungünstig. Daher wird es angenommen, dass die freien Nitratanionen über ihre Sauerstoffatome die frei gewordenen Koordinationstellen besetzen, und die oktaedrische Umgebung des Mangans wieder herstellen. Es wird weiterhin angenommen, dass diese grüne Verbindung beim Entfernen der Wassermoleküle ihre Farbe ändert, und vermutlich blasser wird. Infolge dessen spielt die Konfiguration der  $\text{Mn}^{3+}$ -Kation eine entscheidende Rolle. Vermutlich nimmt  $\text{Mn}^{3+}$ -Kation

(low-Spin) beim Entfernen des Wassers den high-Spin Zustand an. Leider konnte man diese Verbindung nicht auf magnetische Eigenschaften untersuchen.

**[MnBr(Hpds)<sub>2/2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**H<sub>2</sub>O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Zwei Mangan-Atome werden über zwei Carboxylatsauerstoffatome miteinander verbunden, wobei kantenverknüpfte Oktaeder-Dimere entstehen. Der Abstand beider Mangan-Atome beträgt 367,9 pm. Diese phasenreine, wasserlösliche Verbindung konnte in großen Mengen dargestellt werden, und wurde auf spektroskopische und auch zusätzlich auf magnetische Eigenschaften untersucht. Für diese Verbindung wird eine Weissche Konstante von -61,89 graphisch ermittelt, die auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hindeutet, die vermutlich auf einen indirekten Austausch über die Sauerstoffanionen des Liganden zurückzuführen ist. Auch hier ist es interessant zu untersuchen, ob beim Entfernen der Ligand-Wassermoleküle bzw. Kristallwassermoleküle die optischen bzw. magnetischen Eigenschaften sich inwiefern ändern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei neue wasserhaltige Mn-Acetat-Verbindungen dargestellt und charakterisiert. **[Mn<sub>3</sub>(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)](CH<sub>3</sub>CN)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14). Die Verbindung besteht aus flächenverknüpften Oktaedern, welche über kantenverknüpfte Oktaeder zu Schichten miteinander verknüpft sind. In diesem Netzwerk befinden sich Kanäle, die mit Acetonitril-Molekülen gefüllt sind. Es liegen zwei unterschiedliche Mn<sup>···</sup>Mn-Abstände vor: 320,8 pm und 344,3 pm. Hier stellt sich die Frage, ob die Anwesenheit der Acetonitrilmoleküle in den Kanälen zur Stabilisierung dieser Verbindung beiträgt, und was würde passieren, wenn man Acetonitril entfernt. Der Abstand von 320 pm ist der kürzeste Mn<sup>···</sup>Mn-Abstand, der in dieser Arbeit erreicht worden ist. **[Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]**H<sub>2</sub>O bildet eine eindimensionale Netzstruktur, die aus alternierenden Oktaedern und Tetraedern aufgebaut ist. Hierbei beträgt der Mn<sup>···</sup>Mn- Abstand 363,4 pm. Auffallend in dieser Struktur sind die verschiedenen Koordinationszahlen des Mangans. Eine Untersuchung auf Magnetismus wäre bei dieser Struktur sehr angebracht, weil man eine Aussage über die Spin-Zustände des Mangans machen könnte, und daraus ausschließen welche Mn-Oxidationszahl welche Spin-Zustand annimmt. Da hier nur eine geringe Ausbeute dieser Verbindung vorlag, konnte solche interessante Untersuchungen nicht wahrgenommen werden. Die Verbindung **[(Mn<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  (Nr. 2). Die Struktur besteht aus zwei verschiedenen Trimeren. Die Umgebung der vier kristallographisch unterschiedlichen Mangan-Atome ist sehr interessant. Es liegt eine gemischtvalente Verbindung (+II/+III) vor. Die Mn<sup>···</sup>Mn-Abstände liegen bei 359,7 pm und 360,4 pm. Diese Verbindung konnte nicht phasenrein dargestellt werden,

trotzdem wurde neben ihren spektroskopischen Eigenschaften auch auf magnetische Eigenschaften untersucht. In dieser Verbindung tritt eine antiferromagnetische Kopplung der Spins der Mangan-Atome auf, die vermutlich auf einen indirekten Austausch über die Sauerstoffanionen der Acetatgruppen zurückzuführen ist. Hierfür wird eine Weissche Konstante von  $-83,53$  graphisch ermittelt. Leider konnte man die Anwesenheit des Mangans in Oxidationsstufe +III anhand der Größe  $\mu_{\text{eff}}$  nicht nachweisen, weil die Probe nicht für eine SQUID-Messung rein genug war. Außerdem sollte man die Messung noch zusätzlich bei Tieftemperaturen durchführen, um zu schauen, ob eine Jahn-Teller-Verzerrung auftritt oder nicht.

Die Verbindung  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Dieses Koordinationspolymer ist aus kantenverknüpften Oktaedern aufgebaut, die eine unendliche, sich parallel zur a-Achse erstreckende  $\text{MnBr}_{4/2}$ -Ketten ausbilden. Dabei wird ein  $\text{Mn}^{\cdot\cdot}\text{Mn}$ -Abstand erzielt, der bei  $398,6$  pm liegt. In  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$  werden Stränge, die aus kantenverknüpften Oktaeder-Dimeren aufgebaut sind, durch die Picolinat-Liganden, zu einem dreidimensionalen Koordinationsnetzwerk verbunden. Mit 1,10-Phenanthrolin wurden vier Verbindungen in Form von Einkristallen dargestellt und röntgenographisch charakterisiert. Diese Verbindungen konnten leider alle nicht phasenrein dargestellt und daher nicht weiter untersucht werden. Die beiden isotypen Strukturen  $[\text{MnX}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr. 15) und sind zu der Verbindung  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$  isostrukturell. Bei  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  liegt der  $\text{Mn}^{\cdot\cdot}\text{Mn}$ -Abstand bei  $381,8$  pm und in  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$  bei  $396,6$  pm. Die Struktur von  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$  ist aus  $[\text{Mn}(1)(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COO})_{1/2}]$ - und  $[\text{Mn}(2)(\text{phen})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_{1/2}]$ -Einheiten aufgebaut, die über zweizählig fungierende Acetatgruppen verbrückt werden, und somit eine zweikernige Einheit bilden, wobei der indirekte Abstand  $642,6$  pm beträgt. Isolierte Mangan-Trimere liegen in der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$  mit 4-Amino-1,2,4-Triazol als Ligand vor, das in der trigonalen Raumgruppe R-3 (Nr. 148) kristallisiert. Über die Stickstoffatome des Liganden werden die kristallographisch unterschiedlichen Mangan-Atome miteinander verbrückt, so dass der  $\text{Mn}^{\cdot\cdot}\text{Mn}$ -Abstand  $413,7$  pm beträgt.

In  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$  werden die Mangan-Atome über Chloridionen und Stickstoffatome des Liganden 4-Amino-1,2,4-triazol zu Ketten verbunden, die eindimensional parallel zueinander angeordnet sind. Der Mn-Mn-Abstand beträgt  $404,2$  pm.  $[\text{Mn}(1,3\text{-bz})_{6/2}]_{\infty}$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14). Über zwei gemeinsame Carboxylatsauerstoffatom O2 werden zwei Metallzentren miteinander

kantenverknüpft, und der Abstand zwischen diesen Manganatomen beträgt 350,7 pm. Für diese Verbindung wurde eine Weiss-Konstante von -50 K ermittelt, die auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet.

Mit „TPT“ als Liganden wurden folgende Verbindungen  $[\text{MnX}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{MnX}(\text{TPT})(\text{maleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  und  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$  in Form von Einkristallen dargestellt und charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe weiterer Verbindungen dargestellt, die sich jedoch nur bedingt in die ursprüngliche Fragestellung einordnen lassen. Darüber hinaus konnten diese Verbindungen meist nicht phasenrein dargestellt und daher nicht weiter untersucht werden. Dennoch weisen diese zum Teil interessante strukturelle Eigenschaften auf. Die Struktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$  besteht aus einer Packung von Molekülen von vierfach verzerrt quadratisch-planar von Pyridin-Molekülen koordiniertem Mangan. Pro Formeleinheit liegt ein isoliertes Pyridinmolekül vor. Zwei Bromidanionen ergänzen die Manganumgebung zu einem verzerrten Oktaeder.

Die Struktur von  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$  ist aus zwei verschiedenen Manganeinheiten aufgebaut:  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4]$  und  $[\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$ . In beiden Einheiten sind die kristallographisch unterschiedlichen Mangan-Atome oktaedrisch von den Liganden umgeben.

Die Kristallstruktur von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  ist charakterisiert durch Schichten von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})]$ - und  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$ -Einheiten. Die Mangan-Atome sind oktaedrisch von den Liganden 2,2'-Bipyridin und Bromid umgeben.

In  $[\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$  greifen zwei 2,2'-Bipyridin-Moleküle chelatisierend an das Mangan-Atom an. Weiterhin befinden sich zwei Bromidionen in der Koordinationssphäre des Mangans; somit ist das Zentralatom oktaedrisch umgeben.

In  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  ist das Zentralatom oktaedrisch von zwei Stickstoffatomen und vier Sauerstoffatomen umgeben. Durch die 4,4'-Bipyridin-Liganden werden die Mangan-Atome zu Ketten verbunden, die parallele eindimensionale Netzwerkstrukturen ausbilden.

Mit Picolinat als Ligand wurden drei Verbindungen in Form von Einkristallen dargestellt und charakterisiert.  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$  besteht aus einer Packung von Chelateinheiten, wobei das Mangan-Atom verzerrt oktaedrisch von zwei Wassermolekülen und von zwei Picolinat-Liganden umgeben ist. Zwischen diese Chelateinheiten ist das Lösemittel Acetonitril eingelagert. In  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{Benzoat})](\text{Benzoessäure})(\text{H}_2\text{O})_3$  ist das Zentralatom  $\text{Mn}^{2+}$  oktaedrisch umgeben und bildet isolierte, monomere Einheiten aus. In  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  und  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$  wird das Mangan-Atom oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen und von zwei Bromidionen bzw. Chloridionen

umgeben. Die Sauerstoffatome werden von dem organischen Liganden 4-Aminobenzamid und von dem Lösemittel Ethanol geliefert. Hier wird die Affinität des zweiwertigen Mangans zu besonders Sauerstoff deutlich.

## VI Literaturverzeichnis

- [1] www.pi1.physik.uni-stuttgart.de
- [2] J. Aubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7746
- [3] W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6498
- [4] R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804
- [5] M. Rumberger, N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2742
- [6] M. J. Aubin, R. Dilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4991
- [7] E. K. Brechin, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 502
- [8] Y. Li, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2376
- [9] J. Epply, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 301
- [10] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co 1. Aufl., Berlin, **1999**
- [11] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter; *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter & Co., 3. Aufl., Berlin, **2003**
- [12] L. P. Wu, M. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *239*, 165
- [13] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, **2002**
- [14] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenstrukturanalyse*, 3. Aufl., Vieweg & Sohn, Braunschweig/ Wiesbaden, **1987**
- [15] O. Büchner, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **2005**
- [16] M. Böcker, *Dissertation*, Universität Hannover, **1996**
- [17] T. Gloger, *Dissertation*, Universität zu Köln, **1998**
- [18] A. R. West: *Solid State Chemistry*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1984**
- [19] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin – New York, **1995**
- [20] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Chichester, **1998**
- [21] T. L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**
- [22] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E7b, George Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**
- [23] C Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2731
- [24] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1629

- [25] M. J. Zaworotko, *Chem. Comm.*, **2001**, 1
- [26] M. Felloni, A. Blake, *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, 4, 483
- [27] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276
- [28] A. J. Blake, *PNAS*, **2002**, 99, 4905
- [29] K. H. Abu-Shandi, *Acta Cryst. C.*, **2001**, 1261
- [30] Y. B. Dong, M. D. Smith, *Dalton Trans*, **2002**, 775
- [31] R. G. Xiong, C. M. Liu, *Inorg. Chem. Comm.*, **1992**, 2, 292
- [32] R. Q. Huang, *Polyhedron*, **1997**, 16, 3929
- [33] J. J. Vittal, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 343, 224
- [34] P. Lasier, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 2957
- [35] E. J. Cussen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9575
- [36] T. Dorn, Dissertation, Universität Freiburg, **2005**
- [37] E. Libby, J. Webb., *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4037
- [38] C. J. Milios, P. Raptopoulou, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 1056
- [39] Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, E5/Teil 1, George Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1985**
- [40] P. Espinet, A. Miguel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2287
- [41] B. Lienen, U. Quante, Lehrbuch der Chemie, **1993** Verlag Moritz Diesterweg GmbH & Co., Frankfurt am Main
- [42] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, A Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**
- [43] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**
- [44] STOE WinXPOW Vers. 1.07, STOE & CIE, Darmstadt, **2000**
- [45] STOE X-SHAPE Vers. 1.01, *Crystal Optimisation for Absorption Correction*, STOE & CIE, Darmstadt, **1996**
- [46] STOE X-RED Vers. 1.07, *Data Reduction for IPDS*, STOE & CIE, Darmstadt, **1996**
- [47] STOE X-STEP 32 Vers. 1.06f, STOE & CIE, Darmstadt, **2000**
- [48] L. J. Farrugia, PLATON 32, University of Glasgow, **2000**
- [49] FIND IT Vers. 1.3.1, *ISCD Database Version*, Fachinformationszentrum, Karlsruhe, December **2003**
- [50] CONQUEST Vers. 1.6, *Cambridge Structure Database (CSD)*, Cambridge Crystallographic Data Center, **2003**
- [51] K. Brandenburg, DIAMOND Vers. 2.1, *Crystal Structure Visualization*, Crystal Impact

GbR Bonn, **2001**

- [52] P. Nockemann, Dissertation, Universität zu Köln, **2002**
- [53] C. Ma, W. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3522
- [54] X. Zhang, D. Huang, *Acta. Cryst. C* **58**, **2002**, 268
- [55] A. Czyilkowoska, *J. Coord. Chem.*, **57**, **2004**, 239
- [56] C. Christmas, J. B. Vincent, *Chem. Commun*, **1987**, 1303
- [57] A. R. Brown, Z. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8805
- [58] C. Ma, W. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3522
- [59] C. Ma, F. Chen, *Acta. Cryst. C* **58**, **2002**, 401
- [60] J. R. Nitschke, D. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, *126*, **2004**, 16538
- [61] H. Lipson, A. R. Stokes, *Mathematical and Physical Science*, *76*, **1906**
- [62] T. Steiner, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 50
- [63] [www.chem.uni-potsdam.de/cig-bin/irinter.pl](http://www.chem.uni-potsdam.de/cig-bin/irinter.pl)
- [64] J. Ebert, IR-TRANS, Verlag Leverkusen, **1992**
- [65] [www.chm.tu-dresden.de](http://www.chm.tu-dresden.de)
- [66] Z. Heren, H. Pasaoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, *632*, 1578
- [67] N. Cesur, G. Meyer, *Suppl. Issue No. 24*, DGK **2006**, 156
- [68] N. Okabe, N. Oya, *Acta Cryst.*, **2000**, *C 56*, 1416
- [69] M. Sehabi, Dissertation, Universität zu Köln, **2006**
- [70] T. Kitano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3564
- [71] P.O. Lumme, *Acta. Cryst. C* **44**, **1988**, 967
- [72] C. Hu, J. W. Bats, *Suppl. Issue No. 24*, DGK **2006**, 56
- [73] [http://www.ipc.uni-jena.de/grummt/sem\\_qc/lesson2/slide11.htm](http://www.ipc.uni-jena.de/grummt/sem_qc/lesson2/slide11.htm).
- [74] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1979**
- [75] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, Anorganische Chemie, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1992**
- [76] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2186
- [77] H. Li, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, *402*, 276
- [78] C. C. Addison, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1971**, *25*, 289
- [79] G. Guilera, J. W. Steed, *Chem. Commun.*, **1999**, 1563
- [80] L. P. Wu, M. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta.*, *239*, **1995**, 165
- [81] J. Greve, Dissertation, Universität Kiel, **2003**

# VII Anhang

## Daten aus den Kristallstrukturbestimmungen

### [MnBr<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>](py)

Tabelle 36: [MnBr<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>](py): Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> · 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Br1	0,763387(19)	0,45820(7)	0,50004(4)	0,03306(14)
Mn2	10,000	0,45902(18)	0,5000	0,02676(17)
N3	1,0001(4)	0,4598(4)	0,36332(12)	0,0306(4)
N5	10,000	0,3061(5)	0,5000	0,0272(12)
N6	10,000	0,6115(4)	0,5000	0,0225(11)
C7	1,0902(4)	0,4212(3)	0,3224(3)	0,0364(10)
H7	11,517	0,3948	0,3495	0,0434(19)
C8	1,3350(4)	0,2465(3)	0,2380(2)	0,0372(10)
H8	13,957	0,2737	0,2108	0,0434(19)
C9	1,2522(5)	0,2099(6)	0,36042(13)	0,0415(6)
H9	12,515	0,2103	0,4145	0,0434(19)
C11	0,9158(3)	0,1675(3)	0,4574(2)	0,0280(9)
H11	0,8587	0,1386	0,4281	0,0434(19)
C12	0,9196(3)	0,6566(3)	0,5405(2)	0,0262(8)
H12	0,8640	0,6250	0,5689	0,0434(19)
N13	1,2508(4)	0,2084(5)	0,19839(10)	0,0344(4)
C14	0,9202(3)	0,2568(3)	0,4602(2)	0,0246(8)
H14	0,8637	0,2882	0,4324	0,0434(19)
C17	1,3375(4)	0,2481(3)	0,3213(2)	0,0362(9)
H17	13,988	0,2758	0,3475	0,0434(19)
C18	1,1638(3)	0,1697(3)	0,2407(2)	0,0338(10)
H18	11,029	0,1428	0,2135	0,0434(19)
C19	1,1592(5)	0,1673(3)	0,3167(3)	0,0448(11)
H19	10,977	0,1389	0,3422	0,0434(19)
C20	0,9153(4)	0,4951(3)	0,3235(3)	0,0345(9)
H20	0,8539	0,5209	0,3511	0,0434(19)
C21	10,000	0,1165(6)	0,5000	0,0255(14)
H21	10,000	0,0539	0,5000	0,0434(19)
C22	1,0915(5)	0,4206(4)	0,2449(4)	0,0519(14)
H22	11,548	0,3944	0,2196	0,0434(19)
C23	0,9094(4)	0,4971(3)	0,2407(3)	0,0350(9)
H23	0,8474	0,5231	0,2140	0,0434(19)
C24	1,0061(5)	0,4561(6)	0,20189(16)	0,0411(7)
H24	10,094	0,4541	0,1478	0,0434(19)
C25	0,9179(3)	0,7528(3)	0,5408(2)	0,0252(8)
H25	0,8611	0,7840	0,5686	0,0434(19)
C26	10,000	0,7976(6)	0,5000	0,0294(16)
H26	10,000	0,8602	0,5000	0,0434(19)

Tabelle 37: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br1	0,01772(18)	0,02749(19)	0,0540(2)	-0,00392(7)	-0,00023(19)	0,0002(3)
Mn2	0,0191(3)	0,0222(3)	0,0390(3)	0,000	-0,0001(4)	0,000
N3	0,0253(9)	0,0237(10)	0,0430(10)	-0,007(2)	0,0044(18)	0,0011(6)
N5	0,024(3)	0,030(3)	0,027(3)	0,000	0,0059(17)	0,000
N6	0,018(3)	0,019(3)	0,031(3)	0,000	0,0037(16)	0,000
C7	0,0263(19)	0,036(3)	0,047(3)	-0,005(2)	0,0051(18)	0,0095(18)
C8	0,033(2)	0,044(2)	0,034(2)	0,006(2)	-0,0012(18)	-0,002(2)
C9	0,0450(13)	0,0529(15)	0,0266(10)	-0,001(3)	0,000(2)	0,0100(12)
C11	0,0199(18)	0,034(2)	0,0297(18)	0,0005(16)	0,0007(15)	0,0047(17)
C12	0,0213(19)	0,030(2)	0,0278(17)	0,0017(17)	0,0001(15)	0,0021(17)
N13	0,0285(8)	0,0465(11)	0,0281(8)	-0,001(2)	-0,0013(18)	-0,0007(9)
C14	0,0189(18)	0,028(2)	0,0265(16)	-0,0002(16)	-0,0015(14)	0,0047(17)
C17	0,033(2)	0,051(2)	0,0244(17)	-0,0038(18)	-0,0095(15)	0,009(2)
C18	0,0225(18)	0,046(3)	0,034(2)	-0,005(2)	0,0020(16)	-0,0033(19)
C19	0,042(3)	0,047(3)	0,046(3)	-0,003(2)	0,011(2)	-0,008(2)
C20	0,032(2)	0,027(2)	0,045(2)	-0,002(2)	0,0036(19)	-0,0007(17)
C21	0,032(4)	0,026(3)	0,019(3)	0,000	-0,0017(19)	0,000
C22	0,043(2)	0,054(4)	0,059(3)	-0,009(3)	0,006(2)	0,006(3)
C23	0,043(2)	0,028(2)	0,034(2)	0,0028(19)	-0,0092(19)	0,002(2)
C24	0,0476(19)	0,0354(15)	0,0403(12)	-0,005(3)	0,011(2)	-0,0018(12)
C25	0,0267(19)	0,0231(18)	0,0257(16)	-0,0054(15)	0,0004(15)	0,0085(17)
C26	0,028(4)	0,022(3)	0,038(4)	0,000	-0,012(2)	0,000

Tabelle 38: Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_4](\text{py})$ 

Br1-Mn2	2,7105(3)	N6-Mn2-N3	89,72(17)
Mn2-N6	2,265(8)	N5-Mn2-N3	90,28(17)
Mn2-N5	2,271(9)	N6-Mn2-N3	89,72(17)
Mn2-N3	2,349(2)	N5-Mn2-N3	90,28(17)
Mn2-N3	2,349(2)	N3-Mn2-N3	179,4(3)
Mn2-Br1	2,7105(3)	N6-Mn2-Br1	90,26(5)
		N5-Mn2-Br1	89,74(5)
		N3-Mn2-Br1	89,96(10)
		N3-Mn2-Br1	90,04(10)
		N6-Mn2-Br1	90,26(5)
		N5-Mn2-Br1	89,74(5)
		N3-Mn2-Br1	90,04(10)
		N3-Mn2-Br1	89,96(10)
		Br1-Mn2-Br1	179,49(9)

**[MnCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>][MnCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]****Tabelle 39: [MnCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>][MnCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>] Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Mn1	-0,00267(10)	-0,49912(4)	-0,16484(3)	0,05255(19)
Cl1	-0,23818(17)	-0,60576(9)	-0,20446(5)	0,0686(3)
Cl2	0,22530(17)	-0,60795(9)	-0,12256(5)	0,0689(3)
N1	0,1675(5)	-0,3837(3)	-0,11940(15)	0,0641(10)
N2	-0,1270(5)	-0,4633(2)	-0,09880(14)	0,0560(9)
N3	-0,1623(5)	-0,3814(3)	-0,21065(14)	0,0610(10)
N4	0,1285(5)	-0,4654(3)	-0,22938(14)	0,0614(10)
C30	0,3113(8)	-0,3456(4)	-0,1309(2)	0,0798(16)
C1	0,4191(8)	-0,2818(4)	-0,1006(2)	0,0854(17)
C2	0,3776(9)	-0,2592(5)	-0,0564(3)	0,099(2)
C3	0,2270(9)	-0,2980(4)	-0,0437(2)	0,0926(19)
C4	0,1236(7)	-0,3603(3)	-0,07584(19)	0,0661(13)
C5	-0,0387(7)	-0,4043(3)	-0,06497(18)	0,0639(12)
C6	-0,0988(9)	-0,3874(5)	-0,0214(2)	0,094(2)
C7	-0,2508(10)	-0,4303(5)	-0,0136(2)	0,098(2)
C8	-0,3419(9)	-0,4885(4)	-0,0483(2)	0,0887(18)
C9	-0,2766(7)	-0,5032(4)	-0,0908(2)	0,0670(13)
C10	-0,4115(9)	-0,2775(4)	-0,2295(3)	0,0821(17)
C11	-0,3100(8)	-0,3439(4)	-0,2006(2)	0,0745(15)
C12	-0,1087(7)	-0,3534(3)	-0,25113(18)	0,0605(12)
C13	-0,2005(9)	-0,2862(4)	-0,2820(2)	0,0813(16)
C14	-0,3549(9)	-0,2485(4)	-0,2705(3)	0,0826(17)
C15	0,0554(7)	-0,3992(3)	-0,26146(17)	0,0639(12)
C16	0,2786(8)	-0,5067(4)	-0,23613(19)	0,0690(13)
C17	0,3592(9)	-0,4883(4)	-0,2753(2)	0,0811(16)
C18	0,2802(9)	-0,4232(5)	-0,3092(3)	0,098(2)
C19	0,1298(9)	-0,3762(5)	-0,3011(2)	0,0911(18)
Mn2	0,0000	-0,5000	-0,5000	0,0540(3)
Cl3	0,27151(17)	-0,60004(9)	-0,48107(5)	0,0718(4)
N5	-0,0790(6)	-0,5484(3)	-0,42517(16)	0,0669(11)
N6	0,1638(5)	-0,3838(2)	-0,45591(14)	0,0559(9)
C20	0,4483(8)	-0,3089(4)	-0,4261(2)	0,0709(14)
C21	0,3652(8)	-0,2440(4)	-0,4032(2)	0,0705(14)
C22	0,1807(8)	-0,2492(3)	-0,40637(19)	0,0651(13)
C23	0,0865(7)	-0,3192(3)	-0,43297(17)	0,0581(11)
C24	0,3423(7)	-0,3770(3)	-0,45183(19)	0,0597(12)
C25	-0,2263(9)	-0,5178(5)	-0,4123(3)	0,0923(19)
C26	-0,2678(13)	-0,5386(6)	-0,3662(3)	0,119(3)
C27	-0,1576(12)	-0,5949(6)	-0,3340(3)	0,106(2)
C28	-0,0066(11)	-0,6270(6)	-0,3472(3)	0,109(2)
C29	0,0294(8)	-0,6045(4)	-0,3931(2)	0,0870(17)

Tabelle 40: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0558(4)	0,0532(4)	0,0502(3)	0,0020(4)	0,0148(3)	-0,0005(4)
Cl1	0,0712(8)	0,0708(8)	0,0615(7)	-0,0025(6)	0,0098(6)	-0,0163(7)
Cl2	0,0689(8)	0,0752(8)	0,0608(7)	0,0026(6)	0,0104(6)	0,0142(7)
N1	0,061(2)	0,069(3)	0,067(3)	-0,013(2)	0,023(2)	-0,012(2)
N2	0,056(2)	0,059(2)	0,056(2)	-0,0051(18)	0,0173(19)	-0,0072(18)
N3	0,062(2)	0,062(3)	0,062(2)	0,0101(19)	0,020(2)	0,0065(19)
N4	0,064(3)	0,068(2)	0,056(2)	0,0073(19)	0,022(2)	0,005(2)
C30	0,067(4)	0,082(4)	0,096(4)	-0,012(3)	0,032(3)	-0,018(3)
C1	0,070(4)	0,091(4)	0,100(5)	-0,023(3)	0,029(3)	-0,029(3)
C2	0,094(5)	0,113(5)	0,097(5)	-0,037(4)	0,035(4)	-0,037(4)
C3	0,090(4)	0,105(5)	0,090(4)	-0,036(4)	0,035(4)	-0,042(4)
C4	0,064(3)	0,067(3)	0,068(3)	-0,007(3)	0,016(3)	-0,010(2)
C5	0,067(3)	0,073(3)	0,052(3)	-0,010(3)	0,016(2)	-0,013(3)
C6	0,092(4)	0,121(5)	0,076(4)	-0,039(4)	0,033(3)	-0,036(4)
C7	0,098(5)	0,134(6)	0,072(4)	-0,024(4)	0,040(4)	-0,039(4)
C8	0,078(4)	0,111(5)	0,086(4)	-0,005(4)	0,037(4)	-0,028(4)
C9	0,067(3)	0,075(3)	0,064(3)	0,001(3)	0,024(3)	-0,014(3)
C10	0,078(4)	0,068(4)	0,103(5)	0,008(3)	0,026(4)	0,014(3)
C11	0,070(4)	0,075(4)	0,084(4)	0,016(3)	0,028(3)	0,013(3)
C12	0,066(3)	0,060(3)	0,056(3)	0,010(2)	0,015(2)	0,005(2)
C13	0,093(4)	0,074(4)	0,077(4)	0,022(3)	0,020(3)	0,012(3)
C14	0,087(4)	0,067(4)	0,089(4)	0,016(3)	0,008(4)	0,015(3)
C15	0,076(3)	0,065(3)	0,053(3)	0,014(2)	0,020(2)	-0,001(3)
C16	0,080(4)	0,072(3)	0,059(3)	0,006(3)	0,026(3)	0,009(3)
C17	0,080(4)	0,096(4)	0,077(4)	0,004(3)	0,037(3)	0,011(3)
C18	0,091(5)	0,127(6)	0,088(5)	0,029(4)	0,044(4)	0,016(4)
C19	0,090(4)	0,112(5)	0,080(4)	0,032(3)	0,039(3)	0,011(4)
Mn2	0,0489(6)	0,0550(6)	0,0579(6)	-0,0031(5)	0,0111(4)	0,0058(5)
Cl3	0,0596(7)	0,0731(8)	0,0814(9)	0,0004(7)	0,0126(6)	0,0185(6)
N5	0,065(3)	0,074(3)	0,064(3)	0,000(2)	0,019(2)	0,002(2)
N6	0,048(2)	0,058(2)	0,062(2)	-0,0069(18)	0,0127(18)	0,0027(17)
C20	0,055(3)	0,073(3)	0,083(4)	-0,006(3)	0,011(3)	-0,007(3)
C21	0,076(4)	0,066(3)	0,065(3)	0,002(3)	0,006(3)	-0,001(3)

Tabelle 41: Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{MnCl}_2(\text{py})_4][\text{MnCl}_2(\text{bpy})_2]$ 

Mn2-N6	2,302(4)	N4-Mn1-N2	153,90(13)
Mn2-N6	2,302(4)	N4-Mn1-N3	71,04(14)
Mn2-N5	2,379(4)	N2-Mn1-N3	90,21(14)
Mn2-N5	2,379(4)	N4-Mn1-N1	88,60(14)
Mn2-Cl3	2,4907(12)	N2-Mn1-N1	71,20(13)
Mn2-Cl3	2,4907(12)	N3-Mn1-N1	84,49(14)
Mn1-N4	2,273(4)	N4-Mn1-Cl1	101,05(11)
Mn1-N2	2,286(4)	N2-Mn1-Cl1	96,79(10)
Mn1-N3	2,326(4)	N3-Mn1-Cl1	89,94(11)
Mn1-N1	2,330(4)	N1-Mn1-Cl1	166,68(11)
Mn1-Cl1	2,4484(14)	N4-Mn1-Cl2	97,66(11)
Mn1-Cl2	2,4567(14)	N2-Mn1-Cl2	98,19(10)
		N3-Mn1-Cl2	166,86(11)

N1-Mn1-Cl2	88,65(11)
Cl1-Mn1-Cl2	99,02(5)
N6-Mn2-N6	180,00(12)
N6-Mn2-N5 4x	88,55(14)
N5-Mn2-N5	180,000(1)
N6-Mn2-Cl3 4x	89,53(9)
N5-Mn2-Cl3 4x	90,45(11)

**[MnBr<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>(bpy)][MnBr<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]**

**Tabelle 42: [MnBr<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>(bpy)][MnBr<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Mn1	0,7500	0,15849(6)	0,0000	0,04662(14)
Mn2	0,2500	0,47896(5)	-0,5000	0,04579(14)
Br1	0,89308(2)	0,32942(4)	0,09722(3)	0,08058(13)
Br2	0,39497(2)	0,65480(3)	-0,43527(2)	0,06283(11)
N1	0,64201(17)	-0,0282(3)	-0,05579(18)	0,0580(6)
N2	0,15293(16)	0,2825(2)	-0,54348(17)	0,0509(5)
C1	0,61410(19)	-0,0798(3)	0,0057(2)	0,0586(7)
C2	0,5532(3)	-0,1961(4)	-0,0193(4)	0,0922(13)
H4	0,5333	-0,2305	0,0234	0,098(3)
C4	0,5234(3)	-0,2587(4)	-0,1065(5)	0,1142(18)
H5	0,4843	-0,3377	-0,1232	0,098(3)
C5	0,5513(3)	-0,2046(5)	-0,1699(4)	0,1033(15)
H6	0,5310	-0,2452	-0,2302	0,098(3)
C6	0,6102(2)	-0,0883(4)	-0,1417(3)	0,0821(10)
H7	0,6285	-0,0503	-0,1847	0,098(3)
N7	0,24547(16)	0,4568(2)	-0,64797(17)	0,0534(5)
C7	0,19693(19)	0,1576(2)	-0,52008(18)	0,0466(5)
C8	0,1447(2)	0,0347(3)	-0,5344(2)	0,0609(7)
H10	0,1765	-0,0508	-0,5169	0,098(3)
C10	0,0457(3)	0,0409(4)	-0,5746(2)	0,0721(9)
H11	0,0098	-0,0405	-0,5853	0,098(3)
C11	0,0011(2)	0,1675(4)	-0,5984(3)	0,0762(9)
H12	-0,0657	0,1739	-0,6253	0,098(3)
C12	0,0565(2)	0,2862(3)	-0,5819(2)	0,0670(8)
H13	0,0256	0,3725	-0,5982	0,098(3)
C13	0,6501(2)	-0,0060(3)	0,0991(2)	0,0579(7)
C14	0,1624(2)	0,4497(3)	-0,7304(2)	0,0580(7)
H15	0,1051	0,4494	-0,7272	0,098(3)
C15	0,1569(2)	0,4430(3)	-0,8198(2)	0,0673(8)
H16	0,0972	0,4386	-0,8755	0,098(3)
C16	0,3268(2)	0,4548(3)	-0,6551(2)	0,0630(7)
H17	0,3858	0,4584	-0,5986	0,098(3)
C17	0,3270(3)	0,4479(4)	-0,7415(3)	0,0755(9)
H18	0,3850	0,4467	-0,7431	0,098(3)
C18	0,2409(3)	0,4428(4)	-0,8257(3)	0,0754(9)
H19	0,2394	0,4394	-0,8852	0,098(3)
N19	0,70803(16)	0,1040(3)	0,11374(16)	0,0529(5)

C19	0,7406(2)	0,1771(4)	0,1960(2)	0,0700(9)
H21	0,7805	0,2535	0,2054	0,098(3)
C21	0,6247(3)	-0,0471(5)	0,1685(3)	0,0895(12)
H22	0,5852	-0,1244	0,1584	0,098(3)
C22	0,7174(3)	0,1436(6)	0,2667(3)	0,0941(13)
H23	0,7403	0,1967	0,3228	0,098(3)
C23	0,6596(4)	0,0298(7)	0,2525(3)	0,1117(17)
H24	0,6437	0,0041	0,3000	0,098(3)

Tabelle 43: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0431(3)	0,0560(3)	0,0453(3)	0,000	0,0249(2)	0,000
Mn2	0,0429(3)	0,0373(3)	0,0548(3)	0,000	0,0216(2)	0,000
Br1	0,0611(2)	0,0880(2)	0,1031(3)	-0,0365(2)	0,04783(19)	-0,02373(17)
Br2	0,05795(18)	0,04965(16)	0,0746(2)	-0,00630(13)	0,02691(15)	-0,01433(12)
N1	0,0486(12)	0,0620(14)	0,0638(15)	-0,0125(12)	0,0276(11)	-0,0079(11)
N2	0,0479(12)	0,0433(11)	0,0592(13)	-0,0010(10)	0,0239(10)	-0,0055(9)
C1	0,0431(14)	0,0493(14)	0,078(2)	0,0098(14)	0,0245(14)	0,0025(12)
C2	0,067(2)	0,064(2)	0,122(3)	0,023(2)	0,027(2)	-0,0116(17)
C4	0,083(3)	0,057(2)	0,153(5)	-0,014(3)	0,018(3)	-0,023(2)
C5	0,074(2)	0,091(3)	0,117(4)	-0,054(3)	0,023(2)	-0,011(2)
C6	0,0606(19)	0,102(3)	0,082(2)	-0,035(2)	0,0330(18)	-0,0154(19)
N7	0,0478(12)	0,0567(13)	0,0561(14)	-0,0010(10)	0,0255(11)	-0,0006(10)
C7	0,0635(15)	0,0406(12)	0,0415(12)	-0,0029(10)	0,0301(12)	-0,0049(11)
C8	0,085(2)	0,0476(15)	0,0602(17)	-0,0065(13)	0,0429(16)	-0,0148(14)
C10	0,090(2)	0,065(2)	0,073(2)	-0,0162(16)	0,0485(19)	-0,0324(18)
C11	0,0566(18)	0,092(3)	0,079(2)	-0,0101(19)	0,0315(17)	-0,0244(17)
C12	0,0514(16)	0,0634(18)	0,080(2)	0,0007(16)	0,0261(16)	-0,0076(14)
C13	0,0504(15)	0,0664(17)	0,0627(17)	0,0194(14)	0,0317(14)	0,0106(13)
C14	0,0495(15)	0,0584(16)	0,0622(18)	-0,0054(13)	0,0238(14)	-0,0020(12)
C15	0,0650(19)	0,0659(19)	0,0624(19)	-0,0096(15)	0,0240(15)	-0,0020(15)
C16	0,0493(15)	0,0757(19)	0,0653(19)	-0,0008(15)	0,0286(14)	-0,0022(14)
C17	0,0653(19)	0,094(2)	0,080(2)	-0,0045(19)	0,0452(18)	-0,0043(18)
C18	0,087(2)	0,082(2)	0,066(2)	-0,0088(17)	0,045(2)	-0,0057(19)
N19	0,0489(12)	0,0670(13)	0,0491(12)	0,0032(11)	0,0287(10)	0,0019(11)
C19	0,0673(19)	0,094(2)	0,0518(16)	-0,0046(16)	0,0314(15)	0,0095(17)
C21	0,084(2)	0,108(3)	0,098(3)	0,042(2)	0,061(2)	0,012(2)
C22	0,088(3)	0,149(4)	0,0530(19)	0,007(2)	0,0403(19)	0,026(3)
C23	0,112(3)	0,173(5)	0,080(3)	0,045(3)	0,069(3)	0,029(3)

Tabelle 44: Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] in  $[\text{MnBr}_2(\text{py})_2(\text{bpy})][\text{MnBr}_2(\text{bpy})_2]$ 

Mn1-N19 2x	2,255(2)
Mn1-N1 2x	2,331(2)
Mn1-Br1 2x	2,6078(5)
Mn2-N2 2x	2,312(2)
Mn2-N7 2x	2,314(2)
Mn2-Br2 2x	2,6202(4)

**[MnBr<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]****Tabelle 45: [MnBr<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Br1	-0,05989(3)	-0,24745(6)	0,33405(4)	0,0579(2)
Mn1	0,0000	-0,06491(9)	0,2500	0,0396(2)
N1	0,0746(2)	0,1193(4)	0,2207(3)	0,0451(7)
N2	0,1403(2)	-0,0202(4)	0,4010(3)	0,0429(7)
C1	0,2004(3)	0,0680(4)	0,3945(3)	0,0422(8)
C2	0,1604(3)	0,1565(4)	0,2989(3)	0,0421(8)
C3	0,2071(4)	0,2741(6)	0,2918(4)	0,0570(12)
C4	0,1631(5)	0,3566(7)	0,2014(5)	0,0704(15)
C5	0,0763(4)	0,3172(6)	0,1212(4)	0,0636(13)
C6	0,0348(4)	0,1977(6)	0,1328(4)	0,0569(11)
C7	0,2948(3)	0,0733(6)	0,4735(4)	0,0567(11)
C8	0,3268(4)	-0,0095(7)	0,5615(4)	0,0670(15)
C9	0,1723(4)	-0,0979(6)	0,4879(3)	0,0552(11)
C10	0,2646(4)	-0,0943(6)	0,5690(4)	0,0641(14)
H1	0,335(5)	0,141(7)	0,473(5)	0,074(18)
H2	0,262(4)	0,296(6)	0,345(5)	0,056(14)
H3	0,196(6)	0,449(9)	0,202(6)	0,11(2)
H4	0,044(4)	0,367(7)	0,054(5)	0,074(17)
H5	0,128(4)	-0,149(5)	0,494(4)	0,047(12)
H6	0,282(5)	-0,150(7)	0,625(5)	0,080(19)
H7	0,385(6)	-0,005(9)	0,607(6)	0,10(2)
H8	-0,030(5)	0,176(7)	0,083(5)	0,075(17)

**Tabelle 46: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U<sub>ij</sub> (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) von [MnBr<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]**

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br1	0,0467(3)	0,0660(4)	0,0492(3)	0,0046(2)	0,0167(2)	-0,0126(2)
Mn1	0,0287(4)	0,0401(4)	0,0350(4)	0,000	0,0062(3)	0,000
N1	0,0380(17)	0,0437(18)	0,0420(17)	0,0045(15)	0,0129(15)	0,0000(16)
N2	0,0322(16)	0,0448(18)	0,0363(16)	-0,0014(14)	0,0072(14)	0,0012(15)
C1	0,0315(18)	0,042(2)	0,0418(19)	-0,0112(17)	0,0117(16)	0,0011(16)
C2	0,0375(19)	0,042(2)	0,0448(19)	-0,0090(17)	0,0202(17)	-0,0023(17)
C3	0,049(3)	0,064(3)	0,058(3)	-0,013(2)	0,028(2)	-0,021(2)
C4	0,089(4)	0,064(3)	0,071(3)	-0,002(3)	0,051(3)	-0,023(3)
C5	0,077(4)	0,058(3)	0,058(3)	0,011(2)	0,036(3)	-0,003(3)
C6	0,052(3)	0,057(3)	0,051(2)	0,011(2)	0,020(2)	0,001(2)
C7	0,033(2)	0,063(3)	0,056(3)	-0,017(2)	0,010(2)	-0,003(2)
C8	0,039(2)	0,073(3)	0,051(3)	-0,017(3)	-0,003(2)	0,010(3)
C9	0,050(2)	0,053(3)	0,042(2)	0,0036(19)	0,009(2)	0,002(2)
C10	0,057(3)	0,059(3)	0,041(2)	0,000(2)	0,002(2)	0,013(3)

Tabelle 47: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [MnBr<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]

Br1-Mn1	2,6225(9)	N2-Mn1-N2	158,99(19)
Mn1-N2	2,297(3)	N2-Mn1-N1 2x	71,30(13)
Mn1-N2	2,299(3)	N2-Mn1-N1	92,72(13)
Mn1-N1	2,302(4)	N2-Mn1-N1	92,90(13)
Mn1-N1	2,308(4)	N1-Mn1-N1	82,99(18)
Mn1-Br1	2,6178(9)	N2-Mn1-Br1	95,13(10)
N1-C2	1,344(5)	N2-Mn1-Br1	98,53(9)
N1-C6	1,347(6)	N1-Mn1-Br1	164,65(9)
N2-C9	1,342(6)	N1-Mn1-Br1	90,78(9)
N2-C1	1,346(5)	N2-Mn1-Br1	98,37(9)
		N2-Mn1-Br1	95,33(10)
		N1-Mn1-Br1	90,77(9)
		N1-Mn1-Br1	164,67(9)
		Br1-Mn1-Br1	98,49(4)

[MnBr<sub>4/2</sub>(bpy)]<sub>∞</sub>Tabelle 48: [MnBr<sub>4/2</sub>(bpy)]<sub>∞</sub>: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Br1	0,09351(2)	0,59494(4)	0,49812(6)	0,03773(16)
Mn1	0,0000	0,41253(9)	0,2500	0,0330(2)
N1	-0,07253(19)	0,2228(4)	0,1062(5)	0,0332(8)
C1	-0,0424(2)	0,0975(5)	0,1737(7)	0,0328(9)
C2	-0,0849(3)	-0,0260(5)	0,1096(8)	0,0449(11)
C3	-0,1616(3)	-0,0175(6)	-0,0244(9)	0,0560(15)
C4	-0,1941(3)	0,1107(6)	-0,0949(9)	0,0539(14)
C5	-0,1473(2)	0,2289(5)	-0,0273(8)	0,0439(11)
H1	-0,246(4)	0,123(5)	-0,188(8)	0,053(16)
H2	-0,061(4)	-0,117(6)	0,167(9)	0,057(17)
H3	-0,167(4)	0,332(8)	-0,088(10)	0,08(2)
H4	-0,187(3)	-0,096(5)	-0,078(8)	0,052(15)
H5	0,0000	0,103(8)	0,2500	0,05(3)

Tabelle 49: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U<sub>ij</sub> (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) von [MnBr<sub>4/2</sub>(bpy)]<sub>∞</sub>

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br1	0,0368(2)	0,0357(2)	0,0361(3)	-0,0054(2)	0,00596(15)	-0,00955(19)
Mn1	0,0315(4)	0,0258(4)	0,0333(5)	0,000	-0,0004(3)	0,000
N1	0,0294(16)	0,0305(18)	0,039(2)	-0,0055(15)	0,0101(14)	-0,0015(14)
C1	0,033(2)	0,032(2)	0,037(2)	-0,005(2)	0,016(2)	-0,0028(19)
C2	0,061(3)	0,035(3)	0,048(3)	-0,007(2)	0,031(2)	-0,010(2)
C3	0,061(3)	0,054(4)	0,056(4)	-0,026(3)	0,023(3)	-0,031(3)
C4	0,040(2)	0,072(4)	0,050(3)	-0,026(3)	0,015(2)	-0,015(3)
C5	0,031(2)	0,047(3)	0,046(3)	-0,012(2)	0,0028(18)	-0,0029(19)

Tabelle 50: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{bpy})]_{\infty}$ 

Br1-Mn1	2,6462(8)	Mn1-Br1-Mn1	93,611(19)
Mn1-N1 2x	2,263(3)	N1-Mn1-N1	72,96(18)
Mn1-Br1	2,6462(8)	N1-Mn1-Br1	165,56(10)
Mn1-Br1 3x	2,8186(6)	N1-Mn1-Br1 2x	95,44(9)
N1-C5	1,342(5)	N1-Mn1-Br1	165,56(10)
N1-C1	1,338(6)	Br1-Mn1-Br1	97,23(4)
		N1-Mn1-Br1 2x	85,51(9)
		N1-Mn1-Br1 2x	92,14(9)
		Br1-Mn1-Br1 2x	86,389(19)
		Br1-Mn1-Br1 2x	95,54(2)
		Br1-Mn1-Br1	177,08(4)

**[Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**Tabelle 51: [Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Mn1	0,0000	0,5000	0,5000	0,0294(3)
O1	-0,04956(15)	0,6251(2)	0,6599(4)	0,0438(7)
O2	-0,0670(2)	0,4878(2)	0,0949(5)	0,0726(11)
O3	-0,06806(19)	0,6619(2)	0,0234(3)	0,0584(9)
O4	-0,03610(16)	0,6122(2)	0,2847(3)	0,0473(7)
N1	-0,05727(17)	0,5853(2)	0,1335(4)	0,0392(7)
N2	0,09661(15)	0,5992(2)	0,4890(4)	0,0387(7)
C1	0,21815(16)	0,7181(3)	0,4887(4)	0,0330(7)
C2	0,21641(19)	0,6051(3)	0,5131(7)	0,0524(11)
C3	0,1553(2)	0,5491(3)	0,5125(7)	0,0524(11)
C4	0,0977(2)	0,7090(3)	0,4668(6)	0,0474(10)
C5	0,1567(2)	0,7707(3)	0,4665(6)	0,0462(10)
H1	0,251(3)	0,567(5)	0,532(7)	0,083(19)
H2	0,144(3)	0,449(5)	0,515(6)	0,073(16)
H3	0,153(3)	0,855(5)	0,454(7)	0,078(16)
H4	0,052(3)	0,748(4)	0,448(7)	0,081(17)
H5	-0,061(3)	0,690(5)	0,620(7)	0,074(16)
H6	-0,045(3)	0,625(4)	0,770(8)	0,071(16)

Tabelle 52: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U<sub>ij</sub> (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) von [Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0281(4)	0,0252(4)	0,0349(4)	0,0017(3)	-0,0003(3)	-0,0072(3)
O1	0,066(2)	0,0333(14)	0,0325(13)	-0,0004(10)	0,0043(12)	0,0022(13)
O2	0,115(3)	0,0373(16)	0,065(2)	-0,0069(14)	-0,010(2)	-0,0211(18)
O3	0,101(3)	0,0416(16)	0,0327(14)	0,0055(10)	-0,0109(14)	0,0064(16)
O4	0,070(2)	0,0393(14)	0,0328(13)	0,0020(10)	-0,0140(12)	-0,0037(12)
N1	0,0494(19)	0,0333(15)	0,0348(15)	-0,0005(12)	-0,0037(13)	-0,0043(14)
N2	0,0289(14)	0,0312(16)	0,0560(18)	0,0053(13)	0,0007(13)	-0,0088(12)
C1	0,0251(16)	0,0294(16)	0,0444(18)	0,0010(14)	0,0010(15)	-0,0059(13)
C2	0,0271(18)	0,032(2)	0,099(3)	0,003(2)	-0,002(2)	-0,0014(15)

C3	0,0313(19)	0,031(2)	0,095(3)	0,0040(19)	-0,002(2)	-0,0061(16)
C4	0,0265(18)	0,0313(19)	0,084(3)	0,0076(17)	-0,0028(18)	-0,0041(15)
C5	0,0307(19)	0,0282(17)	0,080(3)	0,0077(17)	-0,0038(17)	-0,0046(15)

Tabelle 53: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Mn1-O1	2x	2,164(3)	O1-Mn1-O1	180,0
Mn1-O4	2x	2,224(2)	O1-Mn1-O4	2x 99,71(11)
Mn1-N2	2x	2,270(3)	O1-Mn1-O4	2x 80,29(11)
O2-N1		1,224(4)	O4-Mn1-O4	180,0
O3-N1		1,257(4)	O1-Mn1-N2	2x 87,57(11)
O4-N1		1,251(4)	O1-Mn1-N2	2x 92,43(11)
N2-C3		1,329(5)	O4-Mn1-N2	85,94(11)
N2-C4		1,332(5)	O4-Mn1-N2	2x 94,06(11)
			O4-Mn1-N2	85,94(11)
			N2-Mn1-N2	180,00(8)
			N1-O4-Mn1	127,5(2)
			O2-N1-O4	121,1(3)
			O2-N1-O3	121,4(3)
			O4-N1-O3	117,5(3)
			C3-N2-C4	116,9(3)
			C3-N2-Mn1	120,3(2)
			C4-N2-Mn1	122,8(3)

1.7 [Mn(pic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>CN)<sub>1/2</sub>Tabelle 54: [Mn(pic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>CN)<sub>1/2</sub>: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> · 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Mn1	0,189560(19)	0,60483(4)	0,28536(3)	0,03957(15)
O1	0,17281(10)	0,5963(2)	0,51883(14)	0,0501(5)
O2	0,17488(10)	0,6742(2)	0,39498(14)	0,0494(5)
O3	0,28774(11)	0,6354(3)	0,38356(18)	0,0536(5)
O4	0,17705(9)	0,8216(2)	0,21227(15)	0,0481(5)
O5	0,21534(12)	0,4805(3)	0,20109(17)	0,0561(6)
O6	0,11326(11)	0,9762(3)	0,0928(2)	0,0735(8)
N1	0,08669(11)	0,6240(3)	0,17168(19)	0,0496(6)
C1	0,17397(12)	0,5713(3)	0,44644(18)	0,0396(6)
C2	0,17267(12)	0,4038(3)	0,41844(18)	0,0397(5)
C3	0,16692(16)	0,2814(4)	0,4662(2)	0,0538(7)
C4	0,16668(18)	0,1322(4)	0,4367(3)	0,0623(9)
C5	0,17212(18)	0,1082(4)	0,3608(3)	0,0591(8)
C6	0,17780(16)	0,2350(3)	0,3166(2)	0,0522(7)
N2	0,17779(11)	0,3811(2)	0,34371(16)	0,0417(5)
C7	0,12431(13)	0,8588(3)	0,1411(2)	0,0471(6)
C8	0,07134(13)	0,7493(3)	0,1167(2)	0,0517(7)
C9	0,04086(17)	0,5286(4)	0,1562(3)	0,0696(10)
C10	-0,02023(19)	0,5540(5)	0,0873(4)	0,0904(15)
C11	-0,03528(19)	0,6798(6)	0,0292(4)	0,0955(17)
C12	0,01109(17)	0,7795(5)	0,0434(3)	0,0781(12)

Tabelle 55: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0477(2)	0,0359(2)	0,0398(2)	0,00135(16)	0,02671(19)	0,00163(17)
O1	0,0614(13)	0,0539(12)	0,0415(10)	-0,0060(9)	0,0322(10)	-0,0002(9)
O2	0,0742(13)	0,0390(10)	0,0497(11)	-0,0025(8)	0,0431(11)	0,0002(9)
O3	0,0488(12)	0,0479(12)	0,0548(13)	-0,0105(10)	0,0219(11)	0,0016(10)
O4	0,0445(10)	0,0417(10)	0,0521(11)	0,0102(9)	0,0223(9)	-0,0010(8)
O5	0,0623(14)	0,0667(14)	0,0402(11)	-0,0040(10)	0,0282(11)	0,0185(11)
O6	0,0558(14)	0,0604(15)	0,0871(17)	0,0357(13)	0,0275(13)	0,0011(11)
N1	0,0438(13)	0,0449(13)	0,0573(15)	0,0073(11)	0,0255(12)	-0,0021(10)
C1	0,0422(13)	0,0427(14)	0,0369(13)	-0,0027(11)	0,0234(12)	0,0000(10)
C2	0,0437(13)	0,0403(13)	0,0369(13)	0,0026(11)	0,0231(11)	0,0015(11)
C3	0,069(2)	0,0496(16)	0,0506(17)	0,0072(14)	0,0378(16)	0,0035(14)
C4	0,081(2)	0,0421(16)	0,067(2)	0,0102(15)	0,043(2)	0,0004(15)
C5	0,079(2)	0,0335(14)	0,067(2)	-0,0008(14)	0,0410(19)	0,0025(14)
C6	0,069(2)	0,0413(15)	0,0528(17)	-0,0029(13)	0,0374(16)	0,0046(13)
N2	0,0540(13)	0,0353(11)	0,0401(11)	-0,0008(9)	0,0283(11)	0,0014(9)
C7	0,0436(15)	0,0427(14)	0,0525(16)	0,0086(12)	0,0244(14)	0,0032(11)
C8	0,0419(15)	0,0468(16)	0,0611(19)	0,0081(14)	0,0245(14)	0,0015(12)
C9	0,0536(19)	0,058(2)	0,090(3)	0,0149(19)	0,034(2)	-0,0083(15)
C10	0,048(2)	0,074(2)	0,129(4)	0,018(3)	0,036(2)	-0,0107(18)
C11	0,044(2)	0,081(3)	0,126(4)	0,024(3)	0,023(2)	-0,0016(19)
C12	0,0501(19)	0,063(2)	0,097(3)	0,024(2)	0,024(2)	0,0039(16)
C13	0,191(14)	0,127(10)	0,29(2)	0,000	0,156(15)	0,000
N3	0,148(9)	0,170(12)	0,35(2)	0,000	0,103(11)	0,000
C14	0,37(3)	0,117(10)	0,45(3)	0,000	0,32(3)	0,000

Tabelle 56: Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{CN})_{1/2}$ 

Mn1-O5	2,149(2)	O5-Mn1-O3	85,32(10)
Mn1-O3	2,153(2)	O5-Mn1-O2	164,07(9)
Mn1-O2	2,1591(18)	O3-Mn1-O2	88,97(9)
Mn1-O4	2,1665(19)	O5-Mn1-O4	93,45(9)
Mn1-N2	2,261(2)	O3-Mn1-O4	94,72(8)
Mn1-N1	2,276(3)	O2-Mn1-O4	101,85(8)
O1-C1	1,254(3)	O5-Mn1-N2	91,24(9)
O2-C1	1,251(3)	O3-Mn1-N2	98,44(9)
O4-C7	1,270(3)	O2-Mn1-N2	74,89(8)
O6-C7	1,233(4)	O4-Mn1-N2	166,35(8)
C11-C12	1,380(6)	O5-Mn1-N1	96,42(10)
C13-N3	1,148(17)	O3-Mn1-N1	167,90(9)
C13-C14	1,402(18)	O2-Mn1-N1	92,27(9)
		O4-Mn1-N1	73,24(8)
		N2-Mn1-N1	93,50(9)
		C1-O2-Mn1	118,20(17)
		C7-O4-Mn1	120,57(17)
		C8-N1-C9	117,7(3)
		C8-N1-Mn1	114,45(19)
		C9-N1-Mn1	127,8(2)
		O2-C1-O1	124,8(2)
		O2-C1-C2	117,9(2)
		O1-C1-C2	117,3(2)

**[Mn(pic)<sub>4</sub>/2]<sub>∞</sub>****Tabelle 57: [Mn(pic)<sub>4</sub>/2]<sub>∞</sub>: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Mn1	0,48821(7)	0,36278(7)	0,41152(6)	0,0242(2)
O1	0,3669(3)	0,5079(3)	0,4698(3)	0,0295(7)
O2	0,1750(3)	0,5420(4)	0,5140(3)	0,0465(10)
O3	0,4602(3)	0,2609(3)	0,5839(3)	0,0344(8)
O4	0,5238(3)	0,3987(3)	0,2245(3)	0,0349(8)
N1	0,6272(4)	0,1969(4)	0,4478(3)	0,0315(9)
N2	0,2666(4)	0,3231(3)	0,3096(3)	0,0274(9)
C1	0,7010(5)	0,0234(5)	0,5886(5)	0,0411(13)
C2	0,6215(4)	0,1247(5)	0,5505(4)	0,0259(10)
C3	0,7159(5)	0,1666(5)	0,3823(4)	0,0413(15)
C4	0,7984(6)	0,0662(5)	0,4162(5)	0,0418(13)
C5	0,2482(4)	0,4902(4)	0,4572(4)	0,0222(10)
C6	0,1817(4)	0,3854(4)	0,3594(4)	0,0246(10)
C7	0,0436(4)	0,3632(5)	0,3200(4)	0,0311(10)
C8	-0,0073(5)	0,2733(5)	0,2247(5)	0,0367(12)
C9	0,0783(5)	0,2100(5)	0,1722(4)	0,0345(12)
C10	0,2146(5)	0,2369(4)	0,2163(4)	0,0299(11)
C11	0,7905(5)	-0,0073(5)	0,5196(5)	0,0438(14)
C12	0,5257(4)	0,1653(4)	0,6259(4)	0,0284(11)
H1	0,049(5)	0,140(6)	0,109(5)	0,057(15)
H2	0,281(5)	0,198(5)	0,176(4)	0,043(14)
H3	0,855(6)	0,052(5)	0,368(5)	0,057(18)
H4	0,698(5)	-0,018(5)	0,668(5)	0,043(15)
H5	-0,118(6)	0,272(6)	0,182(5)	0,08(2)
H6	-0,020(5)	0,412(4)	0,357(4)	0,041(14)
H7	0,720(6)	0,226(6)	0,299(5)	0,070(18)
H8	0,843(6)	-0,082(5)	0,546(5)	0,059(17)

**Tabelle 58: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U<sub>ij</sub> (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) von [Mn(pic)<sub>4</sub>/2]<sub>∞</sub>**

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0234(3)	0,0261(4)	0,0245(3)	-0,0032(3)	0,0095(2)	0,0012(4)
O1	0,0283(18)	0,027(2)	0,0330(16)	-0,0098(13)	0,0089(13)	-0,0043(14)
O2	0,033(2)	0,053(3)	0,056(2)	-0,0224(18)	0,0169(17)	0,0013(16)
O3	0,041(2)	0,041(2)	0,0294(16)	0,0056(14)	0,0221(15)	0,0070(16)
O4	0,044(2)	0,042(2)	0,0215(15)	-0,0065(14)	0,0143(13)	0,0034(15)
N1	0,030(2)	0,038(3)	0,0283(19)	0,0048(16)	0,0124(16)	0,0074(18)
N2	0,027(2)	0,028(3)	0,0253(18)	-0,0006(15)	0,0065(15)	-0,0006(16)
C1	0,046(3)	0,035(4)	0,042(3)	0,009(2)	0,013(2)	0,005(2)
C2	0,027(2)	0,027(3)	0,0243(19)	-0,0011(19)	0,0086(16)	-0,001(2)
C3	0,040(3)	0,063(5)	0,027(2)	0,003(2)	0,018(2)	0,015(3)
C4	0,044(3)	0,050(4)	0,037(3)	-0,005(2)	0,019(2)	0,008(3)
C5	0,021(2)	0,027(3)	0,018(2)	0,0003(17)	0,0050(17)	0,0140(19)
C6	0,026(2)	0,029(3)	0,0216(19)	0,0032(18)	0,0109(16)	0,0038(19)
C7	0,029(2)	0,036(3)	0,029(2)	0,003(2)	0,0097(18)	0,005(2)
C8	0,033(3)	0,042(3)	0,032(2)	0,003(2)	0,006(2)	-0,005(2)

C9	0,035(3)	0,039(4)	0,028(2)	-0,003(2)	0,006(2)	-0,007(2)
C10	0,038(3)	0,025(3)	0,029(2)	-0,0021(19)	0,014(2)	-0,003(2)
C11	0,044(3)	0,036(4)	0,051(3)	-0,003(3)	0,013(2)	0,013(3)
C12	0,027(2)	0,033(4)	0,025(2)	-0,0002(17)	0,0068(18)	-0,003(2)

Tabelle 59: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{Mn}(\text{pic})_{4/2}]_{\infty}$ 

Mn1-O4	2,121(3)	O4-Mn1-O1	96,56(12)
Mn1-O1	2,163(3)	O4-Mn1-O3	160,17(12)
Mn1-O3	2,204(3)	O1-Mn1-O3	96,42(12)
Mn1-O1	2,227(3)	O4-Mn1-O1	112,73(12)
Mn1-N2	2,269(4)	O1-Mn1-O1	74,36(13)
Mn1-N1	2,285(4)	O3-Mn1-O1	85,23(12)
O1-C5	1,219(5)	O4-Mn1-N2	92,52(12)
O1-Mn1	2,163(3)	O1-Mn1-N2	145,67(13)
O2-C5	1,235(5)	O3-Mn1-N2	85,11(12)
O3-C12	1,255(5)	O1-Mn1-N2	71,60(12)
O4-C12	1,246(5)	O4-Mn1-N1	91,21(12)
		O1-Mn1-N1	97,61(13)
		O3-Mn1-N1	72,25(12)
		O1-Mn1-N1	155,25(11)
		N2-Mn1-N1	115,26(14)
		C5-O1-Mn1	132,5(3)
		C5-O1-Mn1	119,8(3)
		Mn1-O1-Mn1	105,64(13)
		C12-O3-Mn1	120,9(3)
		C12-O4-Mn1	134,2(3)
		C3-N1-C2	117,2(4)
		C3-N1-Mn1	127,7(3)
		C2-N1-Mn1	115,0(3)
		C6-N2-C10	118,0(4)
		C6-N2-Mn1	114,7(3)
		C10-N2-Mn1	126,9(3)

 **$[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$** Tabelle 60:  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$  : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$
Mn2	0,0000	0,5000	0,5000	0,02869(19)
O1	0,12475(15)	0,37267(17)	0,57226(9)	0,0322(4)
O2	0,20468(17)	0,15594(18)	0,58333(10)	0,0384(4)
O3	0,1588(2)	0,5778(2)	0,44894(13)	0,0437(5)
N1	-0,04040(18)	0,3355(2)	0,41652(11)	0,0296(4)
C1	0,1287(2)	0,2466(2)	0,54255(13)	0,0275(4)
C2	0,0320(2)	0,2212(2)	0,45220(13)	0,0275(4)
C3	0,0175(2)	0,0962(3)	0,40812(15)	0,0337(5)
C4	-0,0771(3)	0,0883(3)	0,32463(16)	0,0386(5)
C5	-0,1498(3)	0,2047(3)	0,28820(15)	0,0405(6)

C6	-0,1290(2)	0,3281(3)	0,33590(14)	0,0370(5)
O4	0,4375(2)	0,2807(2)	0,18164(15)	0,0584(6)
O5	0,5000	0,0868(3)	0,2500	0,0765(11)
N3	0,5000	0,2160(3)	0,2500	0,0439(7)
H1	0,201(4)	0,521(5)	0,438(3)	0,065(12)
H2	0,131(5)	0,628(6)	0,403(3)	0,097(15)
H3	0,063(3)	0,021(3)	0,4348(19)	0,037(7)
H4	-0,092(3)	0,003(3)	0,292(2)	0,046(8)
H5	-0,173(3)	0,409(3)	0,3124(18)	0,038(7)
H6	-0,212(3)	0,204(3)	0,232(2)	0,044(8)

Tabelle 61: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn2	0,0311(3)	0,0218(3)	0,0286(3)	-0,00298(17)	0,00283(17)	0,00803(19)
O1	0,0339(8)	0,0269(8)	0,0302(7)	-0,0032(6)	0,0019(6)	0,0067(6)
O2	0,0420(9)	0,0294(9)	0,0397(8)	0,0043(7)	0,0071(7)	0,0137(7)
O3	0,0470(11)	0,0350(10)	0,0531(11)	0,0038(8)	0,0217(9)	0,0108(8)
N1	0,0305(9)	0,0269(10)	0,0291(8)	-0,0006(7)	0,0058(7)	0,0055(7)
C1	0,0272(10)	0,0238(11)	0,0318(10)	0,0005(8)	0,0097(8)	0,0043(8)
C2	0,0287(10)	0,0252(11)	0,0296(10)	-0,0002(8)	0,0104(8)	0,0021(8)
C3	0,0417(12)	0,0246(11)	0,0370(11)	0,0002(9)	0,0156(9)	0,0025(10)
C4	0,0463(13)	0,0331(13)	0,0390(12)	-0,0096(10)	0,0172(10)	-0,0071(10)
C5	0,0410(13)	0,0457(15)	0,0306(10)	-0,0061(10)	0,0052(9)	-0,0027(11)
C6	0,0372(12)	0,0364(14)	0,0323(11)	0,0004(9)	0,0035(9)	0,0059(10)
O4	0,0608(13)	0,0466(13)	0,0647(12)	0,0100(10)	0,0151(10)	0,0001(10)
O5	0,128(3)	0,0345(17)	0,069(2)	0,000	0,034(2)	0,000
N3	0,0459(17)	0,0368(17)	0,0562(18)	0,000	0,0262(14)	0,000

Tabelle 62: Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{Mn}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ 

Mn2-O1 2x	1,8930(15)	O1-Mn2-O1	180,000(1)
Mn2-N1	2,0214(18)	O1-Mn2-N1 2x	97,70(7)
Mn2-O3	2,200(2)	O1-Mn2-N1 2x	180,0
O1-C1	1,301(3)	N1-Mn2-N1	89,26(8)
O2-C1	1,219(3)	O1-Mn2-O3 2x	90,74(8)
N1-C6	1,336(3)	O1-Mn2-O3 2x	92,47(8)
N1-C2	1,351(3)	N1-Mn2-O3 2x	87,53(8)
C5-C6	1,385(4)	N1-Mn2-O3 2x	180,0
O4-N3 2x	1,250(3)	O3-Mn2-O3	
O5-N3	1,235(5)		

**[MnBr(Hpds)<sub>2/2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O****Tabelle 63: [MnBr(Hpds)<sub>2/2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Br1	0,19180(5)	-0,03160(9)	0,37283(6)	0,0455(3)
Mn3	0,22038(6)	0,07464(12)	0,55020(7)	0,0306(3)
O1	0,1670(3)	-0,1521(6)	0,6244(4)	0,0531(16)
O2	0,0729(3)	-0,2315(7)	0,6797(5)	0,0621(18)
O3	0,1876(2)	0,3057(5)	0,4938(3)	0,0312(11)
O4	0,1039(3)	0,4717(7)	0,4731(5)	0,0576(16)
O18	0,2422(5)	0,1990(10)	0,6841(5)	0,056(2)
O20	0,2967(4)	-0,0889(7)	0,6044(6)	0,0565(17)
N4	0,1107(3)	0,1085(6)	0,5721(4)	0,0290(13)
C1	0,1099(4)	-0,1339(9)	0,6390(5)	0,0407(19)
C2	0,0732(4)	0,0091(8)	0,6128(5)	0,0349(18)
C4	0,0825(4)	0,2402(8)	0,5428(5)	0,0326(17)
C5	0,0167(4)	0,2733(10)	0,5557(7)	0,043(2)
C6	0,0064(4)	0,0365(11)	0,6260(5)	0,0417(19)
C7	0,1282(4)	0,3489(8)	0,4993(5)	0,0318(16)
C8	-0,0216(5)	0,1717(11)	0,5972(7)	0,050(2)
H4	0,332(4)	-0,075(9)	0,568(5)	0,03(2)
H8	0,286(3)	-0,124(7)	0,552(4)	0,000(16)
H12	-0,004(5)	0,343(11)	0,526(6)	0,05(3)
H13	-0,068(5)	0,199(10)	0,592(5)	0,05(2)
H14	-0,023(5)	-0,045(11)	0,661(6)	0,07(3)
O21	0,1304(11)	0,460(3)	0,2042(10)	0,310(15)
H15	0,232(4)	0,175(9)	0,732(6)	0,03(3)
H16	0,266(8)	0,245(18)	0,691(10)	0,12(7)

**Tabelle 64: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U<sub>ij</sub> (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) von [MnBr(Hpds)<sub>2/2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O**

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Br1	0,0558(6)	0,0337(4)	0,0505(5)	-0,0094(4)	0,0217(4)	-
						0,0089(4)
Mn3	0,0268(7)	0,0255(6)	0,0409(6)	0,0058(4)	0,0099(5)	0,0023(5)
O1	0,047(4)	0,036(3)	0,079(4)	0,019(3)	0,021(3)	0,009(3)
O2	0,050(4)	0,049(4)	0,089(4)	0,034(3)	0,010(3)	-0,013(3)
O3	0,023(3)	0,028(3)	0,043(3)	0,008(2)	0,009(2)	0,005(2)
O4	0,031(3)	0,037(3)	0,108(5)	0,024(3)	0,025(3)	0,016(3)
O18	0,070(6)	0,059(5)	0,040(4)	0,005(3)	0,013(3)	-0,017(4)
O20	0,053(5)	0,042(4)	0,077(5)	0,017(4)	0,020(4)	0,004(3)
N4	0,028(4)	0,026(3)	0,035(3)	0,002(2)	0,010(2)	-0,002(3)
C1	0,040(6)	0,035(4)	0,047(4)	0,006(3)	0,005(4)	-0,004(4)
C2	0,028(4)	0,037(5)	0,040(4)	0,005(3)	0,006(3)	-0,005(3)
C4	0,027(5)	0,029(4)	0,042(4)	-0,001(3)	0,006(3)	-0,001(3)
C5	0,027(5)	0,031(4)	0,072(6)	0,004(4)	0,016(4)	0,000(4)
C6	0,027(4)	0,054(5)	0,048(4)	-0,004(4)	0,016(3)	-0,008(4)
C7	0,023(4)	0,031(4)	0,043(4)	0,003(3)	0,008(3)	0,000(3)
C8	0,023(5)	0,058(6)	0,073(6)	0,000(5)	0,019(4)	-0,003(4)
O21	0,35(3)	0,44(3)	0,125(10)	-0,036(13)	-	0,32(3)
					0,041(12)	

Tabelle 65: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{MnBr}(\text{Hpds})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ 

Br1-Mn3	2,6830(14)	O20-Mn3-O18	88,1(3)
Mn3-O20	2,188(7)	O20-Mn3-N4	133,6(2)
Mn3-O18	2,195(7)	O18-Mn3-N4	85,4(3)
Mn3-N4	2,271(6)	O20-Mn3-O3	81,5(2)
Mn3-O3	2,273(5)	O18-Mn3-O3	84,7(3)
Mn3-O3	2,277(5)	N4-Mn3-O3	143,11(19)
O1-C1	1,194(9)	O20-Mn3-O3	152,6(2)
O2-C1	1,315(9)	O18-Mn3-O3	82,5(2)
O3-C7	1,260(9)	N4-Mn3-O3	71,43(18)
O3-Mn3	2,273(5)	O3-Mn3-O3	72,1(2)
O4-C7	1,237(9)	O20-Mn3-Br1	99,3(2)
		O18-Mn3-Br1	170,4(2)
		N4-Mn3-Br1	93,63(14)
		O3-Mn3-Br1	90,36(12)
		O3-Mn3-Br1	88,09(12)
		Mn3-O3-Mn3	107,9(2)

 $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$ Tabelle 66:  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$
Br1	0,09634(6)	0,58353(9)	0,50258(13)	0,0374(3)
Mn5	0,0000	0,42355(17)	0,2500	0,0295(5)
N5	0,0744(4)	0,2544(7)	0,3995(11)	0,0366(18)
C2	0,0402(6)	0,1421(8)	0,3259(16)	0,043(2)
C5	0,0817(11)	0,0286(10)	0,397(2)	0,076(5)
C6	0,1625(11)	0,0389(17)	0,545(2)	0,090(6)
C7	0,1946(10)	0,1499(16)	0,614(2)	0,088(5)
C8	0,1482(6)	0,2573(12)	0,5421(17)	0,060(3)
C9	0,0363(11)	-0,0880(12)	0,317(2)	0,103(8)

Tabelle 67: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{pm}^2$ ) von  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br1	0,0468(6)	0,0330(5)	0,0299(5)	-0,0075(5)	0,0095(4)	-0,0117(5)
Mn5	0,0397(10)	0,0179(8)	0,0238(10)	0,000	0,0011(8)	0,000
N5	0,043(4)	0,028(4)	0,043(5)	0,018(4)	0,021(4)	0,014(3)
C2	0,074(7)	0,020(4)	0,053(7)	0,014(4)	0,043(5)	0,015(4)
C5	0,159(14)	0,029(5)	0,091(11)	0,027(6)	0,109(11)	0,037(7)
C6	0,103(12)	0,116(13)	0,080(12)	0,073(10)	0,070(10)	0,081(11)
C7	0,096(11)	0,102(11)	0,080(11)	0,058(10)	0,047(8)	0,054(10)
C8	0,044(6)	0,083(8)	0,059(8)	0,047(6)	0,024(5)	0,031(6)
C9	0,23(3)	0,031(5)	0,115(18)	0,018(7)	0,147(16)	0,026(9)

Tabelle 68: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{MnBr}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$ 

Mn5-Br1-Mn5	93,67(4)	Br1-Mn5	2x	2,6339(15)
N5-Mn5-N5	73,9(4)	Br1-Mn5	3x	2,8020(11)
N5-Mn5-Br1	165,5(2)	Mn5-N5	2x	2,264(7)
N5-Mn5-Br1	2x	94,0(2)		
N5-Mn5-Br1	165,5(2)			
Br1-Mn5-Br1	98,99(7)			
N5-Mn5-Br1	2x	85,99(19)		
N5-Mn5-Br1	2x	91,53(19)		
Br1-Mn5-Br1	2x	86,33(4)		
Br1-Mn5-Br1	2x	95,69(4)		
Br1-Mn5-Br1	176,90(10)			
C8-N5-C2	119,4(8)			
C8-N5-Mn5	125,6(7)			
C2-N5-Mn5	114,9(6)			

 $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$ Tabelle 69:  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-4} / \text{pm}^2$
Mn1	0,0000	0,07046(6)	0,7500	0,0271(2)
Cl1	-0,09007(5)	-0,07824(8)	0,48471(10)	0,0353(2)
N1	0,07588(17)	0,2434(2)	0,9040(4)	0,0334(6)
C2	0,0413(2)	0,3576(3)	0,8292(5)	0,0365(8)
C3	0,1970(4)	0,3544(7)	1,1270(9)	0,0772(19)
C4	0,0822(3)	0,4750(4)	0,9028(7)	0,0603(13)
C5	0,1510(3)	0,2424(5)	1,0509(6)	0,0528(11)
C6	0,1623(4)	0,4680(6)	1,0529(9)	0,081(2)
C7	0,0377(4)	0,5917(4)	0,8189(8)	0,087(3)
H1	0,185(3)	0,552(4)	1,083(7)	0,074(13)
H2	0,246(3)	0,349(5)	1,216(8)	0,078(17)
H3	0,172(3)	0,164(4)	1,100(7)	0,065(14)
H4	0,071(3)	0,655(5)	0,872(7)	0,082(16)

Tabelle 70: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{pm}^2$ ) von  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_{\infty}$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0316(5)	0,0215(3)	0,0218(4)	0,000	0,0028(3)	0,000
Cl1	0,0369(5)	0,0361(4)	0,0297(5)	-0,0079(3)	0,0088(4)	-0,0104(4)
N1	0,0325(16)	0,0368(15)	0,0318(14)	-0,0130(12)	0,0131(13)	-0,0063(12)
C2	0,061(2)	0,0230(15)	0,0423(18)	-0,0099(13)	0,0393(17)	-0,0124(15)
C3	0,055(3)	0,118(5)	0,067(3)	-0,057(3)	0,032(3)	-0,049(3)
C4	0,105(4)	0,041(2)	0,069(3)	-0,026(2)	0,071(3)	-0,032(2)
C5	0,042(3)	0,073(3)	0,044(2)	-0,027(2)	0,016(2)	-0,014(2)
C6	0,113(5)	0,079(4)	0,083(4)	-0,056(3)	0,074(4)	-0,069(4)

C7	0,185(8)	0,0274(19)	0,111(5)	-0,020(2)	0,127(5)	-0,029(3)
----	----------	------------	----------	-----------	----------	-----------

Tabelle 71: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{MnCl}_{4/2}(\text{phen})]_n$ 

N1-Mn1-Cl1	2x	162,04(7)	Mn1-N1	2x	2,259(3)
N1-Mn1-Cl1	2x	93,05(7)	Mn1-Cl1	2x	2,4800(8)
Cl1-Mn1-Cl1		102,33(4)	Mn1-Cl1	3x	2,6626(7)
N1-Mn1-Cl1	2x	84,56(6)			
N1-Mn1-Cl1	2x	92,63(6)			
Cl1-Mn1-Cl1	2x	84,18(3)			
Cl1-Mn1-Cl1	2x	98,04(3)			
Cl1-Mn1-Cl1		176,50(5)			
Mn1-Cl1-Mn1		95,82(3)			
C5-N1-C2		118,3(3)			
C5-N1-Mn1		126,3(3)			
C2-N1-Mn1		115,4(2)			

 $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$ Tabelle 72:  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1}/\text{pm}^2$
Mn1	0,23759(10)	0,80911(6)	0,21163(6)	0,0388(3)
Mn2	0,33367(10)	0,36838(6)	0,31064(6)	0,0373(3)
O1	0,2715(5)	0,6669(3)	0,2582(3)	0,0510(12)
O2	0,3799(4)	0,2178(3)	0,3351(3)	0,0479(11)
O3	0,3070(5)	0,5178(3)	0,2930(3)	0,0492(11)
O4	0,1647(5)	0,3582(4)	0,2641(3)	0,0705(15)
O5	0,5910(5)	0,1972(3)	0,2621(3)	0,0535(11)
O6	0,1557(6)	0,7960(4)	0,1029(3)	0,0680(15)
N1	0,4544(5)	0,8245(3)	0,1508(3)	0,0376(12)
N2	0,2547(5)	0,9632(3)	0,1735(3)	0,0400(12)
N3	0,4708(5)	0,3750(3)	0,4096(3)	0,0378(12)
N4	0,2043(5)	0,3741(3)	0,4561(3)	0,0395(12)
N5	0,0363(5)	0,8389(3)	0,3084(3)	0,0414(13)
N6	0,2698(5)	0,8358(3)	0,3554(3)	0,0406(12)
C1	0,4847(6)	0,9135(4)	0,1318(3)	0,0374(14)
C2	0,6157(7)	0,9344(5)	0,0996(4)	0,0478(16)
C3	0,6372(10)	1,0295(6)	0,0791(5)	0,061(2)
C4	0,5389(10)	1,0971(6)	0,0896(5)	0,060(2)
C5	0,4054(7)	1,0787(5)	0,1237(4)	0,0486(17)
C6	0,3785(7)	0,9869(4)	0,1436(4)	0,0381(14)
C7	0,7139(9)	0,8601(7)	0,0890(5)	0,064(2)
C8	0,6835(8)	0,7718(7)	0,1067(5)	0,064(2)
C9	0,5526(8)	0,7568(6)	0,1376(4)	0,0525(18)
C10	0,1544(9)	1,0307(5)	0,1858(5)	0,0542(18)
C11	0,2971(10)	1,1467(6)	0,1384(5)	0,066(2)
C12	0,6010(7)	0,3738(4)	0,3879(4)	0,0423(15)
C13	0,6114(7)	0,3885(5)	0,5410(5)	0,0493(17)
C14	0,4745(7)	0,3893(4)	0,5678(4)	0,0415(16)

C15	0,4071(7)	0,3822(4)	0,4996(4)	0,0378(14)
C16	0,2663(6)	0,3829(4)	0,5244(4)	0,0368(14)
C17	0,0747(7)	0,3753(5)	0,4797(5)	0,0488(17)
C18	0,1962(7)	0,3926(4)	0,6160(4)	0,0474(17)
C19	0,2683(9)	0,3997(5)	0,6839(4)	0,058(2)
C20	0,4000(9)	0,3988(5)	0,6609(4)	0,0557(19)
C21	0,4863(7)	0,1682(4)	0,3101(4)	0,0431(16)
C22	0,2890(6)	0,5874(4)	0,2358(4)	0,0349(14)
C23	0,1728(10)	1,1248(5)	0,1673(5)	0,064(2)
C24	-0,0439(9)	0,3692(8)	0,2289(6)	0,099(3)
C25	0,2909(8)	0,5736(5)	0,1382(4)	0,066(2)
C26	0,4899(8)	0,0649(4)	0,3406(5)	0,0585(19)
C27	-0,0013(9)	0,3836(6)	0,5678(5)	0,060(2)
C28	0,0589(8)	0,3932(5)	0,6365(5)	0,060(2)
C29	-0,0778(7)	0,8407(5)	0,2860(5)	0,0524(18)
C30	-0,1998(8)	0,8518(6)	0,3482(6)	0,065(2)
C31	-0,2033(8)	0,8616(6)	0,4383(6)	0,070(2)
C32	-0,0842(7)	0,8621(5)	0,4646(4)	0,0525(18)
C33	0,0337(7)	0,8507(4)	0,3970(4)	0,0425(15)
C34	0,1566(7)	0,8501(4)	0,4213(4)	0,0413(15)
C35	0,3836(8)	0,8352(5)	0,3783(4)	0,0475(17)
C36	-0,0813(10)	0,8727(6)	0,5580(5)	0,071(2)
C37	0,1566(7)	0,8634(4)	0,5132(4)	0,0489(17)
C38	0,0353(10)	0,8738(6)	0,5802(5)	0,068(2)
C39	0,2778(9)	0,8621(5)	0,5348(5)	0,059(2)
C40	0,3915(10)	0,8489(5)	0,4675(5)	0,058(2)
C41	0,6725(8)	0,3809(5)	0,4513(5)	0,0499(17)
O7	0,1619(7)	0,3641(4)	0,1186(4)	0,0890(19)
C42	0,1064(8)	0,3647(5)	0,2018(5)	0,0584(19)
O8	0,5102(5)	0,3651(3)	0,1920(3)	0,0482(11)
O9	0,4200(8)	0,3628(5)	0,0378(5)	0,0798(19)
O10	0,6367(8)	0,5283(5)	0,1261(5)	0,0806(19)
O11	0,8427(8)	0,0964(7)	0,2217(5)	0,117(3)
O12	0,1000(6)	0,4352(4)	-0,0487(4)	0,100(2)
O13	0,0370(16)	0,7078(7)	0,1087(7)	0,244(7)
O14	0,0473(11)	0,9107(7)	-0,0188(7)	0,170(4)
C43	0,1359(17)	0,7315(12)	-0,0292(11)	0,163(6)
C44	0,110(2)	0,8169(15)	0,0313(13)	0,194(7)

Tabelle 73: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$ 

Atom	U11	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0380(7)	0,0348(6)	-0,0038(4)	-0,0083(4)	-0,0049(4)
Mn2	0,0395(7)	0,0354(6)	-0,0050(4)	-0,0094(4)	-0,0038(4)
O1	0,069(4)	0,036(3)	-0,0054(19)	-0,014(2)	-0,005(2)
O2	0,037(3)	0,035(3)	-0,010(2)	-0,003(2)	0,003(2)
O3	0,062(3)	0,030(2)	-0,0031(19)	-0,022(2)	0,001(2)
O4	0,064(4)	0,085(4)	-0,008(3)	-0,043(3)	-0,011(3)
O5	0,042(3)	0,049(3)	-0,002(2)	-0,003(2)	-0,001(2)
O6	0,084(4)	0,069(4)	-0,009(2)	-0,038(3)	-0,014(3)
N1	0,037(3)	0,038(3)	-0,003(2)	-0,003(2)	-0,001(2)

---

N2	0,042(4)	0,037(3)	-0,003(2)	-0,005(2)	-0,006(2)
N3	0,035(4)	0,038(3)	-0,007(2)	-0,009(2)	-0,005(2)
N4	0,034(4)	0,042(3)	-0,003(2)	-0,007(2)	-0,005(2)
N5	0,037(4)	0,041(3)	-0,003(2)	-0,012(2)	-0,005(2)
N6	0,042(4)	0,037(3)	-0,006(2)	-0,009(2)	-0,006(2)
C1	0,040(4)	0,045(4)	-0,004(2)	-0,007(2)	-0,009(3)
C2	0,044(5)	0,065(5)	-0,011(3)	-0,010(3)	-0,010(3)
C3	0,058(7)	0,078(6)	-0,004(4)	-0,013(4)	-0,038(5)
C4	0,080(7)	0,050(5)	0,004(4)	-0,022(4)	-0,032(5)
C5	0,064(5)	0,052(4)	-0,006(3)	-0,009(3)	-0,017(4)
C6	0,047(5)	0,032(3)	-0,003(2)	-0,009(3)	-0,010(3)
C7	0,039(6)	0,104(8)	-0,014(4)	-0,010(4)	-0,010(5)
C8	0,047(6)	0,077(6)	-0,008(4)	-0,010(4)	0,008(5)
C9	0,046(5)	0,061(5)	-0,005(3)	-0,006(3)	0,008(4)
C10	0,055(6)	0,038(4)	-0,001(3)	-0,013(4)	0,003(4)
C11	0,091(8)	0,033(4)	0,006(4)	-0,017(4)	-0,007(4)
C12	0,044(5)	0,047(4)	-0,007(3)	-0,012(3)	-0,004(3)
C13	0,049(5)	0,050(4)	-0,005(3)	-0,027(4)	-0,008(3)
C14	0,053(5)	0,030(3)	0,001(2)	-0,019(3)	-0,006(3)
C15	0,047(5)	0,034(3)	-0,003(2)	-0,013(3)	-0,007(3)
C16	0,039(4)	0,035(3)	-0,003(2)	-0,006(3)	-0,002(3)
C17	0,041(5)	0,058(4)	-0,007(3)	-0,006(3)	-0,006(3)
C18	0,053(5)	0,044(4)	-0,003(3)	-0,002(3)	-0,006(3)
C19	0,072(7)	0,056(5)	-0,006(3)	0,000(4)	0,000(4)
C20	0,068(6)	0,059(5)	-0,002(3)	-0,016(4)	-0,008(4)
C21	0,054(5)	0,038(4)	-0,008(3)	-0,018(3)	0,000(3)
C22	0,037(4)	0,023(3)	-0,003(3)	-0,010(3)	-0,003(2)
C23	0,069(7)	0,043(4)	-0,004(4)	-0,010(4)	0,002(4)
C24	0,037(6)	0,156(10)	-0,050(6)	-0,019(4)	0,023(5)
C25	0,088(6)	0,068(5)	-0,016(3)	-0,029(4)	-0,003(4)
C26	0,077(6)	0,034(4)	-0,002(3)	-0,018(4)	-0,001(3)
C27	0,042(6)	0,075(6)	-0,009(4)	-0,005(4)	-0,008(4)
C28	0,054(6)	0,067(5)	-0,003(3)	0,004(4)	-0,002(4)
C29	0,045(5)	0,059(5)	-0,012(3)	-0,014(3)	-0,007(3)
C30	0,031(5)	0,081(6)	-0,018(4)	-0,012(4)	-0,006(4)
C31	0,039(6)	0,092(6)	-0,024(4)	0,004(4)	-0,003(4)
C32	0,036(5)	0,056(4)	-0,003(3)	0,002(3)	-0,006(3)
C33	0,039(4)	0,037(3)	-0,005(3)	-0,006(3)	-0,006(3)
C34	0,050(5)	0,035(3)	-0,003(2)	-0,012(3)	-0,007(3)
C35	0,045(5)	0,052(4)	-0,012(3)	-0,013(3)	0,001(3)
C36	0,056(6)	0,089(6)	-0,019(4)	0,013(4)	-0,010(4)
C37	0,054(5)	0,044(4)	-0,007(3)	-0,008(3)	-0,005(3)
C38	0,074(7)	0,084(6)	-0,015(4)	-0,003(4)	-0,009(4)
C39	0,080(7)	0,053(5)	-0,012(3)	-0,020(4)	-0,009(4)
C40	0,056(6)	0,050(5)	-0,005(3)	-0,024(4)	-0,012(4)
C41	0,037(5)	0,053(4)	-0,010(3)	-0,009(3)	-0,001(3)
O7	0,097(5)	0,110(5)	-0,007(3)	-0,008(3)	-0,027(4)
C42	0,074(6)	0,046(4)	-0,009(3)	-0,026(4)	-0,004(4)
O8	0,050(3)	0,048(3)	-0,003(2)	-0,002(2)	-0,007(2)
O9	0,107(6)	0,066(4)	-0,007(3)	-0,017(4)	-0,016(4)
O10	0,100(6)	0,078(4)	0,003(3)	-0,013(3)	-0,031(4)

---

O11	0,058(5)	0,197(9)	-0,041(5)	-0,023(4)	0,037(5)
O12	0,080(5)	0,094(5)	-0,019(4)	-0,019(4)	0,005(4)
O13	0,444(19)	0,135(9)	-0,075(7)	-0,144(10)	0,117(11)

Tabelle 74: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{phen})_3](\text{H}_2\text{O})_6$ 

O6-Mn1-O1	97,28(19)	Mn1-O6	2,067(5)
O6-Mn1-N1	107,03(19)	Mn1-O1	2,111(4)
O1-Mn1-N1	94,63(18)	Mn1-N1	2,272(5)
O6-Mn1-N5	92,8(2)	Mn1-N5	2,276(5)
O1-Mn1-N5	97,42(18)	Mn1-N2	2,281(5)
N1-Mn1-N5	155,29(18)	Mn1-N6	2,359(5)
O6-Mn1-N2	95,84(19)	Mn2-O4	2,096(5)
O1-Mn1-N2	163,94(19)	Mn2-O3	2,163(4)
N1-Mn1-N2	72,61(18)	Mn2-O2	2,194(4)
N5-Mn1-N2	91,16(18)	Mn2-O8	2,233(4)
O6-Mn1-N6	164,2(2)	Mn2-N4	2,274(5)
O1-Mn1-N6	86,54(16)	Mn2-N3	2,330(5)
N1-Mn1-N6	87,82(17)	O1-C22	1,245(6)
N5-Mn1-N6	71,52(18)	O2-C21	1,248(7)
N2-Mn1-N6	83,32(16)	O3-C22	1,255(6)
O4-Mn2-O3	93,92(19)	O4-C42	1,222(8)
O4-Mn2-O2	92,55(19)	O5-C21	1,255(8)
O3-Mn2-O2	173,51(18)	O6-C44	1,26(2)
O4-Mn2-O8	109,8(2)		
O3-Mn2-O8	91,56(18)		
O2-Mn2-O8	86,64(17)		
O4-Mn2-N4	88,6(2)		
O3-Mn2-N4	87,57(17)		
O2-Mn2-N4	92,18(16)		
O8-Mn2-N4	161,64(19)		
O4-Mn2-N3	160,84(19)		
O3-Mn2-N3	87,65(17)		
O2-Mn2-N3	86,09(17)		
O8-Mn2-N3	89,25(18)		
N4-Mn2-N3	72,39(18)		

 $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$ Tabelle 75:  $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{phen})_2(\text{OBz})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
Mn1	0,78439(7)	0,56721(5)	0,27090(4)	0,04630(18)
O1	0,7274(3)	0,7038(2)	0,2919(2)	0,0617(8)
O2	0,5317(6)	0,6844(3)	0,3737(3)	0,1122(16)
O3	0,5714(5)	0,4977(3)	0,3157(3)	0,0769(12)
N1	0,6827(4)	0,4746(3)	0,1161(2)	0,0529(8)
N2	0,9588(4)	0,6315(3)	0,1749(2)	0,0539(8)
N3	0,9808(4)	0,6433(2)	0,3952(2)	0,0488(8)
N4	0,8692(4)	0,4379(2)	0,2928(2)	0,0463(7)
C1	1,0327(6)	0,7430(4)	0,4475(3)	0,0606(11)
C2	1,1705(6)	0,7875(4)	0,5113(3)	0,0712(13)

C3	1,2557(6)	0,7279(4)	0,5225(3)	0,0679(13)
C4	1,0651(4)	0,5825(3)	0,4076(2)	0,0451(9)
C5	1,2041(5)	0,6224(4)	0,4716(3)	0,0538(10)
C6	1,2856(6)	0,5523(5)	0,4802(4)	0,0667(13)
C7	1,2291(6)	0,4508(5)	0,4318(4)	0,0677(13)
C8	1,0057(4)	0,4735(3)	0,3535(3)	0,0461(9)
C9	1,0862(5)	0,4077(4)	0,3670(3)	0,0536(10)
C10	1,0208(6)	0,3013(4)	0,3146(3)	0,0654(13)
C11	0,8826(7)	0,2661(4)	0,2562(4)	0,0663(13)
C12	0,8097(6)	0,3369(3)	0,2472(3)	0,0571(11)
C13	0,9009(5)	0,5951(3)	0,0794(3)	0,0500(10)
C14	1,0958(6)	0,7073(4)	0,2029(4)	0,0673(12)
C15	1,1809(7)	0,7513(4)	0,1394(5)	0,0797(15)
C16	1,1211(7)	0,7163(4)	0,0446(4)	0,0779(15)
C17	0,9777(6)	0,6360(4)	0,0110(3)	0,0640(12)
C18	0,9072(8)	0,5931(5)	-0,0878(4)	0,0817(16)
C19	0,7724(8)	0,5142(5)	-0,1166(4)	0,0809(15)
C20	0,6931(6)	0,4699(4)	-0,0502(3)	0,0640(12)
C21	0,7569(5)	0,5115(3)	0,0484(3)	0,0513(10)
C22	0,5519(7)	0,3867(4)	-0,0758(4)	0,0766(14)
C23	0,4819(7)	0,3479(4)	-0,0085(4)	0,0761(14)
C24	0,5498(6)	0,3952(4)	0,0877(4)	0,0639(12)
C25	0,5976(4)	0,8263(3)	0,3135(3)	0,0482(9)
C26	0,5046(6)	0,8738(4)	0,3651(4)	0,0686(13)
C27	0,4822(7)	0,9615(4)	0,3491(5)	0,0855(17)
C28	0,5518(6)	0,9996(4)	0,2801(4)	0,0779(15)
C29	0,6415(6)	0,9532(4)	0,2286(4)	0,0728(13)
C30	0,6678(5)	0,8672(3)	0,2456(3)	0,0571(11)
C31	0,6212(5)	0,7307(3)	0,3286(3)	0,0560(10)
O5	0,4491(4)	0,3096(3)	0,3262(2)	0,0795(9)
O6	0,3950(4)	0,2070(3)	0,1747(2)	0,0823(10)
C32	0,2732(5)	0,1402(3)	0,2931(3)	0,0518(10)
C33	0,2678(6)	0,1524(4)	0,3897(3)	0,0606(11)
C34	0,1650(7)	0,0738(5)	0,4170(4)	0,0755(14)
C35	0,0680(7)	-0,0152(5)	0,3485(5)	0,0885(17)
C36	0,0714(6)	-0,0279(4)	0,2523(5)	0,0844(15)
C37	0,1769(6)	0,0501(4)	0,2246(4)	0,0645(11)
C38	0,3820(5)	0,2256(4)	0,2616(3)	0,0589(11)
O7	0,8553(6)	0,0688(4)	0,0486(3)	0,1211(15)
O8	0,5640(6)	0,1164(4)	0,0477(4)	0,1397(18)
O9	0,1649(5)	0,1423(3)	0,0121(3)	0,1098(13)

Tabelle 76: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{OBz})(\text{OH})](\text{HOBz})(\text{H}_2\text{O})_3$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0476(4)	0,0465(3)	0,0490(3)	0,0209(3)	0,0040(3)	0,0168(3)
O1	0,0585(19)	0,0562(17)	0,084(2)	0,0336(16)	0,0182(16)	0,0272(16)
O2	0,164(4)	0,086(3)	0,141(4)	0,075(3)	0,105(3)	0,068(3)
O3	0,071(2)	0,063(2)	0,110(3)	0,041(2)	0,037(2)	0,025(2)
N1	0,054(2)	0,052(2)	0,0552(19)	0,0273(17)	0,0026(17)	0,0139(18)

N2	0,058(2)	0,048(2)	0,056(2)	0,0179(16)	0,0113(17)	0,0161(19)
N3	0,054(2)	0,0470(19)	0,0482(17)	0,0190(16)	0,0064(16)	0,0178(17)
N4	0,051(2)	0,0471(19)	0,0441(17)	0,0178(15)	0,0094(15)	0,0181(17)
C1	0,069(3)	0,050(3)	0,058(3)	0,013(2)	0,006(2)	0,019(3)
C2	0,075(4)	0,062(3)	0,057(3)	0,007(2)	0,003(3)	0,007(3)
C3	0,054(3)	0,086(4)	0,053(3)	0,024(3)	0,000(2)	0,008(3)
C4	0,043(2)	0,058(2)	0,0397(19)	0,0238(18)	0,0104(17)	0,0161(19)
C5	0,043(2)	0,072(3)	0,047(2)	0,026(2)	0,0102(19)	0,013(2)
C6	0,049(3)	0,099(4)	0,063(3)	0,042(3)	0,008(2)	0,026(3)
C7	0,061(3)	0,094(4)	0,077(3)	0,050(3)	0,020(3)	0,042(3)
C8	0,045(2)	0,059(2)	0,046(2)	0,0274(19)	0,0162(18)	0,021(2)
C9	0,052(3)	0,071(3)	0,057(2)	0,036(2)	0,021(2)	0,031(2)
C10	0,087(4)	0,066(3)	0,071(3)	0,039(3)	0,031(3)	0,046(3)
C11	0,087(4)	0,049(3)	0,070(3)	0,024(2)	0,019(3)	0,028(3)
C12	0,068(3)	0,050(3)	0,056(2)	0,021(2)	0,010(2)	0,020(2)
C13	0,066(3)	0,043(2)	0,052(2)	0,0204(18)	0,017(2)	0,026(2)
C14	0,065(3)	0,058(3)	0,068(3)	0,017(2)	0,015(3)	0,008(3)
C15	0,079(4)	0,054(3)	0,099(4)	0,023(3)	0,035(3)	0,009(3)
C16	0,095(4)	0,072(3)	0,083(4)	0,040(3)	0,045(3)	0,032(3)
C17	0,081(3)	0,062(3)	0,066(3)	0,032(2)	0,028(3)	0,034(3)
C18	0,114(5)	0,095(4)	0,061(3)	0,040(3)	0,037(3)	0,050(4)
C19	0,097(4)	0,106(4)	0,054(3)	0,029(3)	0,017(3)	0,047(4)
C20	0,082(3)	0,067(3)	0,053(2)	0,018(2)	0,005(2)	0,041(3)
C21	0,063(3)	0,050(2)	0,047(2)	0,0189(19)	0,0065(19)	0,025(2)
C22	0,084(4)	0,069(3)	0,061(3)	0,003(3)	-0,019(3)	0,026(3)
C23	0,077(4)	0,066(3)	0,074(3)	0,018(3)	-0,014(3)	0,015(3)
C24	0,060(3)	0,061(3)	0,068(3)	0,027(2)	-0,004(2)	0,013(3)
C25	0,044(2)	0,046(2)	0,051(2)	0,0116(18)	0,0065(18)	0,0133(19)
C26	0,071(3)	0,061(3)	0,075(3)	0,018(3)	0,022(3)	0,024(3)
C27	0,068(4)	0,064(3)	0,123(5)	0,009(3)	0,015(3)	0,039(3)
C28	0,070(3)	0,055(3)	0,112(4)	0,028(3)	0,006(3)	0,026(3)
C29	0,078(4)	0,057(3)	0,090(4)	0,032(3)	0,012(3)	0,024(3)
C30	0,056(3)	0,051(2)	0,069(3)	0,024(2)	0,013(2)	0,019(2)
C31	0,066(3)	0,048(2)	0,054(2)	0,017(2)	0,009(2)	0,018(2)
O5	0,088(3)	0,052(2)	0,081(2)	0,0212(18)	0,006(2)	0,0012(19)
O6	0,087(3)	0,077(2)	0,074(2)	0,0317(19)	0,0218(19)	0,007(2)
C32	0,051(2)	0,043(2)	0,065(3)	0,019(2)	0,010(2)	0,019(2)
C33	0,066(3)	0,057(3)	0,067(3)	0,022(2)	0,010(2)	0,028(3)
C34	0,081(4)	0,087(4)	0,081(4)	0,046(3)	0,031(3)	0,039(3)
C35	0,081(4)	0,083(4)	0,119(5)	0,060(4)	0,035(4)	0,023(3)
C36	0,065(4)	0,063(3)	0,111(5)	0,026(3)	0,011(3)	0,002(3)
C37	0,062(3)	0,054(3)	0,073(3)	0,020(2)	0,010(2)	0,013(2)
C38	0,059(3)	0,053(3)	0,067(3)	0,025(2)	0,009(2)	0,018(2)
O7	0,132(4)	0,107(3)	0,116(3)	0,022(3)	0,025(3)	0,038(3)
O8	0,126(4)	0,118(4)	0,162(5)	0,018(3)	0,035(4)	0,044(3)
O9	0,121(4)	0,095(3)	0,106(3)	0,045(2)	0,005(3)	0,016(3)

Tabelle 77: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [Mn(OH)(phen)<sub>2</sub>(OBz)](HOBz)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

O1-Mn1-O3	88,67(14)	Mn1-O1	2,106(3)
O1-Mn1-N3	92,89(12)	Mn1-O3	2,137(4)
O3-Mn1-N3	111,54(15)	Mn1-N3	2,262(3)
O1-Mn1-N1	103,70(11)	Mn1-N1	2,265(3)
O3-Mn1-N1	90,40(16)	Mn1-N4	2,293(3)
N3-Mn1-N1	152,91(12)	Mn1-N2	2,338(3)
O1-Mn1-N4	164,09(11)	O1-C31	1,250(5)
O3-Mn1-N4	89,29(14)	O2-C31	1,233(5)
N3-Mn1-N4	73,24(11)		
N1-Mn1-N4	92,09(11)		
O1-Mn1-N2	86,51(11)		
O3-Mn1-N2	160,38(15)		
N3-Mn1-N2	87,71(12)		
N1-Mn1-N2	72,36(13)		
N4-Mn1-N2	100,36(11)		

**[Mn<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(TPT)<sub>2</sub>]**Tabelle 78: [Mn<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(TPT)<sub>2</sub>]: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparemeter

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Mn1	0,3617(2)	0,15602(14)	0,77431(13)	0,0442(5)
Mn2	0,5000	0,0000	10,000	0,0372(5)
O1	0,3091(8)	0,0701(5)	1,0338(5)	0,0441(17)
O2	0,2345(10)	0,1574(6)	0,8984(6)	0,062(2)
O5	0,1830(8)	-0,0169(5)	0,6837(5)	0,0504(17)
O6	0,3665(8)	-0,0419(6)	0,8241(5)	0,0510(17)
O9	0,5750(9)	0,2921(5)	0,8772(5)	0,0590(19)
O10	0,6528(9)	0,1770(6)	0,9888(6)	0,0560(18)
N9	0,5143(10)	0,2465(6)	0,4778(6)	0,046(2)
N11	0,3831(9)	0,2273(6)	0,6173(6)	0,0381(18)
N13	0,2975(10)	0,3389(6)	0,4884(6)	0,0430(19)
N19	0,5857(11)	0,1001(7)	0,7015(6)	0,042(2)
N20	0,4998(14)	0,2975(8)	0,2760(9)	0,080(3)
N25	0,1762(10)	0,2811(6)	0,7233(6)	0,0410(19)
C1	0,4269(12)	0,3555(8)	0,3435(8)	0,043(2)
C3	0,5187(14)	0,3377(8)	0,1830(8)	0,053(3)
C4	0,4643(14)	0,4379(9)	0,1653(8)	0,055(3)
C5	0,3893(15)	0,4899(9)	0,2370(9)	0,059(3)
C6	0,3723(11)	0,4494(7)	0,3265(7)	0,0313(19)
C7	0,4101(13)	0,3101(8)	0,4420(8)	0,045(2)
C9	0,4928(12)	0,2036(8)	0,5649(8)	0,040(2)
C11	0,2891(12)	0,2962(7)	0,5767(7)	0,036(2)
C13	0,6040(12)	0,1339(7)	0,6094(7)	0,037(2)
C14	0,7164(12)	0,1049(8)	0,5560(8)	0,043(2)

C15	0,8234(13)	0,0399(8)	0,6055(9)	0,050(3)
C16	0,8045(13)	0,0057(8)	0,7022(8)	0,048(3)
C17	0,6838(14)	0,0371(8)	0,7472(8)	0,049(3)
C20	0,0713(13)	0,3068(8)	0,7782(8)	0,047(3)
C21	-0,0381(13)	0,3759(8)	0,7465(8)	0,048(2)
C22	-0,0396(14)	0,4211(9)	0,6529(9)	0,055(3)
C24	0,1722(12)	0,3260(7)	0,6331(7)	0,036(2)
C23	0,0701(14)	0,3942(8)	0,5963(8)	0,050(3)
C19	0,2197(14)	0,1251(8)	0,9829(8)	0,045(3)
C18	0,0934(15)	0,1626(11)	1,0341(9)	0,066(3)

Tabelle 79: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0449(12)	0,0507(9)	0,0443(9)	0,0188(7)	0,0169(8)	0,0193(8)
Mn2	0,0356(15)	0,0403(12)	0,0413(13)	0,0155(10)	0,0129(10)	0,0159(10)
O1	0,040(5)	0,056(4)	0,047(4)	0,022(3)	0,017(3)	0,024(3)
O2	0,075(6)	0,076(5)	0,071(5)	0,041(4)	0,042(4)	0,051(4)
O5	0,050(5)	0,057(4)	0,049(4)	0,016(3)	0,013(3)	0,023(3)
O6	0,031(4)	0,073(4)	0,047(4)	0,014(3)	0,011(3)	0,013(3)
O9	0,066(5)	0,054(4)	0,052(4)	0,022(3)	0,006(4)	0,016(3)
O10	0,049(5)	0,056(4)	0,071(5)	0,034(4)	0,022(4)	0,015(3)
N9	0,042(6)	0,050(5)	0,050(5)	0,016(4)	0,014(4)	0,020(4)
N11	0,032(5)	0,051(4)	0,040(4)	0,017(3)	0,012(3)	0,020(3)
N13	0,045(5)	0,053(5)	0,044(5)	0,022(4)	0,020(4)	0,025(4)
N19	0,042(5)	0,048(4)	0,052(5)	0,027(4)	0,025(4)	0,022(4)
N20	0,088(8)	0,081(7)	0,092(8)	0,036(6)	0,046(6)	0,034(6)
N25	0,048(6)	0,045(4)	0,038(4)	0,013(3)	0,017(4)	0,023(4)
C1	0,028(6)	0,053(6)	0,052(6)	0,017(5)	0,015(5)	0,012(4)
C3	0,069(8)	0,051(6)	0,051(6)	0,030(5)	0,028(5)	0,019(5)
C4	0,055(7)	0,070(7)	0,050(7)	0,026(5)	0,015(5)	0,029(5)
C5	0,056(8)	0,061(7)	0,068(8)	0,026(6)	0,020(6)	0,022(6)
C6	0,034(5)	0,029(4)	0,037(5)	0,014(4)	0,010(4)	0,016(4)
C7	0,035(7)	0,044(6)	0,054(6)	0,006(5)	0,009(5)	0,014(4)
C9	0,030(6)	0,046(5)	0,048(6)	0,010(4)	0,017(5)	0,012(4)
C11	0,035(6)	0,035(5)	0,038(5)	0,013(4)	0,009(4)	0,009(4)
C13	0,033(6)	0,036(5)	0,046(6)	0,013(4)	0,013(4)	0,012(4)
C14	0,024(6)	0,050(5)	0,058(6)	0,009(5)	0,010(5)	0,021(4)
C15	0,037(6)	0,053(6)	0,063(7)	0,015(5)	0,012(5)	0,019(5)
C16	0,042(7)	0,060(6)	0,050(6)	0,018(5)	0,019(5)	0,020(5)
C17	0,050(7)	0,049(6)	0,057(7)	0,018(5)	0,017(5)	0,025(5)
C20	0,049(7)	0,047(6)	0,048(6)	0,009(5)	0,013(5)	0,022(5)
C21	0,043(7)	0,044(5)	0,062(7)	0,015(5)	0,011(5)	0,022(4)
C22	0,050(7)	0,063(7)	0,068(7)	0,023(6)	0,030(6)	0,027(5)
C24	0,041(6)	0,046(5)	0,035(5)	0,015(4)	0,018(4)	0,026(4)
C23	0,049(7)	0,057(7)	0,060(7)	0,029(5)	0,020(5)	0,032(5)
C19	0,043(7)	0,050(6)	0,046(6)	0,015(5)	0,010(5)	0,021(5)
C18	0,060(9)	0,103(9)	0,066(8)	0,026(7)	0,040(6)	0,053(7)

Tabelle 80: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{TPT})_2]$ 

O9-Mn1-O5	163,9(3)	Mn1-O9	2,095(7)
O9-Mn1-O2	90,6(3)	Mn1-O5	2,177(7)
O5-Mn1-O2	91,3(3)	Mn1-O2	2,180(7)
O9-Mn1-N11	94,4(3)	Mn1-N11	2,379(7)
O5-Mn1-N11	93,5(3)	Mn1-N25	2,463(7)
O2-Mn1-N11	143,8(3)	Mn1-N19	2,526(8)
O9-Mn1-N25	98,0(3)	Mn2-O1 2x	2,114(6)
O5-Mn1-N25	98,0(2)	Mn2-O10 2x	2,218(6)
O2-Mn1-N25	77,5(2)	Mn2-O6 2x	2,231(6)
N11-Mn1-N25	66,3(2)	O1-C19	1,254(11)
O9-Mn1-N19	81,7(3)	O2-C19	1,256(11)
O5-Mn1-N19	88,5(3)	O5-C12	1,277(10)
O2-Mn1-N19	149,3(3)	O6-C12	1,278(11)
N11-Mn1-N19	66,8(2)	O9-C10	1,267(11)
N25-Mn1-N19	132,9(3)	O10-C10	1,255(10)
O1-Mn2-O1	180,000(3)		
O1-Mn2-O10 2x	92,2(2)		
O1-Mn2-O10 2x	87,8(2)		
O10-Mn2-O10	180,0(2)		
O1-Mn2-O6 2x	89,0(2)		
O1-Mn2-O6 2x	91,0(2)		
O10-Mn2-O6 4x	90,0(2)		
O6-Mn2-O6	180,000(1)		

 $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ Tabelle 81:  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$
Mn1	0,08823(10)	-0,56683(6)	-0,18693(4)	0,0363(3)
Cl2	0,0638(2)	-0,69118(11)	-0,28209(7)	0,0543(4)
Cl3	0,2514(2)	-0,69259(13)	-0,09926(8)	0,0579(5)
O1	-0,0642(6)	-0,4471(3)	-0,2604(2)	0,0629(13)
N11	0,1211(5)	-0,4112(3)	-0,1193(2)	0,0333(10)
N21	-0,1142(6)	-0,5598(4)	-0,1336(2)	0,0445(11)
N22	0,3041(5)	-0,4521(3)	-0,1980(2)	0,0392(11)
N23	0,0362(6)	-0,3000(4)	-0,0414(2)	0,0406(11)
N24	0,2629(6)	-0,2418(3)	-0,0763(2)	0,0380(11)
N25	0,2805(6)	-0,0466(4)	-0,0031(2)	0,0470(12)
C1	0,1791(7)	-0,1290(4)	0,0058(3)	0,0389(13)
C3	0,3008(8)	0,0465(5)	0,0365(3)	0,0549(16)
C4	0,2218(8)	0,0603(6)	0,0845(3)	0,0567(16)
C5	0,1180(8)	-0,0246(5)	0,0947(3)	0,0548(16)
C6	0,0956(8)	-0,1218(5)	0,0533(3)	0,0485(15)
C7	0,1589(7)	-0,2294(4)	-0,0401(2)	0,0364(12)
C9	0,2373(6)	-0,3349(4)	-0,1162(2)	0,0336(12)

C11	0,0225(6)	-0,3900(4)	-0,0823(3)	0,0355(12)
C13	0,3389(6)	-0,3556(4)	-0,1615(3)	0,0358(12)
C14	0,4576(8)	-0,2792(5)	-0,1662(3)	0,0513(16)
C15	0,5455(9)	-0,3062(5)	-0,2106(4)	0,0614(18)
C16	0,5139(8)	-0,4049(5)	-0,2477(3)	0,0557(17)
C17	0,3908(8)	-0,4755(5)	-0,2406(3)	0,0464(14)
C19	-0,1105(7)	-0,4740(4)	-0,0901(3)	0,0397(13)
C21	-0,2237(8)	-0,4587(5)	-0,0544(3)	0,0530(16)
C22	-0,3499(8)	-0,5404(6)	-0,0676(4)	0,0604(18)
C23	-0,3531(8)	-0,6279(6)	-0,1119(4)	0,0617(18)
C24	-0,2317(8)	-0,6364(5)	-0,1445(3)	0,0542(16)
O2	-0,3140(6)	-0,4651(4)	-0,3713(2)	0,0655(12)

Tabelle 82: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0453(5)	0,0281(4)	0,0359(4)	-0,0037(3)	0,0118(3)	0,0056(3)
Cl2	0,0772(12)	0,0337(7)	0,0505(9)	-0,0087(6)	0,0145(7)	-0,0008(7)
Cl3	0,0568(11)	0,0548(9)	0,0615(10)	0,0149(7)	0,0149(8)	0,0079(7)
O1	0,079(3)	0,037(2)	0,061(3)	-0,002(2)	-0,001(2)	0,015(2)
N11	0,033(3)	0,034(2)	0,036(2)	-0,0003(17)	0,0127(19)	-0,0049(17)
N21	0,042(3)	0,040(2)	0,050(3)	-0,001(2)	0,009(2)	-0,005(2)
N22	0,041(3)	0,036(2)	0,045(3)	-0,0082(19)	0,018(2)	-0,0035(18)
N23	0,041(3)	0,041(2)	0,044(3)	-0,003(2)	0,019(2)	-0,002(2)
N24	0,045(3)	0,033(2)	0,038(2)	-0,0083(18)	0,015(2)	-0,0082(18)
N25	0,056(3)	0,044(3)	0,044(3)	-0,012(2)	0,017(2)	-0,005(2)
C1	0,042(4)	0,037(3)	0,037(3)	-0,004(2)	0,008(2)	0,004(2)
C3	0,063(4)	0,049(3)	0,051(4)	-0,021(3)	0,012(3)	-0,006(3)
C4	0,060(4)	0,059(4)	0,049(4)	-0,017(3)	0,011(3)	-0,001(3)
C5	0,060(5)	0,057(4)	0,048(4)	-0,014(3)	0,015(3)	0,005(3)
C6	0,060(4)	0,051(3)	0,038(3)	-0,002(3)	0,019(3)	0,012(3)
C7	0,041(4)	0,039(3)	0,031(3)	0,000(2)	0,013(2)	0,000(2)
C9	0,033(3)	0,033(2)	0,034(3)	-0,005(2)	0,009(2)	0,004(2)
C11	0,035(3)	0,037(2)	0,037(3)	0,002(2)	0,014(2)	0,004(2)
C13	0,035(3)	0,036(3)	0,038(3)	-0,004(2)	0,012(2)	-0,004(2)
C14	0,048(4)	0,047(3)	0,068(4)	-0,013(3)	0,031(3)	-0,016(3)
C15	0,061(5)	0,058(4)	0,078(5)	-0,011(3)	0,041(4)	-0,010(3)
C16	0,055(5)	0,058(4)	0,065(4)	-0,010(3)	0,034(3)	-0,011(3)
C17	0,053(4)	0,045(3)	0,047(3)	-0,004(2)	0,024(3)	0,004(3)
C19	0,031(3)	0,045(3)	0,044(3)	0,008(2)	0,012(2)	0,003(2)
C21	0,046(4)	0,061(4)	0,057(4)	0,018(3)	0,021(3)	0,008(3)
C22	0,042(4)	0,070(4)	0,072(5)	0,019(4)	0,020(3)	0,001(3)
C23	0,051(5)	0,060(4)	0,071(5)	0,013(4)	0,010(4)	-0,004(3)
C24	0,039(4)	0,057(4)	0,063(4)	0,009(3)	0,006(3)	-0,008(3)
O2	0,066(3)	0,077(3)	0,055(3)	-0,002(2)	0,021(2)	0,002(2)

Tabelle 83: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{MnCl}_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ 

O1-Mn1-N11	83,59(15)	Mn1-O1	2,233(4)
O1-Mn1-N21	85,49(18)	Mn1-N11	2,269(4)
N11-Mn1-N21	69,90(15)	Mn1-N21	2,340(5)
O1-Mn1-N22	85,73(17)	Mn1-N22	2,375(4)
N11-Mn1-N22	69,21(15)	Mn1-Cl2	2,4305(16)
N21-Mn1-N22	138,86(15)	Mn1-Cl3	2,4802(17)
O1-Mn1-Cl2	84,10(12)		
N11-Mn1-Cl2	163,19(11)		
N21-Mn1-Cl2	120,40(12)		
N22-Mn1-Cl2	98,49(11)		
O1-Mn1-Cl3	176,00(13)		
N11-Mn1-Cl3	93,05(11)		
N21-Mn1-Cl3	91,32(12)		
N22-Mn1-Cl3	95,13(12)		
Cl2-Mn1-Cl3	99,62(6)		

 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ Tabelle 84:  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1}/\text{pm}^2$
Mn2	0,66751(6)	0,12143(2)	0,22066(7)	0,0304(2)
O1	0,8319(4)	0,12958(11)	0,1288(4)	0,0524(9)
O2	0,7430(3)	0,05033(11)	0,1288(4)	0,0465(8)
O43	0,9728(4)	0,08941(19)	0,6874(5)	0,0821(13)
O48	0,4741(3)	0,13048(10)	-0,0147(3)	0,0372(6)
O57	0,8201(4)	0,11299(14)	0,4529(4)	0,0606(10)
N54	0,6936(3)	0,21624(11)	0,2296(4)	0,0299(6)
N55	0,5214(3)	0,16199(10)	0,3086(4)	0,0279(6)
N56	0,5177(3)	0,05823(11)	0,2650(4)	0,0326(7)
N57	0,3512(3)	0,15564(12)	0,4037(4)	0,0337(7)
N58	0,4438(3)	0,24008(11)	0,3817(4)	0,0326(7)
N60	0,2622(4)	0,28900(12)	0,4684(4)	0,0374(7)
C1	0,4296(4)	0,07555(13)	0,3221(4)	0,0292(7)
C2	0,3383(4)	0,04253(14)	0,3523(5)	0,0368(9)
C3	0,3372(5)	-0,01166(16)	0,3237(6)	0,0456(10)
C4	0,4277(5)	-0,03014(15)	0,2639(6)	0,0457(10)
C5	0,5170(5)	0,00576(14)	0,2382(5)	0,0392(9)
C7	0,4339(4)	0,13417(13)	0,3467(4)	0,0262(7)
C9	0,5232(3)	0,21432(13)	0,3276(4)	0,0271(7)
C11	0,3589(4)	0,20907(13)	0,4165(4)	0,0295(7)
C13	0,6192(4)	0,24580(13)	0,2829(4)	0,0285(7)
C15	0,6270(4)	0,30079(14)	0,2949(5)	0,0370(9)
C16	0,7161(5)	0,32716(14)	0,2455(5)	0,0408(9)
C17	0,7932(5)	0,29767(15)	0,1886(5)	0,0413(9)

C18	0,2621(4)	0,23594(14)	0,4704(5)	0,0336(8)
C20	0,1727(4)	0,31466(16)	0,5105(5)	0,0424(10)
C22	0,8312(4)	0,08012(15)	0,1086(5)	0,0374(9)
C23	0,9355(5)	0,0562(2)	0,0583(7)	0,0591(14)
C43	0,9386(5)	0,09232(16)	0,5500(6)	0,0452(10)
C44	1,0427(6)	0,0692(2)	0,4926(8)	0,0677(15)
C53	0,0833(5)	0,28861(18)	0,5568(6)	0,0464(10)
C54	0,0872(7)	0,2336(2)	0,5628(8)	0,0700(18)
C55	0,7797(4)	0,24237(15)	0,1847(5)	0,0364(9)
C60	0,1786(6)	0,20621(18)	0,5167(7)	0,0616(15)
O58	0,2465(4)	0,05997(12)	0,9041(4)	0,0600(10)

Tabelle 85: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn2	0,0296(3)	0,0294(3)	0,0389(4)	-0,0016(2)	0,0218(3)	0,0036(2)
O1	0,062(2)	0,0391(16)	0,078(3)	-0,0035(14)	0,0510(19)	0,0030(14)
O2	0,0443(16)	0,0389(15)	0,067(2)	-0,0056(13)	0,0350(16)	0,0045(12)
O43	0,067(2)	0,121(4)	0,047(3)	0,009(2)	0,0173(19)	0,045(2)
O48	0,0346(14)	0,0399(14)	0,0400(17)	0,0024(11)	0,0199(12)	0,0043(11)
O57	0,0516(19)	0,072(2)	0,044(2)	-0,0020(16)	0,0105(15)	0,0276(16)
N54	0,0274(14)	0,0311(14)	0,0399(19)	-0,0013(12)	0,0232(13)	0,0017(11)
N55	0,0279(14)	0,0267(14)	0,0360(18)	-0,0008(11)	0,0208(13)	-0,0002(11)
N56	0,0327(15)	0,0284(14)	0,0398(19)	0,0012(12)	0,0196(14)	0,0029(11)
N57	0,0359(16)	0,0316(15)	0,043(2)	-0,0025(13)	0,0266(15)	-0,0037(12)
N58	0,0329(15)	0,0295(14)	0,045(2)	-0,0043(12)	0,0265(14)	-0,0023(12)
N60	0,0384(16)	0,0349(16)	0,052(2)	-0,0039(14)	0,0326(16)	0,0016(13)
C1	0,0271(16)	0,0311(17)	0,0302(19)	0,0016(13)	0,0143(14)	0,0011(13)
C2	0,0355(19)	0,0340(18)	0,045(2)	0,0004(16)	0,0224(17)	-0,0049(15)
C3	0,047(2)	0,037(2)	0,055(3)	0,0002(18)	0,025(2)	-0,0070(17)
C4	0,053(2)	0,0313(19)	0,055(3)	-0,0034(17)	0,028(2)	-0,0027(17)
C5	0,047(2)	0,0279(17)	0,047(3)	-0,0028(15)	0,0257(19)	0,0010(15)
C7	0,0243(15)	0,0270(15)	0,032(2)	0,0009(12)	0,0165(14)	0,0007(12)
C9	0,0246(15)	0,0260(15)	0,036(2)	-0,0024(13)	0,0184(14)	0,0001(12)
C11	0,0263(15)	0,0300(16)	0,041(2)	-0,0035(14)	0,0226(15)	-0,0023(13)
C13	0,0299(16)	0,0297(16)	0,033(2)	-0,0026(13)	0,0212(15)	0,0004(13)
C15	0,0409(19)	0,0291(17)	0,055(3)	-0,0007(16)	0,0336(19)	-0,0007(15)
C16	0,046(2)	0,0290(18)	0,061(3)	-0,0043(16)	0,036(2)	-0,0055(15)
C17	0,043(2)	0,0360(19)	0,058(3)	-0,0003(17)	0,034(2)	-0,0041(16)
C18	0,0293(17)	0,0374(18)	0,046(2)	-0,0074(15)	0,0276(17)	-0,0043(14)
C20	0,039(2)	0,045(2)	0,054(3)	-0,0016(18)	0,031(2)	0,0078(17)
C22	0,0367(19)	0,041(2)	0,041(2)	-0,0017(16)	0,0239(17)	0,0081(16)
C23	0,047(2)	0,069(3)	0,080(4)	-0,017(3)	0,045(3)	0,013(2)
C43	0,036(2)	0,041(2)	0,054(3)	-0,0031(18)	0,017(2)	0,0038(16)
C44	0,054(3)	0,071(3)	0,090(4)	0,006(3)	0,044(3)	0,012(3)
C53	0,040(2)	0,056(3)	0,059(3)	-0,010(2)	0,036(2)	-0,0008(19)
C54	0,078(4)	0,062(3)	0,120(5)	-0,019(3)	0,087(4)	-0,013(3)
C55	0,0365(19)	0,0367(19)	0,050(3)	0,0003(16)	0,0316(18)	-0,0022(15)
C60	0,076(3)	0,044(2)	0,108(5)	-0,014(3)	0,080(4)	-0,013(2)
O58	0,0425(17)	0,0392(16)	0,074(3)	-0,0022(15)	0,0073(16)	0,0003(13)

Tabelle 86: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ 

O57-Mn2-O48	170,11(13)	Mn2-O57	2,111(4)
O57-Mn2-O1	97,79(15)	Mn2-O48	2,267(3)
O48-Mn2-O1	92,06(12)	Mn2-O1	2,285(3)
O57-Mn2-O2	98,03(12)	Mn2-O2	2,305(3)
O48-Mn2-O2	88,00(11)	Mn2-N55	2,309(3)
O1-Mn2-O2	57,12(10)	Mn2-N54	2,397(3)
O57-Mn2-N55	85,01(12)	Mn2-N56	2,399(3)
O48-Mn2-N55	86,15(10)	O1-C22	1,260(5)
O1-Mn2-N55	148,61(9)	O2-C22	1,267(5)
O2-Mn2-N55	153,75(10)	O43-C43	1,245(6)
O57-Mn2-N54	92,65(12)	O57-C43	1,261(5)
O48-Mn2-N54	88,14(10)		
O1-Mn2-N54	80,45(10)		
O2-Mn2-N54	137,19(10)		
N55-Mn2-N54	68,18(9)		
O57-Mn2-N56	86,88(14)		
O48-Mn2-N56	85,76(11)		
O1-Mn2-N56	142,91(10)		
O2-Mn2-N56	85,79(11)		
N55-Mn2-N56	68,28(10)		
N54-Mn2-N56	136,32(10)		

 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$ Tabelle 87:  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$
Mn1	0,88224(9)	-0,05594(4)	0,22549(4)	0,0494(2)
O1	0,9702(5)	-0,1977(2)	0,2447(3)	0,0753(10)
O2	0,9738(7)	-0,1252(3)	0,3462(3)	0,1028(15)
O3	1,0362(8)	-0,2554(3)	0,3629(4)	0,133(2)
O4	1,4259(6)	0,0053(4)	0,2717(4)	0,137(2)
O5	1,2766(6)	-0,1017(3)	0,2184(3)	0,1012(14)
O6	1,1492(4)	-0,0009(3)	0,2570(2)	0,0810(11)
O7	0,6135(4)	-0,1140(2)	0,1866(2)	0,0680(9)
N1	0,9934(6)	-0,1957(3)	0,3187(3)	0,0724(12)
N2	1,2868(6)	-0,0339(3)	0,2512(3)	0,0679(11)
N3	0,7584(4)	0,0578(2)	0,1506(2)	0,0454(7)
N4	0,8249(5)	0,0490(2)	0,3098(2)	0,0502(8)
N5	0,6161(5)	0,1869(2)	0,1410(2)	0,0533(9)
N6	0,6331(5)	0,1221(2)	0,0214(2)	0,0499(8)
N7	0,8577(5)	-0,0738(2)	0,0891(2)	0,0476(8)
N8	0,4770(8)	0,3295(3)	0,0539(4)	0,0959(16)
C1	0,7074(5)	0,1227(3)	0,1836(3)	0,0458(9)
C2	0,5855(5)	0,1841(3)	0,0599(3)	0,0499(10)
C3	0,7186(5)	0,0598(3)	0,0696(2)	0,0443(9)

C4	0,7761(5)	-0,0137(2)	0,0349(2)	0,0446(9)
C5	0,7481(6)	-0,0208(3)	-0,0480(3)	0,0562(11)
H32	0,6914	0,0214	-0,0844	0,051(12)
C6	0,8058(7)	-0,0913(3)	-0,0751(3)	0,0629(12)
H33	0,7887	-0,0975	-0,1302	0,085(10)
C7	0,8887(7)	-0,1524(3)	-0,0200(3)	0,0629(12)
H34	0,9283	-0,2007	-0,0372	0,085(10)
C8	0,9124(6)	-0,1414(3)	0,0611(3)	0,0554(11)
H35	0,9693	-0,1832	0,0982	0,085(10)
C9	0,7546(5)	0,1211(3)	0,2738(3)	0,0458(9)
C10	0,7300(6)	0,1901(3)	0,3158(3)	0,0574(11)
H38	0,6812	0,2388	0,2882	0,066(7)
C11	0,7800(6)	0,1845(3)	0,3996(3)	0,0644(13)
H39	0,7685	0,2301	0,4299	0,066(7)
C12	0,8467(7)	0,1109(4)	0,4377(3)	0,0716(14)
H40	0,8774	0,1052	0,494	0,066(7)
C13	0,8679(7)	0,0455(3)	0,3910(3)	0,0671(13)
H41	0,9147	-0,004	0,4177	0,066(7)
C14	0,4907(6)	0,2573(3)	0,0115(3)	0,0568(11)
C15	0,4238(5)	0,2509(3)	-0,0695(2)	0,0455(9)
H44	0,4353	0,202	-0,0954	0,113(12)
C16	0,3398(7)	0,3167(4)	-0,1125(4)	0,0737(15)
H45	0,2896	0,3126	-0,1693	0,113(12)
C17	0,3245(8)	0,3906(4)	-0,0757(4)	0,0867(19)
H46	0,2678	0,4357	-0,1078	0,113(12)
C18	0,3918(9)	0,3975(4)	0,0069(4)	0,0875(18)
H47	0,3811	0,4471	0,032	0,113(12)

Tabelle 88: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{TPT})(\text{H}_2\text{O})]$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0539(4)	0,0517(4)	0,0413(4)	0,0042(3)	0,0157(3)	0,0050(3)
O1	0,086(3)	0,076(2)	0,069(2)	0,0002(19)	0,034(2)	0,0078(19)
O2	0,141(4)	0,102(3)	0,058(2)	0,009(2)	0,028(2)	0,053(3)
O3	0,150(4)	0,120(4)	0,173(5)	0,106(4)	0,113(4)	0,075(3)
O4	0,062(3)	0,171(5)	0,186(6)	-0,074(5)	0,054(3)	-0,037(3)
O5	0,104(3)	0,077(3)	0,128(4)	-0,019(3)	0,050(3)	0,000(2)
O6	0,0510(19)	0,102(3)	0,089(3)	-0,036(2)	0,0247(18)	-0,0063(19)
O7	0,0570(19)	0,077(2)	0,073(2)	-0,0034(18)	0,0270(17)	-0,0039(16)
N1	0,072(3)	0,083(3)	0,075(3)	0,028(3)	0,042(2)	0,022(2)
N2	0,055(2)	0,084(3)	0,066(3)	-0,008(2)	0,023(2)	-0,003(2)
N3	0,0508(18)	0,0453(17)	0,0383(18)	-0,0018(15)	0,0139(14)	-0,0003(15)
N4	0,0525(19)	0,057(2)	0,0404(19)	0,0017(16)	0,0163(15)	0,0047(16)
N5	0,058(2)	0,051(2)	0,050(2)	0,0058(17)	0,0183(17)	0,0042(16)
N6	0,057(2)	0,0478(19)	0,042(2)	0,0043(16)	0,0145(16)	0,0028(16)
N7	0,0514(19)	0,0484(19)	0,0439(19)	0,0003(15)	0,0183(15)	0,0023(15)
N8	0,108(4)	0,078(3)	0,104(4)	0,018(3)	0,041(3)	0,022(3)
C1	0,046(2)	0,047(2)	0,043(2)	0,0017(18)	0,0142(17)	-0,0020(17)
C2	0,046(2)	0,051(2)	0,049(3)	0,0090(19)	0,0122(19)	-0,0009(18)
C3	0,044(2)	0,046(2)	0,040(2)	0,0041(18)	0,0135(16)	-0,0025(17)
C4	0,048(2)	0,046(2)	0,040(2)	0,0028(18)	0,0165(17)	-0,0029(17)

C5	0,070(3)	0,059(3)	0,041(2)	0,004(2)	0,021(2)	0,000(2)
C6	0,077(3)	0,070(3)	0,049(3)	-0,010(2)	0,032(2)	-0,004(2)
C7	0,071(3)	0,063(3)	0,065(3)	-0,006(2)	0,036(2)	0,004(2)
C8	0,065(3)	0,055(3)	0,051(3)	0,001(2)	0,026(2)	0,006(2)
C9	0,043(2)	0,048(2)	0,046(2)	-0,0029(18)	0,0166(17)	-0,0008(17)
C10	0,064(3)	0,055(3)	0,056(3)	-0,003(2)	0,025(2)	0,001(2)
C11	0,063(3)	0,080(3)	0,053(3)	-0,018(3)	0,024(2)	-0,004(2)
C12	0,074(3)	0,096(4)	0,046(3)	-0,001(3)	0,023(2)	0,012(3)
C13	0,077(3)	0,076(3)	0,046(3)	0,006(2)	0,019(2)	0,016(3)
C14	0,056(3)	0,049(2)	0,067(3)	0,010(2)	0,024(2)	0,0021(19)
C15	0,048(2)	0,045(2)	0,038(2)	0,0115(17)	0,0095(17)	0,0001(17)
C16	0,065(3)	0,080(4)	0,073(4)	0,020(3)	0,021(3)	-0,001(3)
C17	0,083(4)	0,080(4)	0,094(5)	0,040(4)	0,029(3)	0,026(3)
C18	0,107(5)	0,067(3)	0,090(5)	0,022(3)	0,038(4)	0,034(3)

Tabelle 89: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TPT)(H<sub>2</sub>O)]

O6-Mn1-O7	176,59(14)	N3-Mn1-N4	69,17(12)	Mn1-O6	2,186(4)
O6-Mn1-N3	89,96(15)	O2-Mn1-N4	80,89(14)	Mn1-O7	2,210(3)
O7-Mn1-N3	89,59(13)	N7-Mn1-N4	138,66(12)	Mn1-N3	2,261(3)
O6-Mn1-O2	90,49(18)	O1-Mn1-N4	134,74(13)	Mn1-O2	2,263(4)
O7-Mn1-O2	91,59(18)	N1-O1-Mn1	92,7(3)	Mn1-N7	2,342(4)
N3-Mn1-O2	149,99(14)	N1-O2-Mn1	97,4(3)	Mn1-O1	2,377(4)
O6-Mn1-N7	91,20(14)	N2-O6-Mn1	127,5(3)	Mn1-N4	2,395(4)
O7-Mn1-N7	85,48(13)	O3-N1-O1	123,3(6)	O1-N1	1,241(6)
N3-Mn1-N7	69,54(12)	O3-N1-O2	121,3(6)	O2-N1	1,265(6)
O2-Mn1-N7	140,44(14)	O1-N1-O2	115,4(4)	O3-N1	1,203(6)
O6-Mn1-O1	98,21(15)	O4-N2-O5	120,1(5)	O4-N2	1,213(6)
O7-Mn1-O1	80,85(14)	O4-N2-O6	119,3(5)	O5-N2	1,222(6)
N3-Mn1-O1	154,81(13)	O5-N2-O6	120,2(4)	O6-N2	1,258(5)
O2-Mn1-O1	54,26(14)				
N7-Mn1-O1	86,42(13)				
O6-Mn1-N4	86,82(13)				
O7-Mn1-N4	96,17(13)				

1.19 [MnCl(TPT)(maleat)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)Tabelle 90: [MnCl(TPT)(maleat)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O): Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> · 10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Mn1	0,7983(5)	0,0706(4)	0,2851(4)	0,0117(15)
Cl2	1,0246(14)	-0,0565(10)	0,3011(8)	0,046(4)
Cl3	1,3664(13)	-0,2853(10)	-0,3047(8)	0,052(3)
C4	1,121(3)	-0,155(2)	-0,3260(19)	0,000(5)
C9	0,979(3)	-0,263(2)	-0,2351(19)	0,009(6)
C1	0,847(4)	-0,372(3)	-0,380(2)	0,017(7)
C7	1,333(6)	0,113(4)	-0,326(3)	0,065(12)
C3	1,006(5)	-0,200(3)	-0,387(3)	0,034(9)
C6	1,280(5)	0,007(4)	-0,343(3)	0,029(9)

C2	0,931(6)	-0,302(4)	-0,435(3)	0,049(11)
C5	1,177(8)	-0,060(6)	-0,284(4)	0,151(17)
C8	0,872(5)	-0,361(4)	-0,273(3)	0,043(10)

Tabelle 91: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [MnCl(TPT)(maleat)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)

C5-C4-C3	142(4)	Mn1-Cl2	2,351(13)
C8-C1-C2	123(3)	C4-C5	1,19(6)
C2-C3-C4	147(4)	C4-C3	1,19(4)
C7-C6-C5	130(4)	C9-C8	1,39(5)
C3-C2-C1	119(4)	C1-C8	1,37(5)
C4-C5-C6	116(5)	C1-C2	1,39(5)
C1-C8-C9	108(3)	C7-C6	1,23(5)
		C3-C2	1,32(5)
		C6-C5	1,49(7)

[MnBr(TPT)(maleat)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)Tabelle 93: [MnBr(TPT)(maleat)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O): Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Br1	0,90371(15)	0,80099(14)	0,31459(10)	0,0467(5)
Mn1	0,71486(19)	0,59740(18)	0,27586(12)	0,0326(5)
C1	0,7086(11)	0,5561(11)	0,0255(7)	0,028(2)
O1	0,8722(9)	0,4287(8)	0,2889(6)	0,051(2)
O2	0,7451(9)	0,5271(9)	0,4274(6)	0,056(3)
C2	0,3507(11)	0,8963(11)	0,0064(7)	0,030(3)
N1	0,5824(10)	0,6928(9)	0,1768(6)	0,031(2)
N2	0,7684(9)	0,4942(8)	0,0874(6)	0,027(2)
N3	0,3604(10)	0,8437(9)	-0,0992(6)	0,036(2)
C3	0,8339(13)	0,4435(12)	0,3836(9)	0,042(3)
C4	0,9029(14)	0,3568(12)	0,4427(8)	0,042(3)
N4	0,5418(9)	0,7461(9)	0,3801(6)	0,032(2)
C5	0,8344(13)	0,4118(12)	-0,1236(9)	0,045(3)
C6	0,8624(11)	0,3911(11)	0,0486(8)	0,036(3)
C7	0,4522(11)	0,8072(10)	0,3315(7)	0,032(3)
C8	0,3365(13)	0,8876(12)	0,3782(8)	0,043(3)
O3	1,2045(10)	0,1501(10)	0,3219(8)	0,081(3)
C9	0,7356(12)	0,5211(12)	-0,0841(8)	0,039(3)
C10	0,2808(13)	0,9059(12)	-0,1562(8)	0,041(3)
C11	0,1913(14)	1,0163(12)	-0,1092(9)	0,048(3)
C12	0,4110(14)	0,8484(12)	0,5373(9)	0,050(3)
C13	0,5261(12)	0,7661(11)	0,4795(8)	0,038(3)
C14	1,0079(14)	0,2628(12)	0,4178(9)	0,049(3)
C15	0,2638(12)	1,0080(11)	0,0599(8)	0,038(3)
C16	0,3181(15)	0,9082(13)	0,4846(9)	0,050(4)
O5	1,0764(10)	0,2746(10)	0,2444(6)	0,068(3)
C17	1,1027(13)	0,2255(12)	0,3225(10)	0,049(3)
C18	0,8960(13)	0,3467(12)	-0,0590(9)	0,042(3)
C19	0,1845(14)	1,0716(11)	-0,0009(9)	0,046(3)
N5	0,4066(9)	0,8568(9)	0,1671(6)	0,033(2)
N6	0,5270(9)	0,7239(9)	0,0132(6)	0,030(2)

C20	0,6011(11)	0,6669(10)	0,0740(7)	0,028(2)
C21	0,4794(11)	0,7855(10)	0,2185(7)	0,028(2)
C22	0,4362(11)	0,8217(11)	0,0663(7)	0,029(3)

Tabelle 94: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{MnBr}(\text{TPT})(\text{maleat})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br1	0,0431(10)	0,0495(9)	0,0454(8)	0,0125(6)	0,0075(6)	0,0014(6)
Mn1	0,0296(13)	0,0391(11)	0,0296(10)	0,0116(8)	0,0039(8)	0,0141(9)
C1	0,022(7)	0,037(6)	0,023(5)	0,011(5)	-0,001(4)	0,004(5)
O1	0,052(6)	0,067(6)	0,042(5)	0,030(4)	-0,004(4)	0,010(4)
O2	0,042(6)	0,054(5)	0,062(5)	0,004(4)	-0,007(4)	0,020(5)
C2	0,023(8)	0,042(7)	0,030(6)	0,019(5)	-0,006(5)	0,000(5)
N1	0,031(6)	0,031(5)	0,025(4)	0,003(3)	-0,001(4)	0,010(4)
N2	0,025(6)	0,034(5)	0,025(4)	0,014(4)	0,007(4)	0,011(4)
N3	0,046(7)	0,045(6)	0,022(5)	0,017(4)	0,001(4)	0,007(5)
C3	0,036(9)	0,035(7)	0,053(8)	0,012(6)	-0,020(6)	-0,001(6)
C4	0,057(10)	0,042(7)	0,031(6)	0,018(5)	0,001(6)	0,019(6)
N4	0,038(6)	0,039(5)	0,023(4)	0,014(4)	0,008(4)	0,012(4)
C5	0,027(8)	0,048(8)	0,053(7)	0,009(6)	0,007(6)	0,008(6)
C6	0,021(7)	0,035(6)	0,041(6)	-0,002(5)	0,009(5)	0,003(5)
C7	0,038(8)	0,028(6)	0,029(6)	0,010(5)	0,007(5)	0,013(5)
C8	0,042(9)	0,045(7)	0,045(7)	0,015(6)	0,019(6)	0,018(6)
O3	0,056(8)	0,076(7)	0,114(8)	0,033(6)	0,015(6)	0,040(6)
C9	0,036(8)	0,047(7)	0,029(6)	0,005(5)	0,013(5)	0,021(6)
C10	0,042(9)	0,052(8)	0,042(7)	0,033(6)	-0,002(6)	0,002(6)
C11	0,050(9)	0,047(7)	0,058(8)	0,033(6)	0,004(6)	0,008(6)
C12	0,061(10)	0,043(7)	0,043(7)	0,010(6)	0,020(6)	0,017(6)
C13	0,042(8)	0,038(7)	0,031(6)	0,007(5)	0,009(5)	0,000(5)
C14	0,046(9)	0,043(7)	0,058(8)	0,018(6)	-0,002(6)	0,003(6)
C15	0,035(8)	0,037(6)	0,047(7)	0,019(5)	0,004(5)	0,011(5)
C16	0,066(10)	0,046(8)	0,040(7)	0,016(6)	0,021(6)	0,016(7)
O5	0,072(8)	0,095(7)	0,051(5)	0,042(5)	0,018(5)	0,027(5)
C17	0,035(9)	0,044(7)	0,061(8)	0,008(6)	0,008(6)	0,020(6)
C18	0,041(9)	0,037(7)	0,047(7)	0,011(5)	-0,004(6)	0,013(6)
C19	0,055(9)	0,037(7)	0,049(7)	0,018(6)	-0,001(6)	0,010(6)
N5	0,038(7)	0,033(5)	0,035(5)	0,020(4)	0,005(4)	0,015(4)
N6	0,032(6)	0,034(5)	0,025(4)	0,010(4)	-0,001(4)	0,009(4)
C20	0,022(7)	0,038(6)	0,026(5)	0,012(5)	0,002(4)	0,004(5)
C21	0,024(7)	0,032(6)	0,022(5)	0,000(4)	-0,001(4)	0,001(5)
C22	0,022(7)	0,035(6)	0,033(6)	0,016(5)	0,008(5)	0,008(5)
O4	0,043(6)	0,042(5)	0,038(4)	0,013(4)	-0,006(4)	0,004(4)

Tabelle 95: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in [MnBr(TPT)(maleat)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)

N1-Mn1-O4	84,6(3)	Br1-Mn1	2,601(3)
N1-Mn1-O1	150,0(3)	Mn1-N1	2,260(8)
O4-Mn1-O1	87,4(3)	Mn1-O4	2,292(8)
N1-Mn1-N4	70,2(3)	Mn1-O1	2,309(8)
O4-Mn1-N4	86,4(3)	Mn1-N4	2,375(8)
O1-Mn1-N4	138,1(3)	Mn1-O2	2,396(9)
N1-Mn1-O2	150,5(3)	Mn1-N2	2,483(7)
O4-Mn1-O2	82,9(3)	O1-C3	1,303(13)
O1-Mn1-O2	55,7(3)	O2-C3	1,210(13)
N4-Mn1-O2	82,4(3)	O3-C17	1,229(13)
N1-Mn1-N2	68,0(3)	O5-C17	1,327(14)
O4-Mn1-N2	82,7(3)		
O1-Mn1-N2	82,4(3)		
N4-Mn1-N2	137,5(3)		
O2-Mn1-N2	136,1(3)		
N1-Mn1-Br1	92,3(2)		
O4-Mn1-Br1	176,5(2)		
O1-Mn1-Br1	94,6(2)		
N4-Mn1-Br1	94,1(2)		
O2-Mn1-Br1	100,6(2)		
N2-Mn1-Br1	94,7(2)		

**[Mn<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>(amtri)<sub>6</sub>]**Tabelle 96: [Mn<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>(amtri)<sub>6</sub>]: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Mn1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0197(2)
Mn2	0,0000	0,0000	0,24126(4)	0,0199(2)
Cl1	0,17073(6)	0,16729(6)	0,31634(4)	0,0293(2)
N4	-0,33211(19)	-0,25943(19)	0,11515(12)	0,0229(5)
N3	-0,15446(19)	-0,1216(2)	0,07654(12)	0,0252(5)
C2	-0,2644(2)	-0,1961(2)	0,05407(16)	0,0264(6)
H1	-0,299(3)	-0,205(3)	0,006(2)	0,048(10)
C1	-0,2589(2)	-0,2201(2)	0,17704(15)	0,0263(6)
H2	-0,282(3)	-0,244(3)	0,226(2)	0,052(10)
N1	-0,1503(2)	-0,1364(2)	0,15661(12)	0,0259(5)
N2	-0,4558(2)	-0,3477(2)	0,11682(16)	0,0367(6)
H3	-0,473(4)	-0,403(4)	0,081(2)	0,058(12)
H4	-0,493(3)	-0,312(4)	0,101(2)	0,052(12)

Tabelle 97: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren U<sub>ij</sub> (10<sup>-4</sup> pm<sup>2</sup>) von [Mn<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>(amtri)<sub>6</sub>]

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Mn1	0,0232(3)	0,0232(3)	0,0128(4)	0,000	0,000	0,01158(16)
Mn2	0,0223(2)	0,0223(2)	0,0150(3)	0,000	0,000	0,01113(12)
Cl1	0,0264(4)	0,0283(4)	0,0291(4)	-0,0030(3)	-0,0049(3)	0,0104(3)
N4	0,0214(11)	0,0192(10)	0,0239(11)	-0,0008(8)	0,0001(9)	0,0069(9)
N3	0,0235(11)	0,0318(12)	0,0161(10)	0,0011(9)	0,0003(8)	0,0108(10)
C2	0,0264(14)	0,0277(14)	0,0192(13)	-0,0006(11)	-0,0016(11)	0,0091(12)
C1	0,0299(15)	0,0290(14)	0,0168(13)	0,0018(11)	0,0006(11)	0,0123(12)
N1	0,0265(12)	0,0308(12)	0,0153(10)	-0,0005(9)	-0,0027(9)	0,0105(10)
N2	0,0228(13)	0,0264(13)	0,0426(15)	0,0047(12)	-0,0009(11)	-0,0015(11)

Tabelle 98: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in  $[\text{Mn}_3\text{Cl}_6(\text{amtri})_6]$ 

N3-Mn1-N3	6x	88,88(8)	Mn1-N3	6x	2,230(2)
N3-Mn1-N3		180,00(14)	Mn2-N1	3x	2,344(2)
N3-Mn1-N3		180,00(11)	Mn2-Cl1	3x	2,5168(7)
N3-Mn1-N3	6x	91,12(8)	N4-C1		1,336(3)
N3-Mn1-N3		180,0(2)	N4-C2		1,342(3)
N1-Mn2-N1	3x	85,68(8)	N4-N2		1,412(3)
N1-Mn2-Cl1	3x	171,88(6)	N3-C2		1,302(3)
N1-Mn2-Cl1	3x	86,66(6)	N3-N1		1,391(3)
N1-Mn2-Cl1	3x	91,07(6)	C1-N1		1,308(4)
Cl1-Mn2-Cl1	3x	96,17(3)			
C2-N3-Mn1		126,34(17)			
N1-N3-Mn1		126,50(16)			
N3-C2-N4		110,2(2)			
C1-N1-Mn2		125,69(17)			
N3-N1-Mn2		125,69(16)			

 $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$ Tabelle 99:  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$
Mn1	0	0	0,5	0,0290(12)
Cl1	-0,0312(3)	0,25	0,7170(5)	0,0240(13)
Cl2	0,1467(3)	-0,0755(7)	0,6844(8)	0,087(2)
N1	0,0752(6)	0,1633(14)	0,2874(13)	0,033(3)
N2	0,1538(8)	0,25	0,0378(17)	0,026(3)
N3	0,2077(9)	0,25	-0,1384(18)	0,046(5)
C1	0,1222(7)	0,1147(16)	0,1321(14)	0,030(3)

Tabelle 100: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{pm}^2$ ) von  $[\text{MnCl}_2\text{Cl}_{2/2}(\text{amtri})_{2/2}]_{\infty}$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0251(15)	0,042(2)	0,0203(15)	-0,0149(11)	0,0100(8)	-0,0128(11)
Cl1	0,031(2)	0,026(2)	0,014(2)	0	0,0026(14)	0
Cl2	0,070(3)	0,082(4)	0,110(4)	-0,050(3)	0,019(2)	-0,015(2)
N1	0,020(5)	0,059(7)	0,021(5)	0,000(4)	0,010(4)	0,008(4)
N2	0,015(6)	0,049(10)	0,015(6)	0	0,000(5)	0

N3	0,017(7)	0,109(15)	0,012(7)	0	0,013(5)	0
C1	0,027(6)	0,049(9)	0,015(5)	0,003(5)	0,004(4)	0,006(5)

**Tabelle 101: Ausgewählte Abstände [Å] und [MnCl<sub>2</sub>Cl<sub>2/2</sub>(amtri)<sub>2/2</sub>]<sub>∞</sub>**

Mn1-N1	2x	2,250(9)
Mn1-Cl2	2x	2,531(6)
Mn1-Cl1	3x	2,557(2)
N1-C1		1,327(14)
N1-N1		1,40(2)
N2-C1	2x	1,352(14)

**[MnBr<sub>2</sub>(ambenz)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>]**

**Tabelle 102: [MnBr<sub>2</sub>(ambenz)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>]: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> ·10 <sup>-1</sup> /pm <sup>2</sup>
Br1	-0,26504(4)	0,21283(4)	1,05580(4)	0,04012(16)
Mn1	0	0	10.000	0,02800(18)
O1	0,1527(3)	0,2172(3)	0,8043(2)	0,0385(5)
O2	-0,1227(3)	-0,0679(3)	0,8630(2)	0,0341(5)
N1	0,2315(5)	0,4112(4)	0,8796(4)	0,0484(8)
N2	0,4059(4)	0,8720(4)	0,1913(3)	0,0382(6)
C1	0,2603(4)	0,5058(4)	0,6266(3)	0,0280(6)
C2	0,3566(4)	0,6676(4)	0,5804(3)	0,0321(6)
C3	0,2133(4)	0,4710(4)	0,5241(4)	0,0361(7)
C4	0,2107(4)	0,3704(4)	0,7763(3)	0,0310(6)
C5	0,2600(4)	0,5900(4)	0,3816(4)	0,0381(7)
C6	0,4044(4)	0,7871(4)	0,4379(4)	0,0343(7)
C7	0,3587(4)	0,7503(4)	0,3355(3)	0,0294(6)
C8	-0,1208(9)	-0,2151(9)	0,7010(7)	0,0724(14)
C9	-0,0240(5)	-0,0876(6)	0,7249(4)	0,0542(10)
H1	0,474(5)	0,888(5)	0,410(4)	0,037(9)
H2	0,410(5)	0,700(5)	0,640(4)	0,049(10)
H3	0,159(5)	0,371(5)	0,552(4)	0,047(10)
H4	0,248(6)	0,531(7)	0,861(5)	0,067(13)
H5	0,197(7)	0,334(7)	0,959(6)	0,064(14)
H6	0,498(6)	0,946(6)	0,169(5)	0,051(11)
H7	-0,047(7)	-0,203(7)	0,610(6)	0,079(16)
H8	0,407(5)	0,835(5)	0,143(5)	0,041(13)
H9	-0,211(8)	-0,168(7)	0,689(6)	0,075(17)
H10	-0,141(11)	-0,329(12)	0,785(10)	0,16(3)
H11	0,227(5)	0,571(5)	0,309(5)	0,050(11)

Tabelle 103: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br1	0,0430(2)	0,0362(2)	0,0504(3)	-0,02427(18)	-0,01933(16)	0,00544(12)
Mn1	0,0356(3)	0,0220(3)	0,0239(3)	-0,0072(3)	-0,0086(2)	-0,0038(2)
O1	0,0541(13)	0,0250(10)	0,0280(12)	-0,0064(10)	-0,0076(10)	-0,0073(9)
O2	0,0432(12)	0,0347(11)	0,0269(11)	-0,0124(10)	-0,0149(9)	0,0032(9)
N1	0,084(2)	0,0271(15)	0,0287(16)	-0,0057(14)	-0,0171(15)	-0,0125(14)
N2	0,0424(16)	0,0383(15)	0,0287(16)	-0,0045(14)	-0,0146(12)	-0,0046(12)
C1	0,0300(14)	0,0239(14)	0,0261(16)	-0,0069(13)	-0,0085(11)	0,0029(10)
C2	0,0392(16)	0,0279(14)	0,0302(17)	-0,0104(14)	-0,0137(13)	-0,0006(11)
C3	0,0414(17)	0,0261(15)	0,0382(19)	-0,0076(15)	-0,0144(14)	-0,0083(12)
C4	0,0343(15)	0,0240(14)	0,0310(17)	-0,0108(13)	-0,0071(12)	0,0005(11)
C5	0,0457(18)	0,0355(16)	0,0346(19)	-0,0081(15)	-0,0207(14)	-0,0027(13)
C6	0,0368(16)	0,0261(14)	0,0338(18)	-0,0042(14)	-0,0119(13)	-0,0053(12)
C7	0,0262(14)	0,0314(14)	0,0272(16)	-0,0065(13)	-0,0109(11)	0,0030(11)
C8	0,093(4)	0,081(4)	0,070(4)	-0,055(3)	-0,033(3)	0,014(3)
C9	0,056(2)	0,079(3)	0,037(2)	-0,035(2)	-0,0132(17)	0,0023(19)

Tabelle 104: Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{MnBr}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ 

O1-Mn1-O1	180,00(10)	Br1-Mn1 2x	2,7080(6)
O1-Mn1-O2 2x	87,73(8)	Mn1-O1 2x	2,152(2)
O1-Mn1-O2 2x	92,27(8)	Mn1-O2 2x	2,259(2)
O2-Mn1-O2	180	O1-C4	1,254(3)
O1-Mn1-Br1 2x	89,75(6)	O2-C9	1,452(4)
O1-Mn1-Br1 2x	90,25(6)		
O2-Mn1-Br1 2x	88,88(6)		
O2-Mn1-Br1 2x	91,12(6)		
Br1-Mn1-Br1	180,000(1)		
C4-O1-Mn1	135,1(2)		
C9-O2-Mn1	125,2(2)		

 **$[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$** Tabelle 105:  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}} \cdot 10^{-1} / \text{pm}^2$
Mn1	0	0	0,5	0,0395(2)
Cl2	0,24796(9)	-0,20217(9)	0,45190(8)	0,0514(2)
O1	0,1575(3)	0,2236(2)	0,30431(19)	0,0496(4)
O2	-0,1250(3)	-0,0738(2)	0,36196(19)	0,0460(4)
N1	0,2328(4)	0,4277(3)	0,3825(3)	0,0614(7)
N2	0,4136(3)	0,8825(3)	-0,3120(2)	0,0497(5)
C1	0,2142(3)	0,3807(3)	0,2779(3)	0,0429(5)
C2	0,2664(3)	0,5177(3)	0,1263(2)	0,0405(5)

C3	0,2150(4)	0,4792(4)	0,0239(3)	0,0475(5)
C4	0,2619(4)	0,5991(4)	-0,1190(3)	0,0497(6)
C5	0,3678(4)	0,6820(3)	0,0802(3)	0,0462(5)
C6	0,4172(4)	0,8018(3)	-0,0647(3)	0,0465(5)
C7	0,3663(3)	0,7605(3)	-0,1654(3)	0,0422(5)
C14	-0,0247(5)	-0,0910(5)	0,2243(3)	0,0654(8)
C15	-0,1208(9)	-0,2192(7)	0,1940(6)	0,0868(13)
H1	0,494(5)	0,909(6)	-0,101(5)	0,076(11)
H3	0,153(5)	0,376(6)	0,051(4)	0,070(11)
H4	0,517(6)	0,952(6)	-0,337(5)	0,083(13)
H5	0,396(6)	0,840(6)	-0,371(5)	0,075(12)
H6	0,219(5)	0,565(5)	-0,180(4)	0,063(10)
H8	0,436(5)	0,716(5)	0,141(4)	0,071(10)
H10	0,186(6)	0,340(7)	0,478(5)	0,091(14)
H11	-0,227(8)	-0,195(8)	0,193(6)	0,105(19)
H12	0,254(5)	0,555(6)	0,373(4)	0,070(10)
H13	-0,150(9)	-0,356(10)	0,289(8)	0,14(2)
H2	-0,068(9)	-0,238(9)	0,115(7)	0,14(2)

Tabelle 106: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0487(3)	0,0333(3)	0,0355(3)	-0,01177(19)	-0,0140(2)	0,00057(19)
Cl2	0,0555(4)	0,0449(3)	0,0614(4)	-0,0261(3)	-0,0231(3)	0,0079(3)
O1	0,0666(11)	0,0351(8)	0,0389(8)	-0,0108(7)	-0,0106(8)	-0,0039(7)
O2	0,0572(10)	0,0451(9)	0,0405(8)	-0,0176(7)	-0,0213(7)	0,0076(7)
N1	0,098(2)	0,0419(12)	0,0408(11)	-0,0118(9)	-0,0226(12)	-0,0068(12)
N2	0,0527(12)	0,0482(12)	0,0386(10)	-0,0049(9)	-0,0160(9)	-0,0013(10)
C1	0,0497(12)	0,0365(10)	0,0391(11)	-0,0130(9)	-0,0122(9)	0,0039(9)
C2	0,0440(11)	0,0358(10)	0,0387(10)	-0,0110(8)	-0,0141(9)	0,0046(9)
C3	0,0543(14)	0,0397(12)	0,0474(13)	-0,0133(10)	-0,0188(11)	-0,0040(10)
C4	0,0589(14)	0,0479(13)	0,0438(12)	-0,0143(10)	-0,0220(11)	-0,0023(11)
C5	0,0556(13)	0,0406(11)	0,0428(12)	-0,0126(10)	-0,0203(10)	0,0006(10)
C6	0,0502(13)	0,0391(11)	0,0450(12)	-0,0092(10)	-0,0165(10)	-0,0033(10)
C7	0,0421(11)	0,0414(11)	0,0399(11)	-0,0101(9)	-0,0162(9)	0,0055(9)
C14	0,076(2)	0,080(2)	0,0493(15)	-0,0338(15)	-0,0221(14)	0,0055(17)
C15	0,117(4)	0,091(3)	0,083(3)	-0,058(3)	-0,045(3)	0,019(3)

Tabelle 107: Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{MnCl}_2(\text{ambenz})_2(\text{EtOH})_2]$ 

O1-Mn1-O1	180,00(9)	Mn1-O1 2x	2,1711(18)
O1-Mn1-O2 2x	88,39(7)	Mn1-O2 2x	2,2397(17)
O1-Mn1-O2 2x	91,61(7)	Mn1-Cl2 2x	2,5375(8)
O2-Mn1-O2	180	O1-C1	1,249(3)
O1-Mn1-Cl2 2x	89,60(6)	O2-C14	1,443(3)
O1-Mn1-Cl2 2x	90,40(6)		
O2-Mn1-Cl2 2x	89,09(5)		
O2-Mn1-Cl2 2x	90,91(5)		
Cl2-Mn1-Cl2	180		
C1-O1-Mn1	134,98(16)		

---

C14-O2-Mn1	124,22(18)
O1-C1-N1	121,3(2)
O1-C1-C2	119,9(2)

---



---

**[Mn<sub>3</sub>(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)](CH<sub>3</sub>CN)**

**Tabelle 108: [Mn<sub>3</sub>(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)](CH<sub>3</sub>CN): Atomlagen und äquivalente Verschiebungparameter**

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm
Mn1	0,47736(6)	0,64282(6)	0,22437(5)	0,0209(2)
Mn2	0,63379(6)	0,40166(6)	0,32881(5)	0,0205(2)
Mn3	0,38840(6)	0,50589(7)	0,39227(4)	0,0212(2)
O1	0,7063(3)	0,4672(3)	0,2379(3)	0,0374(9)
O2	0,6471(3)	0,6532(3)	0,2154(3)	0,0331(8)
O3	0,6938(3)	0,2185(3)	0,2953(2)	0,0253(7)
O4	0,7348(3)	0,1363(3)	0,1857(2)	0,0375(9)
O5	0,5054(3)	0,3681(3)	0,4881(2)	0,0242(7)
O6	0,5711(3)	0,2687(3)	0,3995(2)	0,0244(7)
O7	0,7110(3)	0,5236(4)	0,5253(2)	0,0363(9)
O8	0,5266(3)	0,5429(3)	0,3448(2)	0,0189(7)
O9	0,3951(3)	0,4931(3)	0,1401(2)	0,0299(8)
O10	0,4770(3)	0,3281(3)	0,2138(2)	0,0225(7)
O11	0,2875(4)	0,3785(4)	0,2919(3)	0,038(1)
O12	0,7945(3)	0,4375(4)	0,4433(2)	0,044(1)
C1	0,9182(7)	0,486(1)	0,5963(6)	0,077(3)
C2	0,7151(4)	0,5689(5)	0,2149(3)	0,028(1)
C3	0,8101(7)	0,5968(8)	0,1818(7)	0,060(2)
C4	0,5418(4)	0,2745(4)	0,4661(3)	0,0185(9)
C5	0,3957(4)	0,3834(4)	0,1514(3)	0,022(1)
C6	0,2938(6)	0,3122(6)	0,0845(4)	0,037(1)
C7	0,7993(4)	0,4832(5)	0,5163(3)	0,030(1)
C8	0,7612(4)	0,1971(4)	0,2555(3)	0,022(1)
C9	0,8835(6)	0,2476(8)	0,2968(6)	0,048(2)
C10	0,5484(7)	0,1654(6)	0,5196(5)	0,048(2)
C11	0,9656(6)	0,1208(7)	0,5889(5)	0,065(2)
C12	0,852(2)	0,150(2)	0,517(2)	0,17(1)
N1	1,0502(7)	0,0988(9)	0,6470(5)	0,110(3)
H1	0,290(7)	0,301(8)	0,282(5)	0,08(3)
H2	0,894(6)	0,280(6)	0,257(5)	0,05(2)
H3	0,926(9)	0,464(9)	0,649(7)	0,12(4)
H4	0,553(8)	0,193(8)	0,592(6)	0,09(3)
H5	0,896(6)	0,317(7)	0,330(5)	0,06(2)
H6	0,215(8)	0,398(7)	0,250(6)	0,08(3)
H7	0,324(8)	0,280(8)	0,036(6)	0,11(3)
H9	0,234(7)	0,352(7)	0,044(5)	0,08(3)
H11	0,795(8)	0,656(9)	0,143(6)	0,10(3)
H12	0,570(9)	0,105(9)	0,510(6)	0,11(4)

---

H13	0,279(6)	0,244(6)	0,112(4)	0,05(2)
H14	0,92(1)	0,57(1)	0,595(7)	0,11(5)
H15	0,942(8)	0,189(8)	0,331(6)	0,09(3)
H16	0,854(8)	0,532(8)	0,172(6)	0,11(3)
H17	0,847(8)	0,674(9)	0,224(6)	0,10(3)
H18	0,97(1)	0,50(1)	0,576(7)	0,13(4)
H19	0,62(1)	0,19(1)	0,583(9)	0,15(5)
H20	0,84(1)	0,14(2)	0,51(1)	0,11(7)
H21	0,851(9)	0,223(9)	0,490(7)	0,10(4)

Tabelle 109: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0233(4)	0,0163(4)	0,0252(4)	0,0040(3)	0,0119(3)	0,0028(3)
Mn2	0,0217(4)	0,0162(4)	0,0238(3)	-0,0001(3)	0,0094(3)	0,0000(3)
Mn3	0,0233(4)	0,0211(4)	0,0200(3)	0,0009(3)	0,0095(3)	0,0015(3)
O1	0,048(2)	0,026(2)	0,051(2)	0,0089(17)	0,033(2)	0,0033(17)
O2	0,0302(19)	0,022(2)	0,056(2)	0,0048(16)	0,0263(18)	0,0036(15)
O3	0,0188(16)	0,026(2)	0,0348(18)	-0,0035(14)	0,0143(15)	-0,0027(13)
O4	0,034(2)	0,038(3)	0,045(2)	-0,0228(18)	0,0211(18)	-0,0151(17)
O5	0,0317(19)	0,021(2)	0,0209(16)	-0,0018(13)	0,0118(14)	0,0047(14)
O6	0,039(2)	0,017(2)	0,0232(16)	-0,0026(13)	0,0183(15)	-0,0039(14)
O7	0,0294(19)	0,053(3)	0,0308(19)	0,0028(16)	0,0169(16)	0,0030(17)
O8	0,0218(16)	0,0148(18)	0,0242(16)	0,0017(12)	0,0137(13)	0,0016(12)
O9	0,041(2)	0,016(2)	0,0294(17)	0,0020(14)	0,0114(15)	0,0028(15)
O10	0,0252(17)	0,019(2)	0,0186(16)	0,0018(12)	0,0043(13)	-0,0020(14)
O11	0,035(2)	0,030(3)	0,040(2)	-0,0154(17)	0,0055(19)	0,0010(17)
O12	0,029(2)	0,065(3)	0,035(2)	-0,0213(19)	0,0107(17)	-0,0036(19)
C1	0,029(4)	0,149(12)	0,040(4)	-0,028(5)	0,002(3)	-0,022(5)
C2	0,026(3)	0,031(4)	0,032(3)	-0,002(2)	0,017(2)	-0,002(2)
C3	0,053(4)	0,043(5)	0,110(6)	0,025(5)	0,062(5)	0,012(4)
C4	0,025(2)	0,014(3)	0,015(2)	-0,0049(17)	0,0068(18)	-0,0023(18)
C5	0,029(3)	0,019(3)	0,015(2)	-0,0009(17)	0,0079(19)	0,0039(19)
C6	0,035(3)	0,030(4)	0,035(3)	-0,004(2)	0,003(3)	-0,005(3)
C7	0,023(2)	0,038(4)	0,028(3)	-0,004(2)	0,008(2)	-0,009(2)
C8	0,016(2)	0,017(3)	0,030(2)	-0,0064(19)	0,006(2)	0,0004(17)
C9	0,027(3)	0,052(5)	0,066(5)	-0,019(4)	0,019(3)	-0,014(3)
C10	0,085(5)	0,024(4)	0,054(4)	0,012(3)	0,047(4)	0,009(3)
C11	0,040(4)	0,074(6)	0,065(5)	0,019(4)	0,006(4)	-0,009(3)
C12	0,088(10)	0,131(16)	0,168(17)	0,097(14)	-0,071(10)	-0,027(9)
N1	0,055(4)	0,147(9)	0,090(5)	0,039(5)	-0,009(4)	-0,007(5)

Tabelle 110: Ausgewählte Abstände [Å] in  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$ 

At1-At2	Abstand	At1-At2	Abstand
---------	---------	---------	---------

Mn1-O9	2,153(4)	O3-C8	1,264(6)
Mn1-O2	2,170(3)	O3-Mn1	2,189(3)
Mn1-O3	2,189(3)	O4-C8	1,240(6)
Mn1-O10	2,295(3)	O4-Mn3	2,129(3)
Mn1-O6	2,319(3)	O5-C4	1,260(5)
Mn2-O12	2,129(4)	O5-Mn3	2,325(3)
Mn2-O1	2,134(3)	O6-C4	1,263(5)
Mn2-O8	2,162(3)	O6-Mn1	2,319(3)
Mn2-O6	2,210(3)	O7-C7	1,248(6)
Mn2-O10	2,227(3)	O7-Mn3	2,169(3)
Mn2-O3	2,342(3)	O9-C5	1,257(6)
Mn3-O4	2,129(3)	O10-C5	1,262(5)
Mn3-O11	2,147(4)	O10-Mn1	2,295(3)
Mn3-O7	2,169(3)	O12-C7	1,260(6)
Mn3-O8	2,180(3)	C1-C7	1,511(8)
Mn3-O5	2,258(3)	C2-C3	1,509(7)
Mn3-O5	2,325(3)	C4-C10	1,489(7)
O1-C2	1,230(6)	C5-C6	1,515(7)
O2-C2	1,276(6)	C8-C9	1,500(8)
O3-C8	1,264(6)	C11-N1	1,112(9)
O3-Mn1	2,189(3)	C11-C12	1,452(16)

Tabelle 111: Ausgewählte Winkel [°] in  $[\text{Mn}_3(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$ 

At1-At2-At3	phi	At1-At2-At3	phi
O8-Mn1-O9	92,22(12)	O1-Mn2-O3	83,72(13)
O8-Mn1-O2	99,38(13)	O8-Mn2-O3	162,28(12)
O9-Mn1-O2	103,02(14)	O6-Mn2-O3	73,91(12)
O8-Mn1-O3	104,22(12)	O10-Mn2-O3	74,25(12)
O9-Mn1-O3	92,03(14)	O4-Mn3-O11	88,11(17)
O2-Mn1-O3	151,42(13)	O4-Mn3-O7	90,95(14)
O8-Mn1-O10	99,64(12)	O11-Mn3-O7	92,99(16)
O9-Mn1-O10	164,80(13)	O4-Mn3-O8	97,94(13)
O2-Mn1-O10	84,50(13)	O11-Mn3-O8	99,69(14)
O3-Mn1-O10	75,93(12)	O7-Mn3-O8	164,71(13)
O8-Mn1-O6	174,52(12)	O4-Mn3-O5	171,88(13)
O9-Mn1-O6	93,19(12)	O11-Mn3-O5	93,56(15)
O2-Mn1-O6	80,22(13)	O7-Mn3-O5	81,03(13)
O3-Mn1-O6	74,75(12)	O8-Mn3-O5	89,62(11)
O10-Mn1-O6	74,88(11)	O4-Mn3-O5	95,05(14)
O12-Mn2-O1	90,99(16)	O11-Mn3-O5	174,17(15)
O12-Mn2-O8	99,20(14)	O7-Mn3-O5	82,08(13)
O1-Mn2-O8	105,83(13)	O8-Mn3-O5	84,75(11)
O12-Mn2-O6	95,06(15)	O5-Mn3-O5	82,64(13)
O1-Mn2-O6	157,26(14)	Mn1-O3-Mn2	90,10(11)
O8-Mn2-O6	94,83(12)	Mn3-O5-Mn3	97,36(13)
O12-Mn2-O10	168,95(15)	Mn2-O6-Mn1	90,17(11)
O1-Mn2-O10	91,82(14)	Mn1-O8-Mn2	104,63(12)
O8-Mn2-O10	90,30(12)	Mn1-O8-Mn3	116,66(14)
O6-Mn2-O10	78,43(12)	Mn2-O8-Mn3	120,43(14)
O12-Mn2-O3	95,46(14)	Mn2-O10-Mn1	90,36(11)

 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$ Tabelle 112:  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq $10^{-1}/\text{pm}$
Mn1	0,5000	0,29668(7)	0,2500	0,0258(2)
Mn3	0,5000	0,5000	0,5000	0,0186(2)
O1	0,4184(5)	0,1393(3)	0,3392(3)	0,0521(8)
O2	0,2171(3)	0,6847(3)	0,6137(2)	0,0384(6)
O3	0,4481(3)	0,5306(3)	0,3151(2)	0,0280(5)
O7	0,2373(3)	0,6060(3)	0,4525(2)	0,0305(5)
O9	0,3419(3)	0,2900(3)	0,4486(3)	0,0386(6)
C18	0,2325(7)	0,0341(5)	0,4185(5)	0,0531(12)

C1	0,5000	0,6049(5)	0,2500	0,0218(8)
C2	0,5000	0,7766(5)	0,2500	0,0346(11)
C3	0,3408(5)	0,1650(4)	0,4011(3)	0,0305(7)
C5	0,1531(4)	0,6650(3)	0,5038(3)	0,0264(7)
C9	-0,0396(5)	0,7141(5)	0,4270(4)	0,0427(9)
O23	0,0000	0,4245(5)	0,2500	0,0576(12)

Tabelle 113: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0292(4)	0,0270(4)	0,0222(4)	0,000	0,0124(3)	0,000
Mn3	0,0154(3)	0,0249(3)	0,0160(4)	-0,0013(2)	0,0074(2)	0,0001(2)
O1	0,084(2)	0,0363(14)	0,058(2)	0,0060(12)	0,0515(18)	0,0009(13)
O2	0,0260(12)	0,0558(15)	0,0281(15)	-0,0013(11)	0,0075(10)	0,0057(10)
O3	0,0301(11)	0,0350(12)	0,0206(13)	0,0016(8)	0,0129(9)	0,0006(8)
O7	0,0193(10)	0,0412(13)	0,0288(13)	0,0008(9)	0,0090(9)	0,0072(9)
O9	0,0370(13)	0,0326(13)	0,0467(17)	-0,0062(10)	0,0192(12)	-0,0117(10)
C18	0,064(3)	0,0356(19)	0,073(3)	-0,0065(19)	0,043(3)	-0,0168(18)
C1	0,0151(17)	0,030(2)	0,015(2)	0,000	0,0024(14)	0,000
C2	0,035(2)	0,027(2)	0,035(3)	0,000	0,010(2)	0,000
C3	0,0280(16)	0,0331(16)	0,0283(19)	0,0042(13)	0,0109(13)	0,0018(12)
C5	0,0198(14)	0,0290(15)	0,0299(18)	0,0018(12)	0,0109(12)	-0,0002(11)
C9	0,0223(16)	0,058(2)	0,041(2)	0,0020(16)	0,0083(15)	0,0107(14)
O23	0,042(2)	0,067(3)	0,046(3)	0,000	0,0042(19)	0,000

Tabelle 114: Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] in  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$ 

At1-At2	Abstand
Mn1-O1 2x	2,079(3)
Mn1-O2 2x	2,201(2)
Mn1-O3 2x	2,320(2)
Mn3-O9 2x	2,179(2)
Mn3-O7 2x	2,185(2)
Mn3-O3 2x	2,199(2)
O1-C3	1,239(5)
O2-C5	1,259(4)
O2-Mn1	2,201(2)
O3-C1	1,269(3)
O7-C5	1,259(4)
O9-C3	1,247(4)
C18-C3	1,531(5)
C1-O3	1,269(3)
C1-C2	1,504(6)
C5-C9	1,508(4)

Tabelle 115: Ausgewählte Winkel [ $^\circ$ ] in  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]\text{H}_2\text{O}$ 

At1-At2-At3	phi
O1-Mn1-O1	96,95(16)
O1-Mn1-O2 2x	89,05(12)
O1-Mn1-O2 2x	96,58(12)
O2-Mn1-O2	171,51(14)
O1-Mn1-O3	159,48(10)
O1-Mn1-O3	103,54(10)
O2-Mn1-O3 2x	87,59(9)
O2-Mn1-O3 2x	84,91(9)
O1-Mn1-O3	103,54(10)
O1-Mn1-O3	159,48(10)
O3-Mn1-O3	55,99(11)
O9-Mn3-O9	180,0

O9-Mn3-O7	2x	83,54(9)
O9-Mn3-O7	2x	96,46(9)
O7-Mn3-O7		180,000(1)
O9-Mn3-O3	2x	88,97(10)
O9-Mn3-O3	2x	91,03(10)
O7-Mn3-O3	2x	87,91(9)
O7-Mn3-O3	2x	92,09(9)
O3-Mn3-O3		180,000(1)
C3-O1-Mn1		127,8(2)
C5-O2-Mn1		130,2(2)
C1-O3-Mn3		142,63(18)
C1-O3-Mn1		92,9(2)
Mn3-O3-Mn1		107,04(9)
C5-O7-Mn3		138,3(2)
C3-O9-Mn3		139,3(2)
O3-C1-O3		118,2(4)
O3-C1-C2	2x	120,88(19)
O1-C3-O9		124,8(3)
O1-C3-C18		117,4(3)
O9-C3-C18		117,8(3)
O2-C5-O7		125,0(3)
O2-C5-C9		117,9(3)
O7-C5-C9		117,1(3)

Tabelle 116:  $[(\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4)]_{\infty}$ : Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq 10 <sup>-1</sup> /pm
Mn1	0,42282(9)	0,49426(7)	0,20015(4)	0,0198(2)
Mn2	0,92377(9)	0,49375(8)	0,29777(4)	0,0201(2)
Mn3	10,000	0,5	0,5	0,0192(3)
Mn4	0,5	0,5	0	0,0181(3)
O8	0,7507(4)	0,4945(4)	0,2103(2)	0,0231(8)
O2	0,3179(4)	0,3479(3)	-0,0019(2)	0,0231(8)
O6	1,1136(4)	0,3477(3)	0,5007(2)	0,0230(8)
C10	0,8672(6)	0,5023(5)	0,0877(3)	0,0225(11)
O7	1,0984(4)	0,4966(4)	0,3864(2)	0,0211(8)
O1	0,2487(4)	0,3593(4)	0,1216(2)	0,0255(9)
O11	0,3804(4)	0,6483(3)	0,0532(2)	0,0223(8)
C9	0,7327(6)	0,4973(5)	0,1405(3)	0,0191(10)
O13	0,8175(4)	0,3497(4)	0,4484(2)	0,0229(8)
O9	0,5983(4)	0,4973(3)	0,1126(2)	0,0205(8)
O12	0,7474(4)	0,3593(4)	0,3279(2)	0,0270(9)
O10	0,3027(4)	0,6304(4)	0,1710(2)	0,0262(9)
C4	0,5299(5)	0,1885(4)	0,0292(3)	0,0083(9)
C13	0,7347(6)	0,3124(5)	0,3844(3)	0,0221(11)
C11	0,3142(6)	0,6821(5)	0,1172(3)	0,0219(11)
O4	0,5684(10)	0,0809(7)	0,1216(4)	0,085(2)
C12	0,2443(8)	0,7948(6)	0,1285(4)	0,0355(14)
C3	0,6301(7)	0,1728(5)	0,0795(3)	0,0294(13)
O3	0,7620(5)	0,2271(4)	0,0883(3)	0,0413(11)
C1	0,2397(6)	0,3093(5)	0,0490(3)	0,0219(11)
C2	0,1277(8)	0,1924(6)	0,0198(4)	0,0379(15)
O5	0,8345(5)	0,1874(4)	0,5329(3)	0,0335(10)
O15	1,2506(4)	0,4933(4)	0,2876(2)	0,0226(8)
C15	1,2322(6)	0,4953(5)	0,3588(3)	0,0186(10)
C16	1,3670(6)	0,4982(5)	0,4128(3)	0,0240(12)
C14	0,6083(7)	0,2062(6)	0,3789(4)	0,0328(14)
O17	0,9852(5)	0,3372(4)	0,2103(2)	0,0263(9)
O18	0,4844(5)	0,3363(4)	0,2312(2)	0,0264(9)

O21	1,0277(5)	0,1818(4)	0,3582(2)	0,0328(10)
O19	1,0520(5)	0,6527(4)	0,2688(2)	0,0254(9)
O20	0,6220(5)	0,2296(4)	0,5937(3)	0,0412(11)
O22	1,2603(5)	0,2296(4)	0,3172(3)	0,0387(11)
C19	0,7283(7)	0,1753(6)	0,5847(3)	0,0307(13)
C20	1,1316(7)	0,1724(5)	0,3046(3)	0,0272(12)
O23	0,8703(5)	0,7748(4)	0,1934(3)	0,0367(10)
C22	0,7579(7)	0,8245(5)	0,2018(4)	0,0289(13)
O24	0,7221(9)	0,9120(6)	0,2752(4)	0,078(2)
C21	0,7535(10)	0,0869(6)	0,6288(4)	0,0454(17)
C23	1,0746(8)	0,0836(6)	0,2271(4)	0,0407(16)
C24	0,6541(5)	0,8082(4)	0,1430(2)	0,0081(8)
O25	0,5519(5)	0,6499(4)	0,2865(2)	0,0247(8)
O26	0,8040(4)	0,6282(4)	0,3750(2)	0,0278(9)
C25	0,8218(6)	0,6852(5)	0,4472(3)	0,0227(11)
C27	1,2418(8)	0,1985(6)	0,5269(4)	0,0380(15)
H1	0,909(8)	0,308(6)	0,170(4)	0,032(17)
H2	0,624(9)	0,646(6)	0,310(4)	0,024(18)
H3	1,067(8)	0,343(6)	0,187(4)	0,021(16)
H4	0,492(9)	0,694(7)	0,330(4)	0,038(19)
H5	1,127(14)	0,655(11)	0,232(7)	0,11(4)
H6	0,999(10)	0,698(8)	0,249(5)	0,05(2)
H7	0,556(12)	0,332(9)	0,267(6)	0,07(3)
H8	0,402(10)	0,300(8)	0,261(5)	0,06(2)

Tabelle 117: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[(\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4)]_\infty$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0172(4)	0,0278(5)	0,0148(4)	0,0055(3)	0,0029(3)	0,0053(3)
Mn2	0,0178(4)	0,0286(5)	0,0144(4)	0,0056(3)	0,0001(3)	0,0053(3)
Mn3	0,0179(5)	0,0271(6)	0,0128(5)	0,0048(4)	0,0023(4)	0,0051(4)
Mn4	0,0181(5)	0,0242(6)	0,0127(5)	0,0049(4)	0,0016(4)	0,0056(4)
O8	0,0187(18)	0,034(2)	0,0173(18)	0,0088(16)	-0,0017(14)	0,0043(15)
O2	0,0220(18)	0,029(2)	0,0187(18)	0,0070(16)	0,0007(15)	0,0029(16)
O6	0,0236(18)	0,031(2)	0,0152(17)	0,0055(16)	-0,0006(15)	0,0092(16)
C10	0,014(2)	0,034(3)	0,021(3)	0,009(2)	0,007(2)	0,005(2)
O7	0,0162(17)	0,034(2)	0,0141(17)	0,0071(16)	0,0036(14)	0,0062(15)
O1	0,0204(18)	0,036(2)	0,0164(18)	0,0024(17)	-0,0003(14)	0,0005(16)
O11	0,0234(18)	0,029(2)	0,0155(17)	0,0045(16)	0,0022(14)	0,0077(16)
C9	0,019(2)	0,022(3)	0,016(2)	0,003(2)	0,004(2)	0,003(2)
O13	0,0193(18)	0,032(2)	0,0173(18)	0,0073(16)	0,0005(14)	0,0044(16)
O9	0,0139(17)	0,032(2)	0,0170(17)	0,0087(16)	-0,0026(14)	0,0050(15)
O12	0,0216(19)	0,038(2)	0,024(2)	0,0169(18)	-0,0006(15)	-0,0016(17)
O10	0,0250(19)	0,038(2)	0,0210(19)	0,0135(18)	0,0041(15)	0,0102(17)
C4	0,0053(19)	0,012(2)	0,010(2)	0,0075(17)	-0,0033(16)	0,0005(16)
C13	0,018(2)	0,027(3)	0,020(3)	0,002(2)	0,002(2)	0,011(2)
C11	0,015(2)	0,028(3)	0,022(3)	0,005(2)	-0,001(2)	0,005(2)
O4	0,116(6)	0,073(5)	0,077(5)	0,037(4)	0,006(4)	0,018(4)
C12	0,045(4)	0,037(3)	0,034(3)	0,015(3)	0,017(3)	0,025(3)
C3	0,035(3)	0,028(3)	0,022(3)	0,001(2)	0,003(2)	0,007(3)
O3	0,037(3)	0,045(3)	0,040(3)	0,009(2)	-0,007(2)	0,004(2)
C1	0,019(2)	0,029(3)	0,018(3)	0,006(2)	0,003(2)	0,005(2)
C2	0,035(3)	0,038(4)	0,030(3)	0,000(3)	0,003(3)	-0,009(3)
O5	0,030(2)	0,041(2)	0,033(2)	0,012(2)	0,0072(18)	0,0114(19)

O15	0,0200(18)	0,035(2)	0,0142(18)	0,0080(16)	0,0054(14)	0,0072(16)
C15	0,018(2)	0,021(3)	0,016(2)	0,004(2)	0,002(2)	0,001(2)
C16	0,019(3)	0,035(3)	0,019(2)	0,008(2)	-0,006(2)	0,005(2)
C14	0,032(3)	0,033(3)	0,031(3)	0,011(3)	-0,004(3)	-0,006(3)
O17	0,0189(19)	0,034(2)	0,024(2)	0,0041(18)	0,0022(18)	0,0035(17)
O18	0,0205(19)	0,029(2)	0,029(2)	0,0082(18)	-0,0004(17)	0,0037(16)
O21	0,027(2)	0,039(2)	0,029(2)	0,0051(19)	0,0070(17)	0,0033(18)
O19	0,0215(19)	0,033(2)	0,025(2)	0,0106(18)	0,0026(16)	0,0076(17)
O20	0,036(2)	0,048(3)	0,041(3)	0,009(2)	0,013(2)	0,013(2)
O22	0,028(2)	0,046(3)	0,038(2)	0,007(2)	0,0078(19)	0,001(2)
C19	0,032(3)	0,032(3)	0,024(3)	0,000(2)	0,005(2)	0,002(3)
C20	0,026(3)	0,026(3)	0,031(3)	0,009(2)	0,004(2)	0,006(2)
O23	0,032(2)	0,039(3)	0,039(2)	0,008(2)	-0,0025(19)	0,010(2)
C22	0,030(3)	0,026(3)	0,030(3)	0,009(2)	0,004(2)	0,002(2)
O24	0,097(5)	0,074(5)	0,055(4)	0,005(3)	0,005(3)	0,014(4)
C21	0,071(5)	0,035(4)	0,034(3)	0,014(3)	0,010(3)	0,010(3)
C23	0,051(4)	0,040(4)	0,024(3)	-0,001(3)	0,006(3)	0,006(3)
C24	0,0055(19)	0,013(2)	0,0063(19)	0,0009(17)	-0,0031(16)	0,0039(16)
O25	0,0197(19)	0,031(2)	0,0223(19)	0,0029(17)	-0,0004(17)	0,0068(17)
O26	0,027(2)	0,039(2)	0,0167(18)	0,0006(17)	0,0025(15)	0,0145(17)
C25	0,019(2)	0,028(3)	0,020(3)	0,002(2)	0,005(2)	0,007(2)
C27	0,048(4)	0,036(4)	0,031(3)	-0,001(3)	-0,003(3)	0,024(3)

Tabelle 118: Ausgewählte Abstände [Å] in  $[(\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4)]_\infty$ 

At1-At2	Abstand
Mn1-O15	2,168(4)
Mn1-O9	2,191(4)
Mn1-O25	2,197(4)
Mn1-O1	2,204(4)
Mn1-O10	2,219(4)
Mn1-O18	2,214(4)
Mn2-O8	2,169(4)
Mn2-O7	2,182(4)
Mn2-O19	2,205(4)
Mn2-O12	2,205(4)
Mn2-O26	2,211(4)
Mn2-O17	2,212(4)
Mn3-O7	2,174(3)
Mn3-O7	2,174(3)
Mn3-O13	2,189(4)
Mn3-O13	2,189(4)
Mn3-O6	2,192(4)
Mn3-O6	2,192(4)
Mn4-O9	2,171(3)
Mn4-O9	2,171(3)
Mn4-O11	2,186(4)
Mn4-O11	2,186(4)
Mn4-O2	2,199(4)
Mn4-O2	2,199(4)
O15-Mn1	2,168(4)

Tabelle 119: Ausgewählte Winkel [°] in  $[(\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4)]_\infty$ 

At1-	At2-	At3	phi	At1-	At2-	At3	phi
O15-	Mn1-	O9	179,32(16)	O7-	Mn3-	O13	87,34(14)
O15-	Mn1-	O25	86,43(15)	O7-	Mn3-	O13	92,66(14)
O9-	Mn1-	O25	92,90(14)	O7-	Mn3-	O13	92,66(14)
O15-	Mn1-	O1	84,25(14)	O7-	Mn3-	O13	87,34(14)
O9-	Mn1-	O1	96,40(14)	O13-	Mn3-	O13	180,00(19)

O25-	Mn1-	O1	166,96(16)	O7-	Mn3-	O6	92,99(14)
O15-	Mn1-	O10	83,36(14)	O7-	Mn3-	O6	87,01(14)
O9-	Mn1-	O10	96,47(14)	O13-	Mn3-	O6	78,70(14)
O25-	Mn1-	O10	83,21(16)	O13-	Mn3-	O6	101,30(14)
O1-	Mn1-	O10	86,67(15)	O7-	Mn3-	O6	87,01(14)
O15-	Mn1-	O18	86,09(15)	O7-	Mn3-	O6	92,99(14)
O9-	Mn1-	O18	94,20(15)	O13-	Mn3-	O6	101,30(14)
O25-	Mn1-	O18	105,51(16)	O13-	Mn3-	O6	78,70(14)
O1-	Mn1-	O18	82,96(16)	O6-	Mn3-	O6	180,000(1)
O10-	Mn1-	O18	165,88(15)	O9-	Mn4-	O9	180,0(2)
O8-	Mn2-	O7	178,95(16)	O9-	Mn4-	O11	86,86(14)
O8-	Mn2-	O19	86,64(15)	O9-	Mn4-	O11	93,14(14)
O7-	Mn2-	O19	92,53(15)	O9-	Mn4-	O11	93,14(14)
O8-	Mn2-	O12	83,68(14)	O9-	Mn4-	O11	86,86(14)
O7-	Mn2-	O12	97,01(14)	O11-	Mn4-	O11	180,00(15)
O19-	Mn2-	O12	165,72(16)	O9-	Mn4-	O2	87,22(13)
O8-	Mn2-	O26	83,22(15)	O9-	Mn4-	O2	92,78(13)
O7-	Mn2-	O26	96,02(14)	O11-	Mn4-	O2	100,13(14)
O19-	Mn2-	O26	82,50(16)	O11-	Mn4-	O2	79,87(14)
O12-	Mn2-	O26	85,94(16)	O9-	Mn4-	O2	92,78(13)
O8-	Mn2-	O17	86,11(16)	O9-	Mn4-	O2	87,22(13)
O7-	Mn2-	O17	94,76(15)	O11-	Mn4-	O2	79,87(14)
O19-	Mn2-	O17	106,20(16)	O11-	Mn4-	O2	100,13(14)
O12-	Mn2-	O17	83,63(16)	O2-	Mn4-	O2	180
O26-	Mn2-	O17	165,83(15)	Mn3-	O7-	Mn2	111,40(15)
O7-	Mn3-	O7	180,000(1)	Mn4	O9-	Mn1	111,40(15)

**[Mn(1,3-bz)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub>**

**Tabelle 119: [Mn(1,3-bz)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub>: Atomlagen und äquivalente Verschiebungsparameter**

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub> 10 <sup>-1</sup> /pm
Mn1	0,22621(16)	0,47428(7)	0,05997(5)	0,0215(3)
O1	0,5096(7)	0,4123(3)	0,0618(2)	0,0314(11)
O2	-0,0768(6)	0,5475(3)	0,0640(2)	0,0276(11)
O3	0,6807(6)	0,0244(3)	0,3153(2)	0,0297(10)
O4	0,6206(8)	0,2035(3)	0,3196(2)	0,0398(13)
O5	0,6903(6)	0,3585(3)	-0,0283(2)	0,0265(11)
O6	0,1443(7)	0,3191(3)	0,1139(2)	0,0289(11)
O7	0,1428(7)	0,1797(3)	0,0268(2)	0,0329(12)
O8	-0,1909(8)	0,7117(3)	0,0917(2)	0,0423(14)
C1	0,1381(9)	0,1655(5)	0,2429(3)	0,0206(14)
C2	0,1388(9)	0,1349(4)	0,1631(3)	0,0196(13)
C3	0,1369(9)	0,0237(5)	0,1422(3)	0,0257(14)
C4	0,1311(10)	-0,0547(5)	0,2009(3)	0,0281(16)
C5	0,1243(9)	-0,0250(5)	0,2792(3)	0,0246(14)
C6	0,1307(9)	0,0857(4)	0,3012(3)	0,0194(14)
C7	0,6471(9)	0,1126(4)	0,2812(3)	0,0242(14)
C8	0,6808(10)	0,0372(5)	0,0674(3)	0,0302(17)
C10	0,6664(10)	0,1382(5)	0,0297(3)	0,0287(15)
C11	0,6681(9)	0,0281(5)	0,1483(3)	0,0246(14)
C12	0,6373(9)	0,1233(4)	0,1922(3)	0,0209(14)
C13	0,6059(9)	0,3424(4)	0,0309(3)	0,0202(14)

C15	0,6288(9)	0,2320(4)	0,0731(3)	0,0217(14)
C16	0,6131(9)	0,2238(4)	0,1543(3)	0,0211(14)
C14	0,1437(9)	0,2201(4)	0,0991(3)	0,0234(14)
C9	-0,1330(9)	0,6181(4)	0,1123(3)	0,0217(14)
H1	0,573(9)	0,284(4)	0,183(3)	0,023(15)
H2	0,114(8)	-0,077(4)	0,323(3)	0,018(14)
H3	0,670(8)	-0,054(4)	0,177(3)	0,022(15)
H4	0,142(9)	0,003(4)	0,084(3)	0,038(17)
H5	0,702(9)	-0,021(5)	0,037(3)	0,029(16)
H6	0,691(8)	0,145(4)	-0,030(3)	0,013(13)
H7	0,146(9)	0,234(4)	0,259(3)	0,028(17)
H8	0,117(9)	-0,138(4)	0,182(3)	0,035(17)

Tabelle 120: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ pm}^2$ ) von  $[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/2}]_{\infty}$ 

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Mn1	0,0299(6)	0,0173(4)	0,0173(4)	-0,0010(4)	0,0036(3)	-0,0004(5)
O1	0,045(4)	0,025(2)	0,026(2)	0,0044(18)	0,012(2)	0,010(2)
O2	0,035(3)	0,032(2)	0,0163(19)	-0,0060(16)	0,0060(18)	0,005(2)
O3	0,041(3)	0,023(2)	0,0249(19)	0,0059(19)	0,0043(18)	0,001(2)
O4	0,079(4)	0,018(2)	0,023(2)	0,0010(17)	0,010(2)	0,006(2)
O5	0,039(3)	0,022(2)	0,020(2)	0,0026(16)	0,0098(19)	-0,0007(19)
O6	0,046(3)	0,021(2)	0,021(2)	0,0000(16)	0,008(2)	-0,003(2)
O7	0,057(4)	0,023(2)	0,021(2)	-0,0046(17)	0,012(2)	-0,001(2)
O8	0,084(4)	0,028(2)	0,017(2)	0,0114(18)	0,015(2)	0,018(2)
C1	0,028(4)	0,021(3)	0,014(3)	-0,005(2)	0,005(2)	0,001(3)
C2	0,027(4)	0,016(3)	0,018(3)	0,003(2)	0,008(2)	0,000(3)
C3	0,040(4)	0,019(3)	0,018(3)	0,000(3)	0,005(3)	0,004(3)
C4	0,036(5)	0,021(3)	0,027(3)	-0,006(2)	0,006(3)	0,003(3)
C5	0,033(4)	0,020(3)	0,021(3)	0,005(3)	0,006(3)	-0,001(3)
C6	0,021(4)	0,020(3)	0,017(3)	0,002(2)	0,005(3)	-0,003(3)
C7	0,021(4)	0,025(3)	0,025(3)	-0,002(3)	0,001(3)	-0,002(3)
C8	0,043(5)	0,024(3)	0,023(3)	-0,006(3)	0,003(3)	0,003(3)
C10	0,039(5)	0,028(3)	0,020(3)	-0,001(3)	0,008(3)	0,001(3)
C11	0,028(4)	0,020(3)	0,025(3)	0,007(3)	0,005(3)	0,000(3)
C12	0,019(4)	0,021(3)	0,022(3)	0,007(2)	0,004(3)	-0,003(3)
C13	0,025(4)	0,017(3)	0,019(3)	-0,004(2)	0,002(3)	0,001(3)
C15	0,026(4)	0,018(3)	0,020(3)	0,005(2)	0,001(3)	0,003(3)
C16	0,026(4)	0,021(3)	0,018(3)	0,003(2)	0,009(3)	0,005(3)
C14	0,026(4)	0,023(3)	0,023(3)	0,003(2)	0,010(3)	0,002(3)
C9	0,022(4)	0,026(3)	0,019(3)	0,002(2)	0,005(3)	0,002(3)

Tabelle 121: Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] in  $[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/2}]_{\infty}$ 

At1-At2	Abstand
Mn1-O1	2,109(5)
Mn1-O3	2,176(3)
Mn1-O2	2,186(4)
Mn1-O5	2,212(4)

Mn1-O6	2,216(4)
Mn1-O2	2,303(4)
O1-C13	1,251(6)
O2-C9	1,288(6)
O2-Mn1	2,186(4)
O3-C7	1,225(6)
O3-Mn1	2,176(3)
O4-C7	1,312(6)
O5-C13	1,250(6)
O5-Mn1	2,212(4)
O6-C14	1,234(6)
O7-C14	1,308(6)
O8-C9	1,244(6)

Tabelle 122: Ausgewählte Winkel [°] in  $[\text{Mn}(\text{1,3-bz})_{6/2}]_{\infty}$ 

At1-At2-At3	phi
O1-Mn1-O3	87,48(16)
O1-Mn1-O2	105,61(15)
O3-Mn1-O2	166,16(16)
O1-Mn1-O5	93,05(17)
O3-Mn1-O5	85,54(14)
O2-Mn1-O5	89,23(14)
O1-Mn1-O6	89,40(16)
O3-Mn1-O6	84,49(15)
O2-Mn1-O6	99,83(14)
O5-Mn1-O6	169,62(13)
O1-Mn1-O2	176,90(15)
O3-Mn1-O2	89,57(14)
O2-Mn1-O2	77,26(14)
O5-Mn1-O2	85,78(15)
O6-Mn1-O2	91,26(15)
C13-O1-Mn1	143,4(4)
C9-O2-Mn1	122,3(4)
C9-O2-Mn1	130,8(4)
Mn1-O2-Mn1	102,74(14)
C7-O3-Mn1	134,6(4)
C13-O5-Mn1	120,8(3)
C14-O6-Mn1	138,4(4)



## VIII Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben:

Zu allererst gilt mein großer Dank Herrn Prof. Gerd Meyer für das Bereitstellen des interessanten Themas dieser Doktorarbeit, für sein stetes Interesse am Fortschritt dieser Arbeit, sowie für seinen Rat und seine Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Axel Klein gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferats.

Meinen Laborkollegen Dr. Muhamet Sehabi, Dipl.-Chem. Sonia Gomez Torres, Dr. Rafal Wiglusz, Kathrin Daub und Dennis Heffels danke ich für die lockere Atmosphäre im Labor 407 (blaue Etage).

Dipl.-Ing. Franziska Rieger danke ich für die schnelle Übersetzung des Abstracts und für die schönen Unterhaltungen in der Bibliothek.

Mein weiterer Dank gilt Frau Ingrid Müller und Dr. Ingo Pantenburg für die durchgeführten Einkristallmessungen und die sehr kompetente Hilfe bei Strukturlösungen.

Regina Schulze und Herrn Kliesen danke ich für die Aufnahme der MIR/FIR-Spektren, Horst Schumacher für die Messungen am Pulverdiffraktometer.

Herr Priv.-Doz. Dr. Klaus Müller-Buschbaum danke ich für die Messungen am DTA/TG.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten magnetischen Messungen wurden von Herrn Balke von der Universität Mainz durchgeführt, wofür ich ihm und Frau Prof. C. Felser zu Dank verpflichtet bin.

Allen Mitarbeitern des AK Meyer, die hier namentlich nicht erwähnt wurden, gilt ebenfalls mein herzlicher Dank.

Meinem Freund Jan danke ich für die moralische Unterstützung, das Mutmachen und die fachlichen Unterhaltungen.

Meinen Freunden, vor allem Nuray Onat, Zekiye Acar, Hayriye Kocak und Monika Löher, danke ich für ihre freundschaftliche Unterstützung, das Mutmachen und das viele Verständnis.

Frau Unterburger danke ich vor allem für nette Unterhaltungen und für „nichtchemische“ Ratschläge.

Familie Beekhuizen danke ich für die moralische Unterstützung.

Ganz besonders dankbar bin ich meiner Familie, denn sie waren immer für mich da und haben mir mit ihrer großartigen Unterstützung die Durchführung und den erfolgreichen Abschluss meines Studiums überhaupt erst möglich gemacht.

## **Erklärung**

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und 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 Bestimmung der geltenden Promotionsordnung ist mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.

# Lebenslauf

## □ Persönliche Daten

Name: Nazife Cesur  
Geburtsdatum: 24. August 1977  
Geburtsort: Sivas/ Türkei  
Anschrift: Heinrichstr. 35  
40239 Düsseldorf  
Mobiltelefon: 0177/8373888  
E-Mail: nazifecesur@hotmail.com  
Familienstand: ledig, keine Kinder  
Staatsangehörigkeit: deutsch



## □ Hochschule

05.2004 - 11.2006 **Universität zu Köln:** Promotion  
Fachrichtung: Anorganische Chemie  
Betreuer: Prof. Dr. Gerd Meyer  
Arbeitsgebiet: Komplexe des Mangans als potentielle Molekularmagnete

11.2003 - 05.2004 **Universität zu Köln:** Diplomstudiengang Chemie  
Abschluss: Diplom-Chemiker  
Fachrichtung: Anorganische Chemie  
Arbeitsgebiet: Einwirkung der Ammoniumhalogenide auf Titan und Scandium

## □ Schulausbildung

1997 - 1998 Landrat-Lucas-Gymnasium, Leverkusen, Abitur  
1990 - 1997 Albert-Schweitzer-Oberschule-Gymnasium, Berlin  
1984 - 1990 Rixdorfer-Grundschule, Berlin

## □ Tätigkeiten neben dem Studium

11.2003 – 12.2006 Wissenschaftliche Assistentin am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

11.2002 – 10.2003 Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

### □ Ehrenamtliche Tätigkeit

2001 - 2002                      Studentisches Mitglied im Diplom-Prüfungs-Ausschuß (DPA)

### □ Sonstige Qualifikationen

Fremdsprachen:                Englisch, Französisch, Spanisch, Türkisch (Muttersprache)  
(alle in Wort und Schrift)

EDV-Kenntnisse:              Windows, MS Office (Powerpoint, Word, Excel), Origin, Spezielle  
Software zur Visualisierung und Auswertung von Daten aus der  
Pulver- und Einkristalldiffraktometrie (WinXPow, X-RED, X-  
SHAPE, X-STEP, SHELX, Diamond)

### □ Interessenschwerpunkte

Hobbys:                         Sport: Fitness, Gruppensport z.B.: Aerobic, BOP  
mit Freunden ausgehen

### □ Publikationen/ Tagungsbeiträge

Nazife Cesur, G. Meyer, S. Bremm, *Acta Crystallogr.* **2003**, E59, 142

Nazife Cesur, G. Meyer, I. Pantenburg, *Acta Crystallogr.* **2003**, E 59, 145

Nazife Cesur, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Kristallogr., NCS* **2006**, 220, 631

Nazife Cesur, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **2005**, *Suppl.* 21, 174

Nazife Cesur, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **2006**, *Suppl.* 24, 156