

**Entwicklung von Hybrid-Perowskiten und
Halidometallaten zur Anwendung in Photovoltaik Zellen**

In a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Simon Martin Schmitz

aus Brühl
(Rheinland)

Köln

26. Mai 2021

Berichterstatter:

Prof. Dr. Axel Klein

Prüfungsvorsitz:

Prof. Dr. Dr. (h.c.) Sanjay Mathur

Beisitzerin:

Prof. Dr. Sandro Jahn

Dr. Veronika Brune

Tag der mündlichen Prüfung:

12.04.2021

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden von April 2017 bis November 2020 im Department für Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Axel Klein durchgeführt.

Danksagung

Ich danke

Prof. Dr. Axel Klein für die Möglichkeit diese Arbeit zu Verfassen. Außerdem danke ich Ihm vielmals für die Freiheiten beim Bearbeiten der Themenstellungen, viele fördernde und lehrende Gespräche und Prüfungen sowie für seine immerwährend offene Tür.

Prof. Dr. Dr. (h.c.) Sanjay Mathur für die Zweitbetreuung sowie für lehrreiche Beratungsgespräche.

der Röntgenplattform des Departments für Chemie für die **unzähligen** Einkristallmessungen. Ganz besonders Silke Kremer für die freundliche Zusammenarbeit, Dr. Ingo Pantenburg für Gespräche und viele Hilfestellungen rund um Kristalle und Dr. Jörg Neudörfl für rettende und wegweisende Messungen. Ein gigantisches Dankeschön!

dem aktuellen **AK Klein!** Meinen Laborpartnern: Alexander "HASI" Haseloer für durchzechte Nächte und Gedächtnislücken, Dr. René von der Stück für lehrreiche Ansichten und Karneval-Frühstücke; Dem Nebenlabor: Dr. Maren Krause für Konferenzfahrten und allgemeine Lustigkeit, Joshua "JOSHI" Friedel für Kegelabende; Den Nickel-Jungs: Sascha Schäfer für Humor, Stoff & Schnaps, Lukas "KLETSCH-K.O." Kletsch für noch mehr Gedächtnislücken, Handy-Photos und Schnaps im Wein.

den Ehemaligen im **AK Klein**. Allen voran Dr. Nicolas Vogt und Dr. Aaron Sandleben für Ihre langjährige Freundschaft und viele, viele Abende. Dr. Simon "A.J." Stirnat und Dr. Kathrin Stirnat. Meinen ehemaligen Laborpartnern Dr. Alexander Krest und Dr. Natalia Arefyeva. Dem AK treu gebliebene Ehemalige: Dr. Kai und Bea Giesen, Julia Guth, Juliane Wasmuth, Uxue "USCHI" Agirre, Christopher Wallerius, Basile "JONGE!" Roufosse, Dr. Alex Bakhtiari sowie allen Praktikanten.

den Mitarbeitern des *Deutschen Elektronen Synchrotron* in Hamburg sowie Carsten Paulmann. Dr. Alexander Möllmann für die Präparation und Messung der Solarzellen und Dirk Pullem für die Messung der Elementaranalysen.

allen Mitarbeitern der Arbeitskreise. Besonders René Weißing, Michael Wilhelm, Dr. Veronika Brune, Dr. Isabel Gessner, Tim Ludwig, Ufuk Atamtürk, Vanessa Nahrstedt, Lasse Jürgensen, Dr. Corinna Hegemann (AK Mathur); Dr. Daniel Smets, Christian Tobeck, Markus Krüger und Marc Hetzert (AK Ruschewitz); Dr. David van Gerven, Chris James und Tobias Rennebaum (AK Wickleder).

dem Pegelclub **AC 2010** und dem **CURUBA JAZZ ORCHESTER** für langjährigen Support und die Freundschaft!

Familie und Freunden. Silvia, Stephan und Eva Schmitz. Ganz besonders Eva Krakor für einfach alles. Sowie den Familien Schmitz, Zieschang & Krakor. Moritz Tessmann, Dr. Steffen Köhler und *last but not least* Philipp "DON SCHLONG" Maack.

Herzlichen Dank!

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob durch Reaktionen von organischen Stickstoffbasen, diversen Metallsalzen sowie Halogenwasserstoffsäuren neue 3D, 2D, oder 1D-Strukturen zugänglich sind, die dem Konzept und Strukturtyp der anorganisch-organischen Hybrid-Perowskite entsprechen. Dazu wurden eine Reihe von Kristallisationsansätzen mit *N,N'*-Azodiarylen (*N,N'*-Azpy), *N,N'*-Hydrazobispyridinen (*N,N'*-Hydpy), *N,N'*-Dialkylierten Bipyridinen (Viologene), *N*-alkylierten Aminopyridinen und 1,2-Dipyridylethen (Dpe) durchgeführt. Die Struktur der resultierenden kristallinen Festkörper wurde röntgenographisch untersucht, wohingegen magnetische Eigenschaften per Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) analysiert wurden. Die optischen und elektronischen Eigenschaften der Kationenvorstufen wurden durch Cyclovoltametrie, spektroelektrochemische Methoden und quantenchemische Berechnungen untersucht. Nähere Betrachtungen der Bromid und Iodidhaltigen Ansätze zeigten außerdem eine, durch die *in situ* Reduktion der Azopyridin-Spezies zu Hydrazobispyridin bedingte, höhere Konzentration an Polyhalogeniden in Lösung. Die in roten, plättchenförmigen Kristallen anfallende Blei(II)-Verbindung $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty^2[\text{PbI}_4]$, zeigt eine 2-Dimensionale Perowskit-Struktur, die aus alternierenden Monolagen von eckenverknüpften $[\text{PbI}_4]^{2-}$ -Oktaedern und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)^{2+}$ -Kationen besteht. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Kupfer(II)-Verbindungen $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty^1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ aus einem einzigen Kristallisationsansatz ausfallen. Die $[\text{CuCl}_6]$ -Oktaeder in $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty^1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ formen eindimensionale Stränge aus stufenförmig verknüpften Koordinationspolyedern, welche einen hohen Grad einer D_{4h} -Verzerrung aufweisen. Die strukturverwandte Verbindung $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P 4_1$ und zeigt eine helikale Anordnung der $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Tetraeder und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)^{2+}$ -Kationen. In Weiteren Untersuchungen, wurde eine dünne Schicht von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ als Photohalbleiter in einen Solarzellenaufbau implementiert. Wird Blei durch Bismut oder Antimon ersetzt, führt dies zu den polyhalogenid-reichen Spezies $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{MX}_6](\text{X}_3)$ ($\text{X} = \text{Br, I; M} = \text{Sb, Bi}$), welche außerordentliche Kristallinität aufweisen. Die äquimolare Verwendung von Bi und Sb mündet in der Verbindung $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_{2\infty}^1[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Diese weist eine linear, im "Zick-Zack" verlaufende Kette aus eckenverknüpften $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ und $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -Oktaedern, mit einer gemischten Besetzung für die Kationenlagen von Bi^{3+} und Sb^{3+} auf. Werden diese Strukturen mit Eisenionen versehen, wird ein Pnictogen-Metall aus dem Kristallverbund durch dieses ersetzt und es entstehen Strukturen des Typs $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{MBr}_6][\text{FeBr}_4]$ ($\text{M} = \text{Sb, Bi}$). Kristalle dieser Spezies sind dunkelrot bis schwarz und beinhalten darüber hinaus Hexabromometallat-Oktaeder und Tetrabromoferrat-Tetraeder. Aufgrund der fehlenden Azogruppe kann die organische Base 1,2-Dipyridylethen (Dpe) durch Bromid- und Iodid-Anionen in Lösung nicht reduziert werden. Die mit dieser Base erhaltenen Cu(II)-Verbindungen $(\text{DpeH}_2)[\text{CuX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) weisen eine quadratisch-planare Halidocuprat-Spezies auf, die axial durch je eine Kante des Pyridinrings des $(\text{DpeH}_2)^{2+}$ -Kations koordiniert wird. ESR-spektroskopische Untersuchungen konnten zeigen, dass beim Chloro-Derivat ein größerer Einfluss des organischen Liganden auf das Metallzentrum vorliegt, als beim Bromo-Analogon. Ferner konnte gezeigt werden, dass sich die kubische Struktur von $(\text{MV})_\infty^1[\text{BiCl}_2\text{I}_3]$ durch Reifungsprozesse in die artverwandte Verbindung $(\text{MV})_3(\text{Bi}_2\text{Cl}_9)(\text{ICl}_2)_3$ überführen lässt, welche flächenverküpfte $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Doppeloktaeder und die Interhalogenid-Einheit $(\text{ICl}_2)^-$ enthält. Langzeitkristallisationen in Bromid-haltigen Lösungen zeigten außerdem, dass 4,4'-Azpy mit der Zeit in ein 1,8-Dibromo-3,6,9,10-tetraazaphenanthren (TAPhenBr₂) Molekül umgewandelt wird.

Abstract

The presented work deals with the reactions of organic bases, numerous metal salts and hydrohalic acids to form new 3D, 2D, or 1D-compounds that follow the concept of inorganic-organic hybrid-perovskite structures. Therefore a series of crystallisation attempts with *N,N'*-azodiaryles (*N,N'*-azpy), *N,N'*-hydrazobispyridines (*N,N'*-hydpy), *N,N'*-dialkyl-bipyridinium salts (viologens), *N*-alkylated aminopyridines and 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (dpe) has been conducted. The crystal structure of the resulting solids was analysed *via* X-ray diffraction whereas magnetic properties were observed by electron-paramagnetic-resonance (EPR) spectroscopy. Electronic properties of the cation precursors have been investigated with cyclovoltammetric, spectroelectric and quantum chemical methods. Investigations on bromide- and iodide-containing crystal approaches revealed that azopyridines were *in situ* reduced to hydrazobispyridines leading to an increased concentration of polyhalogenides in solution. Red plate-shaped crystals of the lead(II)-compound $(4,4'\text{-hydpyH}_2)_2[\text{PbI}_4]$ show a 2-dimensional perovskite structure with alternating monolayers of corner-sharing $[\text{PbI}_4]^{2-}$ -octahedrons and $(\text{hydpyH}_2)^{2+}$ -cations. The Cu(II)-compounds $(4,4'\text{-azpyH}_2)_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ and $(4,4'\text{-hydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ were obtained from a single crystallisation approach. $[\text{CuCl}_6]$ -octahedrons in $(4,4'\text{-azpyH}_2)_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ form one dimensional "ladder"-like chains and appear to be heavily D_{4h} -distorted. $(4,4'\text{-hydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ crystallises in the acentric spacegroup $P 4_1$ showing a helical arrangement of the $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -tetraeder/ $(4,4'\text{-hydpyH}_2)^{2+}$ -moiety. A thin layer of $(4,4'\text{-hydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ has also been implemented as a photo semiconductor in an solar cell arrangement. The substitution of lead with bismut or antimony leads to polyhalogenide rich species of the type $(4,4'\text{-hydpyH}_2)_2[\text{MX}_6](\text{X}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$) with a high crystallinity. Stoichiometric use of Bi and Sb results in the formation of $(4,4'\text{-hydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ with a linear "zig-zag"-chain of corner sharing $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ and $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -octahedra and a mixed occupation site for Bi^{3+} and Sb^{3+} . If exposed to an iron source these compounds expel a pnictogene metal that result in the formation of $(4,4'\text{-hydpyH}_2)_2[\text{MBr}_6][\text{FeBr}_4]$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$). Those usually dark red block-shaped crystals are counted among a few structures that have hexabromometallate-octahedrons as well as tetrabromoiron(III)-tetrahedrons embedded in the crystal lattice. Due to the missing azo-group, structures containing the dpe molecule do not show *in situ* reduction of the $(\text{dpeH}_2)^{2+}$ -cation through bromides and iodides. The Cu(II)-compounds $(\text{dpeH}_2)[\text{CuX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) have a square-planar halidocuprate entity, with the edges of the pyridine ring occupying the axial positions. EPR-spectroscopy reveals a strong influence of this arene on the unpaired electron that does not occur with the bromo-analogue. Maturation of the cubic structure of $(\text{MV})_\infty[\text{BiCl}_2\text{I}_3]$ in the mother liquor leads to a monoclinic species of the formula $(\text{MV})_3(\text{Bi}_2\text{Cl}_9)[\text{ICl}_2]_3$ with a dimer of face-sharing $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -octahedra and an interhalogenide $(\text{ICl}_2)^-$ -moiety. Long term investigations on stability in bromide containing solution revealed that 4,4'-azpy is converted into an 1,8-dibromo-3,6,9,10-tetraazaphenanthrene (TAPhenBr₂) molecule.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Anorganische Perowskite	1
1.1.1	Name, Entdeckung und strukturelle Aufklärung	1
1.1.2	Kristallklasse	1
1.2	Hybrid-Perowskite	3
1.2.1	Metallhalid- und anorganisch-organische Perowskite	3
1.2.2	Wechselwirkungen der Untereinheiten	4
1.2.3	Potentielle Zusammensetzungen	5
1.2.4	Anwendungsgebiete	6
1.2.4.1	Perowskit-basierte Solarzellen	7
1.3	Polyhalogenide und Interhalogenverbindungen	7
2	Zielstellung dieser Arbeit	11
2.1	Motivation	11
2.2	Synthesemethoden	12
2.3	Verwendete organische Komponenten	12
2.4	Weitere strukturchemische Fragestellungen	14
3	Ergebnisse und Diskussion	17
3.1	Molekülsynthesen	17
3.1.1	<i>N,N'</i> -Azopyridin (<i>N,N'</i> -Azpy) und <i>N,N'</i> -Hydrazobispyridin (<i>N,N'</i> -Hydpy)	17
3.1.2	<i>N,N'</i> -Bis(pyridin-4-ylmethyl)hydrazin (4-Bphz)	20
3.1.3	1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethylen, (1,2-Dipyridylethen, Dpe)	21
3.1.4	<i>N</i> -Alkylierungen von Pyridin-Verbindungen	22
3.1.4.1	<i>N,N'</i> - Dialkylierte Bipyridiniumsalze (Viologene)	23
3.1.4.2	<i>N</i> -Alkylierte-Pyridin und -Aminopyridinsalze (NRpyX, NRApyX, mit X = I, Br und R = Me, Et, Pr)	24
3.2	Salze organischer Kationen	26
3.2.1	Monoiodide	26
3.2.1.1	(DpeH ₂)I ₂	26
3.2.2	Polyiodide Salze mono- und dikationischer Moleküle	27
3.2.2.1	(NMeApy)I ₃ und (NMeApy)I ₅	28
3.2.2.2	(NMeCh)I ₃	31
3.2.2.3	MV(I ₅) ₂	32
3.3	Halidometallate und Koordinationspolymere mit zweiwertigen Metallkationen	35
3.3.1	Strukturen mit Dipyridylethen (Dpe)	35
3.3.1.1	(DpeH ₂)[CuX ₄] mit X = Cl, Br	35
3.3.1.2	(DpeH ₂)[CoBr ₄]	38
3.3.2	Strukturen mit dem <i>N</i> -Propyl-4-aminopyridinium Kation (NPrApy ⁺)	40
3.3.2.1	(NPrApy) ₂ [ZnI ₄]	40
3.3.3	Strukturen mit <i>N</i> -alkylierten Bipyridin Kationen	44
3.3.3.1	(NEtBipyH)[CdBr ₄]	44

3.3.3.2	(MV)[CdBr ₂ ClI]	46
3.3.3.3	(EV)[CoBr ₄]	48
3.3.3.4	(DQ)[CoBr ₄]	50
3.3.3.5	(MV)[CoCl ₄]	52
3.3.4	Strukturen mit <i>N,N'</i> -Azopyridin (Azpy)	54
3.3.4.1	(4,4'-AzpyH ₂) _∞ ¹ [Cu ₂ Cl ₆]	54
3.3.4.2	(4,4'-AzpyH ₂)[CoCl ₄]	61
3.3.4.3	(4,4'-AzpyH ₂) _∞ ¹ [MnCl ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	66
3.3.4.4	[(2,2'-AzpyH)CuCl ₃]	69
3.3.5	Strukturen mit 4,4'-Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy)	71
3.3.5.1	(4,4'-HydpyH ₂)[CuCl ₄]	71
3.3.5.2	(4,4'-HydpyH ₂)[CoCl ₄]	78
3.3.5.3	(4,4'-HydpyH ₂) _∞ ² [PbI ₄]	80
3.3.6	Sonstige Kationen	84
3.3.6.1	(PyH) ₃ [CuCl ₄]Cl	84
3.4	Halidometallate und Koordinationspolymere mit Drei- und höherwertigen Metallkationen	88
3.4.1	Strukturen mit Dipyridylethen (Dpe)	88
3.4.1.1	(DpeH ₂)[SbBr ₅]	88
3.4.2	Strukturen mit dem <i>N</i> -Ethyl-4-aminopyridinium Kation (<i>NEtApy</i> ⁺)	91
3.4.2.1	(<i>NEtApy</i>) _∞ ¹ [BiI ₄]	91
3.4.2.2	(<i>NEtApy</i>) ₂ [Bi ₂ Br ₈]	94
3.4.3	Strukturen mit dem Methylviologen Kation (<i>MV</i> ²⁺)	98
3.4.3.1	(<i>MV</i>) ₃ [BiCl ₆] ₂ · 2 H ₂ O	98
3.4.3.2	(<i>MV</i>) ₃ [Bi ₂ Cl ₉](ICl ₂) ₃	100
3.4.3.3	(<i>MV</i>) _∞ ¹ [BiCl ₂ I ₃]	103
3.4.4	Strukturen mit <i>N,N'</i> -Azopyridinen (Azpy)	107
3.4.4.1	(4,4'-AzpyH ₂)[BiCl ₅]	107
3.4.4.2	(4,4'-AzpyH ₂)[UO ₂ Cl ₄]	109
3.4.4.3	(3,3'-AzpyH ₂)[FeCl ₄]Cl	112
3.4.5	Strukturen mit 4,4'-Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy)	114
3.4.5.1	(4,4'-HydpyH ₂)[SnBr ₆] · H ₂ O	114
3.4.6	Strukturen des Typs (4,4'-HydpyH ₂) ₂ [MX ₆](X ₃) mit X = Br, I; M = Sb, Bi	118
3.4.6.1	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [BiBr ₆](IBr ₂)	118
3.4.6.2	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [Bi _{0.5} Sb _{0.5} Br ₆](Br ₃)	122
3.4.6.3	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [BiI ₆](I ₃)	124
3.4.7	Sonstige Kationen	126
3.4.7.1	(NH ₂ Me) ₃ [Rh ₂ Cl ₉]	126
3.4.8	Bimetallische Verbindungen	130
3.4.8.1	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ ∞ ¹ [Bi _{0.6} Sb _{1.4} Br ₁₀] · ½ H ₂ O	131
3.4.8.2	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [MBr ₆][FeBr ₄], mit M = Sb, Bi	134
3.4.9	Langzeitkristallisationen	138
3.4.9.1	(TAPhenH ₂ Br ₂) ₂ [Bi _{0.6} Sb _{1.4} Br ₁₁] · 2 H ₂ O	138
3.4.9.2	(PyNEtBr) ₂ [UO ₂ Br ₄]	142

4	Experimenteller Teil	145
4.1	Allgemeines	145
4.1.1	Messmethoden und Gerätespezifikationen	145
4.1.1.1	Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen	145
4.1.1.2	Cyclovoltammetrie	146
4.1.1.3	UV/Vis-Spektroskopie	146
4.1.1.4	SEC-UV/Vis-Spektroskopie	146
4.1.1.5	DFT-Rechnungen	146
4.1.1.6	NMR-Spektroskopie	147
4.1.1.7	Festkörper-ESR-Spektroskopie	147
4.1.1.8	Massenspektrometrie	147
4.1.1.9	Elementaranalysen	147
4.1.2	Verwendete Chemikalien	147
4.1.2.1	Lösungsmittel und Standardreagenzien	147
4.1.2.2	Chemikalienliste	148
4.2	Molekülsynthesen	149
4.2.1	<i>E</i> -Azobenzol	149
4.2.2	4,4'-Azobispyridin (4,4'-Azpy)	149
4.2.3	3,3'-Azobispyridin (3,3'-Azpy)	150
4.2.4	2,2'-Azobispyridin (2,2'-Azpy)	150
4.2.5	4,4'-Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy)	151
4.2.6	1,2-Bis(pyridin-4-ylmethyl)hydrazin (4-Bphz)	151
4.2.7	1,2-Dipyridylethen (Dpe)	152
4.3	Salzsynthesen	152
4.3.1	Bismuthnitrat Pentahydrat	152
4.3.1.1	Ethylen-1,2-Bis(pyridylum)dibromid (DPE)Br ₂	153
4.3.1.2	Methylviologendiiodid und Ethylviologendibromid (MVI ₂ und EVBr ₂)	153
4.3.1.3	2,2'-Bipyridylethylendibromid (Diquatdibromid, DQBr ₂)	154
4.3.2	<i>N</i> -Alkylierte-4-Aminopyridine (NR _{Apy} X) mit X = Br, I und R = Me, Et, Pr	154
4.3.2.1	<i>N</i> -Methyl-4-Aminopyridiniumiodid (NMeApyI)	155
4.3.2.2	<i>N</i> -Ethyl-4-Aminopyridiniumbromid (NEtApyBr)	155
4.3.2.3	<i>N</i> -Propyl-4-Aminopyridiniumiodid (NPrApyI)	155
4.4	Kristallisationsansätze	155
4.4.1	Allgemeines zur Präparation der Ansätze	155
4.4.2	Ansätze mit Azpy und Hydpy	156
4.4.2.1	(4,4'-AzpyH ₂)[Cu ₂ Cl ₆] und (4,4'-HydpyH ₂)[CuCl ₄]	156
4.4.2.2	(4,4'-AzpyH ₂)[CoCl ₄] und (4,4'-HydpyH ₂)[CoCl ₄]	157
4.4.2.3	(4,4'-AzpyH ₂)[UO ₂ Cl ₄]	158
4.4.2.4	(4,4'-AzpyH ₂)[MnCl ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	159
4.4.2.5	[(2,2'-AzpyH)CuCl ₃] und (3,3'-AzpyH ₂)[FeCl ₄]Cl	160
4.4.2.6	(4,4'-HydpyH ₂)[SnBr ₆] · H ₂ O	160
4.4.2.7	(4,4'-HydpyH ₂) _∞ [PbI ₄]	161
4.4.2.8	(4,4'-AzpyH ₂)[BiCl ₅]	162

4.4.3	Ansätze mit 1,2-Dipyridylethen (Dpe)	162
4.4.3.1	(DpeH ₂)[MX ₄] mit X = Cl, Br und M = Cu, Co	162
4.4.3.2	(DpeH ₂)[SbBr ₅]	163
4.4.4	Ansatzreihe von Bleiacetat mit HX sowie diversen Kationen	164
4.4.5	Ansatzreihe von 4-Bphz mit HX und Cu(II)-Salzen	164
4.4.6	Ansätze mit N-Alkylierten Aminopyridinen	164
4.4.6.1	(NPrapy) ₂ [ZnI ₄]	164
4.4.6.2	(NEtapy) ₂ [Bi ₂ Br ₈] und (NEtapy) _∞ ¹ [BiBr ₄]	165
4.4.7	N-Alkylierte Bipyridine	165
4.4.7.1	(MV) ₃ [Bi ₂ Cl ₉](ICl ₂) ₃ , (MV)[BiCl ₂ I ₃] und (MV) ₃ [BiCl ₆] ₂ · 2 H ₂ O	165
4.4.7.2	(MV)[CdBr ₂ ClI]	165
4.4.7.3	(EV)[CoBr ₄] und (DQ)[CoBr ₄]	166
4.4.7.4	(NEtBipyH)[CdBr ₄]	166
4.4.8	Bimetallische Ansätze	166
4.4.8.1	Bimetallische Ansatzreihe mit Cu, Bi und 4,4'-Azpy	166
4.4.8.2	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [MX ₆](X ₃) mit X = Br, I; M = Sb, Bi	167
4.4.8.3	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [MBr ₆][FeBr ₄] mit M = Sb, Bi	167
4.4.8.4	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [MCl ₆][FeCl ₄], M = Sb, Bi	168
4.4.8.5	(4,4'-HydpyH ₂)[Bi _x Sb _{2-x} Br ₁₀]	168
4.4.9	Sonstige Kationen	169
4.4.9.1	(PyH) ₃ [CuCl ₄]Cl	169
4.4.9.2	(NH ₂ Me ₂) ₃ [Rh ₂ Cl ₉]	169
5	Zusammenfassung	171
6	Literaturverzeichnis	183
7	Anhang	197
7.1	Kristallographische Daten	197
7.1.1	(DpeH ₂)I ₂	197
7.1.2	(NMeApy)I ₃	197
7.1.3	(NMeApy)I ₅	199
7.1.4	(NMeCh)I ₃	199
7.1.5	MV(I ₅) ₂	201
7.1.6	(DpeH ₂)[CuCl ₄]	203
7.1.7	(DpeH ₂)[CuBr ₄]	203
7.1.8	(DpeH ₂)[CoBr ₄]	204
7.1.9	(4,4'-AzpyH ₂)[Cu ₂ Cl ₆]	205
7.1.10	(4,4'-AzpyH ₂)[CoCl ₄]	207
7.1.11	(4,4'-AzpyH ₂) _∞ ¹ [MnCl ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	208
7.1.12	[(2,2'-AzpyH)CuCl ₃]	209
7.1.13	(4,4'-HydpyH ₂)[CuCl ₄]	210
7.1.14	(4,4'-HydpyH ₂)[CoCl ₄]	212
7.1.15	(4,4'-HydpyH ₂) _∞ ² [PbI ₄]	213
7.1.16	(NEtBipyH)[CdBr ₄]	214

7.1.17	(MV)[CdBr ₂ ClI]	215
7.1.18	(EV)[CoBr ₄]	218
7.1.19	(DQ)[CoBr ₄]	220
7.1.20	(NPrApy) ₂ [ZnI ₄]	222
7.1.21	(PyH) ₃ [CuCl ₄]Cl	224
7.1.22	(NH ₂ Me ₂) ₃ [Rh ₂ Cl ₉]	225
7.1.23	(NEtApy) _∞ ¹ [BiI ₄]	225
7.1.24	(4,4'-AzpyH ₂)[UO ₂ Cl ₄]	226
7.1.25	(NEtApy) ₂ [Bi ₂ Br ₈]	228
7.1.26	(MV) ₃ [BiBr ₆] ₂ ·2(H ₂ O)	230
7.1.27	(MV) ₃ [Bi ₂ Cl ₉] ₂ (ICl ₂) ₃	232
7.1.28	(MV) _∞ ¹ [BiCl ₂ I ₃]	234
7.1.29	(DpeH ₂)[SbBr ₅]	235
7.1.30	(4,4'-AzpyH ₂)[BiCl ₅]	236
7.1.31	(3,3'-AzpyH ₂)[FeCl ₄]Cl	237
7.1.32	(4,4'-HydpyH ₂)[SnBr ₆] · H ₂ O	238
7.1.33	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [BiBr ₆](IBr ₂)	243
7.1.34	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [Bi _{0.5} Sb _{0.5} Br ₆](Br ₃)	246
7.1.35	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [BiI ₆](I ₃)	247
7.1.36	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ ¹ [Bi _{0.6} Sb _{1.4} Br ₁₀] · ½ (H ₂ O)	249
7.1.37	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [BiBr ₆][FeBr ₄]	255
7.1.38	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [SbBr ₆][FeBr ₄]	256
7.1.39	(TAPhenH ₂ Br ₂) ₂ [Bi _{0.6} Sb _{1.4} Br ₁₁] · H ₂ O	257
7.1.40	(PyNEtBr) ₂ [UO ₂ Br ₄]	259
7.2	Ausgewählte NMR-Spektren	261
7.2.1	Azbe	261
7.2.2	4,4'-Azpy	262
7.2.3	4,4'-Hydpy	262
7.2.4	4-Bphz	263
7.2.5	3,3'-Azpy	264
7.2.6	Dpe	265

1 Einleitung

1.1 Anorganische Perowskite

1.1.1 Name, Entdeckung und strukturelle Aufklärung

Erstmalig 1839 vom deutschen Mineralogen *Gustav Rose* (1798–1873) in dem Aufsatz "*De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur*"^[1] erwähnt, wurde das Mineral Perowskit zu Ehren des russischen Mineralogen und Politikers Graf *Lew Alexejewitsch von Perowski* (1792–1856) benannt. Eine anfängliche strukturelle Aufklärung der Kristallklasse erfolgte 1926 und 1927 durch *Goldschmidts* Arbeiten zum *Toleranz Faktor*^[2] und zum *Geochemischen Verteilungsgesetz der Elemente*^[3], in welcher das kubische Gitter des Perowskits diskutiert wurde. Die genaue Struktur war jedoch weiter unklar, da *Rose* lediglich feststellen konnte, dass es sich beim Perowskit um eine ternäre Verbindung aus Calcium, Titan und Sauerstoff handelt. Erst 1945, mehr als hundert Jahre nach der Entdeckung des Minerals im Uralgebirge, wurden die Kristallstrukturen von Calcium- und Bariumtitanat von *Rooksby* und *Megaw*^[4] vollständig beschrieben. Beide stellten außerdem eine Temperatur bedingte Abweichung zur "ideal"-kubischen Perowskitstruktur fest, welche mit der Größe des Erdalkalimetalls zu korrelieren schien und sich in einem sukzessiven Symmetrieabbau des Kristallsystems äußerte. Heute steht der Name Perowskit laut der *International Mineralogical Association* Synonym für sowohl das Mineral Calciumtitanat als auch für den strukturell zugrunde liegenden Kristalltypus.

1.1.2 Kristallklasse

Vertreter der Perowskitklasse können mit der allgemeinen Summenformel ABX_3 beschrieben werden. Bei X handelt es sich in der Regel um Chalkogenid- oder Halogenidanionen. A und B können Metallkationen aus Haupt- oder Nebengruppen sein, deren Ladungen sich entweder zu +6 oder zu +3 addieren. Typischerweise ist dabei dass A-Kation das elektropositivere Metall und oftmals ein Alkali- oder Erdalkalimetall. Neben Strontium- und Bariumtitanat kristallisieren bei Raumtemperatur auch die Trifluoride KMF_3 der 3d-Metalle Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), und Ni(II) in einer kubischen Perowskitstruktur.^[5] Deren allgemeine Kristallstruktur lässt sich wie folgt beschreiben: Die A-Kationen bilden mit den Anionen der X-Lage eine kubisch dichteste Kugelpackung, deren Oktaederlücken zu einem Viertel von B-Kationen besetzt sind. Dadurch bilden sich als charakteristisches Strukturmotiv in alle drei Raumrichtungen über gemeinsame Ecken verknüpfte Oktaeder, welche einen Kubus aufspannen in dessen Mitte sich das Kation der A-Lage befindet (s. Abb. 1.1). Wird dieses Kation entfernt, gelangt man zur ersten Überstruktur des Perowskit, dem Rheniumtrioxid (ReO_3)-Strukturtyp.^[6]

Ein idealisiertes Perowskit kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P m\bar{3}m$ (Nr. 221) und gehört, ähnlich wie der Steinsalzstrukturtyp von NaCl, der Laueklasse $m\bar{3}m$ an. Ausgehend von dieser hoch symmetrischen Struktur sind in Abhängigkeit von Temperatur und Druck eine Vielzahl an Abwandlungen möglich. Eine Messung von Strontiumtitanat ($SrTiO_3$) Kristallen bei 50 K zeigte, dass das Sr^{2+} -Kation nicht mehr zentriert inmitten des Kubus vorliegt, sondern seine Position um ca. 0,1 Å zu einem der benachbarten Oxid-Ionen verschiebt. Diese Polarisation führt zu Ti–O–Ti Winkeln von 176°, und dadurch zu einer niedersymmetrischen Elementarzelle. Durch Einlagerung von SrO in die Perowskitstruktur von $SrTiO_3$ gelang *Ruddlesden* und *Popper*^[7] 1957 die Synthese von Sr_2TiO_4 . Sie fanden

heraus, dass diese Verbindung in dem bereits durch *Balz* und *Plieth*^[8] bekannten K_2NiF_4 -Typ kristallisiert. Mithilfe der ein Jahr später hergestellten Verbindung $Sr_3Ti_2O_7$ ^[9] postulierten sie mit den *Ruddlesden-Popper*-Phasen eine Unterklasse der Perowskite, die in der Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) kristallisieren und sich mit der allgemeinen Summenformel $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ beschreiben lassen. In Abbildung 1.1 sind zwei Polymorphe der Kristallstrukturen von $SrTiO_3$ sowie die Struktur der *Ruddlesden-Popper*-Phase $Sr_3Ti_2O_7$ gezeigt.

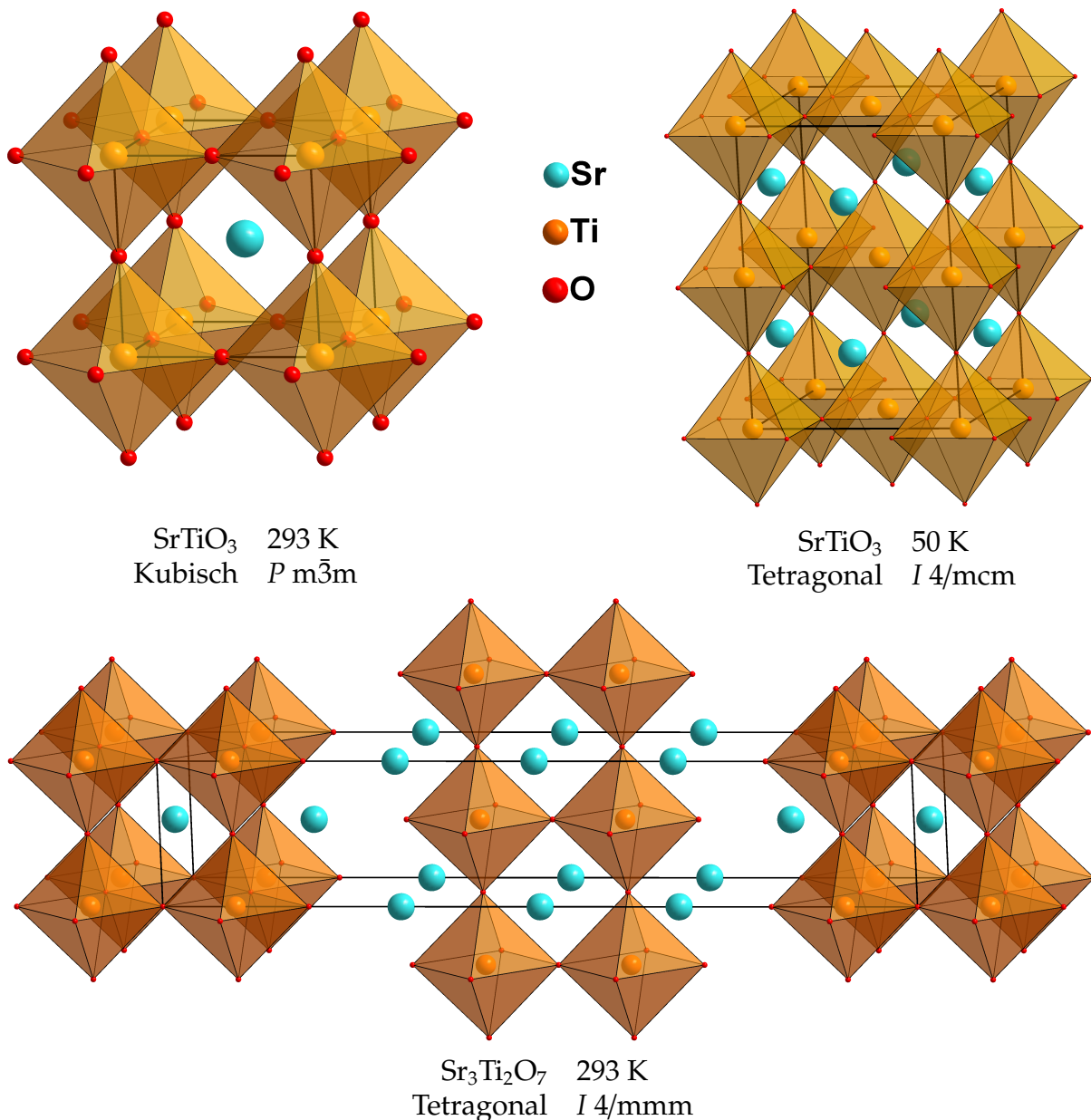


Abbildung 1.1: Vergleich der Elementarzellen und Raumgruppen einer kubischen und einer tetragonalen Perowskitstruktur anhand des Beispiels von $SrTiO_3$ bei Raumtemperatur^[10] (oben links) und bei 50 K^[11] (oben rechts) sowie der *Ruddlesden-Popper* Phase $Sr_3Ti_2O_7$ ^[12] (unten).

Kristallstrukturen der *Ruddlesden-Popper*-Phasen besitzen eine tetragonale Perowskitstruktur, die durch ein n -lagiges Zwischengitter unterbrochen wird. Der Überschuss an A-Kationen führt dazu, dass das

eingeschobene Gitter von dem normalen Gitter durch eine zusätzliche Schicht von A^+ separiert wird. Am Beispiel von $SrTiO_3$ sind mittlerweile für $n = 1-6$ Verbindungen bekannt. Für $n = \infty$ liefert die Formel wieder die herkömmliche Perowskitstruktur ABX_3 .

Die sog. Doppelperowskite mit der allgemeinen Formel $AA'BB'X_6$ wurde 1954 von Roy^[13] durch Substitution der A- und B-Kationen in einem Perowskitgitter erzeugt. Ihm gelang es in einer $BaTiO_3$ -Struktur das Ba^{2+} -Kation zu gleichen Teilen durch Mono- und Trivalente Kationen zu ersetzen. Nach diesem Muster hergestellte Werkstoffe, wie $KLnTi_2O_6$ ($Ln = La,^{[14]} Ce,^{[14]} Nd^{[15]}$), Sr_2GaNbO_6 ,^[16] $AgBiTi_2O_6$,^[17] kristallisierten zwar nur teilweise in einer Perowskitstruktur, sind aber seither vor allem wegen ihres magnetischen Verhaltens^[18-21] von hohem Forschungsinteresse. Dieses Forschungsbemühen gipfelte 1987 in der Erschließung der ersten Hochtemperatur-Supraleiter rund um das $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ durch Bednorz und Müller^[22], welches eine, von einem Perowskit abgeleitete Kristallstruktur besitzt.

1.2 Hybrid-Perowskite

1.2.1 Metallhalid- und anorganisch-organische Perowskite

Obwohl die erstmalig 1978 von Weber beschriebenen Metallhalogenide $CH_3NH_3PbX_3$ ^[23] (mit $X = Cl, Br, I$) und $CH_3NH_3SnBr_xI_{3-x}$ ^[24] dieselbe kubische Perowskitstruktur wie $SrTiO_3$ zeigen, sind die Ursprünge der Metallhalid-Perowskite ca. ein dreiviertel Jahrhundert vorher zu datieren. Die 1893 von Wells^[25] untersuchte Substanzklasse der Cäsiumbleihalogenide $CsPbX_3$, konnte durch Arbeiten von Möller *et al.*^[26,27] als kubische Perowskitstruktur charakterisiert werden und stellt in der Solarzellentechnik bis heute eine der wichtigsten Verbindungen dar.^[29-33] Da seitens der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) und der *International Union of Crystallography* (IUCr) noch keine einheitliche Empfehlung einer Nomenklatur besteht, tauchen in der Literatur viele Begrifflichkeiten parallel auf. Die genannten Cäsiumbleihalogenide $CsPbX_3$ sind Vertreter der Metallhalid-Perowskite, wohingegen die von Weber dargestellten Trihalogenidoplumbate $CH_3NH_3PbX_3$ nun zum ersten Mal als Hybrid-Perowskite bzw. anorganisch-organische Metallhalid-Perowskite aufgefasst werden.

Aus kristallographischer Sicht ist die Differenzierung weniger schwierig. Wird in einer dreidimensionalen Perowskitstruktur ABX_3 in einem anorganisches BX_3 -Gerüst das A-Kation durch ein organisches Kation ersetzt, handelt es sich um einen Hybrid-Perowskit. Obwohl diese Definition für Anionen der X-Lage nicht explizit zwischen Chalkogeniden und Halogeniden unterscheidet, sind diese in der Regel Chloride, Bromide und Iodide. Zum einen führt dies dazu, dass hybride Perowskite im Vergleich zu anorganischen oxidischen Perowskiten wesentlich längere Gitterparameter aufweisen ($CH_3NH_3PbCl_3$: 5,68 Å^[34]; $SrTiO_3$: 3,90 Å^[10]). Da die organischen Kationen meist nicht kugelsymmetrisch sind, besteht zum anderen die Möglichkeit, dass der Ladungsschwerpunkt der positiven Ladung des A-Kations nicht in der Zellenmitte zentriert ist. Bei kleineren organischen Kationen, wie Methylammonium ($CH_3NH_3^+$; MA^+) oder Formamidinium ($NH_2CHNH_3^+$; FA^+), wird dies durch eine rotationssymmetrische Fehlordnung des Kations innerhalb des kubischen BX_3 -Gerüsts kompensiert (vgl. Abb. 1.2, links). Diese Fehlordnung ist temperaturabhängig und tritt nur auf, wenn im Kubus der nötige Platz vorhanden ist. Oberhalb von 50 °C kristallisieren Trihalogenidoplumbate der Formel $CH_3NH_3PbX_3$ (mit $X = Cl, Br, I$) im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$.^[35] Wird die Temperatur gesenkt führt dies zu graduellem Symmetrieverlust. Ähnlich den rein anorganischen Perowskiten (s. Kap. 1.1.2) kann eine bestimmte

Ausrichtung des organischen Kations eine Verzerrung der kubischen Rahmenstruktur zur Folge haben.

Deutlich größere organische Kationen können sogar dazu führen, dass die Dreidimensionalität des durch B- und X-Ionen aufgespannten Rahmengerüsts nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Am Beispiel des 2-Dimensionalen Iodoplumbates $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty^2[\text{PbI}_4]$ (diese Arbeit, Kapitel 3.3.5.3; vgl. Abb. 1.2, rechts) lässt sich dieses gut erkennen. Die Kantenverknüpfung der $[\text{PbI}_6]^{4-}$ -Oktaeder findet lediglich in zwei Raumrichtungen statt. So entstehen abwechselnde Schichten aus organischen und anorganischen Untereinheiten, welche in der Schichtdicke n variieren können. Für $n = 1$ liegen alternierend Monolagen aus organischen und anorganischen Schichten vor. Ähnlich den *Ruddlesden-Popper*-Phasen gelangt man für $n = \infty$ wieder zu einer dreidimensionalen Perowskitstruktur.

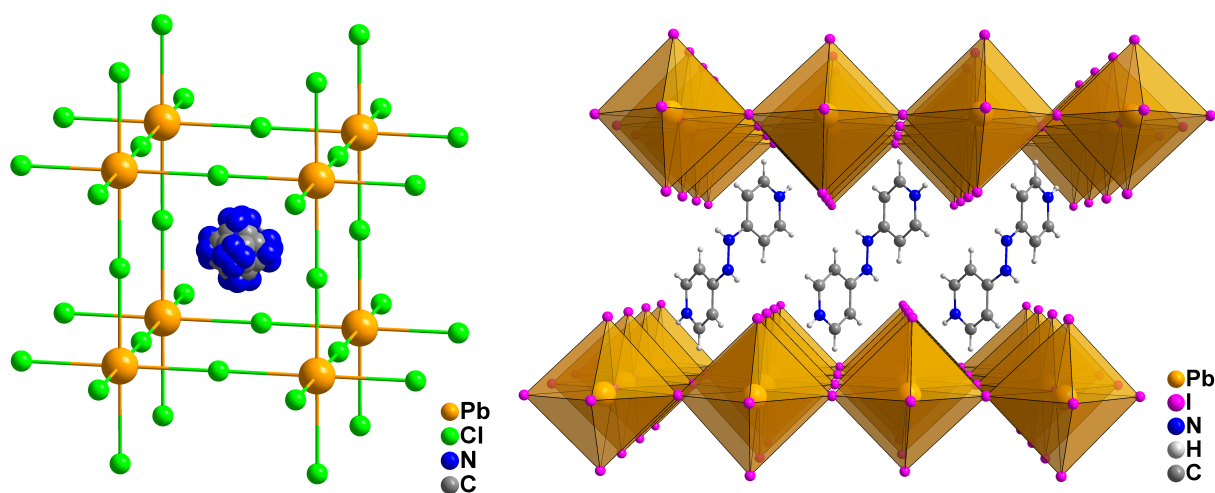


Abbildung 1.2: Links: Elementarzelle von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ beim Raumtemperatur.^[34] Die Kantenlänge des Kubus beträgt 5,68 Å. Rechts: Schichtstruktur des 2D-Perowskits $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty^2[\text{PbI}_4]$. Hierbei ist die Schichtdicke $n = 1$.

Eine allgemeine Summenformel dieser niederdimensionalen Hybrid-Perowskite kann als $\text{A}_z\text{BX}_{6-z}$ mit der Dimensionalität z , angegeben werden. Führt man diese weiter aus, kann man für einwertige A- und X-Ionen sowie für ein zweiwertiges B-Kation Strukturformeln von A_2BX_4 für zweidimensionale, A_3BX_5 für eindimensionale und A_4BX_6 für nulldimensionale Perowskite formulieren. Die damit einhergehende Verallgemeinerung der Perowskitstruktur und der über-frequentierte Gebrauch des Perowskitbegriffs für Strukturen, welche kristallographisch mit SrTiO_3 wenig Gemeinsamkeiten zeigen, ist seitdem ein in der Fachwelt oft diskutiertes Thema.^[36,37]

1.2.2 Wechselwirkungen der Untereinheiten

Das Kombinieren verschiedener organischer Kationen mit einer Vielzahl an Haupt- und Nebengruppenmetallen führt zu einer gewaltigen Menge an potentiellen Verbindungen. Die daraus resultierenden Eigenschaften ergeben sich dabei aus denen der organischen und anorganischen Untereinheiten, sowie aus deren Wechselwirkung.^[38] In ein, zwei oder drei Dimensionen ausgedehnte anorganische Untergitter geben meist die grundlegenden optischen und magnetischen Eigenschaften wie die Bandlücke, eventuelle Piezo- oder Ferroelektrizität vor, wohingegen das organische Kation für die elektrostatische Stabilität des anorganischen Gitters zuständig ist.^[39] Kristallinen Hybrid-Perowskite können neben der Dimensionalität des Netzwerkes nach der Art der Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten

kategorisiert werden (Abb. 1.3). Grob nach Bindungsstärke eingeteilt, rangiert das Spektrum von relativ schwachen, überwiegend von *Van-der-Waals*- oder π - π -Interaktionen geprägten Wechselwirkungen, über ionische Wechselwirkungen bis hin zu kovalent an das Gerüst gebundene Kationen.

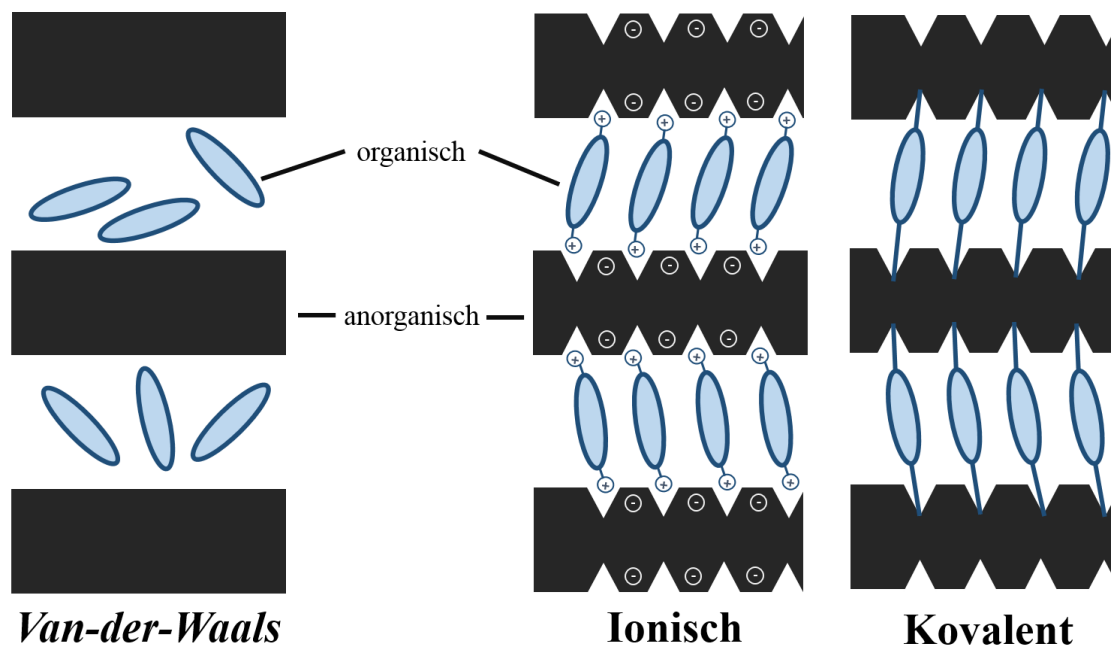


Abbildung 1.3: Schema der möglichen Wechselwirkungen zwischen organischer und anorganischer Untereinheit. In Anlehnung an Mitzi^[38].

Verbindungen des ersten Typs zeichnen sich dadurch aus, dass sich die Gastmoleküle oftmals reversibel in das Gerüstgitter einbauen und entfernen lassen. Dass dieser Übergang wenig bis keinen Einfluss auf die Stabilität der anorganischen Gerüststruktur hat, zeigt, wie wenig die interkalierende Gastspezies mit dem Gerüst interagiert. Daher kann die Gastspezies theoretisch auch ein neutrales Molekül sein. Durch die lose Einbindung des Gast-Moleküls (oder organischen Kations) in das Gerüst haben Verbindungen dieses Typs potentiell eine geringere Kristallinität. Bei hauptsächlich ionischen Wechselwirkungen ist das organische Kation ein integraler Bestandteil der Struktur, deren Entfernung strukturelle Veränderung mit sich bringt. Entgegen des ersten beschriebenen Typus ergibt sich eine spezifische Stöchiometrie, abhängig von der Ladung des Kations. Die hauptsächlich elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten sind stärker als beim *Van-der-Waals*-Typ, welches sich in kleineren Bindungsabständen äußert. Diese Phänomene sind ebenfalls bei kovalenten Wechselwirkungen zu finden. Darüber hinaus haben organischen Moleküle mit einer kovalenten Bindung zu einem Metallhalid-Polyeder den größten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften eines Systems. So beschreiben Mitzi und Kollegen 1996 mit der Verbindung CH_3BiI_2 eine Struktur, die einen kovalent am Bi^{3+} -Kation gebundenen Methylrest enthält.^[40] Dieser verschiebt das freie Elektronenpaar des Metallkations und führt zu einer quadratisch-pyramidalen Anordnung der Liganden.

1.2.3 Potentielle Zusammensetzungen

Durch die Dimensionalität der Netzwerke kann die Strukturvielfalt von Hybrid-Perowskiten nur schwer in einer allgemeinen Formel wiedergegeben werden. Wird die für den Strukturtyp grundlegende Formel

ABX_3 , welche nur für dreidimensionale Netzwerke sowie eckenverknüpfte oktaedrische Polyeder gilt, auf niederdimensionale Systeme angewandt, gelangt man zu ABX_4 für zweidimensionale, ABX_5 für eindimensionale und letztlich ABX_6 für eine nulldimensionale Polyederverknüpfung. Allerdings ist dieses nur für eine Kombination gültig, in der das B^{2+} -Kation eine im Betrag doppelt so große Ladung wie die restlichen Ionen trägt. Ändert man in der Struktur ABX_3 , B in ein dreiwertiges Metallkation B^{3+} um wird dies dadurch kompensiert, dass entweder das A-Kation weniger Ladungen tragen darf oder mehr X-Anionen in das Kristallgitter Einzug finden. Zur Aufrechterhaltung der Dreidimensionalität würde sich die Zusammensetzung so entweder zu ABX_3 (mit A = neutrales Molekül) oder zu ABX_4 verändern. Gleichwohl muss bei der Verwendung eines Dikations A^{2+} die Ladung des B-Kations verringert werden oder ebenfalls mehr X-Anionen im Gitter Platz finden. Wendet man dieses Schema analog auch auf andere Verknüpfungsmodi (Kanten- und Flächenverknüpfung) sowie tetraedrische Koordinationspolyeder an, ergeben sich auf dem Papier eine Vielzahl von möglichen Zusammensetzungen mit ganz unterschiedlichen Stöchiometrien. Die in Tabelle 1.1 angeführten Formeln haben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind lediglich als potentielle Summenformeln zu verstehen. Beispielweise kann eine Verbindung der Summenformel A_2BX_5 nur dann ein dreidimensionales Netzwerk aufspannen, wenn zwei AX-Einheiten im inneren des Kubus Platz haben.

Tabelle 1.1: Zusammenstellung einiger möglicher Summenformeln für Hybrid-Perowskite mit eckenverknüpften Polyedern bei unterschiedlichen Netzwerkdimensionalitäten n und Ladungen der Ionen A, B und X.

n	Oktaedrische Verknüpfung		Tetraedrische Verknüpfung	
	$A^+ B^{2+} X^-$	$A^+ B^{3+} X^-$	$A^+ B^{2+} X^-$	$A^+ B^{3+} X^-$
3	ABX_3	ABX_4	–	–
2	A_2BX_4	A_2BX_5	BX_2	BX_3
1	A_3BX_5	A_3BX_6	ABX_3	ABX_4
0	A_4BX_6	A_4BX_7	A_2BX_4	A_2BX_5
n	$A^{2+} B^{2+} X^-$	$A^{2+} B^{3+} X^-$	$A^{2+} B^{2+} X^-$	$A^{2+} B^{3+} X^-$
3	ABX_4	ABX_5	–	–
2	A_2BX_6	A_2BX_7	BX_2	BX_3
1	A_3BX_8	A_3BX_9	$A_{0.5}BX_3$	$A_{0.5}BX_4$
0	A_4BX_{10}	A_4BX_{11}	ABX_4	ABX_5
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

1.2.4 Anwendungsgebiete

Da bereits in den 50er Jahren von Møller^[26] die photohalbleitenden Eigenschaften der Substanzklasse $CsPbX_3$ (mit $X = Cl, Br, I$) entdeckt wurden, war es nur eine Frage der Zeit bis Hybrid-Perowskite ebenfalls in den Interessenfokus für Halbleiter-Materialien geraten. Nun wurden die optischen und elektronischen Eigenschaften von hybriden Perowskitphasen in den letzten Jahren reichlich diskutiert.^[41,42] Da die mit Abstand wichtigste Anwendung von Hybrid-Perowskiten im Bereich der Photohalbleiter für Solarzellentechnologien liegt, wird im Folgenden detaillierter darauf eingegangen. Abgesehen von Solarzellen eignen sich Hybrid-Perowskite potentiell als ferro-^[43] und piezoelektrische^[44] Materialien. Je nach Zusammensetzung sind sie außerdem thermochrom,^[45] lumineszierend^[46,47] oder weisen interessante magnetische^[48,49] Eigenschaften auf.

1.2.4.1 Perowskit-basierte Solarzellen

Die drastische Entwicklung von Perowskit-basierten Solarzellen (*Perovskite Solar Cells*; PSCs) der letzten 10 Jahre hat die weltweite Forschungsgemeinschaft nachhaltig ins Staunen versetzt.^[50-54] Die im Jahre 2009 ersten von *Miyasaka et al.*^[55] hergestellten $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ -PSCs hatten eine Effizienz von 3,13% ($X = \text{Br}$) und 3,81% ($X = \text{I}$). In der weiteren Entwicklung ließen sich die Effizienzen von modernen Einzelzellen-PSCs auf über 25% steigern, was deutlich jenseits der Effizienzen von herkömmlichen Silizium-basierten Solarzellen liegt.^[56] Die prominenteste Verbindung ist dabei das Methylammonium-triiodoplumbat $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Es ist ein halbleitendes, kristallines, schwarzes Pigment mit einer direkten Bandlücke von 1,55 eV,^[57] wodurch es in der Lage ist Licht aus dem gesamten sichtbaren elektromagnetischen Spektrum zu absorbieren. Die dabei entstehenden Exzitonen haben eine schwache Bindungsenergie von ca. 0,03 eV mit einer hohen Ladungsträger Mobilität von $7,5 \text{ cm}^1\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für Elektronen^[58] und $12,5 \text{ cm}^1\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bis $66 \text{ cm}^1\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für Löcher.^[59]

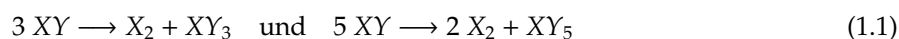
Als weitere gut untersuchte Systeme haben sich Formamidinium basierte Hybrid-Perowskite, besonders FAPbI_3 ,^[60,61] bewährt. Hier kann eine gemischte Besetzung von Methylammonium (MA^+) und Formamidinium (FA^+) in $(\text{MA}_x\text{FA}_{1-x})\text{PbI}_3$ -Verbindungen dazu führen, dass Bandlücken unter 1,55 eV erreicht werden können.^[62,63] Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Gesamteffizienz bestehen in dem Einbringen unterschiedlicher Halide in das Kristallgitter.^[64] Durch gezieltes Dotieren mit Chlorid-Ionen kann eine "meso-superstrukturierte" Zusammensetzung $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ^[65,66] erhalten werden, die gegenüber der nicht-dotierten Phase MAPbI_3 eine verbesserte Lochleiter Fähigkeit aufweist. Wegen der Toxizität von Blei(II)-Verbindungen^[67-69] steht die Entwicklung von Hybrid-Perowskiten ohne Blei ebenfalls im Mittelpunkt der Forschungen.^[70-75] Hierbei haben sich vor allem Bismut^[76,77], Antimon^[78,79] und Zinn^[80,81] als alternative Metalle bewährt, auch wenn diese gegenüber bleihaltigen Perowskiten weniger stabil sind^[82] oder, im Falle von Bismut, höhere Bandlücken aufweisen.^[83]

1.3 Polyhalogenide und Interhalogenverbindungen

Interhalogenverbindungen wurden erstmalig 1814 durch *Davy*^[84] und *Gay-Lussac*^[85] unabhängig voneinander entdeckt. Sie fanden heraus, dass ICl in rubinroten Nadeln kristallisiert und bei leicht erhöhter Raumtemperatur von $28 \text{ }^\circ\text{C}$ zu schmelzen beginnt. Allgemein sind Poly- und Interhalogenverbindungen binäre, komplexe Verbindungen aus zwei oder mehreren Atomen der Halogengruppe. Diese sind zumeist anionisch oder neutral, können aber auch kationisch geladen sein. Interhalogene sind per Definition auch Polyhalogene, jedoch liegt der Fokus bei Letzteren besonders auf Polyhalogenen der gleichen Halogen-Spezies.

Interhalogene bestehen aus zwei Halogenen und können durch die Formel XY_n , mit $n = 1, 3, 5, 7$ beschrieben werden. Falls für $X, Y \neq \text{I}$ gilt, sind alle Interhalogene durchweg gasförmig, wohingegen ICl , IBr und ICl_3 bei Raumtemperatur als Feststoffe vorliegen und BrF_3 , BrF_5 und IF_5 als Flüssigkeiten.^[86] Sofern zwei unterschiedliche Halogen-Spezies beteiligt sind, kann das schwerere elektropositivere Halogen X als partial positiv, und das leichtere elektronegativeres Halogen Y als partial negativ geladen aufgefasst werden. Je größer dabei die Elektronegativitätsdifferenz, desto höher ist die Neigung zur

Disproportionierung in elementares X_2 und XY_3 bzw. XY_5 (Gleichung 1.1)^[87]



Ähnlich lässt sich auch die Stabilität zweiatomiger Interhalogenide in Hinblick auf den Zerfall in die Elemente formulieren. Sie nimmt (bei Raumtemperatur) entlang der Reihe $IF, BrF, ClF < ICl < IBr < BrCl$ zu. Typische Struktur motive für Interhalogene und Interhalogenide sind: linear: X_2 , $[X_3]^-$ und $[X_4]^{2-}$; V-förmig: $[X_5]^-$; L-förmig: $[X_6]^{2-}$; trigonal pyramidal: $[X_7]^-$ und Z-förmig: $[X_8]^{2-}$ (Abb. 1.4).

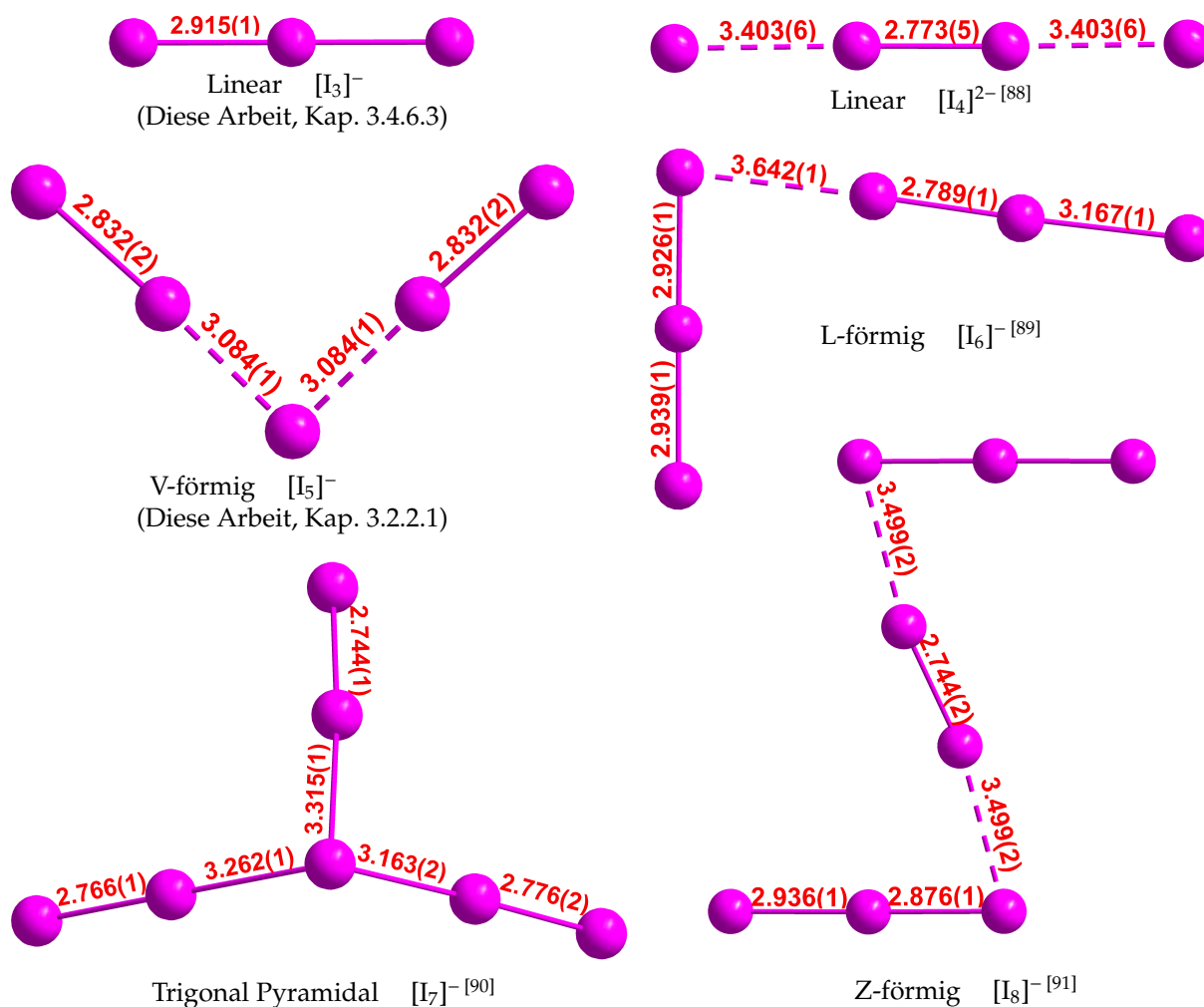
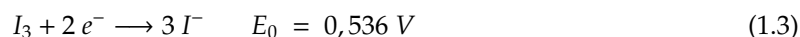
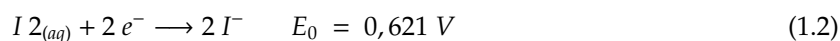


Abbildung 1.4: Struktur motive einiger Polyhalogenide $[X_n]^-$ (links) und $[X_n]^{2-}$ (rechts) am Beispiel von $X = I$. I_3^- und I_5^- stammen aus dem Ergebnisteil dieser Arbeit, die restlichen Strukturen wurden der *Cambridge Structural Database* entnommen. Für die jeweilige Spezies charakteristische Abstände (in Å) sind in rot.

Bei dreiatomigen Interhalogeniden der Formel $[XY_2]^-$ ist stets das größere, elektropositivere Halogen das Zentralatom. Der Hang zur thermischen Zersetzung (vgl. Gl. 1.1) in ein Halogenid Y^- und ein Interhalogen XY ist abhängig von der Größe des Zentralatoms und nimmt entlang der Reihe $[I_3]^- > [IBr_2]^- > [ICl_2]^- > [I_2Br]^- > [Br_3]^- > [BrCl_2]^- > [Br_2Cl]^-$ ab.

Die erste Erwähnung eines Polyhalogenids in der Literatur ist auf *Pelletier* und *Caventou*^[92] zurückzuführen, denen 1819 die Synthese von Strychnin Triiodid gelang. Triiodide haben in wässrigen Lösungen eine tiefrote Farbe. Durch ihre stark ausgeprägte Neigung zur Kristallbildung, sind sie ein in der Literatur häufig angetroffenes Gegenanion. Mittlerweile sind höhere Triiodide der Serien I_{2n+1}^- bis I_9^- , I_{2n+2}^{2-} bis I_{18}^{2-} , I_{2n+3}^{3-} bis I_{29}^{3-} und I_{2n+4}^{4-} bis I_{26}^{4-} bekannt.^[93] Hierbei nimmt der metallische Charakter mit zunehmendem Iod-Gehalt stetig zu. Analog sind Polybromide bis $[Br_{24}]^{2-}$, -chloride bis $[Cl_{13}]^-$ und -fluoride bis $[F_3]^-$ bekannt.^[87]

Für Arbeiten in wässrigen, stark halogenwasserstoffreichen Lösungen spielt die Redox-Chemie des Systems $X^-/X_2/[X_3]^-$ eine wichtige Rolle, und ist besonders für $X = I$ gut erforscht.^[94] In wässriger Lösung beträgt das Standardpotential für die Reduktion von Iod bzw. Triiodid zu Iodid:^[95]



Das Redox-Paar $I^-/[I_3]^-$ spielt außerdem in den von *Grätzel* und Kollegen entwickelten Farbstoffsolarzellen^[96] (*Dye-sensitized Solar Cells*; DSSCs) eine entscheidende Rolle als Elektrolyt.

2 Zielstellung dieser Arbeit

2.1 Motivation

Durch den stetig steigenden Energieverbrauch der Gesellschaft hat das Interesse an anorganisch-organischen Perowskiten, seit der Entwicklung der ersten Perowskit-Solarzelle durch *Miyasaka*^[55] im Jahr 2009, einen enormen wissenschaftlichen Aufschwung erfahren. Die einzigartigen Eigenschaften der seither verwendeten Hybrid-Perowskite machen diese zu einer kostengünstigen und mittlerweile auch effizienten Alternative zu Silicium-basierten Photovoltaik-Anlagen. Der Fokus des Forschungsinteresses liegt dabei hauptsächlich in der Optimierung der bestehenden MA/FAPbX₃-Systeme (MA = CH₃NH₃⁺; FA = NH₂CHNH₂⁺; X = Cl, Br, I) und weniger auf der Erforschung neuer Verbindungen. Daher wird die potentielle Strukturvielfalt, welche die Substanzklasse der Hybrid-Perowskit bietet, in der Fachliteratur wenig wiedergefunden.

Ein grundsätzliches Ziel dieser Arbeit war es deshalb, neue Hybrid-Perowskite zu synthetisieren, die ungewöhnliche und wenig in der Literatur beschriebene Bauelemente enthalten. Der Schwerpunkt lag hierbei auf der Verwendung von organischen Kationen, welche wesentlich größer als die archetypischen MA- und FA-Kationen (MA⁺: 2,17 Å; FA⁺: 2,53 Å. Effektive Radien nach *Mitzi et al.*^[97]) sind. Um die Wechselwirkungen zwischen den anorganischen und organischen Untereinheiten der Hybrid-Perowskite besser verstehen zu können, wurden als Kationen vor allem Moleküle verwendet die über ein ausgedehntes aromatisches System verfügen. Damit einhergehend, sollen die Kationen eine aktive Redox-Chemie mit (möglichst) reversiblen Redox-Zuständen besitzen. In der Kombination mit Metallkationen, welche einen leichten Valenzübergang zeigen, können elektronische Übergänge zwischen dem anorganischen und organischen Teil untersucht werden, die sich entscheidend auf die optischen und magnetischen Eigenschaften der resultierenden Hybrid-Perowskite auswirken können. Werden Kationen mit einer Länge von über 10 Å benutzt (welches ungefähr der Länge eines 4,4'-Azopyridin-Moleküls entspricht), entfällt bei Bleibromid-Perowskiten *a priori* die Möglichkeit ein dreidimensionales Gittergerüst aufzubauen, da dies der Länge der Raumdiagonalen entspricht. Die zentrale Frage ist dabei, inwiefern sich die Kristallstruktur beim Einbringen eines wesentlich größeren Kations verändert. Daher lag der Fokus auf der Synthese zweidimensionaler Hybrid-Perowskite und ein- oder niederdimensionaler Verbindungen, mit Perowskit-ähnlicher Struktur.

Bei den verwendeten Metallen/Metallkationen und Halogenen/Halogeniden wurde folgende Auswahl getroffen: Außer Fluorid und Astatit sollten alle gängigen Halogenide angewendet werden. Die Auswahl der Metallkationen umfasste die Hauptgruppenmetalle der fünften und sechsten Periode Sn^{2+/4+}, Sb³⁺, Pb²⁺ und Bi³⁺, die der 3d-Übergangsmetalle von Cr³⁺ bis Zn²⁺, sowie Ru bis Pd, Cd, Pt und Ir. Des Weiteren wurden einige 4f-Lanthanoide mit einzigartigen Elektronenkonfigurationen, wie Eu²⁺ und Gd³⁺ mit einbezogen. Viele dieser Metalle bilden tetraedrische Halidometallate, die auf den ersten Blick unvereinbar mit der klassischen Symmetrie einer Perowskitstruktur erscheinen. Da mit der metallorganischen Gerüstverbindung (*Metal-Organic Framework*; MOF) MOF-5^[98] jedoch kubische Kristallstrukturen existieren, deren strukturbestimmenden Untereinheiten (*Secondary Building Units*; SBUs) auf verknüpften Tetraedern beruhen, wurde die Auswahl der Metalle nicht auf jene beschränkt, welche oktaedrische Halidometallate bilden.

Die hergestellten organischen Kationen bzw. Kationenvorstufen sollen weitestgehend anhand der im Arbeitskreis *Klein* etablierten Messmethoden charakterisiert werden. Anfallende kristalline Spezies sind haptisch auf Farbe und Form sowie mittels röntgenographischer Analysemethoden auf Ihre Zusammensetzung und Kristallstruktur zu untersuchen. Aufschluss über die magnetischen Eigenschaften sollen ergänzende Elektronenspinresonanz (ESR)-spektroskopische Messungen liefern. Ferner sollen ausgewählte einkristalline Fraktionen testweise in eine Solarzellenapparatur eingebaut und mittels Strom-Spannungs-Kennlinien charakterisiert werden.

2.2 Synthesemethoden

Die Synthese von kristallinen Festkörpern ist abhängig von mehreren Faktoren. Im Allgemeinen sind dies Kristallisationstemperatur und -druck, sowie die Stöchiometrie der eingesetzten Edukte. Die spezifischen Parameter umfassen die Kristallisationstechnik, benutzte Lösungsmittel und Additive sowie die Form in welcher die Edukte eingesetzt wurden. Um die meisten dieser Parameter zu fixieren und damit ein möglichst universelles und reproduzierbares Verfahren zu gewährleisten, erfolgte die Kristallisation hauptsächlich aus wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur. Dazu wurde das organische Molekül in geringen Mengen Alkohol (meistens Ethanol) gelöst und mit einer wässrigen Lösung des Metallacetats oder -nitrats vereint. Als Halogenidquelle diente die jeweilige Halogenwasserstoffsäure, die der Kristallisationslösung anschließend so lange hinzugefügt wurde, bis sämtliche Edukte rückstandsfrei gelöst waren. Diese Methode wurde zum Teil so variiert, dass anstelle des Metallacetats eine wässrige Lösung eines Metallhalogenids (sollte dieses in Wasser löslich sein) zugegeben wurde. Weitere Variationen bestanden in dem Auflösen elementarer Metalle in den jeweiligen Säuren vor der Vereinigung mit der organischen Komponente. Ausgefallene Metallsalze wurden durch schrittweise Zugabe der jeweiligen Säure oder durch Versetzen eines mit Wasser mischbaren Additivs, beispielsweise γ -Butyrolacton, wieder in Lösung gebracht. Nach rückstandsfreiem Lösen aller beteiligter Komponenten wurde der Ansatz bei Raumtemperatur und -druck für längere Zeit verwahrt, bis sich durch Verdampfen des Lösungsmittels und damit einhergehender Übersättigung der Lösung, Feststoffe in der Mutterlösung gebildet hatten.

Der Vorteil dieser Kristallisationstechnik liegt in der Herstellung vieler Ansätze in kurzer Zeit und unter gleichen Synthesebedingungen. Außerdem kann die Synthese auf nahezu jedes wasserlösliche anorganische oder organische Salz übertragen werden ohne die restlichen Reaktionsparameter zu verändern. Damit einher geht jedoch, dass die stark säurehaltigen Mutterlaugen oftmals mehrere kristalline Fraktionen liefern. Das gezielte auskristallisieren einer Spezies ist besonders bei Iodid- und Bromidhaltigen Mutterlaugen erschwert, da diese mit fortschreitendem Kristallisationsprozess zunehmend Polyhalogenide bilden (vgl. Kap. 1.3).

2.3 Verwendete organische Komponenten

Aus den in der Literatur beschriebenen 2-D Hybrid-Perowskit-Kristallstrukturen lassen sich diverse Erkenntnisse für die Beschaffenheit eines organischen Kations ableiten. Protonierte Amin-Gruppen wechselwirken mit dem elektronenreichen anorganischen Grundgerüst *via* Wasserstoffbrückenbindungen. Aromatische Systeme und länger-kettige Alkylgruppen bilden intermolekulare π - π oder *Van-der-Waals*-

Wechselwirkungen und fungieren als Abstandshalter zwischen den anorganischen Schichten. Nach diesem Schema können für bestimmte Zwecke gezielt funktionelle Gruppe in organische Moleküle eingebracht werden, die potentiellen Einfluss auf die resultierende Kristallstruktur haben. Abbildung 2.1 zeigt am Beispiel der *N*-alkylierten Aminopyridiniumsalze inwiefern die Bausteine der in der Literatur^[100,101] bekannten organischen Kationen zum gezielten "Design" eines Kations genutzt werden können.

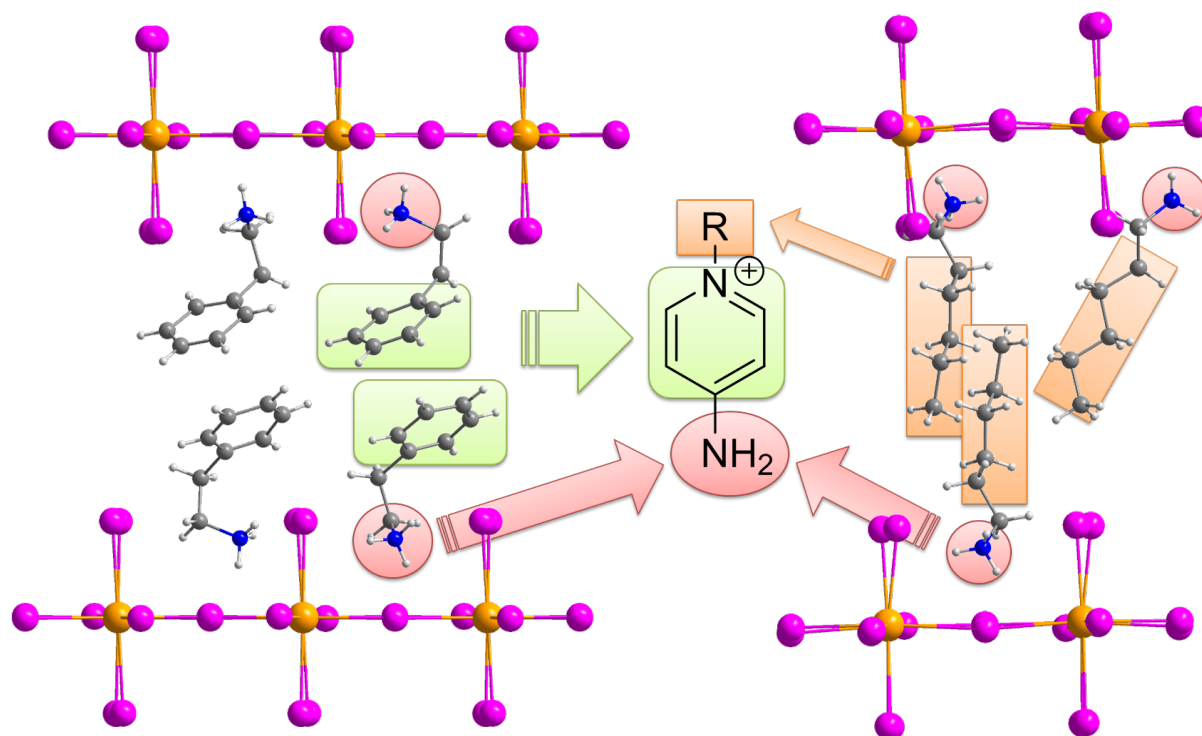


Abbildung 2.1: Schema zur Kombination von Bauelementen der Kationen von England et al.^[100] (links) und Tisdale et al.^[101] (rechts) zum "Kationendesign" von *N*-alkylierten Aminopyridinen.

Auf vorangegangenen Arbeiten^[91,99] des Arbeitskreis Klein aufbauend, wurden *N,N'*-Azopyridine (**1**, **2**, **3**), alkylierte Pyridiniumsalze (**4**), Methylammoniumsalze (**5**) und dialkylierte 4,4'-Bipyridiniumsalze wie Methylviologendiiodid (**6**) als Kationenvorstufen verwendet. Davon abgeleitet sollten, die dem Azopyridin strukturell ähnlichen Moleküle 1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethylen (**7**), *E*-Azobenzol (**8**), *N,N'*-Bis(pyridin-4-ylmethylene)hydrazin (**9**) und Ethan-1,2-bispyridiniumdibromid (**10**) hergestellt werden. Abbildung 2.2 gibt eine Übersicht über die verwendeten organischen Moleküle dieser Arbeit. Außerdem sollen weitere, dem Methylviologen ähnliche Dikationen durch Dialkylierung von 2,2'- und 4,4'-Bipyridin (**11** und **12**) erzeugt werden. Da bei den nicht- oder nur teilweise alkylierten Molekülen die Gesamtanzahl der positiven Ladungen zwischen null und zwei betragen kann, geben die farbigen Rahmen diesbezüglich einen Erwartungswert. Die alkylierten Aminopyridine (**13** bis **15**), welche potentiell mono- als auch dikationisch vorliegen können, füllen dabei eine besondere Position. Als kationisches Equivalent der *non-innocent ligands* soll außerdem untersucht werden, unter welchen Bedingungen diese *non-innocent cations* als Mono- oder Dikation vorliegen, und welche strukturellen Änderungen damit einhergehen.

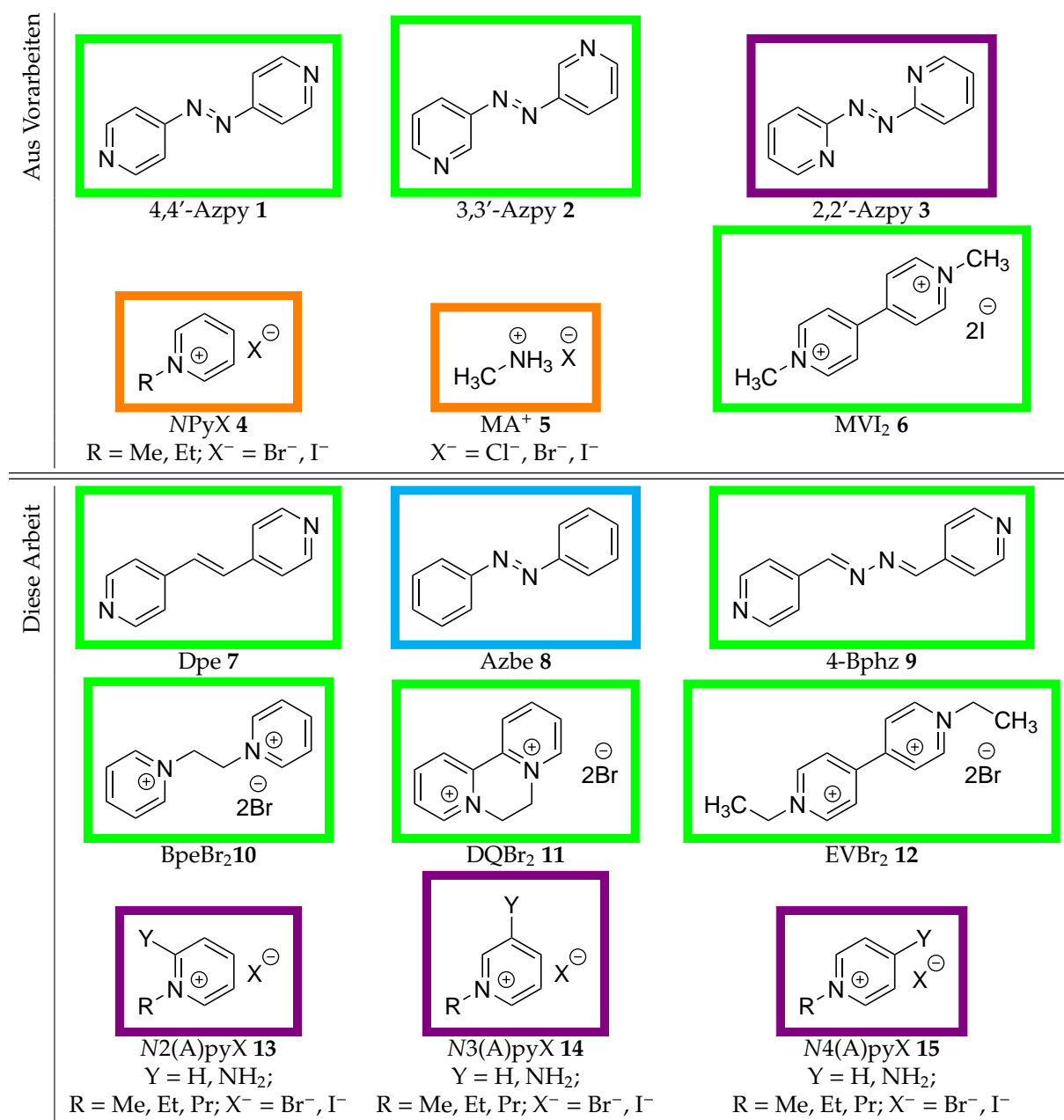


Abbildung 2.2: Übersicht der verwendeten organischen Moleküle und Kationen: **1**, **2** und **3** = *N,N'*-Azopyridin; **4** = *N*-alkylierte Pyridinsalze; **5** = Methylammoniumsalze; **6** = Methylviologendiodid; **7** = 1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethylen; **8** = *E*-Azobenzol; **9** = *N,N'*-Bis(pyridin-4-ylmethylene)hydrazin; **10** = Ethan-1,2-bispyridiniumdibromid; **11** = Diquatdibromid; **12** = Ethylviologendibromid; **13** bis **15** = *N*-alkylierte (Amino)Pyridinsalze.

2.4 Weitere strukturchemische Fragestellungen

Die mit diesen organischen Kationen bzw. Kationenvorstufen zugänglichen Struktur motive lassen sich am Beispiel der *N,N'*-Azopyridine erläutern. Im neutralen Zustand finden 4,4'-^[103,104] und 3,3-Azo-

pyridin^[102] besonders in Koordinationspolymeren als *Linker*-Moleküle Anwendung, wohingegen 2,2'-Azopyridin ein oft benutzter zweizähliger *Chelat*-Ligand bei ein- bis zweikernige Metallkomplexen darstellt.^[105-107] Vorangegangenen Arbeiten^[91,99] haben gezeigt, dass die Funktion der Azodiaryle als Komplexbildner und Chelatoren in stark sauren Medien durch die Bildung eines Dikations unterbunden wird. In Ausnahmefällen führt eine Reduktion der zentralen N-N-Bindung dazu, dass das resultierende *N,N'*-Hydrazobispyridin (*N,N'*-Hydpy) auch monokationisch oder als neutrales Molekül in einer Kristallstruktur vorliegen kann (vgl. (4,4'-HydpyH)₂∞¹[Cu₂I₄(I₃)₂]-I₂, (2,2'-Hydpy)_∞¹[CuI₂], Bachelorarbeit Wallerius^[91]; (4,4'-Hydpy)_∞¹[CuI₂], Masterarbeit Schmitz^[99]).

Daraus ableitend stellt sich eine weitere grundlegende Forschungsfrage danach, welche Verbindungen (und Verbindungsklassen), basierend auf ternären Kristallisationsansätzen mit zwei- und/oder dreiwertigen Metallkationen, *N*-Heterocyclischen Basen und Halogenwasserstoffsäuren zugänglich sind. Da in der Literatur zumeist nur von Perowskiten mit einer monokationischen organischen Komponente berichtet wird ist zudem unklar, inwiefern sich ein organisches Dikation auf die Stöchiometrie und die Struktur auswirkt. Ebenso verhält es sich mit einer Mischung aus einem zwei- und dreiwertigen Metallkation. Ferner soll geklärt werden, inwiefern die gewählte Synthesemethode Einfluss auf den Verbrückungsgrad der Metallhalid-Polyeder hat, also ob vorzüglich ein reines Halidometallat (*zero-dimensional*- oder "0D" Hybrid-Perowskit) gebildet wird oder ein-, zwei- oder sogar dreidimensionales Hybrid-Perowskite vorliegen können.

In Bezug auf die in der Einleitung (Kap. 1.2.3) erwähnten möglichen Zusammensetzungen ergeben sich aus der Kombination der verwendeten organischen Kationen (Tab. 2.2) mit zwei- und dreiwertigen Metallsalzen die in Tabelle 2.1 angeführten denkbaren Strukturen.

Tabelle 2.1: Erwartungshorizont potentieller Zusammensetzungen von Hybrid-Verbindungen resultierend aus einem Mono- oder Dikation (am Beispiel von 2,2'- und 4,4'-Azpy) und zwei- oder dreiwertigen Metallkationen sowie dem Halid X⁻. Des Weiteren ist die vermutete Dimensionalität der Struktur in für tetraedrische (t) und oktaedrische (o) eckenverknüpfte Polyeder suggeriert.

Metall-spezies	Dikation 4,4'-AzpyH ₂ ²⁺	Dimen-sion	Monokation 2,2'-AzpyH ⁺	Dimen-sion
M ²⁺	(4,4'-AzpyH ₂)[MX ₄]	0D (t)/2D (o)	(2,2'-AzpyH)[MX ₃]	1D (t)/3D (o)
M ³⁺	(4,4'-AzpyH ₂)[MX ₅]	0D (t)/1D (o)	(2,2'-AzpyH)[MX ₄]	0D (t)/2D (o)
M ⁴⁺	(4,4'-AzpyH ₂)[MX ₆]	0D (t & o)	(2,2'-AzpyH)[MX ₅]	0D (t)/1D (o)
M ²⁺ /M ³⁺	(4,4'-AzpyH ₂)[M ^{II} M ^{III} X ₇]	1D ^a (t)/2D ^b (o)	(2,2'-AzpyH)[M ^{II} M ^{III} X ₆]	1D (t)/3D (o)
	(4,4'-AzpyH ₂) ₂ [M ^{II} M ^{III} X ₉]	0D (t)/1D ^c (o)	(2,2'-AzpyH) ₂ [M ^{II} M ^{III} X ₇]	1D ^a (t)/2D ^b (o)
M ³⁺ /M ³⁺	(4,4'-AzpyH ₂)[MM'X ₈]	0D (t)/2D (o)	(2,2'-AzpyH)[MM'X ₇]	1D ^a (t)/2D (o)
	(4,4'-AzpyH ₂) ₂ [MM'X ₁₀]	0D (t)/0D (o)	(2,2'-AzpyH) ₂ [MM'X ₈]	0D (t)/2D (o)

^a dimere isolierte Einheit [M₂X₇]²⁻

^b ∞²[M₂X₇]²⁻ mit Mischung aus Ecken- und Kantenverknüpfung

^c dimere isolierte Einheit [M₂X₉]⁴⁻

3 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln wird die Synthese und Charakterisierung der Moleküle, welche als Bausteine der organischen Kationen dienen, beschrieben. Anschließend wird im Kapitel 3.2 ab Seite 26 auf die Beschreibung der kristallinen Festkörperstrukturen eingegangen. Diese sind sowohl nach Ladung des Metallkations, als auch nach der Art des organischen Kations innerhalb eines Kapitels geordnet.

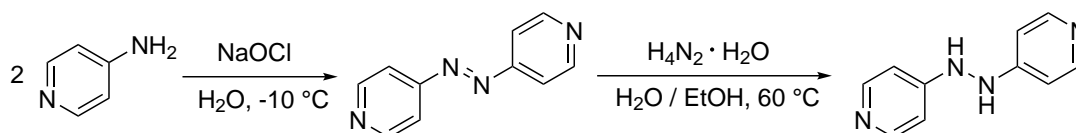
3.1 Molekülsynthesen

3.1.1 *N,N'*-Azopyridin (*N,N'*-Azpy) und *N,N'*-Hydrazobispyridin (*N,N'*-Hydpy)

Aus den hochauflösenden Kristalldaten der Strukturen $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ (Kap. 3.3.4.1, ab S. 54) und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ (Kap. 3.3.5.1, ab S. 3.3.5.1) konnte die Information gewonnen werden, dass die verwendeten Azopyridine in Bromid- und Iodid-haltigen Kristallisationsansätzen zum jeweiligen Hydrazobispyridin reduziert wurden. Dies fand vorrangig in Bromid- und Iodid-haltigen Ansätzen statt. Die o.g. Strukturen bilden dahingehend die einzige Ausnahme. Daher wird die Synthese und Charakterisierung der Azo- und Hydrazobispyridine nachfolgend kombiniert behandelt.

Synthese

Nach einer Vorschrift von *Launey et al.*^[108] wurde 4,4'-Azopyridin (und alle weiteren Azopyridine) in einer Kondensationsreaktion durch Oxidation von 4-Aminopyridin mit wässriger Natriumhypochlorit Lösung hergestellt. Die Synthesevorschrift ist im experimentellen Teil ab Seite 149 zu finden. Da Azopyridine in warmem Wasser sehr gut löslich sind, in der Kälte jedoch in feinen Nadeln ausfallen, wurde die Reaktion bei Temperaturen nahe 0 °C durchgeführt. Die Ausbeuten betragen bis zu 60%. Anschließend kann 4,4'-Azopyridin reduziert werden, indem es in Ethanol gelöst wird und mit einem adäquaten Reduktionsmittel (Hydrazin oder Hydrazinhydrochlorid) mehrere Stunden zum Reflux erhitzt wird, bis sich die tiefrote Reaktionslösung entfärbt. Die Ausbeuten des zweiten Reaktionsschritts betragen hier zwischen 59 und 84% (Lit.: 68%).^[108] Wurde Hydrazindihydrochlorid als Reduktionsmittel verwendet, wurde das Produkt als Hydrochlorid-Addukt erhalten. Schema 3.1 zeigt den dazugehörigen Reaktionspfad:



Schema 3.1: Synthese von 4,4'-Azopyridin (4,4'-Azpy) aus 4-Aminopyridin, sowie anschließender Reduktion zum Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy).

Elektrochemische und optische Eigenschaften

4,4'-Azopyridin (4,4'-Azpy) ist ein intensiv oranger Farbstoff und zeigt sehr gute Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln wie Ethylacetat, Ethanol und Aceton sowie in heißem Wasser. Ähnlich wie Pyridin ist es außerdem eine schwache bis mittelstarke Base, die an den Stickstoffatomen beider Pyridinringe protoniert werden kann. Im Gegensatz dazu ist 4,4'-Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy) ein farbloses Pulver, welches mit der Zeit durch Luftsauerstoff wieder zu 4,4'-Azpy oxidiert wird. Da es als

Hydrochlorid in Form von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)\text{Cl}_2$ jedoch lagerungsstabil ist, eignet sich Hydrazindihydrochlorid in der zuvor beschriebenen Synthese besser als Reduktionsmittel. Das Cyclovoltammogramm von 4,4'-Azpy aufgenommen in THF (Abb. 3.1) zeigt keine Oxidation im untersuchten Potentialbereich von -3 V bis +1 V, jedoch zwei reversible Reduktionen bei einem Halbstufenpotential von -1,26 und -1,75 V. Wie die per Dichtefunktional Theorie (DFT, Tab. 3.1; def2-TZVP, B3-LYP, Isosurface: 0,05) berechneten Grenzorbitale zeigen, sind HOMO und LUMO größtenteils auf den beiden Azo-Stickstoffatomen lokalisiert. Daraus ist zu schließen, dass die erste Reduktion vornehmlich an der N=N-Doppelbindung geschieht. Ist das Milieu zudem protisch, wird die Bindung nicht nur reduziert, sondern, wie bereits von *Launay*^[108] und *Haladian*^[109] beschrieben, zu einer Hydrazin-Bindung abgesättigt.

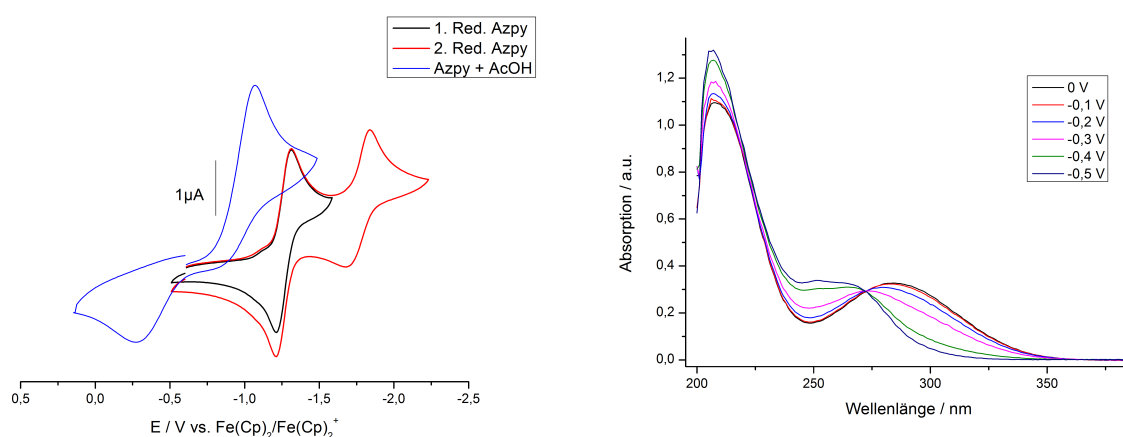


Abbildung 3.1: Oben: Cyclovoltammogramm von 4,4'-Azpy referenziert gegen das Redox-Paar $\text{Fe}(\text{Cp})_2/\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$ aufgenommen in einer 0,1 M Lösung von Bu_4NPF_6 in THF mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Unten: SEC-UV/Vis der Reduktion aufgenommen bei Raumtemperatur in THF (mit gleicher Leitsalzkonzentration) nach Zugabe von 250 μL konzentrierter Essigsäure.

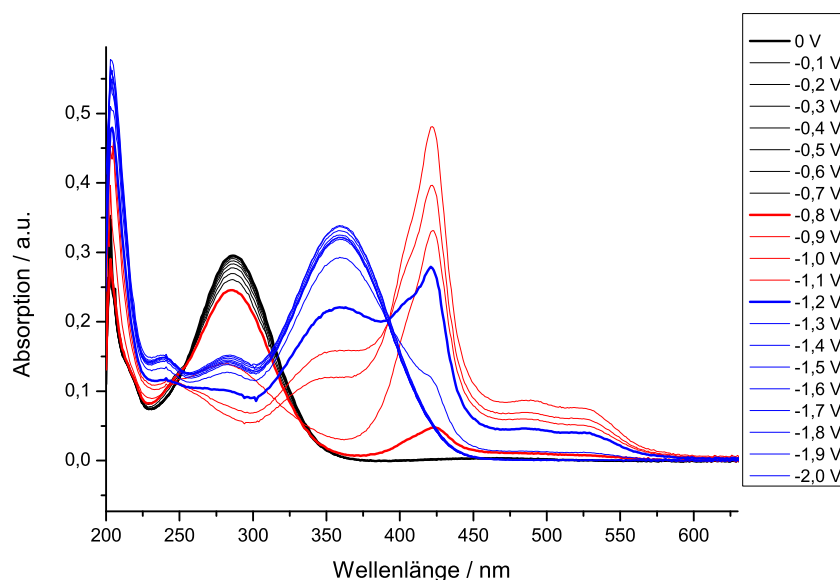
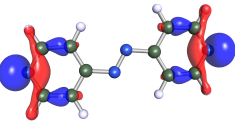
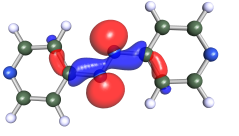
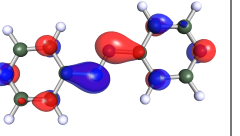
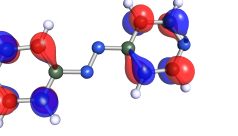
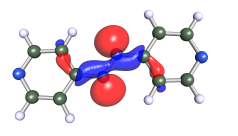
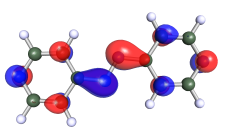
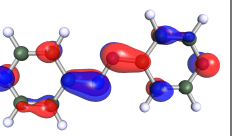
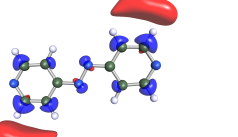
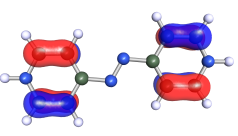
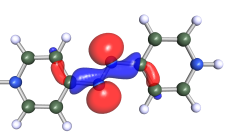
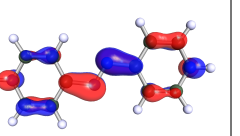
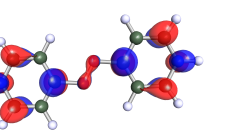
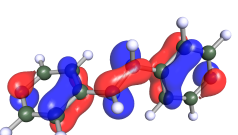
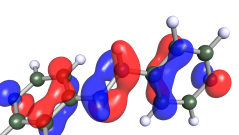
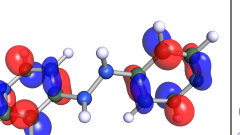
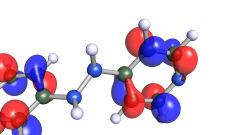
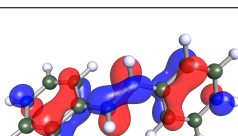
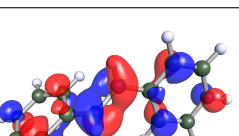
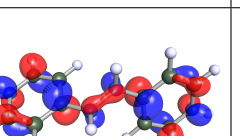
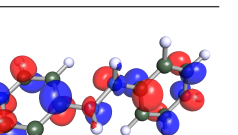


Abbildung 3.2: SEC-UV/Vis von 4,4'-Azpy aufgenommen bei Raumtemperatur in einer 0,1 M Lösung von Bu_4NPF_6 in THF (1. Reduktion in Rot, 2. in Blau). Die jeweils erste Messung, bei der eine neue Absorptionsbande ausgemacht wurde, ist hervorgehoben.

Die Spektroelektrochemie (Abb. 3.2) zeigt ebenfalls, dass 4,4'-Azpy in zwei Schritten stufenweise redu-

ziert wird. Das Ausgangsspektrum zeigt ein Maximum bei 287 nm. Im Spektrum der reduzierten Spezies ist ein Maximum bei 422 nm festzustellen. Wird weiter reduziert, tritt ab -1,2 V eine weitere Spezies mit einem Maximum bei 361 nm auf. Werden vor der Messung einige Tropfen Essigsäure hinzugegeben verändert sich das Reduktionsverhalten. Das Cyclovoltammogramm (Abb. 3.1, links, blaue Linie) weist nur noch eine irreversible Reduktion bei einem Halbstufenpotential von 0,67 V auf, die verglichen mit der normalen Messung, jedoch ungefähr eine 1,5-fache Amplitude aufweist. Da auch im SEC-UV/Vis (Abb. 3.1, rechts) nunmehr nur noch zwischen zwei Spezies zu unterscheiden ist, lässt sich schlussfolgern, dass die zwei Einelektronen-Reduktionen in Gegenwart von Protonen nicht mehr schrittweise sondern konzertiert verlaufen. Außerdem zeigt dies, dass sowohl 4,4'-Azpy als auch 4,4'-Hydpy in Lösung relativ einfach und mit geringen Potentialen zu reduzieren sind.

Tabelle 3.1: Vergleich der durch DFT-Methoden berechneten Grenzorbitale von 4,4'-Azpy, einfach reduziertem 4,4'-Azpy (Azpy^{•-}), 4,4'-AzpyH₂²⁺, 4,4'-Hydpy und 4,4'-HydpyH₂²⁺.*

Molekül	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
4,4'-Azpy				
4,4'-Azpy ^{•-}				
4,4'-AzpyH ₂ ²⁺				
4,4'-Hydpy				
4,4'-HydpyH ₂ ²⁺				

*Basissatz: def2-TZVP; Funktional: B3-LYP, Isosurface: 0,05 (außer beim LUMO+1 von Azpy^{•-}, da 0,02).

Die Spezies zwischen denen demnach differenziert werden muss, sind neben 4,4'-Azpy und 4,4'-Hydpy auch die Zwischenstufe 4,4'-Azpy^{•-} und die protonierten Dikationen 4,4'-AzpyH₂²⁺ und 4,4'-HydpyH₂²⁺, welche im Kristallverbund vorgefunden werden. Die per Dichte Funktional Theorie (DFT) berechneten Grenzorbitale dieser Spezies sind in Tabelle 3.1 gezeigt. Obgleich die Berechnung dieser Orbitale mit einem vergleichsweise kleinen Basissatz stattfand, ist dennoch festzustellen, dass bei allen berechneten

Entitäten HOMO und LUMO entweder ganz oder zu großen Teilen auf der zentralen N–N-Bindung lokalisiert sind. Ausgenommen hiervon ist lediglich das LUMO von 4,4'-Hydpy, welches verteilt auf den π -Elektronen der Pyridinringe vorliegt.

Die für 4,4'-Azpy per DFT berechnete *HOMO-LUMO-Gap* in der Gasphase beträgt 3,8 eV (def2-TZVP; B3-LYP). Eine anschließende Rechnung bei Verwendung des *Conductor like Screening Model for Real Solvents* (COSMO-RS) unter Berücksichtigung der dielektrischen Konstante für THF ($\epsilon = 7,8$ bei 293 K) kam zu dem gleichen Ergebnis. Eine weitere Berechnung auf def2-TZVP Niveau mit dem Basis Satz BP86 lieferte eine Bandlücke von 1,8 eV. Da durch elektrochemische Messmethoden in einem Spannungsbereich von -1 bis +3 V jedoch keine Oxidation festzustellen war, liegt die Vermutung nahe, dass BP86 weniger verlässliche Werte für dieses System liefert als das Funktional B3-LYP. Die reduzierten Spezies $\text{Azpy}^{\bullet-}$ und Azpy^{2-} haben erwartungsgemäß kleinere *HOMO-LUMO* Abstände, da eine bathochrome Verschiebung bei zunehmender Spannung zu erkennen ist (vgl. Abb. 3.2). In leicht angesäuertem THF ergibt sich ein genau umgekehrtes Verhalten. Bei 0 V liegt das Absorptionsmaximum marginal verschoben bei 283 nm. Bei Reduktion verschiebt sich das Maximum jedoch innerhalb von 0,5 V zu 250 nm. Ähnlich dem CV-Spektrum zeigt dies an, dass die Anwesenheit von nur wenigen Protonen ausreicht, um Azpy elektrochemisch direkt zu Hydpy umzusetzen.

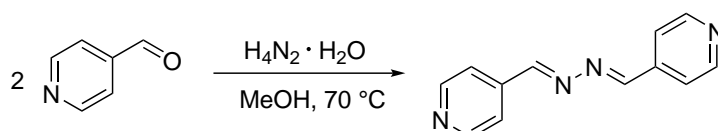
Verhalten im Feststoff

Im Kristallgitter sind 4,4'-Azpy und 4,4'-Hydpy vor allem durch den zentralen N–N-Abstand sowie den Torsionswinkel der Ebenen durch die beiden Pyridinringe unterscheidbar. Liegt ein Azopyridinmolekül vor, so ist der N–N-Abstand zwischen 1,2 und 1,25 Å. Gleichzeitig ist der Torsionswinkel $0 \pm 2^\circ$. 4,4'-Hydrazobispyridin kann aufgrund des nicht durchgängigen π -Systems um die zentrale, ca. 1,35 bis 1,4 Å lange, N–N-Bindung rotieren und so im Kristallverbund Torsionswinkel von ca. 80° - 120° annehmen.^[110]

3.1.2 *N,N'*-Bis(pyridin-4-ylmetylen)hydrazin (4-Bphz)

Synthese

Nach einer kombinierten Vorschrift von *Kennedy et al.*^[111] und *Hajati et al.*^[112] wurde die Synthese von *N,N'*-Bis(pyridin-4-ylmetylen)hydrazin (4-Bphz) durchgeführt. Dazu wurden zwei Äquivalente Isonicotinaldehyd (4-Pyridincarboxaldehyd) in Methanol mit einem Äquivalent Hydrazin umgesetzt. Nach Reaktionszeiten von zwei bis vier Stunden und anschließender Aufarbeitung (Details im experimentellen Teil ab S. 151) wurde ein zitronengelbes, feinfaseriges Pulver in Ausbeuten bis zu 97% erhalten. Alle zur Identifizierung notwendigen Signale des Produkts sind in den NMR-Spektren (^1H und ^{13}C ; Anhang auf S. 263) zu finden.



Schema 3.2: Synthese von 4-Bphz aus Isonicotinaldehyd und Hydrazin nach *Kennedy*^[111] und *Hajati*.^[112]

Elektrochemische Eigenschaften

Verglichen mit den Azo- und Hydrazobispyridinen besitzt 4-Bphz ein um zwei Kohlenstoffatome grö-

ßeres aromatisches System. Die gelbe Farbe des Feststoff legt jedoch eine größere *HOMO-LUMO* Lücke nahe, welche laut DFT-Berechnungen 4,2 eV (def2-TZVP; B3-LYP) beträgt. Das Cyclovoltammogramm (Abb. 3.3, links) zeigt zwei reversible Reduktionen bei einem Halbstufenpotential von -1,88 und -2,27 V, welche verglichen mit denen von 4,4'-Azpy ungefähr 0,5 V zu negativerem Potential verschoben sind. Die per DFT-berechneten Orbitalzustände (Abb. 3.3, rechts) zeigen, dass HOMO und LUMO gleichmäßig über das Molekül verteilt sind und sowohl auf der zentralen N-N-Bindung als auch auf Teilen des Pyridinringes liegen.

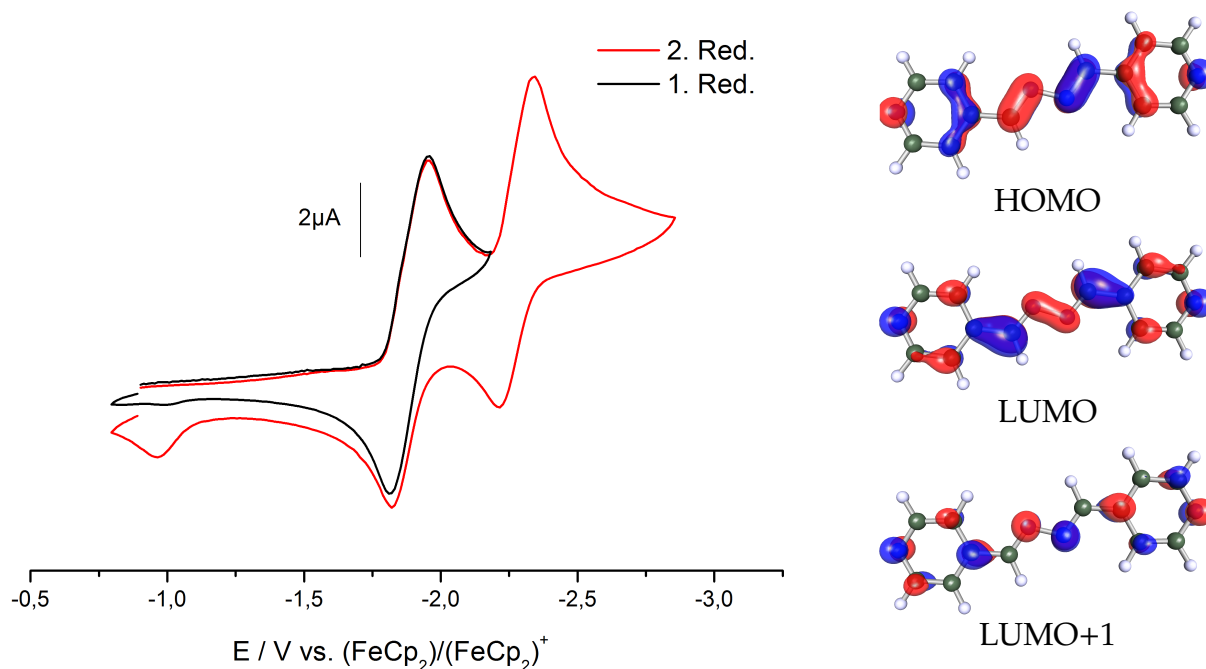


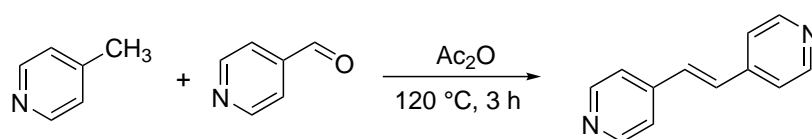
Abbildung 3.3: Links: Cyclovoltammogramm von 4-Bphz referenziert gegen das Redox-Paar $\text{Fe}(\text{Cp})_2/\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$ aufgenommen in einer 0,1 M Lösung von Bu_4NPF_6 in THF mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Rechts: Berechnete Grenzorbitale von 4-Bphz auf DFT-Level (def2-TZVP; B3-LYP; Isosurface: 0,05).

Ähnlich wie 4,4'-Azpy zeigt 4-Bphz gutes Lösungsverhalten in Methanol oder Ethanol. Trotzdem konnten bisher aus keinem der Kristallisationsansätze für röntgenographische Messungen verwertbare Kristalle gewonnen werden.

3.1.3 1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethylen, (1,2-Dipyridylethen, Dpe)

Synthese

Gemäß einer Vorschrift von *Luzardo et al.*^[113] wurde 4,4'-Vinylendipyridin oder Dipyridylethen (Dpe) in einer *Knoevenagel*-Kondensationsreaktion aus 4-Picolin und Isonicotinaldehyd bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert. Weiterführende Informationen sind im experimentellen Teil ab Seite 152 zu finden. Schema 3.3 zeigt die Reaktionsgleichung der Synthese.



Schema 3.3: Synthese von 4,4'-Vinylenedipyridin (Dpe) aus 4-Picolin und Isonicotinaldehyd.

Die Synthese gelang mit 11% Ausbeute, welches lediglich ein Viertel der in der Literatur^[113] genannten Ausbeute entspricht. Die NMR-Spektren (¹H und ¹³C, Anhang ab S. 265) zeigen alle zur eindeutigen Charakterisierung notwendigen Signale.

Elektrochemische Eigenschaften

Die Intention bei Verwendung von Dpe ist, ein dem 4,4'-Azopyridin möglichst ähnliches Molekül in das Kristallgitter einzubauen, welches in wässrigen jedoch nicht so leicht zu Reduzieren ist. Wie die per DFT berechneten Orbitale (Abb. 3.4) zeigen, sind die HOMO und LUMO Zustände gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt. Dadurch wird eine Reduktion von Dpe durch stark konzentrierte Iodid- oder Bromdid-haltige Kristallisationslösungen weniger favorisiert, wie es bei 4,4'-Azpy der Fall ist. Insgesamt sind mit (DpeH₂)I₂, (DpeH₂)[CuCl₄], (DpeH₂)[CuBr₄], (DpeH₂)[CoBr₄] und (DpeH₂)[SbBr₅] fünf Verbindungen mit protoniertem Dpe in dieser Arbeit beschrieben.

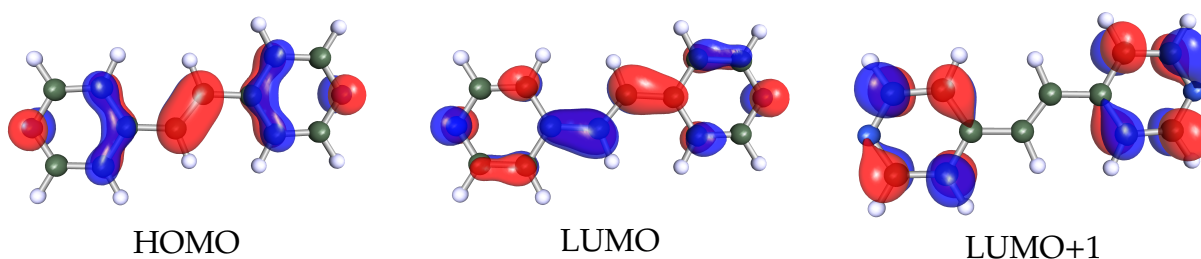


Abbildung 3.4: Berechnete Grenzorbitale von Dpe auf DFT-Level (def2-TZVP; B3-LYP; Isosurface: 0,05).

Verhalten im Feststoff

Obwohl durchgehend konjugiert, kann die C–N–N–C Achse im Kristallverbund Torsionswinkel von 0 bis 8° annehmen. Die zentrale C–C-Bindung hat dabei eine Länge von ca 1,3 bis 1,35 Å, welches etwas größer ist als die entsprechende N=N-Azobindung. Die Stickstoffatome der Pyridinringe sind basisch und liegen in sauren Medien protoniert vor, sodass Dpe zumeist als Dikation (DpeH₂)²⁺ anzutreffen ist. Die Gesamtlänge des Kations kann mit 9,2 Å angegeben werden und entspricht dem Abstand beider Pyridinstickstoffatome.

3.1.4 N-Alkylierungen von Pyridin-Verbindungen

Direkte N-Alkylierungen an Pyridinen haben mehrere Vorteile, die sie für den Gebrauch in Festkörpern prädestinieren. Die resultierende Entität ist in jeden Fall kationisch. Außerdem ist die entstehende positive Ladung durch den +M Effekt des Rings und den +I Effekt der Alkylkette bestens stabilisiert, sodass das Molekül auch unter extrem sauren Reaktionsbedingungen nicht zersetzt wird. Salze dieser Art sind präparativ zumeist sehr einfach und in hohen Ausbeuten zugänglich, und besitzen zudem ein niedriges Reduktionspotential^[114,115]. Ein Nachteil ist jedoch die Toxizität. Quaternäre dialkylierte 4,4'-Bipyridinsalze, die auch Paraquate oder Viologene genannt werden, sind zumeist hochgiftig, da sie

leicht radikale Spezies bilden können. Der Gebrauch von Paraquat als Herbizide ist daher in der EU seit 2007 verboten.^[116]

N-Alkylierte 4-Aminopyridinsalze (*NRApyX*; $X = \text{Br}, \text{I}$; $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) können außerdem sowohl mono- als auch potenziell dikationisch vorliegen, was die Kombinationsmöglichkeiten mit verschiedenen geladenen Metallkationen vergrößert und so dieser Substanzklasse eine größere Vielfalt beschert. Nähere Details zur Synthese sind im experimentellem Abschnitt ab Seite 154 zu finden.

3.1.4.1 *N,N'*- Dialkylierte Bipyridiniumsalze (Viologene)

Synthese

Viologensalze von 2,2'- und 4,4'-Bipyridinen wurde nach Syntheserouten von *Pescatori*^[117] und *Xiao*^[118] vollzogen. Dazu wurde das Bipyridin mit dem Alkylierungsreagenz für 24 h in Acetonitril gekocht und anschließend durch Zugabe von Ethylacetat zum Präzipitieren gebracht. Die Syntheseroute sowie die Strukturformeln der hierdurch hergestellten Salze von Methylviologen (MV^{2+}), Ethylviologen (EV^{2+}) und Diquatium (DQ^{2+}) sind in Abbildung 3.5 gezeigt. Details zur Synthese sind im experimentellen Teil ab Seite 153.

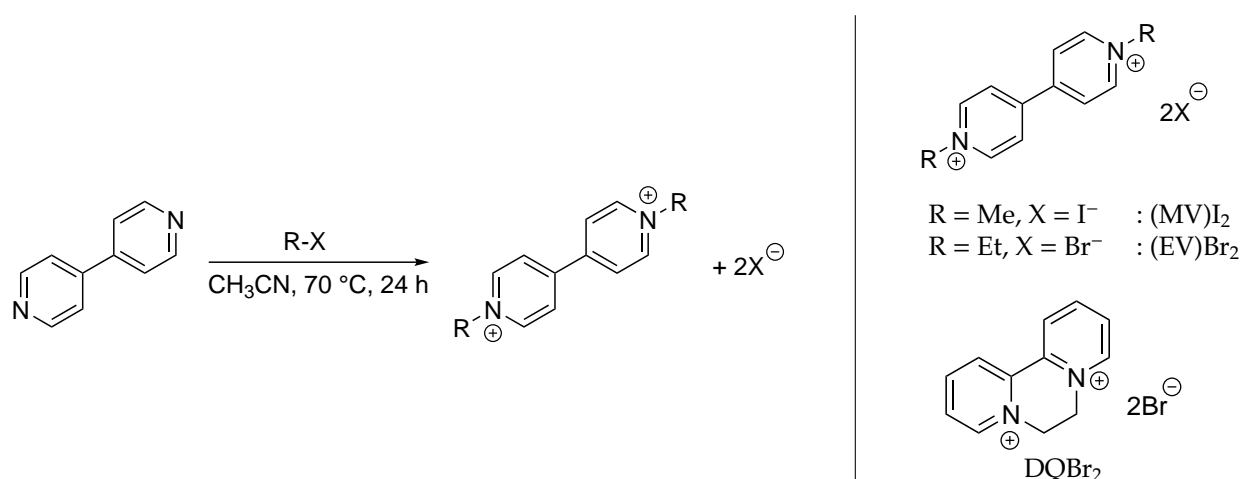
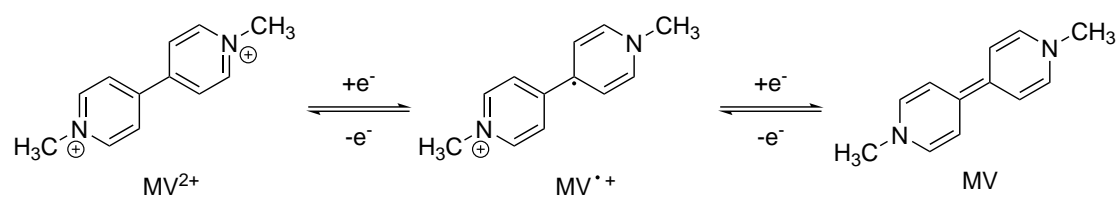


Abbildung 3.5: Allgemeine Synthese von Viologensalzen am Beispiel des 4,4'-Bipyridin sowie Übersicht der hergestellten Viologensalze.

Elektrochemische Eigenschaften

Ihren Namen verdanken Viologene ihrer durch Reduktion erlangten Farbe. Das farblose Methylviologen-Dikation MV^{2+} kann zwei reversible Reduktionen durchlaufen (Abb. 3.4).



Schema 3.4: Reduktion des MV^{2+} -Dikations über das Radikal-Kation $\text{MV}^{\bullet+}$ zu Methylviologen.

Das sich bildende Monokation $\text{MV}^{\bullet+}$ ist eine stabile organische Radikalspezies und hat in Lösung die

namensgebende blau-violette Farbe,^[119] wohingegen die neutrale Spezies MV meist eine gelb-braune Färbung aufweist. Im Cyclovoltammogramm von Methylviologendioid (Abb. 3.6) sind neben den erwähnten reversiblen Reduktionen außerdem noch zwei nicht-reversible Oxidationen bei 0,2 und 0,4 V festzustellen, welche wahrscheinlich der Oxidation von Iodid zu Iod zuzusprechen sind.

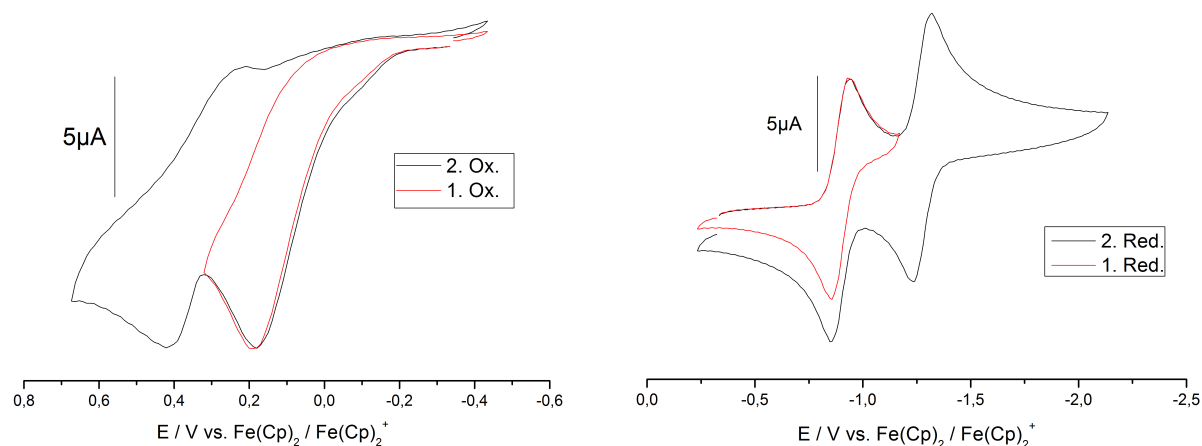


Abbildung 3.6: Cyclovoltammogramm von $MV I_2$ referenziert gegen das Redox-Paar $Fe(Cp)_2/Fe(Cp)_2^+$ aufgenommen in einer 0,1 M Lösung von Bu_4NPF_6 in THF mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Verhalten im Feststoff

Der Abstand der zentralen Kohlenstoffatome kann im Kristall zwischen 1,45 und 1,5 Å liegen. Dies zeigt bereits den Einzelbindungscharakter der C–C-Bindung und ermöglicht den Pyridinringebenen nahezu jeden Verdrillungswinkel anzunehmen. Das MV^{2+} -Dikation besitzt im Kristallgitter eine Länge von ca. 10 Å. Durch die Alkylierung wird den Stickstoffatomen die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrücken stark erschwert. Daher sind Kristallstrukturen mit MV^{2+} , EV^{2+} oder DQ^{2+} -Kationen zumeist stark durch elektrostatische Wechselwirkungen geprägt. Folglich zeigen Ansätze mit Viologenkationen eine hohe Tendenz zur Bildung von Einkristallen, was eine Suche in der *Cambridge Structural Database* (CSD; Zugriff: Januar 2021) nach Derivaten des Viologenkations mit 444 Ergebnissen bestätigt.^[120]

3.1.4.2 N-Alkylierte-Pyridin und -Aminopyridinsalze (NRpyX, NRApyX, mit X = I, Br und R = Me, Et, Pr)

Synthese

Die Synthese der N-Alkylierten-Aminopyridinsalze erfolgte ähnlich wie die der Viologene nach einer Vorschrift von *Pescatori* und *Xiao* (experimenteller Teil, Kap. 4.3.2 ab S. 154). Die Pyridinsalze wurden analog durchgeführt, allerdings unter Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel. Auf diesem Wege wurden die Pyridinsalze *N*-Isopropylpyridiniumbromid und *N*-Butylpyridiniumbromid sowie die Aminopyridinsalze *N*-Methyl-4-aminopyridiniumiodid (NMeApyI), *N*-Ethyl-4-aminopyridiniumiodid (NEtApyI) und *N*-Propyl-4-aminopyridiniumiodid (NPrApyI) hergestellt.

Elektrochemische Eigenschaften

Die Elektrochemie der alkylierten Aminopyridine wurde am Beispiel von NMeApyI untersucht. Das

Cyclovoltammogramm (Abb. 3.7) zeigt zwei irreversible Oxidationen bei -0,13 und 0,25 V sowie eine irreversible Reduktion bei -2,25 V. Letztere lässt aufgrund des Potentialbereichs darauf schließen, dass das stabile Pyridiniumkation eine Reduktion am Pyridinstickstoffatom erfährt und anschließend ein Methyl-Radikal eliminiert.

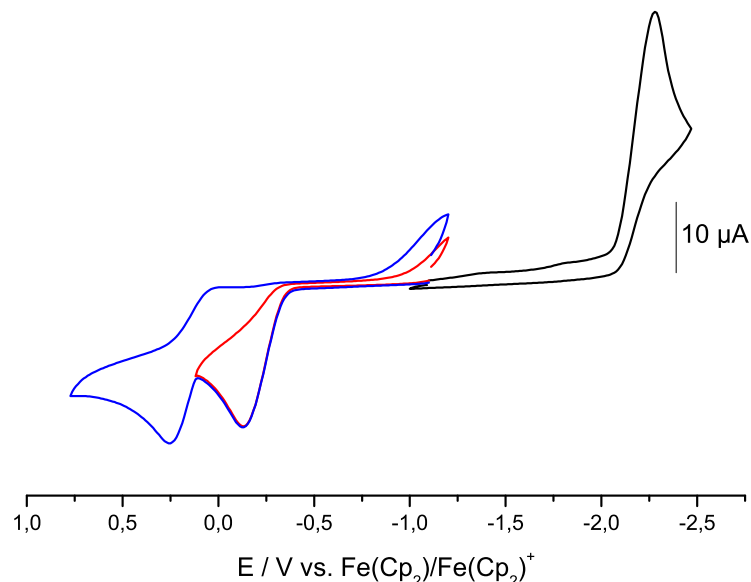


Abbildung 3.7: Cyclovoltammogramm von NMeApyl referenziert gegen das Redox-Paar $\text{Fe(Cp)}_2/\text{Fe(Cp)}_2^+$ aufgenommen in einer 0,1 M Lösung von Bu_4NPF_6 in THF mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Verhalten im Feststoff

Während alkylierte Pyridine lediglich eine positive Ladung besitzen, haben *N*-Alkylierte Aminopyridiniumkationen die Möglichkeit der zusätzlichen Protonierung am Aminstickstoffatom und können bis zu zwei positive Ladungen tragen. Außerdem können sie sowohl Wasserstoffbrücken über die Amin-Funktion, π -Interaktionen über den Pyridinring und *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen mit dem Alkylrest eingehen. Je nach Länge des Alkylrests haben 4-Aminopyridiniumkationen im Kristallverbund eine Länge von 5,6 Å (NMeApy) bis zu 7,8 Å (NPrApy) gemessen vom Aminstickstoffatom bis zum letzten Kohlenstoffatom des Rests. Bei langen Alkylketten steigt in der Regel zudem das Maß der Fehlordnung eines Kohlenstoffatom je weiter weg es sich vom Brückenkopf-Pyridinstickstoffatom befindet. Da starke Fehlordnungen eine Erniedrigung der Symmetrie mit sich bringen und somit zu einer größeren Elementarzelle führen können, sind Messungen bei tiefer Temperatur umso wichtiger je länger die Alkylkette ist.

3.2 Salze organischer Kationen

3.2.1 Monoiodide

Wie bereits schon in vorangegangenen Arbeiten diskutiert^[99] bilden einfache Halidosalze organischer Verbindungen ein großes Feld thermodynamischer Minima der ternären, aus organischen Kationen, anorganischen Halid-Anionen und Metallkationen, bestehenden Kristallisationsgemischen. Anknüpfend an diese Arbeiten, in denen die organischen Salze $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2\text{I}_2$ (Hydpy = Hydrazobispyridin) sowie $(4,4'\text{-AzpyH}_2)\text{Cl}_2$ (Azpy = Azopyridin) dargestellt wurden, soll nun vervollständigend das Iodid von 1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (Dpe) beschrieben werden.

3.2.1.1 $(\text{DpeH}_2)_2\text{I}_2$

Synthese

Aus einem Ansatz von Dipyridylethen (Dpe), HI und eines Metallsalzes, bildeten sich binnen mehrerer Tage rot-orange längliche Rauten. Wie in Abbildung 3.8 gezeigt, fiel die Verbindung ohne etwaige kristalline Nebenprodukte an. Die Kristalle sind außerhalb der Mutterlösung an Luft lagerbar und zeigen außerdem hohe mechanische Stabilität. Nach Strukturaufklärung war ersichtlich, dass es sich hierbei um das Diiodid des organischen Kations $(\text{DpeH}_2)^{2+}$ handelt.

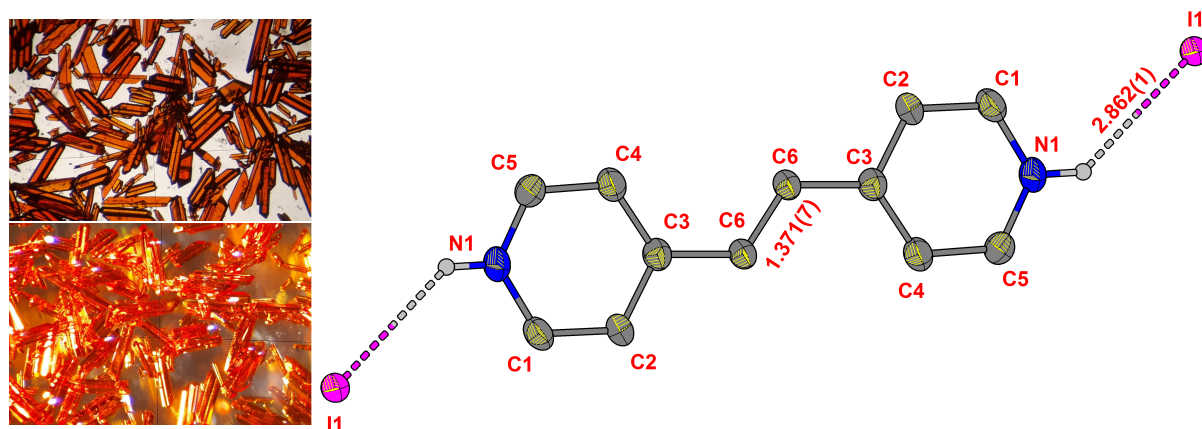


Abbildung 3.8: Links: Kristalle von $(\text{DpeH}_2)_2\text{I}_2$ unter dem Mikroskop mit Durchlicht (oben) und Auflicht (unten). Rechts: Ellipsoide Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{DpeH}_2)_2\text{I}_2$ mit Benennung der asymmetrischen Einheit und einigen Abständen in Å.

Kristallstruktur

Das Iod-Salz des $(\text{DpeH}_2)^{2+}$ -Dikations kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formel-einheit pro Zelle sowie den Gitterparametern $a = 5,2124(4)$ Å; $b = 8,2698(6)$ Å; $c = 8,1947(7)$ Å sowie $\alpha = 103,423(6)^\circ$; $\beta = 90,120(6)^\circ$ und $\gamma = 93,406(6)^\circ$. Weitere Details sind Tabelle 3.2 zu entnehmen. Abbildung 3.9 zeigt alle in der Elementarzelle befindlichen Entitäten entlang verschiedener Achsen. Anders als das $(\text{HydpyH}_2)^{2+}$ -Kation ist $(\text{DpeH}_2)^{2+}$ ein konjugierter Aromat und ist daher eher mit doppelt protoniertem $(\text{AzpyH}_2)^{2+}$ zu vergleichen, da auch hier der Torsionswinkel der beiden Pyridinringe 0° beträgt. Lediglich die zentrale C-C Bindung ist mit $1,37$ Å ungefähr genauso lang wie die analoge zentrale N-N Bindung bei HydpyH_2 . Der Abstand des Pyridinium Protons zum Iodid ist mit $2,86$ Å fast exakt gleich mit dem äquivalenten $\text{H} \cdots \text{I}$ Abstand in $\text{HydpyH}_2\text{I}_2$.^[99] $(\text{DpeH}_2)^{2+}$ und I^- bilden im Kristallgitter Schichten (Abb. 3.9), welche ungefähr entlang der Raumdiagonalen verlaufen und untereinander

einen Abstand von ca. 3,37 Å haben. Da weder H-Brücken noch π -Interaktionen vorliegen ist davon auszugehen, dass die hohe mechanische und thermodynamische Stabilität dieser Verbindung mit stark elektrostatischen Wechselwirkungen der kristallinen Entitäten untereinander zu erklären ist. Dies zeigt, dass die Dipyridyle der Art Dpe, Azpy und Hydpy, gut zu protonieren sind und im Kristallgitter sehr stabile organische Kationen formen.

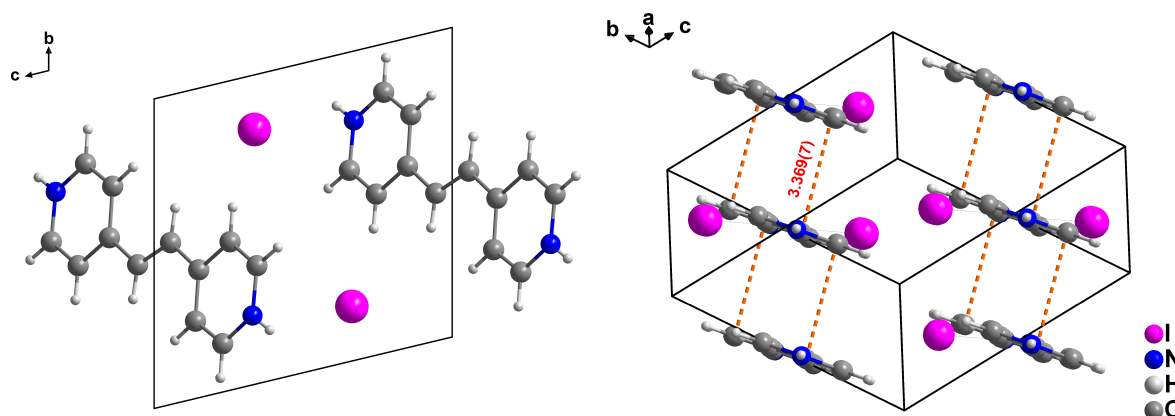


Abbildung 3.9: Elementarzelle von $(\text{DpeH}_2)\text{I}_2$ mit Sicht entlang der kristallographischen Achse a (links) sowie Veranschaulichung der Packungsschichten entlang der Raumdiagonalen (rechts).

Kristallographische Details

Tabelle 3.2: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von $(\text{DpeH}_2)\text{I}_2$.

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{N}_2$	Zellvolumen	$342,93(5)\text{\AA}^3$
Molare Masse	483,04 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	1
Kristallform / -farbe	rot-orange Rauten	Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,121
Strahlungstyp	Mo- $\text{K}\alpha_1$	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	$0,4 \cdot 0,3 \cdot 0,2$	Absorptionskoeffizient	$4,562\text{ mm}^{-1}$
Messtemperatur	150 K	F(000)	204
Wellenlänge	$0,71073\text{ \AA}$	Gem. / unabhäng. Reflexe	4022 / 1805
Kristallsystem	triklin	R_{int}	0,0874
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1} (1)$	Endgültige R-Werte	—
Zelldimensionen	—	($I > 2\sigma(I)$) R_1 / wR_2	0,0416 / 0,1153
a	$5,2124(4)\text{ \AA}$	R-Werte	—
b	$8,2698(6)\text{ \AA}$	(sämtliche Daten) R_1 / wR_2	0,0443 / 0,01257
c	$8,1947(7)\text{ \AA}$	"Goodness of Fit" gegen F^2	1,119
α	$103,423(6)^\circ$	Restelektronendichte	1,654 und $-1,931\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
β	$90,120(6)^\circ$	CCDC	2062410
γ	$93,406(6)^\circ$		

3.2.2 Polyiodide Salze mono- und dikationischer Moleküle

Wegen der leichten Oxidierbarkeit von Iodid zu Iod bleibt es bei der Synthese iodidhaltiger Substanzen nicht aus, dass sich als Nebenprodukte bzw. Co-Kristallisate höhere Iodide der allgemeinen Formeln $[\text{I}^- \cdot n\text{I}_2]^-$ oder $[2\text{I}^- \cdot n\text{I}_2]^{2-}$ (mit $n = 1,2,3,\dots$) bilden. Wie bereits in der Einleitung (vgl. Kap. 1.3 auf S.7) angedeutet, treten die kleinere Polyiodid-Anionen I_3^- , I_5^- und I_8^{2-} besonders häufig auf, wenn organische Kationen verwendet werden, die eine starke Delokalisation der positiven Ladung(en) aufweisen. Als

Beispiel sind hier *N*-alkylierte Aminopyridine oder Moleküle zu nennen, die in etwa genau der Länge eines I_3^- -Anions entsprechen. Nachfolgend sollen die Salze mit *N*-Methylierten Aminopyridin-Kationen (allgemein $NRApy^+$; mit R = Me, Et und Pr) sowie dem *N*-Methylchinolinium-Kation $NMeCh^+$ und dem Methylviologen-Dikation (MV^{2+}) besprochen werden.

3.2.2.1 $(NMeApy)_3I_3$ und $(NMeApy)_5I_5$

Allgemeine Synthese

Beim Ansetzen der Kristallisationslösungen fallen meist in wässrigen Lösungen unlösliche Schwermetalliodide aus, welche jedoch zumeist nach weiterer Zugabe an HI in Form der Komplexe $[M^yI_{y+1}]^-$ (mit M = Metallkation mit der Ladung y) für M = Pb^{2+} , Bi^{3+} oder $[M^yI_{y+2}]^{2-}$ für M = Cu^{2+} , Co^{2+} wieder in Lösung gehen. Die hohe Iodid-Konzentration der Mutterlösung führt mit der Zeit vermehrt zur Bildung von Diiod und begünstigt somit die Ausbildung langer Polyiod-Netzwerke in Kristallverbänden. Daher mussten Kristalle aus Iodid-Ansätzen zeitnah isoliert und gemessen werden. Die Mutterlösung wurde sonst sehr viskos und nahm eine schwarze metallische Farbe an. Aus diesen Lösungen sind nur schwer verwertbare Kristalle hervorgegangen. Salzverbindungen mit I_3^- oder I_5^- sind sehr oft dunkelrot bis schwarz-rot mit einem rhombischen oder stäbchenförmigen Kristallhabitus.

Tri- und Pentaiodide von *N*-Methyl-4-aminopyridin ($NMeAPy$)

Insgesamt wurden eine Kristallstruktur des pentaiodids $(NMeApy)_5I_5$ und zwei des triiodids $(NMeApy)_3I_3$ erhalten. Das Triiodid-Salz fiel in zwei unterschiedlichen Kristallmodifikationen an welche im weiteren Verlauf mit α und β bezeichnet werden. α - $(NMeApy)_3I_3$ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbca$ während die β -Modifikation triklin in $P\bar{1}$ anfällt. (Details in Tab. 3.3 auf S. 31) Im Kristallgitter manifestiert sich dieser Unterschied am deutlichsten in der Position des Triiodids zum Aminopyridinring: Während in α - $(NMeApy)_3I_3$ die Triiodide parallel zum organischen Molekül liegen, weisen sie in β - $(NMeApy)_3I_3$ in einem 124° -Winkel ($\angle C5-C4-I2 = 124,3(5)^\circ$) vom Molekül weg, wie in Abbildung 3.10 gezeigt ist. Die Datensätze von α - und β - $(NMeApy)_3I_3$ wurden bei gleicher Temperatur gemessen, die aus diesen hervorgehende berechnete Dichte ist mit 2,65 und $2,70 \frac{g}{cm^3}$ ebenfalls ungefähr gleich. Gründe für die Ausbildung zweier unterschiedlicher Kristallmodifikationen könnten jedoch der um ca. $0,15 \text{ \AA}$ kürzere Abstand der Triiodid-Einheit zum Aminopyridinring und die daraus resultierende etwas dichtere Packung von I_3^- zu $(NMeApy)^+$ sein.

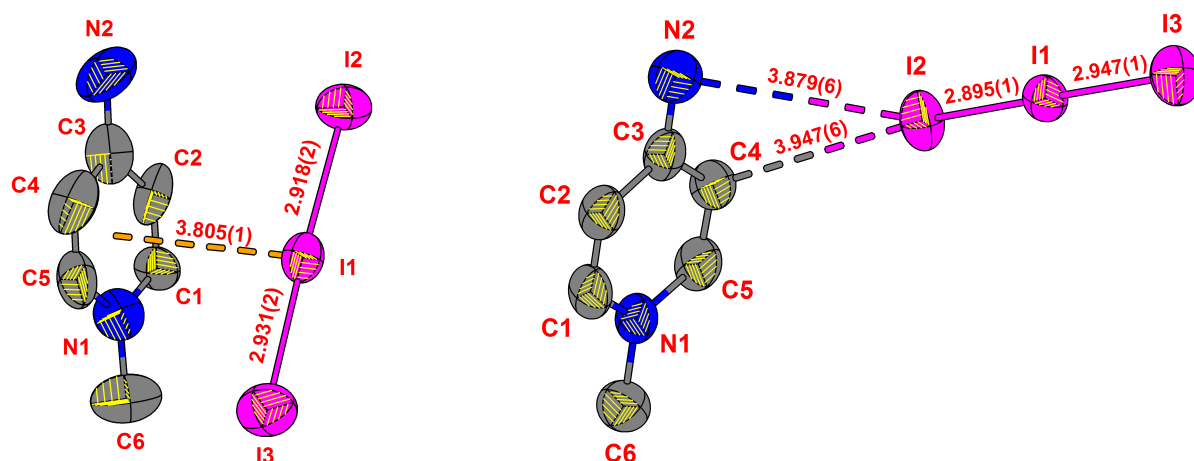


Abbildung 3.10: Asymmetrische Einheiten von α - (links) und β -(NMeApy) I_3 (rechts) in ellipsoider Darstellungsweise mit 50% Wahrscheinlichkeit, sowie Atombenennung und den jeweils dichtesten Abständen zur organischen Untereinheit (NMeApy) $^+$ in Å.

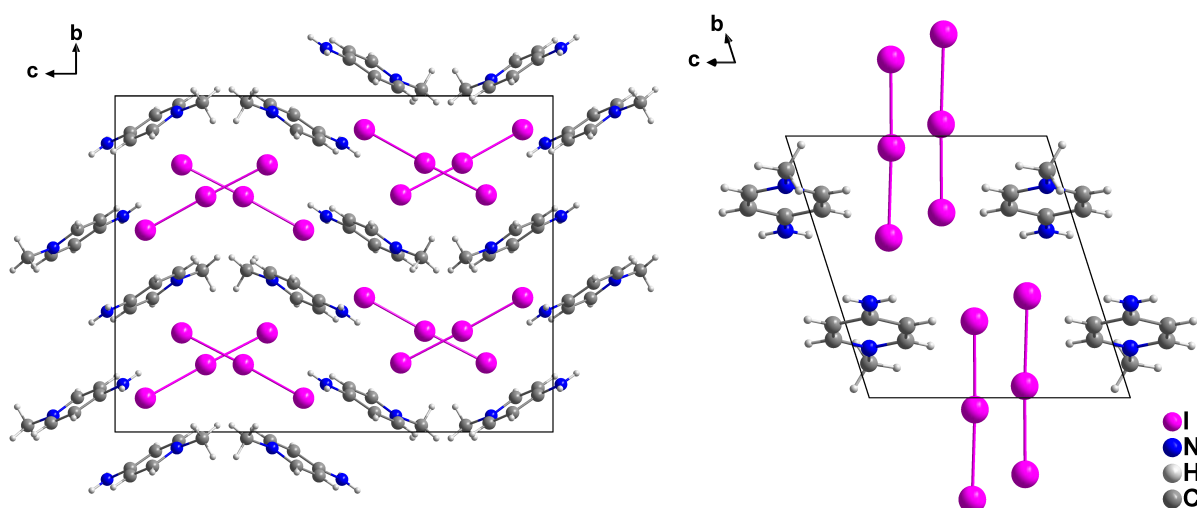


Abbildung 3.11: Elementarzellen von α - (links) und β -(NMeApy) I_3 (rechts) mit Sicht entlang der kristallographischen a -Achse.

Diese enge Verwobenheit von anorganischer und organischer Spezies wird, wie in Abbildung 3.11 dargestellt, ebenfalls in der Packungsdichte der Elementarzellen deutlich. Betrachtet man außerdem die Formeleinheiten pro Elementarzelle, welche für α -(NMeApy) $I_3 = 8$ und für β -(NMeApy) $I_3 = 2$ sind liegt die Vermutung nahe, dass die reale Dichte der α -Modifikation wesentlich höher sein muss als die berechnete es vorgibt.

Das typische Strukturmotiv welches bei Pentaiodiden oftmals angetroffen wird beschreibt eine "L"-Form und ist am zentralen Iod-Atom um etwas mehr als 90° gewinkelt (hier: $96,34(3)^\circ$).^[141] Diese I_5^- -Bausteine sind dann in unterschiedlicher Weise miteinander verknüpft, sodass 1-dimensionale Ketten, 2D-Netzwerke oder auch 3D-Käfige entstehen. Im Falle des ebenfalls angefallenen Salz (NMeApy) I_5 bilden die I_5^- -Einheiten ein 2-Netzwerk entlang $[110]$ und $[-110]$, welches annähernd quadratische Maschen mit einer Kantenlänge von $9,49 \text{ \AA}$ und einer Diagonalen von $13,46 \text{ \AA}$ ausbildet (Abb. 3.12).

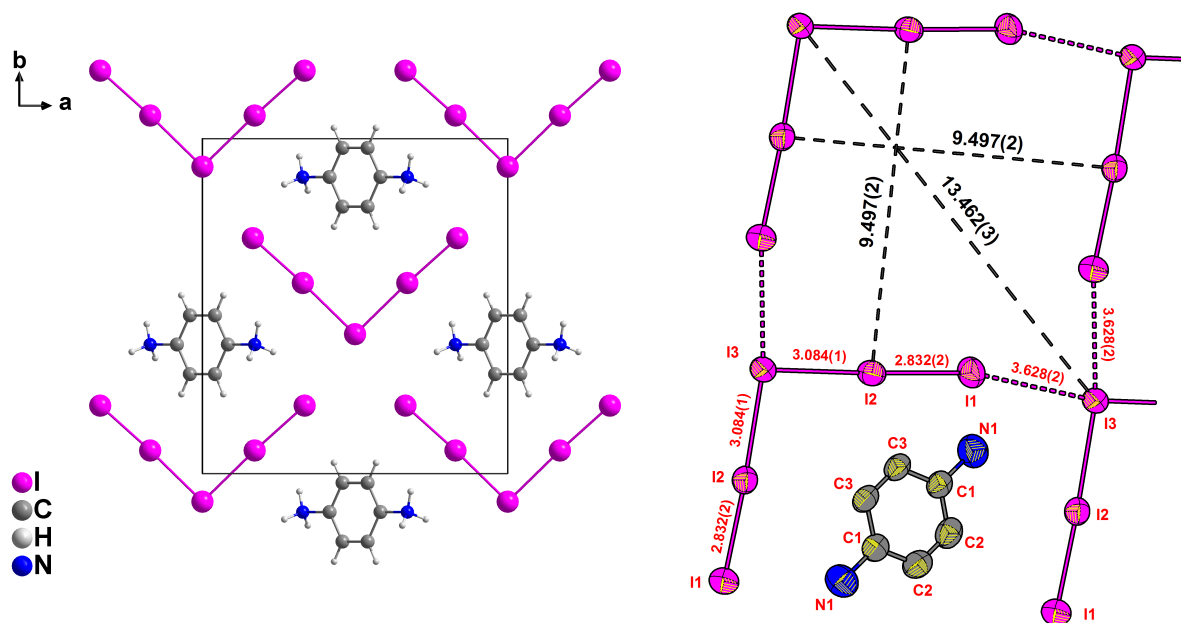


Abbildung 3.12: Links: Elementarzelle von (NMeApy)I₅ mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Rechts: Ellipsoide Darstellung der Molekülstruktur sowie der Vernetzung der I₅⁻-Einheiten mit Atombenennung und Abständen innerhalb des Pentaiodids (rot) und des Netzwerkes (schwarz) in Å.

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C* 2 mit ebenfalls 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die berechnete Dichte beträgt hier $3,230 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und ist damit um ca. $0,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ höher als bei zuvor beschriebenen Triiodid-Modifikationen. Die Gitterparameter betragen $a = 12,886(3) \text{ \AA}$; $b = 13,462(2) \text{ \AA}$; $c = 4,626(1) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 107,60(2)^\circ$. Wie in der Atombenennung gezeigt (Abb. 3.12, rechts) vermag die Symmetrie der Raumgruppe die Molekülsymmetrie nicht einwandfrei wiederzugeben, da die Raumgruppensymmetrie hier fälschlicherweise eine Spiegelebene im Molekül vorgibt. Normalerweise wird dieses kristallographische Problem durch eine Verfeinerung mit gemischten Lagen behoben. Die hohe Elektronendichte des Pentaiodid-Gerüst erschwert eine solche Verfeinerung jedoch enorm, besonders wenn die zu differenzierenden Atome ungefähr die gleiche Elektronenanzahl und damit ein ähnliches Streuvermögen haben. Daher wurde hier an Stelle des *N*-Methyl-4-Aminpyridiniums ein 1,4-Phenylendiammonium-Molekül (1,4-PhdA)²⁺ verfeinert, jedoch wurde die Summenformel händisch so angepasst, dass sie der Zusammensetzung von (NMeApy)I₅ entspricht. Die vollständigen kristallographischen Details für (NMeApy)I₅, α -(NMeApy)I₃ und β -(NMeApy)I₃ sind nachfolgend in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Kristallographische Details

Tabelle 3.3: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von α -, β -(NMeApyI)₃ und (NMeApyI)₅.

Datensätze	α -(NMeApyI) ₃	β -(NMeApyI) ₃	(NMeApyI) ₅
Summenformel	C ₆ H ₉ N ₂ I ₃	C ₆ H ₉ N ₂ I ₃	C ₆ H ₉ N ₂ I ₅
Molare Masse	489,8 g/mol	489,8 g/mol	743,6 g/mol
Kristallform / -farbe	roter Block	roter Block	roter Block
Strahlungstyp	Mo-K α ₁	Mo-K α ₁	Mo-K α ₁
Kristallgröße / mm	0,3-0,2-0,1	0,3-0,2-0,1	0,3-0,2-0,1
Messtemperatur	293K	293K	293K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> bca (61)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>C</i> 2 (5)
Zelldimensionen	—	—	—
a	9,4387(15) Å	8,3940(15) Å	12,886(3) Å
b	14,111(3) Å	9,2253(15) Å	13,462(2) Å
c	18,405(4) Å	9,4448(15) Å	4,6268(12) Å
α	90°	67,532(12)90°	90°
β	90°	63,586(12)°	107,600(19)°
γ	90°	74,459°	90°
Zellvolumen	2451,4(8) Å ³	601,05(19)	765,0(3)
Formeleinh. pro E.-zelle	8	2	2
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,655	2,707	3,233
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Absorptionskoeffizient	7,605 mm ⁻¹	7,754 mm ⁻¹	10,134 mm ⁻¹
F(000)	1744	436	650
Gem. / unabhäng. Reflexe	17426 / 2732	17623 / 3336	5587 / 2103
R _{int}	0,1145	0,0442	0,023
Endgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R ₁ / wR ₂	0,0671 / 0,1472	0,0394 / 0,0899	0,0380 / 0,0926
R-Werte (sämtliche Daten) R ₁ / wR ₂	0,1730 / 0,1872	0,0574 / 0,0996	0,0544 / 0,1081
"Goodness of Fit" gegen F ²	1,059	1,085	1,084
Restelektronendichte	0,87 / -1,33 e·Å ⁻³	0,80 / -1,38 e·Å ⁻³	1,49 / -1,09 e·Å ⁻³

3.2.2.2 (NMeCh)I₃

Synthese

Aus einem Ansatz von *N*-Methylchinoliniumiodid (NMeCh), HI und eines Metallsalzes, bildeten sich dunkelrote blockförmige Nadeln. Da die Mutterlauge aufgrund des hohen Iodid Gehalts rasch alterte konnte nicht ermittelt werden ob kristalline Nebenspezies auftraten.

Kristallstruktur

Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P* nma mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter sind $a = 15,782(3)$ Å; $b = 6,966(1)$ Å; $c = 12,594(2)$ Å, das Zellvolumen beträgt $V = 1384,6(4)$ Å³. Weitere kristallographische Details sind Tabelle 3.4 zu entnehmen. Wie in Abbildung 3.13 gezeigt, bildet die Verbindung Schichten innerhalb deren abwechselnd ein I₃⁻ gefolgt von einem (NMeCh)⁺ liegt. Der Schichtabstand (= Abstand der farbigen Ebenen in Abb. 3.13) beträgt mit 4,85 Å ungefähr die Länge eines Chinolinium-Moleküls. Auch bilden die Aromaten dieses Salzes kein π -Stacking aus, da der kürzeste Abstand zweier Zentroide hier 4,03 Å beträgt. Da diese Verbindung jedoch so gut wie monokristallin und ohne Nebenspezies anfiel ist

zu vermuten, dass die Triebkraft der Packungsbildung hier vom besonders guten Kristallisationsvermögen von I_3^- sowie von der Ausbildung des äußerst stabilen Kations $(NMeCh)^+$ herrührt. Die Abstände innerhalb der Iodide des Triiodids sind daher auch nicht ungewöhnlich elongiert und rangieren im Rahmen der bekannten Werte.

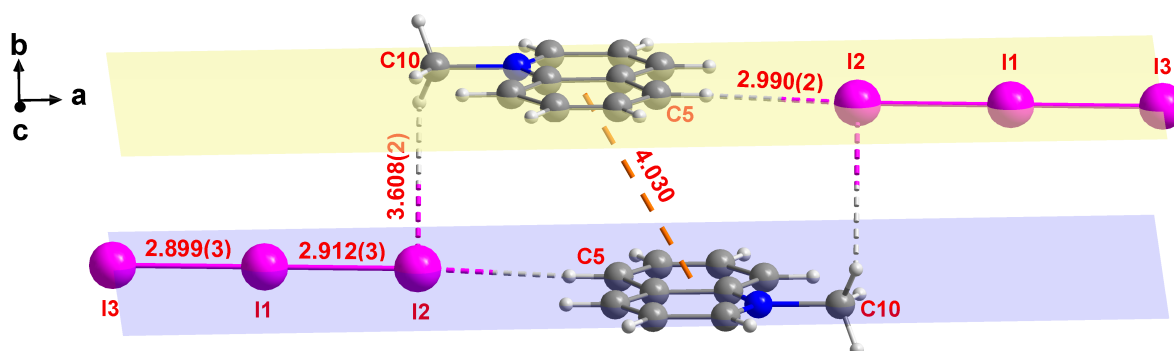


Abbildung 3.13: Verknüpfungsmuster der Triiodid und *N*-Methylchinolinium Einheiten in $(NMeCh)I_3$ mit teilweiser Atombenennung, den wichtigsten Abständen in Å sowie Darstellung zweier Ebenen (gelb und blau) entlang der kristallographischen Achsen *a* und *c*.

Kristallographische Details

Die Details zur Strukturlösung sind in Tabelle 3.4 auf Seite 34 mit denen von $MV(I_5)_2$ aufgelistet.

3.2.2.3 $MV(I_5)_2$

Synthese

Aus einem Ansatz von *N,N'*-Dimethyl-4,4'-Bipyridiniumdiiodid (Methylviologendiiodid, $(MV)I_2$), HI und eines Metallsalzes, bildeten sich innerhalb einiger Wochen dicke dunkelrote Plättchen, welche am Deutschen-Elektronen-Synchrotron (DESY) im März 2019 mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,47686$ Å gemessen wurden.

Kristallstruktur

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter sind $a = 8,562(2)$ Å; $b = 24,267(5)$ Å; $c = 27,458(6)$ Å mit einem β -Winkel von $97,18(3)^\circ$. Das Zellvolumen beträgt $V = 5660(2)$ Å³. Weitere kristallographische Details sind Tabelle 3.4 zu entnehmen. Herausstechendes Merkmal dieser Verbindung ist die ungewöhnlich große asymmetrische Einheit, welche zwei volle Formeleinheiten, also jeweils zwei $(MV)^{2+}$ -Dikationen und vier Pentaiodid-Anionen umfasst (Abb. 3.14 rechts). Die ebenfalls L-förmigen Pentaiodide bilden untereinander kein Netzwerk aus und weisen die für sie charakteristischen elongierten Bindungen um das zentrale Iodid (in Abb. 3.14 bspw. I3 oder I8) auf, welche um ca. $0,3$ Å größer sind als die restlichen Bindungen. Somit lässt sich jede I_5^- -Einheit dieser Verbindung formal als auch kristallographisch in zwei $I_2 \cdot I^-$ -Einheiten aufteilen und anhand der Abstände auch zuordnen. Im Vergleich zu $(NMeApy)I_5$ sind die Winkel um das zentrale Iodid doch etwas größer und variieren zwischen $107,5 - 112,3^\circ$. Lediglich das Pentaiodid welches von I11 bis I15 gebildet wird ist ebenfalls um $96,7^\circ$ gewinkelt.

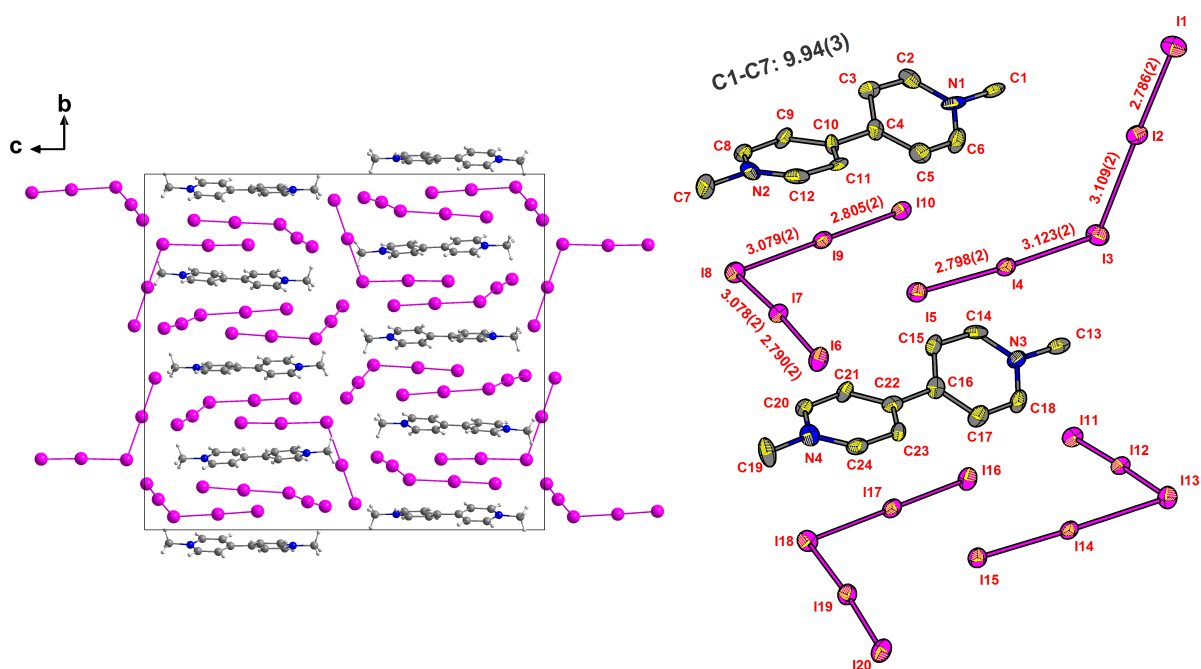


Abbildung 3.14: Elementarzelle von MV(I₅)₂ entlang der kristallographischen Achse *a* (links) sowie Darstellung der asymmetrischen Einheit mit vollständiger Atombenennung sowie den wichtigsten Abständen in Å (rechts).

Die Elementarzelle von MV(I₅)₂ ist von ungewöhnlicher Größe, da gleich zwei Zellvektoren über 24 Å Länge aufweisen. Dem gegenüber steht mit 8,562(2) Å ein vergleichsweise kurzer Gittervektor \vec{a} . Es ist denkbar, dass, bedingt durch die Messung bei 100 K, eine Ausrichtung der Pentaiodid-Anionen zu einem Symmetrieverlust und somit zu einer größeren Zelle geführt hat.

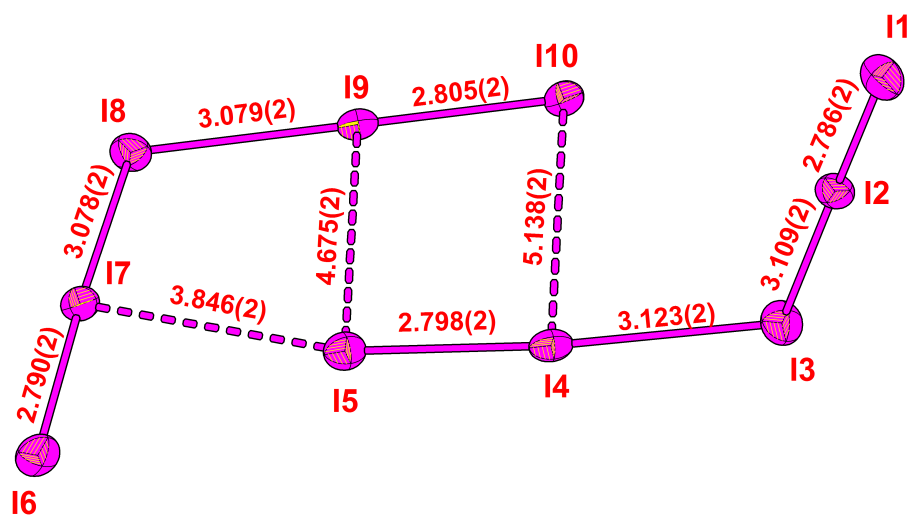


Abbildung 3.15: Darstellung der Iod-Iod-Wechselwirkungen zweier Pentaiodide mit Benennung der Atome sowie wichtigen Abständen in Å.

Als einzige erkennbare Wechselwirkungen finden sich zwischen den Pentaiodid-Anionen paarweise Halogenid-Brücken (vgl. 3.15). Diese rangieren von 3,84 Å (I5–I7), welches lediglich 0,7 Å länger ist als

eine reguläre Bindung zwischen I_2 und I_3^- , und 5,13 Å, welches gerade noch als sehr schwache Interaktion wahrgenommen werden kann. Weitere sekundäre Wechselwirkungen finden nicht statt.

Kristallographische Details

Tabelle 3.4: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (NMeCh)I₃ und MV(I₅)₂.

Datensätze	(NMeCh)I ₃	MV(I ₅) ₂
Summenformel	C ₁₀ H ₁₀ I ₃ N	C ₁₀ H ₁₄ I ₁₀ N ₂
Molare Masse	524,89 g/mol	1431,23 g/mol
Kristallform / -farbe	dunkelrote Blöcke	dunkelrote Plättchen
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Synchrotron
Kristallgröße / mm	0,3 · 0,2 · 0,1	0,2 · 0,15 · 0,1
Messtemperatur	293 K	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,47686 Å
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P nma</i> (53)	<i>P 2₁/n</i> (14)
Zelldimensionen	—	—
a	15,782(3) Å	8,5620(17) Å
b	6,9664(9) Å	24,267(5) Å
c	12,594(2) Å	27,458(6) Å
β	90°	97,18(3)°
Zellvolumen	1384,6(4) Å ³	5660(2) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,518	3,415
Absorptionskorrektur	numerisch	—
Absorptionskoeffizient	6,740 mm ⁻¹	—
F(000)	944	5040
Gemessene / unabhängige Reflexe	—	—
R _{int}	0,1437	0,0737
Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) R ₁ / wR ₂	0,1131 / 0,2407	0,0636 / 0,1833
R-Werte (sämtliche Daten) R ₁ / wR ₂	0,1787 / 0,2696	0,0864 / 0,2055
"Goodness of Fit" gegen F ²	1,172	1,318
Restelektronendichte	2,94 u. -1,60 e·Å ⁻³	3,00 u. -2,10 e·Å ⁻³

3.3 Halidometallate und Koordinationspolymere mit zweiwertigen Metallkationen

3.3.1 Strukturen mit Dipyridylethen (Dpe)

3.3.1.1 (DpeH₂)[CuX₄] mit X = Cl, Br

Synthese

Äquimolare Mengen 1,2-Dipyridylethen und Cu(NO₃)₂ · 3H₂O wurden in konzentrierter Salz- bzw. Bromwasserstoffsäure aufgelöst. Im Falle des Ansatzes mit Salzsäure kristallisierten binnen mehrere Tage grünen Blöcke aus der Mutterlauge, die sich als die 2005 von Kumar *et al.*^[142] beschriebene Struktur (DpeH₂)[CuCl₄] herausstellten. Die Kristalle des Bromo-Analogons formten sich etwas langsamer über mehrere Wochen, bildeten dann aber bis zu 7,5 mm lange tiefgrüne Rauten, welche nach dem Zerschneiden in kleinere Kristallite unter Auflicht dunkel rötlich schimmerten (Abb. 3.16, links).

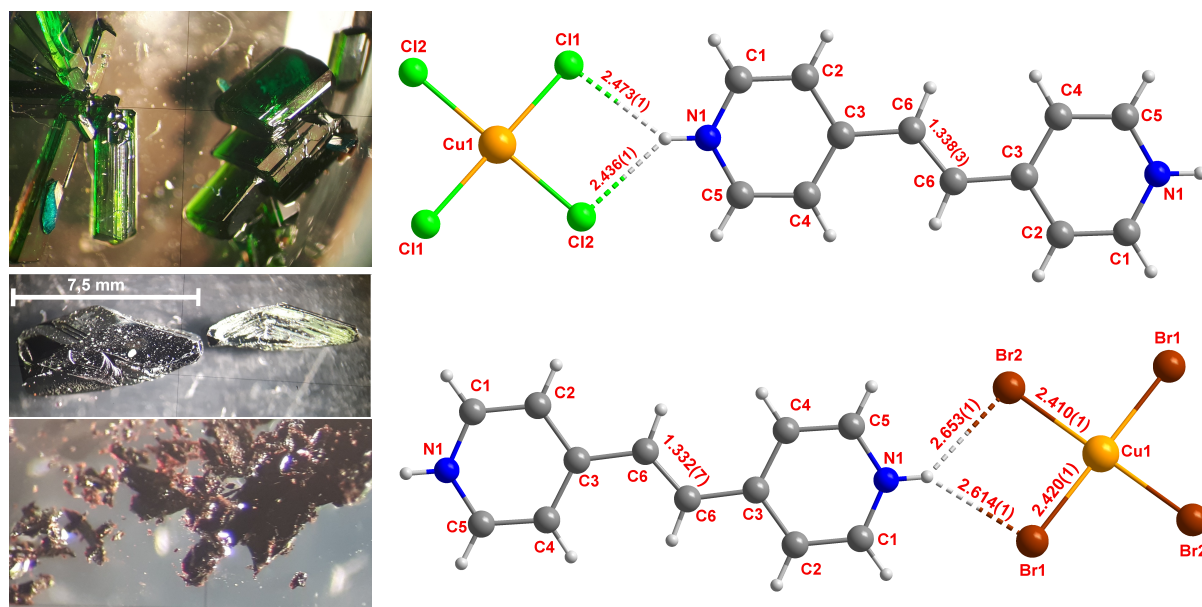


Abbildung 3.16: Links: Kristalle von (DpeH₂)[CuCl₄] (oben) sowie verschiedener Größe von (DpeH₂)[CuBr₄] (mittig und unten) unter dem Mikroskop. Rechts: Molekülstruktur von (DpeH₂)[CuCl₄] und (DpeH₂)[CuBr₄] mit Benennung der Atome und diverser Abstände in Å.

Kristallstruktur

Sowohl (DpeH₂)[CuCl₄] als auch (DpeH₂)[CuBr₄] kristallisieren isotyp in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Gitterparameter für (DpeH₂)[CuBr₄] lauten: $a = 7,0041(6)$ Å; $b = 7,2463(6)$ Å; $c = 8,4247(7)$ Å sowie $\alpha = 70,415(7)^\circ$; $\beta = 73,035(7)^\circ$ und $\gamma = 78,062(7)^\circ$ mit einem Zellvolumen von $382,49(6)$ Å³. Die Gitterparameter der Chlorid-Verbindung sind gemäß der Vegard'schen Regel^[143] nahezu identisch und in Vollständigkeit Tabelle 3.5 zu entnehmen. Für die Illustration und Beschreibung der Struktur wird im Folgenden vornehmlich die Bromid-Verbindung herangezogen. Cu²⁺ wird quadratisch planar von vier Halido-Liganden koordiniert. Diese [CuX₄]²⁻-Einheit bildet mit dem (DpeH₂)²⁺-Dikation einen 1D-Strang in dem es über N1 schwache Wasserstoff-Halid Interaktionen eingeht (Abb. 3.16 rechts). Dabei liegt das (DpeH₂)²⁺-Molekül komplett in einer Ebene und ist zu der Koordinationsebene von Kupfer um knapp 20° gedreht (vgl. Abb. 3.17). Die perfekte

quadratisch planare Koordination von Cu^{2+} durch vier Halogenide ist zwar durch ein Inversionszentrum in Cu1 bedingt, jedoch trotzdem ungewöhnlich, da besonders Chlorid als kleiner und schwacher Ligand, eher zur Ausbildung eines Tetraeders als Koordinationspolyeder neigt. Dennoch gibt es mehrere Faktoren die dazu führen könnten dass eine quadratisch planare Koordinationsumgebung einer tetraedrischen vorgezogen wird. 1. Sterische Effekte: Die ebenfalls in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ und $(\text{PyH})_3[\text{CuCl}_4]\text{Cl}$ enthalten D_{2d} -verzerrte $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Tetraeder. Jedoch handelt es sich hierbei um isolierte Koordinationspolyeder, die nicht durch Wasserstoffbrücken an ein Kation gebunden, oder gar Teil eines Strangs oder Netzwerks sind. Anhand der Elementarzelle von $(\text{DpeH}_2)[\text{CuBr}_4]$ mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse wird erkennbar, dass die Stränge so dicht gepackt sind (Abb. 3.17), dass sowohl die Bildung eines Tetraeders als auch eine weitere axiale Koordination durch ein zusätzliches Anion nicht stattfinden kann. 2. Stabilisierung des d^9 -Zustandes durch D_{2d} -Verzerrung (*Jahn-Teller e-Typ*^[144]): Wie das Kalottenmodell in Abbildung 3.17 zeigt, überlappen die *Van-der-Waals* Radien von C4/C5 leicht mit dem des Kupfers. Der C4/C5-Zentroid bindet mit einem Abstand von 3,269 Å an Cu, was nicht möglich wäre, wenn der Pyridinring gegenüber dem Koordinationsebene von Kupfer nicht gekippt wäre. Allgemein ist anzumerken, dass der Unterschied der Energieniveaus von tetraedrischer zu quadratisch planarer Koordination für Tetrahalidocuprate nicht sonderlich groß ist, und daher leicht von den genannten Punkten abhängen kann. In der Literatur sind einige organischer Salze ebendieser Cuprate bekannt, in denen ein fließender Übergang zwischen tetraedrischer, quadratisch planarer und D_{4h} -verzerrten Oktaedern zu beobachten ist.^[145–148]

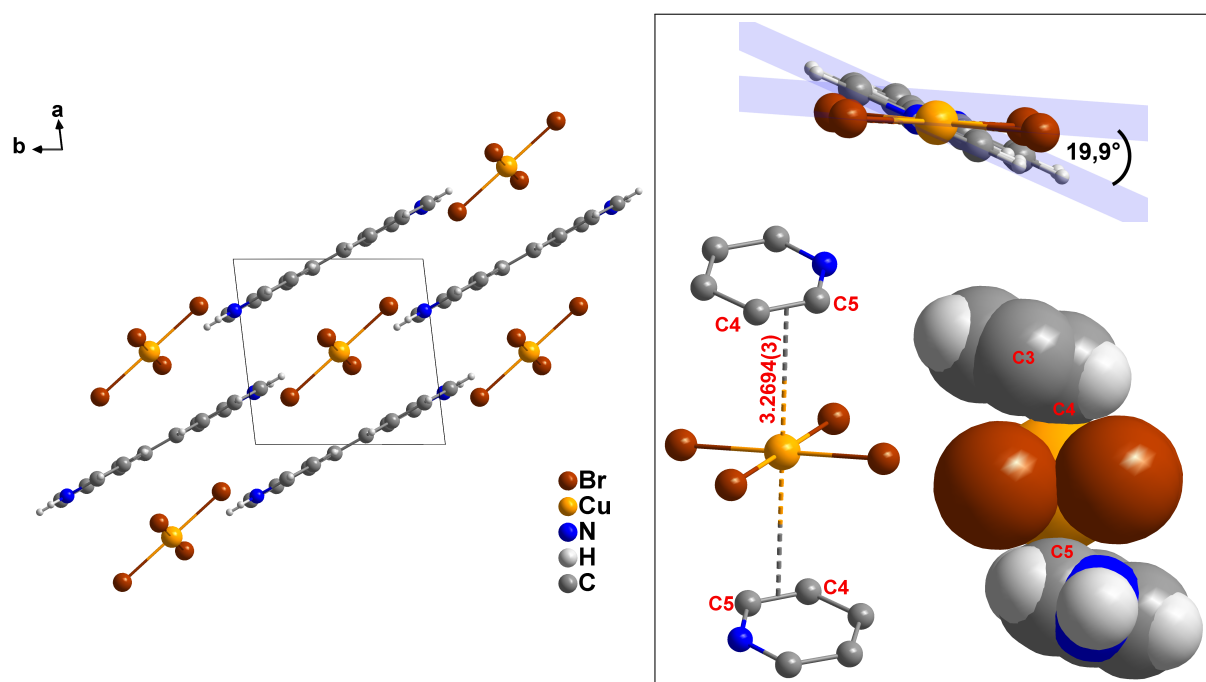


Abbildung 3.17: Links: Elementarzelle von $(\text{DpeH}_2)[\text{CuBr}_4]$ mit Sicht entlang der kristallographischen c -Achse. Rechts oben: Darstellung des Torsionswinkels zwischen $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ und $(\text{DpeH}_2)^{2+}$. Rechts unten: Darstellung der Interaktion der aromatischen Bindung C4–C5 mit dem Metall (links) sowie raumfüllende Verdeutlichung der Van-der-Waals Radien (rechts).

ESR-Spektroskopie

Von den in Abbildung 3.16 gezeigten Kristallen, wurde bei Raumtemperatur mehrere Festkörper-ESR-

Spektren (Abb. 3.18) aufgenommen. Diese zeigen eine für Cu^{2+} typischen Verlauf mit einem Hauptsignal. Das isotrope Spektrum von $(\text{DpeH}_2)[\text{CuBr}_4]$ weist, mit einer Signalbreite von ca. 300 G darauf hin, dass das ungepaarte Elektron metallzentriert vorliegt. Das Signal des Chlorid-Analogons ist hingegen nur ca. 25 G breit und zeigt außerdem weitere, kleinere Aufspaltungsmuster. Dies zeigt, dass der Einfluss der axialen Liganden (= ZentroidC4–C5) bei der Chlorid Verbindung stärker ist, als bei $(\text{DpeH}_2)[\text{CuBr}_4]$, obwohl der Abstand $\text{Cu}\cdots\text{Zentroid}(\text{C4–C5})$ in beiden Verbindungen auf 0,04 Å identisch ist. Außerdem zeigt dies, dass Bromido-Liganden, in quadratisch-planarem $[\text{CuX}_4]$, einen größeren elektronisch abschirmenden Effekt auf das Cu-Kation besitzen, als Chlorido-Liganden.

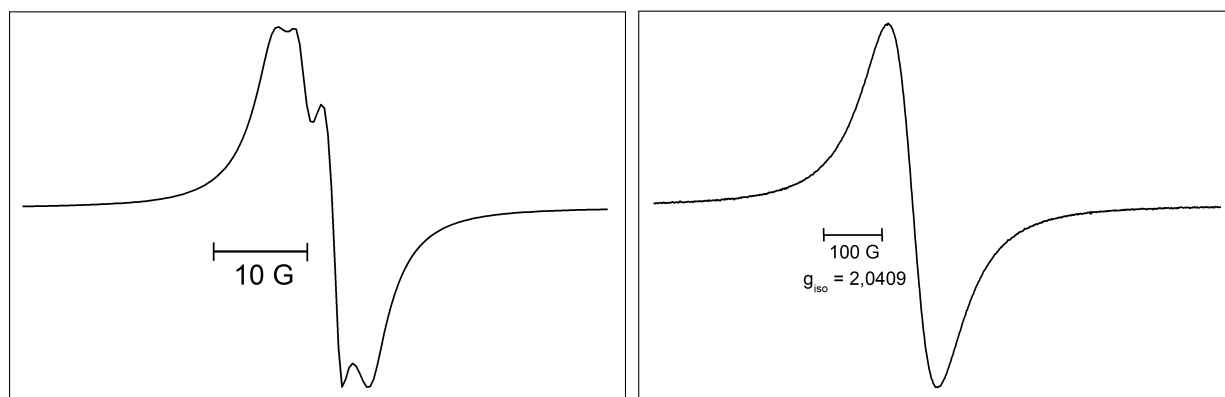


Abbildung 3.18: Festkörper-ESR-Spektren von $(\text{DpeH}_2)[\text{CuCl}_4]$ (links) und $(\text{DpeH}_2)[\text{CuBr}_4]$ (rechts).

Kristallographische Details

Tabelle 3.5: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (DpeH₂)[CuCl₄] und (DpeH₂)[CuBr₄] im Vergleich mit Daten von (DpeH₂)[CuCl₄] von Kumar *et al.*^[142]

Datensätze Quelle	(DpeH ₂)[CuCl ₄] Kumar <i>et al.</i> ^[142]	(DpeH ₂)[CuCl ₄] diese Arbeit	(DpeH ₂)[CuBr ₄] diese Arbeit
Summenformel	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₄ CuN ₂	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₄ CuN ₂	C ₁₂ H ₁₂ Br ₄ CuN ₂
Molare Masse	389,58 g/mol	389,58 g/mol	567,40 g/mol
Kristallform / -farbe	türkis	grüne Blöcke	dunkelgrüne Blöcke
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Mo-Kα ₁	Mo-Kα ₁
Kristallgröße / mm	0,21 · 0,18 · 0,15	0,3 · 0,25 · 0,2	0,2 · 0,15 · 0,1
Messtemperatur	293(2) K	150(2) K	150(2) K
Wellenlänge	0,70930 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
Zelldimensionen	—	—	—
a	7,038(2) Å	7,0504(5) Å	7,0041(6) Å
b	7,067(5) Å	6,9136(5) Å	7,2463(6) Å
c	8,246(3) Å	8,2285(7) Å	8,4247(7) Å
α	69,19(4)°	73,528(6)°	70,415(7)°
β	73,90(3)°	69,256(6)°	73,035(7)°
γ	76,30(4)°	77,120(6)°	78,062(7)°
Zellvolumen	363,9(3) Å ³	356,32(5) Å ³	382,49(6) Å ³
Formeleinh. p. Elementarzelle	1	1	1
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1,777	1,816	2,463
Absorptionskorrektur	k. A.	numerisch	numerisch
Absorptionskoeffizient	2,219 mm ⁻¹	2,267 mm ⁻¹	11,860 mm ⁻¹
F(000)	195	195	267
Gem. / unabhängige Reflexe	917 / k. A.	3996 / 1850	4469 / 2008
R _{int}	k. A.	0,0704	0,0523
Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	—	—	—
R ₁ / wR ₂	0,0644 / 0,1490	0,0401 / 0,1060	0,0350 / 0,0806
R-Werte (sämtliche Daten)	—	—	—
R ₁ / wR ₂	k. A.	0,0421 / 0,1097	0,0590 / 0,0957
"Goodness of Fit" gegen F ²	1,038	1,095	1,034
Restelektronendichte	k. A.	0,64 u. -0,69 e·Å ⁻³	0,91 u. -0,91 e·Å ⁻³
CCDC	—	—	2062409

3.3.1.2 (DpeH₂)[CoBr₄]

Synthese

Analog zu den im vorigen Abschnitt diskutierten Halidocupraten (DpeH₂)[CuX₄] wurde ein Ansatz mit Co(NO₃)₂·6H₂O gemacht. Dieses wurde in wässriger Bromwasserstoffsäure aufgelöst und mit einer ethanolschen Lösung von einem Äquivalent 1,2-Dipyridylethen (Dpe) gemischt. Der Kristallisationsansatz wurde bei Raumtemperatur offen stehen gelassen. Grüne, rautenförmige Kristalle von (DpeH₂)[CoBr₄] (Abb. 3.19) wurden nach ca. zwei Wochen aus einer ebenfalls grünen Mutterlauge erhalten.

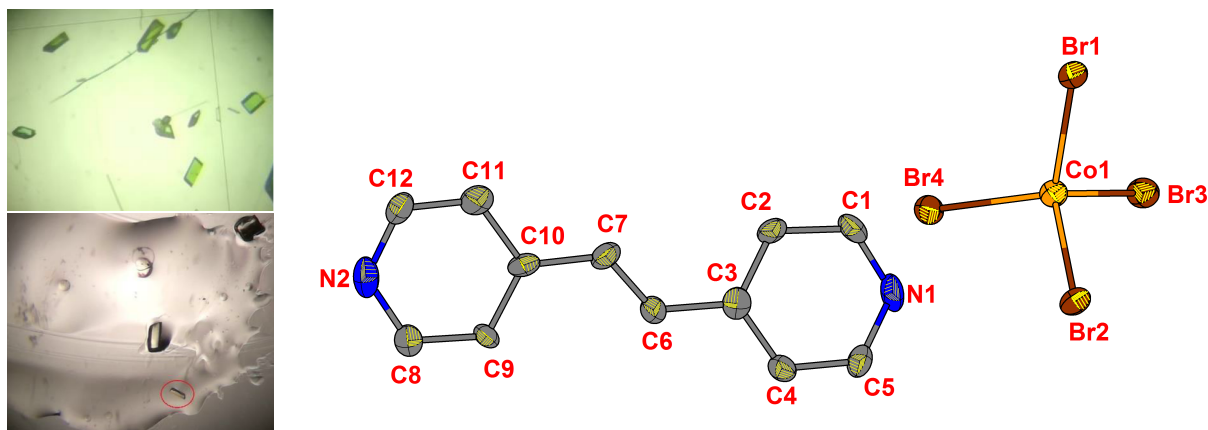
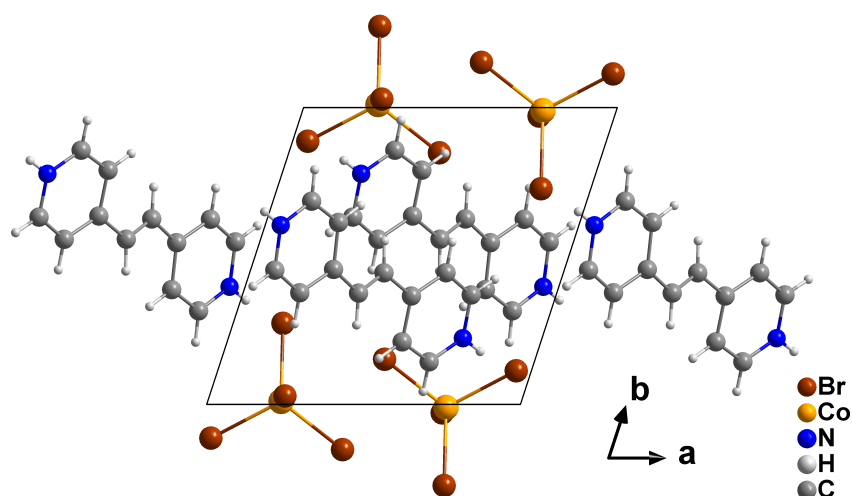


Abbildung 3.19: Links: Kristalle von (DpeH₂)[CoBr₄] in Mutterlauge und unter Durchlicht. Rechts: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome einer Formeleinheit (DpeH₂)[CoBr₄] mit Benennung der Atome.

Kristallstruktur

(DpeH₂)[CoBr₄] kristallisiert, ebenso wie (DpeH₂)[CuCl₄] und (DpeH₂)[CuBr₄], in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter lauten $a = 9,1602(5)$ Å; $b = 9,4363(5)$ Å; $c = 10,0464(6)$ Å sowie $\alpha = 74,839(5)^\circ$; $\beta = 87,314(5)^\circ$ und $\gamma = 71,839(4)^\circ$ mit einem Zellvolumen von $794,35(8)$ Å³. Damit sind die Gittervektoren α , β und γ jeweils um 2 Å größer als bei den entsprechenden Halidocupraten. Allgemein sind die Verfeinerungsparameter dieser Struktur (vgl. Tab. 3.6 auf S. 40) nicht optimal, sodass sich dieser Datensatz nur bedingt für einen Vergleich zu anderen Daten eignet. So ist der Wert für R_1 etwas, und der wR_2 -Wert mit 41% stark erhöht, was darauf schließen lässt, dass der Datensatz stark fehlgeordnete Restelektronendichte aufweist, die nicht zugeordnet werden kann. Dies ist in diesem Maße jedoch eher selten anzutreffen und geht meistens auch mit einem höheren R_{int} -Wert einher. Wahrscheinlicher ist, dass der Kristall gegen Ende der Messung Schäden davongetragen und so Fehlreflexe geliefert hat. In diesem Fall wäre der R_{int} zwar auch erhöht, eine Absorptionskorrektur würde diesen Wert aber wieder etwas verringern, sodass dieser nicht im gleichen Maße erhöht ist wie die anderen Fehlerwerte. Trotz der schlechten R-Werte bleibt die hier diskutierte Strukturlösung während den Verfeinerungszyklen dennoch stabil. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die grundlegenden Struktur motive korrekt beschrieben sind.

Das Tetrabromocobaltat-Anion [CoBr₄]²⁻ bildet im Gegensatz zu den Cuprat-Anionen der Verbindungen (DpeH₂)[CuX₄] keine quadratisch planare Anordnung. Vielmehr bildet es einen *low-spin* d⁷-Komplex mit tetraedrischer Koordinationsumgebung und typischen Co–Br-Abständen von etwa 2,4 Å. Anders als bei bspw. (DpeH₂)[CuCl₄] ist es daher auch keinem weiteren Liganden möglich in die Koordinationssphäre des Cobalts zu treten. Das (DpeH₂)²⁺-Dikation, mit einer zentralen C–C-Bindung von 1,32(2) Å, bildet lediglich eine schwache Wasserstoffbrücke zwischen N1 und Br4 mit einer Länge von 2,500(2) Å aus, dient jedoch sonst nur als "Lückenfüller". Dies fällt besonders in der in Abbildung 3.20 gezeigten Elementarzelle auf da entlang [010] Schichtfolgen von anorganischer und organischer Untereinheiten zu erkennen sind. Des Weiteren sind die Ebenen der Pyridylringe von N1 und N2 (vgl. Abb. 3.19) nicht parallel, sondern weisen eine leichte Torsion von 6,1° auf. Weitere sekundäre Wechselwirkungen der anorganischen und organischen Untereinheiten sind nicht festzustellen.

Abbildung 3.20: Elementarzelle von $(\text{DpeH}_2)[\text{CoBr}_4]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse.

Kristallographische Details

Tabelle 3.6: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von $(\text{DpeH}_2)[\text{CoBr}_4]$

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{CoN}_2$	Zellvolumen	$794,35(8) \text{ \AA}^3$
Molare Masse	562,81 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	2
Kristallform / -farbe	grüne Rauten	Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,353
Strahlungstyp	Mo- $\text{K}\alpha_1$	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	$0,3 \cdot 0,2 \cdot 0,1$	Absorptionskoeffizient	$11,127 \text{ mm}^{-1}$
Messtemperatur	150(2) K	F(000)	530
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$	Gem. / unabhängige Reflexe	8943 / 4111
Kristallsystem	triklin	R_{int}	0,1502
Raumgruppe (Nr.)	$P \bar{1} (2)$	Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	—
Zelldimensionen	—	R_1 / wR_2	0,1286 / 0,4142
a	$9,1602(5) \text{ \AA}$	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	$9,4363(5) \text{ \AA}$	R_1 / wR_2	0,1474 / 0,4322
c	$10,0464(6) \text{ \AA}$	"Goodness of Fit" gegen F^2	1,749
α	$74,839(5)^\circ$	Restelektronendichte	$8,56 \text{ u. } -2,74 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
β	$87,314(5)^\circ$		
γ	$71,839(4)^\circ$		

3.3.2 Strukturen mit dem *N*-Propyl-4-aminopyridinium Kation (NPrApy^+)

3.3.2.1 $(\text{NPrApy})_2[\text{ZnI}_4]$

Synthese

Aus einem Kristallisationsansatz von *N*-Propyl-4-Aminopyridiniumiodid (NPrApyI), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und konzentrierter Iodwasserstoffsäure wurden binnen mehrerer Wochen klare, farblose und teils sehr große Nadeln erhalten. Das molare Verhältnis der Einwaage von organischem Kation zu Metallsalz betrug 1:1. Nach vollständiger Aufklärung wies die Struktur dennoch eine Zusammensetzung von 2:1; (NPrApy) zu Zn^{2+} auf. Dies ist bemerkenswert, da *N*-Alkylierte Aminopyridine in sauren Lösungen sowohl mono- als auch dikationisch vorliegen könnten. Somit wäre auch eine Zusammensetzung der Art $(\text{NPrApyH})[\text{ZnI}_4]$ mit einer protonierten dikationischen $(\text{NPrApyH})^{2+}$ -Spezies denkbar. Dennoch

wurde bei keiner in dieser Dissertation beschriebenen Struktur mit *N*Rapy-Molekülen eine zusätzliche Protonierung des *N*Rapy⁺-Kations am Amino-Stickstoffatom beobachtet. Kristalle von (*N*PrApy)₂[ZnI₄] sowie die Elementarzelle sind in Abbildung 3.21 gezeigt.

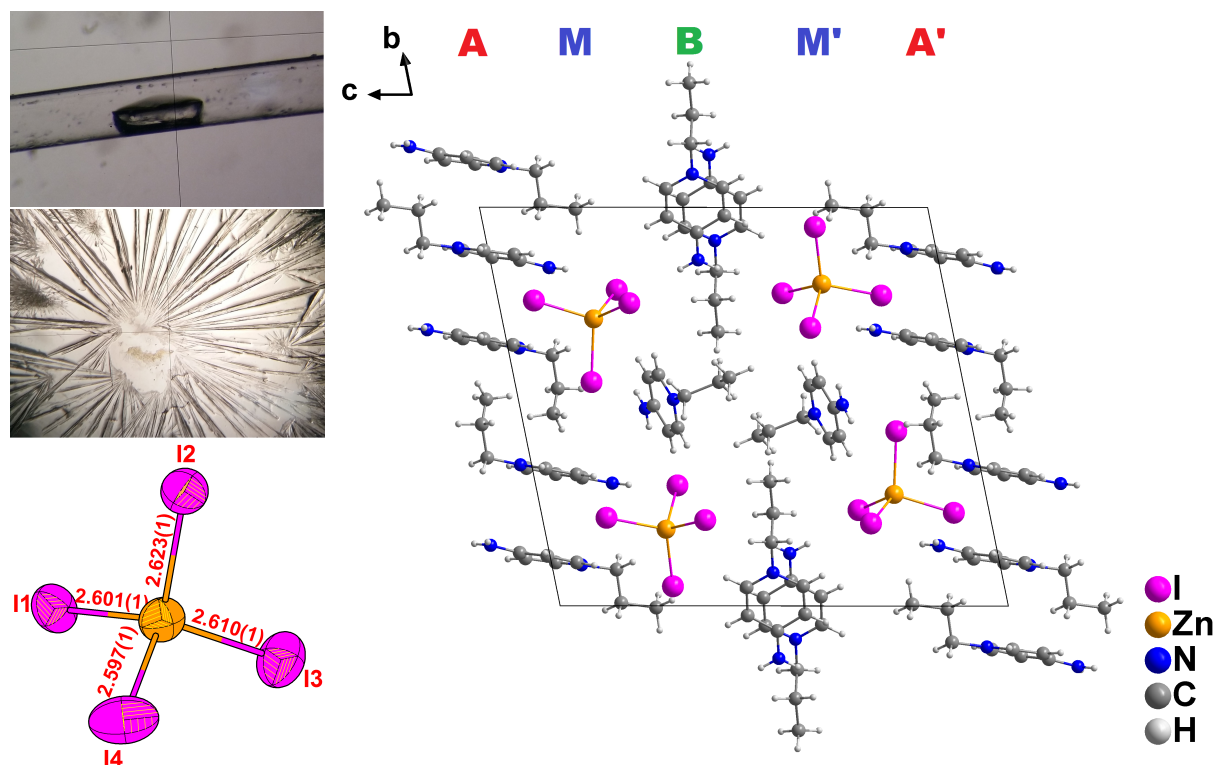


Abbildung 3.21: Links: Kristalle von (*N*PrApy)₂[ZnI₄] unter dem Mikroskop (beides Durchlicht). Links unten: Ellipsoide Darstellung des [ZnI₄]²⁻-Tetraeders mit Abständen in Å. Rechts: Vervollständigte Darstellung aller in der Elementarzelle von (*N*PrApy)₂[ZnI₄] befindlichen Atome mit Blick entlang der kristallographischen Achse *a* mit Andeutung der Stapelfolge AMBM'A'.

Kristallstruktur

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellvektoren sind $a = 8,722(1) \text{ \AA}$; $b = 16,817(1) \text{ \AA}$; $c = 18,347(1) \text{ \AA}$, sowie $\alpha = 78,38(1)^\circ$; $\beta = 88,43(1)^\circ$; $\gamma = 81,32(1)^\circ$, das Zellvolumen beträgt $2326,5(4) \text{ \AA}^3$. Zn⁺² wird von vier Iodiden tetraedrisch koordiniert und bildet so eine Tetraiodozinkat-Spezies (Abb. 3.21, links unten). Die Zn–I Abstände betragen zwischen $2,597(1)$ und $2,623(1) \text{ \AA}$, welches in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur genannten Abständen dieser Art steht.^[197–199] Auf je eines dieser Dianionen kommen zwei monokationische (*N*PrApy)⁺-Einheiten, die, scheinbar ungeordnet, im Kristallgitter die Plätze zwischen den Iodozinkaten auffüllen. Wie Abbildung 3.22 zeigt, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei Formeleinheiten (*N*PrApy)₂[ZnI₄]. Die ellipsoide Darstellung zeigt eine erwartungsgemäß große Fehlordnung des Propylrestes, die im Mittel zunimmt, je distanzierter das Kohlenstoffatom vom Pyridinrest lokalisiert ist. Dies ist besonders an C6 bis C8 gut zu erkennen, da hier die Fehlordnung parallel zur Pyridinium-Ebene stattfindet. Allgemein ist es jedoch so, dass jeder Alkylrest eine anders geartete Fehlordnung zeigt. So ist es bei C16 bis C18 so, dass die Auslenkungsachse senkrecht zum Pyridiniumring liegt. Drei der Propylreste der vier Kationen sind außerdem räumlich so angeordnet, dass die endständige CH₂–CH₃-Bindung parallel zu der Ebene des Pyridiniumrings liegt, wie es bei C27 und C28 der

Fall ist. Lediglich der Propylrest C36 bis C38 dreht sich etwas heraus, in etwa senkrecht zur Ebene des dazugehörigen Pyridiniums. Die Kombination der Fehlordnungsphänomene mit den unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Propylreste ist eine Erklärung für die größere asymmetrische Einheit von zwei Formeleinheiten und somit auch für die Abwesenheit jeglicher Symmetrie, einmal abgesehen von dem Inversionszentrum welches $P\bar{1}$ mit sich bringt.

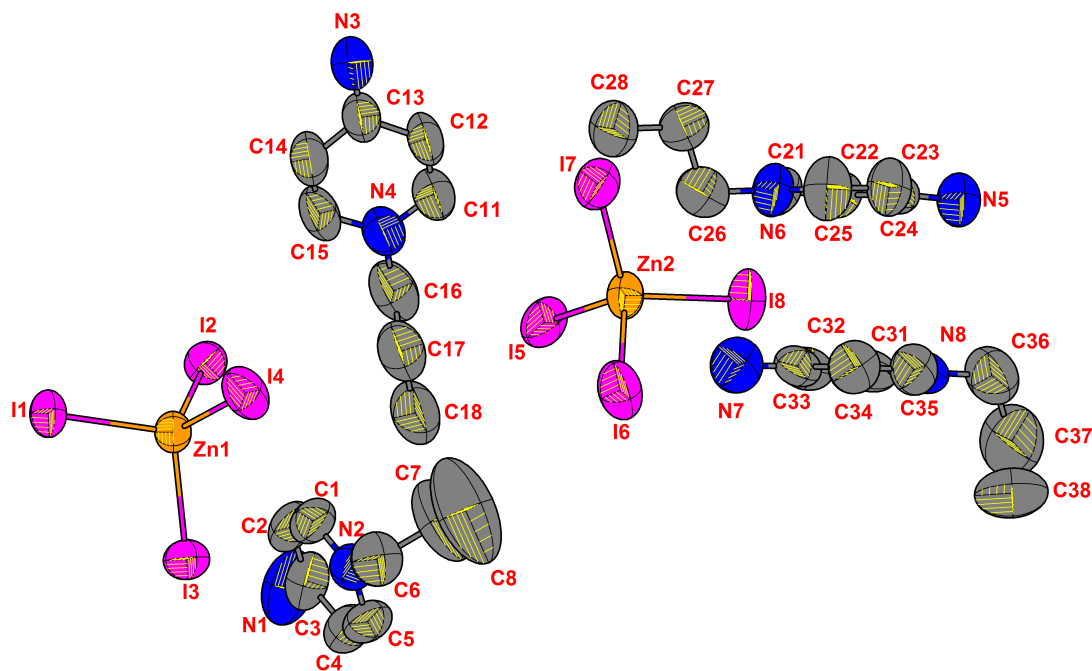


Abbildung 3.22: Ellipsoide Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(NPrApy)_2[ZnI_4]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Weitere sekundäre Wechselwirkungen treten nur im Falle von π - π Interaktionen auf. Wie in Abbildung 3.23 gezeigt, stapeln zwei der $(NPrApy)^+$ -Kationen mit einem Abstand von $3,6075(3)$ Å und einem Winkel zwischen N8-Zentroid(Pyridin-N8)-Zentroid(Pyridin-N6) von $100,5(3)^\circ$ in einer *Head-to-Tail* Anordnung. Gemäß der in der Elementarzelle (vgl. Abb. 3.21) angedeuteten Stapelfolge $AMBMA'$, weisen jedoch nur die Kationen π -Wechselwirkungen auf, welche sich im A bzw. A' Stapel befinden (N5/N6 & N7/N8). Obwohl die Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse es vermuten lassen könnte, sind die Kationenspezies des B Blocks (N1/N2 & N3/N4) mit ca. $4,7$ Å zu weit voneinander entfernt um miteinander zu interagieren. Sie haben daher lediglich die Funktion, den Platz in der Zelle möglichst gut auszufüllen. Außerdem fällt auf, dass in der gesamten Struktur keine *Van-der-Waals* Interaktionen unter den Alkylresten stattfinden, obwohl Wechselwirkungen dieser Art für Alkylreste ab drei bis vier Kohlenstoffatomen in der Literatur häufig erwähnt werden, wie beispielsweise bei der von *Kanatzidis et al.*^[58] beschriebenen Struktur $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ (Abb. 3.23, rechts). Die darin eingebauten Kationen Methylammonium und Butylammonium nehmen in der Kristallstruktur unterschiedliche Rollen ein: Wie bei $CH_3NH_3PbI_3$ sitzt das Methylammonium im Zentrum des von Blei und Iodid aufgespannten Kubus. Die Butylammonium-Kationen dienen als Vermittler zwischen den einzelnen anorganischen Schichten. Vereinfacht ausgedrückt handelt es sich dabei also um eine in die Länge gezogene Variante der Kristallstruktur von $CH_3NH_3PbI_3$, wobei zwischen den anorganischen Untereinheiten Butylammonium-Kationen als "Spacer" fungieren. Da bei $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$

zwei unterschiedliche Kationen zum Einsatz kamen und diese auch keinen aromatischen Ring, wie beim $(NPrAPy)^+$ enthielten, ist ein direkter Vergleich zwischen den beiden Strukturen nicht möglich.

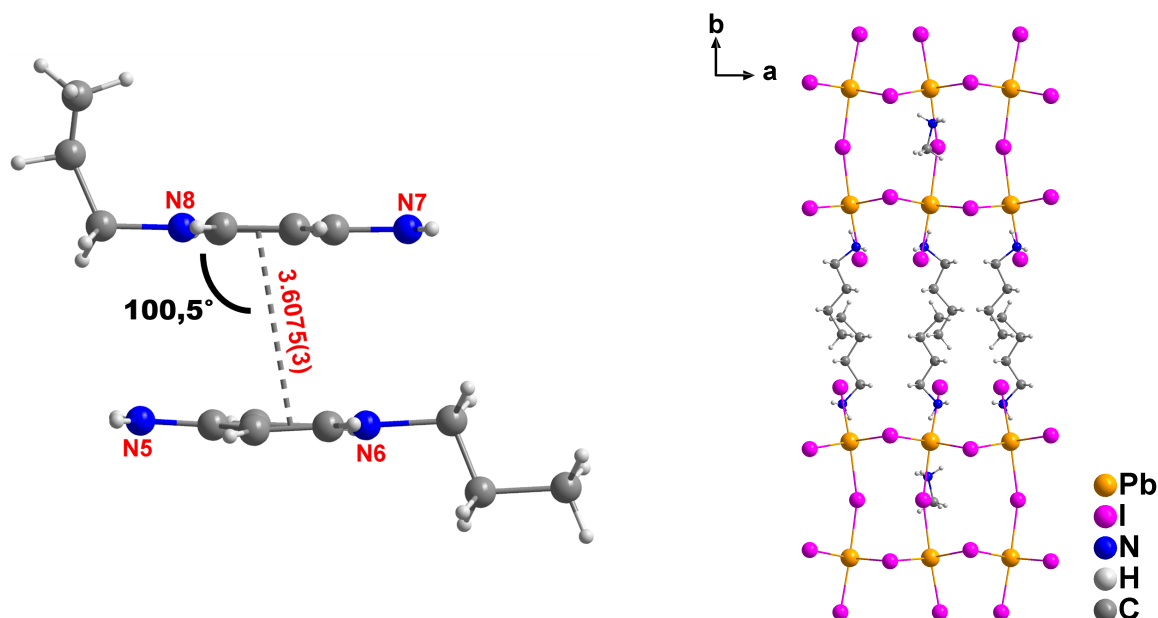


Abbildung 3.23: Darstellung von sekundären Wechselwirkungen: π - π -Interaktionen (in Å) der $NPrAPy^+$ -Kationen in $(NPrAPy)_2[ZnI_4]$ (links) sowie *Van-der-Waals* Wechselwirkungen von Butylammonium-Kationen in der von *Kanatzidis et al.* [58] beschriebenen Struktur $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$.

Kristallographische Details

Tabelle 3.7: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von $(NPrAPy)_2[ZnI_4]$.

Summenformel	$C_{16}H_{26}I_4N_4Zn$	Zellvolumen	$2606,5(4) \text{ \AA}^3$
Molare Masse	847,39	Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallform / -farbe	rotbraune Nadeln	Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,159
Strahlungstyp	Mo- $K\alpha_1$	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	$0,5 \cdot 0,35 \cdot 0,2$	Absorptionskoeffizient	$5,687 \text{ mm}^{-1}$
Messtemperatur	293 K	F(000)	1568
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$	Gemessene / unabhängige Reflexe	39801 / 11061
Kristallsystem	triklin	R_{int}	0,1773
Raumgruppe (Nr.)	$P \bar{1} (2)$	Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	—
Zelldimensionen	—	R_1 / wR_2	0,0521 / 0,1234
a	$8,7226(7) \text{ \AA}$	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	$16,8177(13) \text{ \AA}$	R_1 / wR_2	0,0865 / 0,1510
c	$18,3476(13) \text{ \AA}$	"Goodness of Fit" gegen F^2	1,028
α	$78,380(6)^\circ$	Restelektronendichte	1,81 und $-1,27 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
β	$88,439(6)^\circ$	CCDC	2062408
γ	$81,382(6)^\circ$		

3.3.3 Strukturen mit *N*-alkylierten Bipyridin Kationen

3.3.3.1 (NEtBipyH)[CdBr₄]

Synthese

Das monoalkylierte Edukt *N*-Ethyl-4,4'-Bipyridin (NEtBipyBr) dieses Kristallisationsansatzes wurde aus einer nicht vollständig abgelaufenen Ethylierungsreaktion von 4,4'-Bipyridin erhalten (vgl. experimenteller Teil, Kap. 4.3.1.2 ab S. 153). In diesem wurden *N*-Ethylbipyridiniumbromid und Cadmiumacetat-Dihydrat in einem molaren Verhältnis von 1:1 in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst. Binnen weniger Wochen kristallisierten farblose Rauten aus der Mutterlösung.

Kristallstruktur

(NEtBipyH)[CdBr₄] kristallisiert mit der Summenformel C₁₂H₁₄Br₄CdN₂ in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 8,436(1) \text{ \AA}$; $b = 23,293(1) \text{ \AA}$; $c = 9,202(1) \text{ \AA}$, sowie $\beta = 105,182(4)^\circ$. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.8 auf Seite 45 zusammengefasst. Cadmium liegt in der Oxidationsstufe 2+ vor und wird im Sinne eines regelmäßigen Tetraeders von vier Bromid-Ionen umgeben. Die Cd–Br Abstände liegen zwischen 2,5686(6) (Cd–Br2) und 2,5996(5) Å (Cd–Br3) und liegen damit im Bereich, der in der Literatur bekannten Werte.^[177,178] Br4 ist dabei ungefähr Lotrecht über der Ebene des substituierten Pyridylrings mit einem Abstand zu N2 von 3,403(3) Å situiert. Der Abstand zum Zentroid des Pyridinrings beträgt 3,519(4) Å, welches nach Dunbar *et al.*^[179] im Abstandsbereich liegt, in denen π -Anion Wechselwirkungen stattfinden können. Abbildung 3.24 zeigt die asymmetrische Einheit von (NEtBipyH)[CdBr₄].

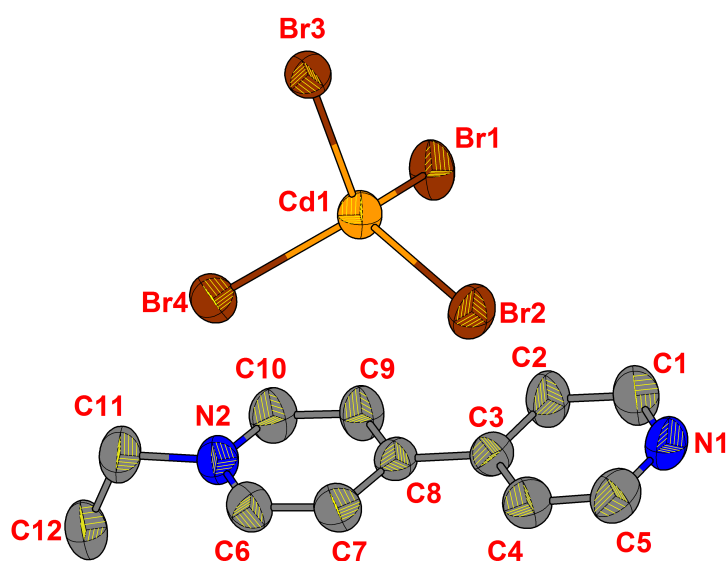


Abbildung 3.24: Ellipsoide Darstellung einer Formeleinheit (NEtBipyH)[CdBr₄] mit Atombenennung.

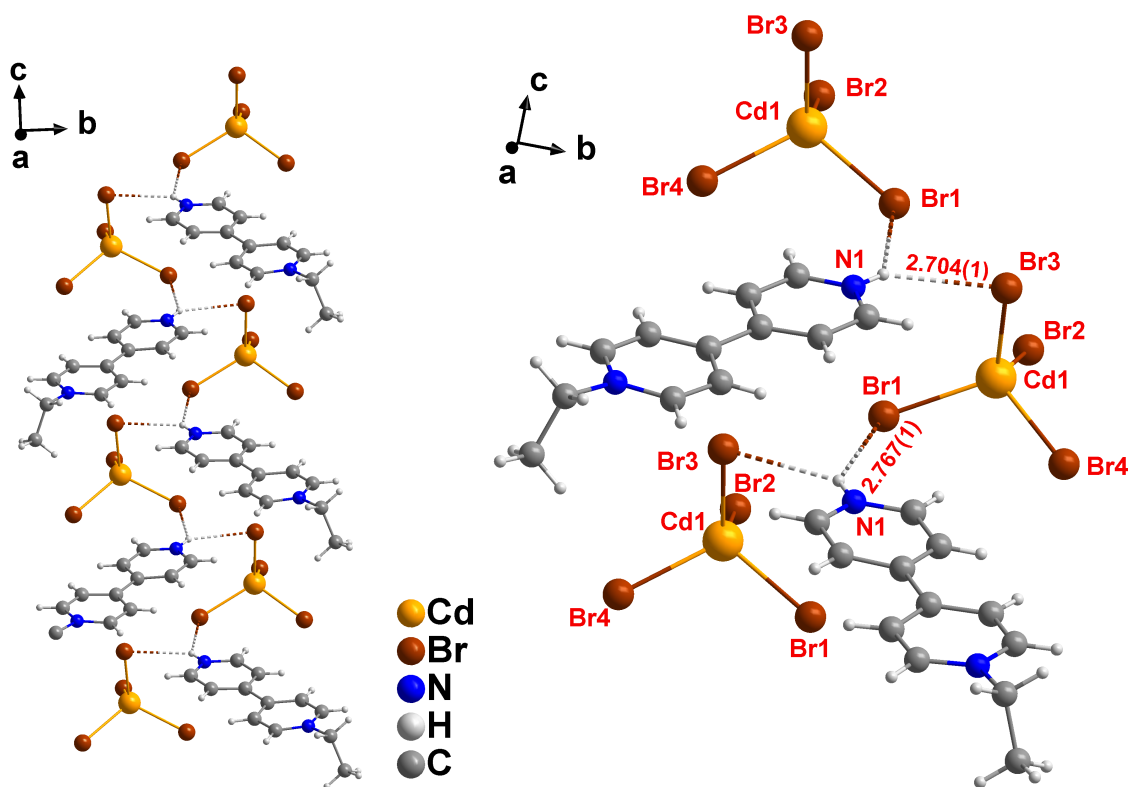


Abbildung 3.25: Links: Treppenartiger Verknüpfungsstrang über Wasserstoffbrücken in $(NEtBipyH)[CdBr_4]$. Rechts: Ausschnitt des Strangs mit teilweiser Atombenennung und einiger Abstände in Å.

Das organische Kation $(NEtBipyH)^{2+}$, welches als Edukt bereits eine positive Ladung trug, liegt hier zusätzlich an N1 protoniert als Dikation vor. Die $(NEtBipyH)^{2+}$ -Einheiten bilden untereinander keine π - π -Wechselwirkungen aus, sondern formen zusammen mit den $[CdBr_4]^{2-}$ -Tetraedern ein Treppenstufenartiges Netzwerk in denen schwache Wasserstoffbrücken von 2,704(1) bis 2,767(1) Å Länge, die vorherrschenden Interaktionen sind. Abbildung 3.25 zeigt diese Stränge in Gänze und im Detail.

Kristallographische Details

Tabelle 3.8: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von $(NEtBipyH)[CdBr_4]$

Summenformel	$C_{12}H_{14}Br_4CdN_2$	Zellvolumen	$1745,22(14) \text{ \AA}^3$
Molare Masse	618,30 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	4
Kristallform / -farbe	farblose Rauten	Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,353
Strahlungstyp	Mo-K α_1	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	$0,25 \cdot 0,2 \cdot 0,15$	Absorptionskoeffizient	$10,398 \text{ mm}^{-1}$
Messtemperatur	293(2) K	F(000)	1152
Wellenlänge	0,71073 Å	Gem. / unabhängige Reflexe	25599 / 3709
Kristallsystem	monoklin	R_{int}	0,0715
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/c (14)$	Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	—
Zelldimensionen	—	R_1 / wR_2	0,0264 / 0,0533
a	8,4366(4) Å	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	23,2932(10) Å	R_1 / wR_2	0,0418 / 0,0579
c	9,2020(4) Å	"Goodness of Fit" gegen F^2	1,022
β	105,182(4)°	Restelektronendichte	0,51 u. -0,59 $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
		CCDC	2062406

3.3.3.2 (MV)[CdBr₂ClI]

Synthese

In einem Kristallisationsansatz wurden neben Methylviologendiiodid (MVI₂), Cd(OAc)₂ · 2 H₂O in einem molaren Verhältnis 1:1 zu gleichen Mengen in Bromwasserstoff- und Salzsäure gelöst und für kurze Zeit auf 60 °C erhitzt. Obgleich MVI₂ als Reinstoff eine intensiv orange Farbe besitzt, kristallisierten binnen weniger Wochen farblose Nadeln aus der Mutterlauge. Etwaige Nebenphasen konnten nicht beobachtet werden. Die Strukturaufklärung erfolgte mit Synchrotronstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,47686 \text{ \AA}$ im März 2019 am *Deutschen Elektronen Synchrotron* (DESY) in Hamburg. Hierbei wurden zwei Datensätze aufgenommen. Nach Strukturaufklärung war ersichtlich, dass ein Verhältnis von MV²⁺ zu Cd bei 1:1 liegt.

Kristallstruktur

(MV)[CdBr₂ClI] kristallisiert mit der Summenformel C₁₂H₁₄Br₂CdClIN₂ in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/n mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter von Datensatz I betragen $a = 7,951(2) \text{ \AA}$; $b = 25,225(5) \text{ \AA}$; $c = 8,957(2) \text{ \AA}$, sowie $\beta = 102,72(3)^\circ$. Ein wesentlich größerer Kristall wurde für die Aufnahme eines zweiten Datensets verwendet. Ungewöhnlich ist, dass die Gitterparameter dieses Datensatzes in den Gittervektoren *a* und *b* um jeweils 0,2 Å zu denen des ersten Datensatzes abweichen. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.9 auf Seite 48 zusammengefasst. Das Cadmium-Kation wird, in der Oxidationsstufe 2+, leicht verzerrt tetraedrisch von vier Halido-Liganden koordiniert. Schon bei der Strukturlösung fiel auf, dass drei der vier Liganden einen unterschiedlichen Abstand zum Zentralatom aufweisen (Abb. 3.26). Wurde der Tetraeder als homoleptischer Tetrahalidocadmat(II)-Komplex verfeinert, bildeten sich entweder große Restelextronendichten um die Liganden, oder der Fehlerwert der noch nicht oder falsch zugewiesenen Elektronendichte wR_2 stieg in beträchtlichem Maße an, zum Teil auf über 60%. Daher liegt es nahe, dass es sich hierbei um unterschiedliche Halide, womöglich mit einer Gemischtlagenbesetzung handelt.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass heteroleptische Tetrahalidocadmat(II)-Spezies mit zwei unterschiedlichen Haliden,^[180,181] bei denen die Halid-Lagen oftmals eine gemischte Besetzung aufweisen^[182–184] durchaus bekannt sind. Mithilfe der Synchrotron Datensätze wurden so auch die Besetzungsparameter der Halid-Lagen einzeln freigegeben. Ligand 1 ist demnach ein Chlorid wohingegen Ligand 4 auf ein Iodid hindeutet. Beide Lagen haben einen Besetzungsparameter von 1. Auch die jeweiligen Cd–X Bindungslängen stimmen für Cd–Cl = 2,45 bis 2,50 Å^[185–187], und Cd–I = 2,7 bis 2,8 Å^[188–190] mit der Literatur überein. Die Elektronendichte der Liganden 2 und 3 passt am ehesten zu einem Bromid-Ion. Die Cd–Br Bindungslänge in Literaturbekannten [CdBr₄]²⁻-Tetraedern beträgt 2,6 Å^[177,178], die hier auftretenden Cd–Br Bindungen liegen mit 2,655(1) und 2,640(1) Å in diesem Bereich. Die Besetzungsparameter sprechen hingegen dafür, dass an Br3 etwas mehr und an Br2 etwas weniger Elektronendichte als es ein Bromid vorgibt zu liegen scheint. Kristallographisch könnte man dieses Problem mit einer Gemischtlagenbesetzung für Cl/Br für Br2 und Br/I für Br3 lösen. Da die Abstände zu Zentralatom somit weder berücksichtigt werden noch zu erklären sind, wurde für diese Struktur an den Liganden 2 und 3 ein volles Bromid-Ion verfeinert.

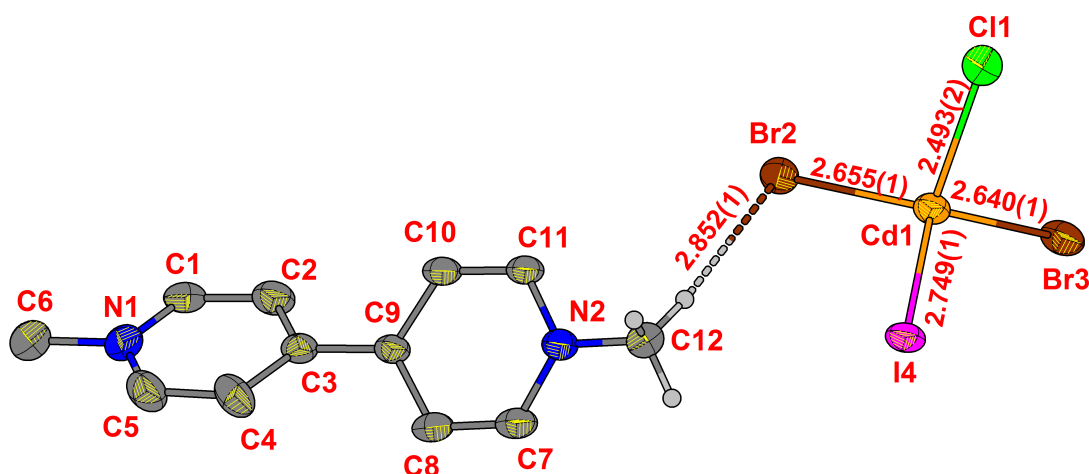


Abbildung 3.26: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome (mit Ausnahme von der Wasserstoffe an C12) einer Formeleinheit $(MV)[CdBr_2ClI]$ mit Atombenennung sowie einiger Abstände Å.

Abbildung 3.27 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(MV)[CdBr_2ClI]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achse a . Darin ist zu erkennen, dass die anorganischen und organischen Untereinheiten dieser Struktur isoliert voneinander vorliegen und wenig Interaktionen miteinander haben. Der kürzeste Abstand zwischen $(MV)^{2+}$ -Kation und $[CdBr_2ClI]^{2-}$ -Anion ist mit 2,85 Å zwischen $C12-H \cdots Br2$, damit jedoch außerhalb des Bereichs der schwachen Wasserstoffbrücken. Weitere sekundäre Wechselwirkungen wie bspw. π - π -Interaktionen sind nicht festzustellen. Der Torsionswinkel der Pyridinringebenen beträgt $41,4(3)^\circ$.

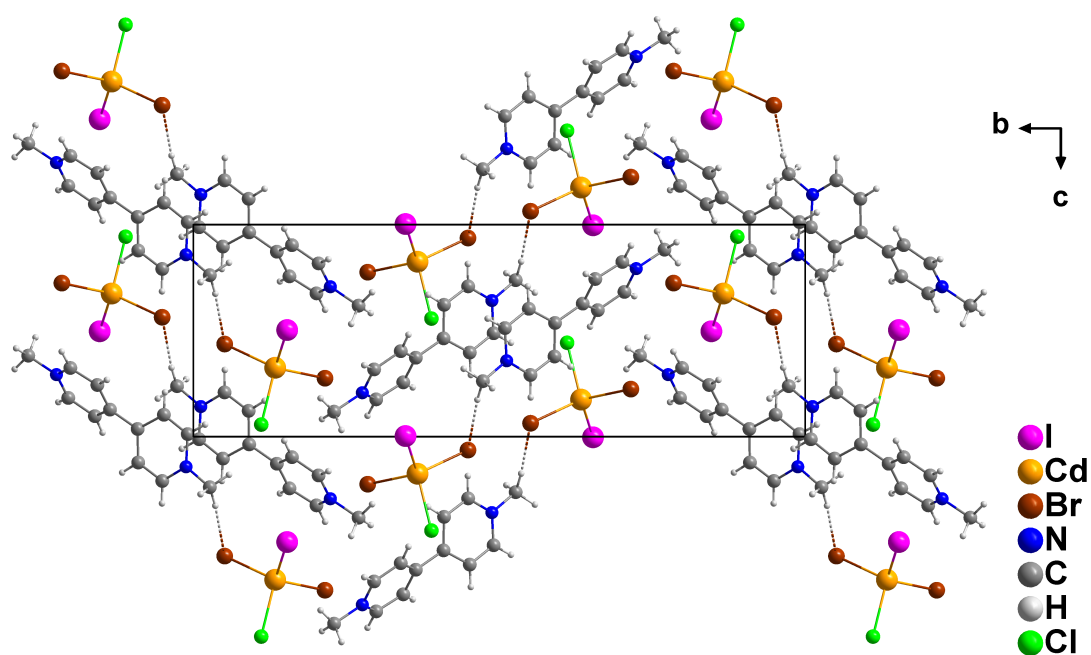


Abbildung 3.27: Erweiterte Elementarzelle von $(MV)[CdBr_2ClI]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse und Andeutung der Wasserstoffbrücken zwischen H12 und Br2.

Kristallographische Details

Tabelle 3.9: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (MV)[CdBr₂ClI₄].

	Summenformel C ₁₂ H ₁₄ Br ₂ CdClIN ₂	
	Molare Masse 620,81 g/mol	
	Kristallform / -farbe farblose Nadeln	
Datensätze	I	II
Kristallgröße / mm	0,15 · 0,10 · 0,05	0,25 · 0,15 · 0,10
Strahlungstyp	Synchrotron	Synchrotron
Messtemperatur	100(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0,47686 Å	0,47686 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ /n (14)	<i>P</i> 2 ₁ /n (14)
Zelldimensionen	—	—
a	7,9510(16) Å	8,1720(16) Å
b	25,225(5) Å	25,024(5) Å
c	8,9570(18) Å	8,9680(18) Å
β	102,72(3)°	102,48(3)°
Zellvolumen	1752,4(6) Å ³	1790,6(6) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,362	2,336
Absorptionskorrektur	keine	keine
Absorptionskoeffizient	2,634 mm ⁻¹	5,741 mm ⁻¹
F(000)	1156	1168
Gemessene / unabhängige Reflexe	36209 / 6831	38229 / 6814
R _{int}	0,0456	0,0302
Endgültige R-Werte (I > 2σ(I)) R ₁ / wR ₂	0,0746 / 0,1949	0,0711 / 0,2032
R-Werte (sämtliche Daten) R ₁ / wR ₂	0,0835 / 0,2010	0,0760 / 0,2117
"Goodness of Fit" gegen F ²	1,119	1,133
Restelektronendichte	4,11 u. -1,82 e·Å ⁻³	4,67 u. 2,89 e·Å ⁻³

3.3.3.3 (EV)[CoBr₄]

Synthese

Ein Kristallisationsansatz von *N,N'*-Diethyl-4,4'-Bipyridiniumdibromid (Ethylviologendibromid, EVBr₂) sowie Co(NO₃)₂ · 2 H₂O in einem molaren Verhältnis von 1:1 wurde in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst. Nach Verdünnung mit Wasser und Temperieren der Lösung auf 60 °C wurden tiefgrüne Blöcke durch isothermes Verdampfen der Mutterlösung bei Raumtemperatur binnen mehrere Wochen erhalten. Nach Strukturaufklärung wurde diese Kristallspezies als (EV)[CoBr₄] identifiziert. Etwaige kristalline Nebenfraktionen wurden hierbei nicht beobachtet. Kristalle von (EV)[CoBr₄] zeichneten sich durch Schichtbildung aus, was zu einer mechanischen Labilität führt. An Luft sowie in Schliiffett waren die Kristalle jedoch über mehrerer Wochen stabil. Abbildung 3.28 zeigt die asymmetrische Einheit von (EV)[CoBr₄] in ellipsoider Darstellung sowie einige Kristalle unter dem Mikroskop.

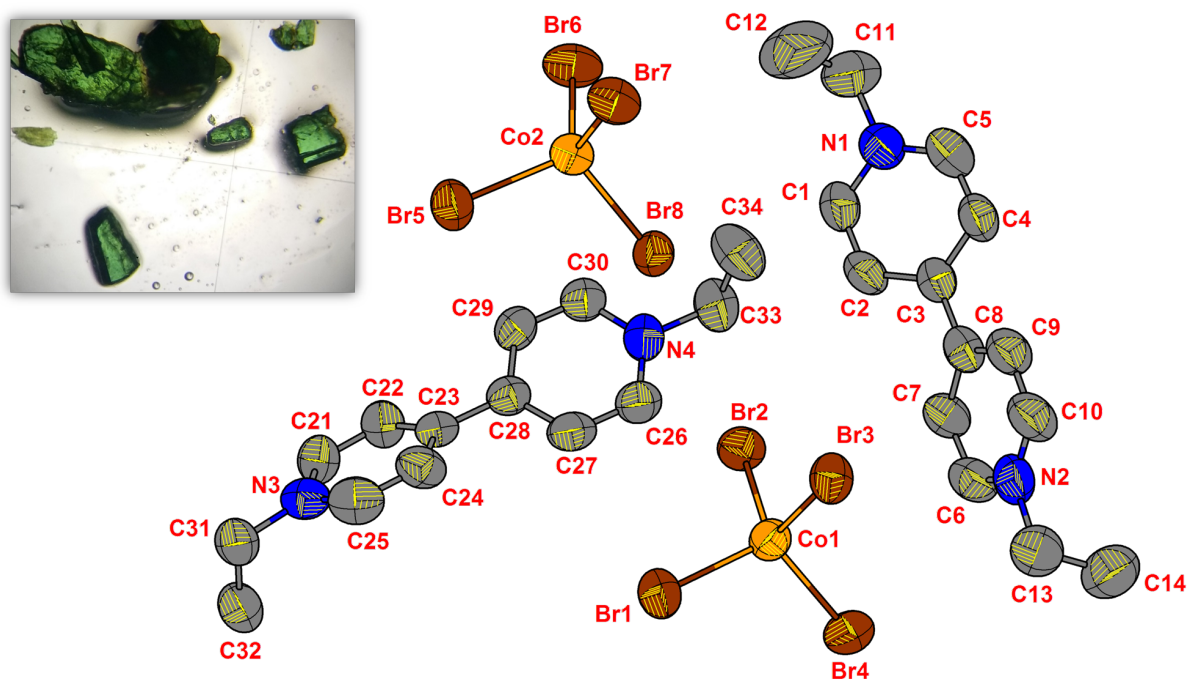


Abbildung 3.28: Asymmetrische Einheit von (EV)[CoBr₄] in ellipsoider Darstellung und Atombenennung. Oben Links: Kristalle von (EV)[CoBr₄] unter dem Mikroskop.

Kristallstruktur

(EV)[CoBr₄] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 9,6206(7) \text{ \AA}$; $b = 14,1082(11) \text{ \AA}$; $c = 14,9207(13) \text{ \AA}$, sowie $\alpha = 97,987(7)^\circ$; $\beta = 98,486(6)^\circ$; $\gamma = 98,201(6)^\circ$. Weiterführende kristallographische Details sind Tabelle 3.10 auf Seite 50 zu entnehmen. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Formeleinheiten (EV)[CoBr₄], welches wahrscheinlich auf die räumliche Fehlordnung der Ethylreste zurückzuführen ist.

Co²⁺ bildet mit vier Bromiden regelmäßige [CoBr₄]²⁻-Tetraeder mit einer minimalen Co···Co Distanz von 8,19 Å. Die mittlere Co–Br Bindungslänge beträgt dabei 2,40 Å, welches in guter Deckung mit den Werten der Literatur für [CoBr₄]²⁻ steht.^[194–196] Die Ebenen der Pyridinringe in den (EV)²⁺-Dikationen sind zueinander um 38,6(2)° im Falle von Pyridin-N1/N2 und um 41,1(2)° Pyridin-N3/N4 verdreht. Zwischen den aromatischen Systemen der Pyridinringe sind keine π – π -Interaktionen zu beobachten. Bei der in Abbildung 3.29 dargestellten Elementarzelle ist außerdem eine Stapelfolge entlang [001] von organischem Kation und anorganischem Cobaltat-Anion festzustellen (vgl. Abb. 3.29). Da der kürzeste Kontakt dieser Untereinheiten zwischen C1–H···Br8 mit einem Abstand von 2,7345(7) Å allenfalls als schwache Wasserstoffbrücke zu bezeichnen ist, können die Wechselwirkung des (EV)²⁺-Kations und des [CoBr₄]²⁻-Anions als zum größten Teil elektrostatisch angesehen werden. Weitere nicht-kovalente Wechselwirkungen sind nicht festzustellen.

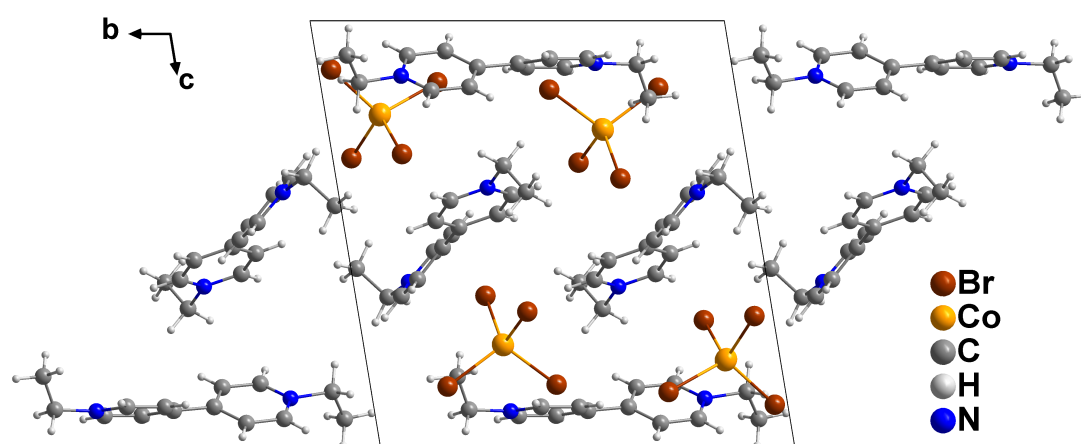


Abbildung 3.29: Vervollständigte Elementarzelle von (EV)[CoBr₄] mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achse *a*.

Kristallographische Details

Tabelle 3.10: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von (EV)[CoBr₄]

Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ Br ₄ CoN ₂	Zellvolumen	1955,9(3) Å ³
Molare Masse	592,85 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	4
Kristallform / -farbe	grüne Blöcke	Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,013
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	0,30 · 0,25 · 0,20	Absorptionskoeffizient	9,044 mm ⁻¹
Messtemperatur	293(2) K	F(000)	1132
Wellenlänge	0,71073 Å	Gem. / unabhängige Reflexe	18199 / 8109
Kristallsystem	triklin	R _{int}	0,0801
Raumgruppe (Nr.)	P $\bar{1}$ (2)	Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	—
Zelldimensionen	—	R ₁ / wR ₂	0,0365 / 0,0667
a	9,6206(7) Å	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	14,1082(11) Å	R ₁ / wR ₂	0,1138 / 0,0894
c	14,9207(13) Å	"Goodness of Fit" gegen F ²	0,876
α	97,987(7)°	Restelektronendichte	0,43 u. -0,70 e·Å ⁻³
β	98,486(6)°	CCDC	2062411
γ	98,201(6)°		

3.3.3.4 (DQ)[CoBr₄]

Synthese

In einem Kristallisationsansatz wurden *N,N'*-Ethylen-2,2'-Bipyridyldiylumidibromid (Diquatdibromid, DQBr₂), Co(NO₃)₂ · 6H₂O in eine molaren Verhältnis von 1:1 in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst, mit wenig Wasser verdünnt und für kurze Zeit auf 60 °C erhitzt. Binnen weniger Tage fielen aus der Mutterlauge tiefgrüne blockförmige Kristalle aus (vgl. Abb. 3.30). Etwaige kristalline Nebenspezies wurden nicht beobachtet. Nach struktureller Aufklärung war ersichtlich dass es sich bei den Kristallen um eine 1:1 Verbindung des DQ²⁺-Kations und Cobalt mit der Summenformel C₁₀H₁₂Br₄CoN₂ handelt. Andere Ansätze mit DQBr₂, in denen auch dreiwertige Metallkationen eingesetzt wurden, blieben erfolglos.

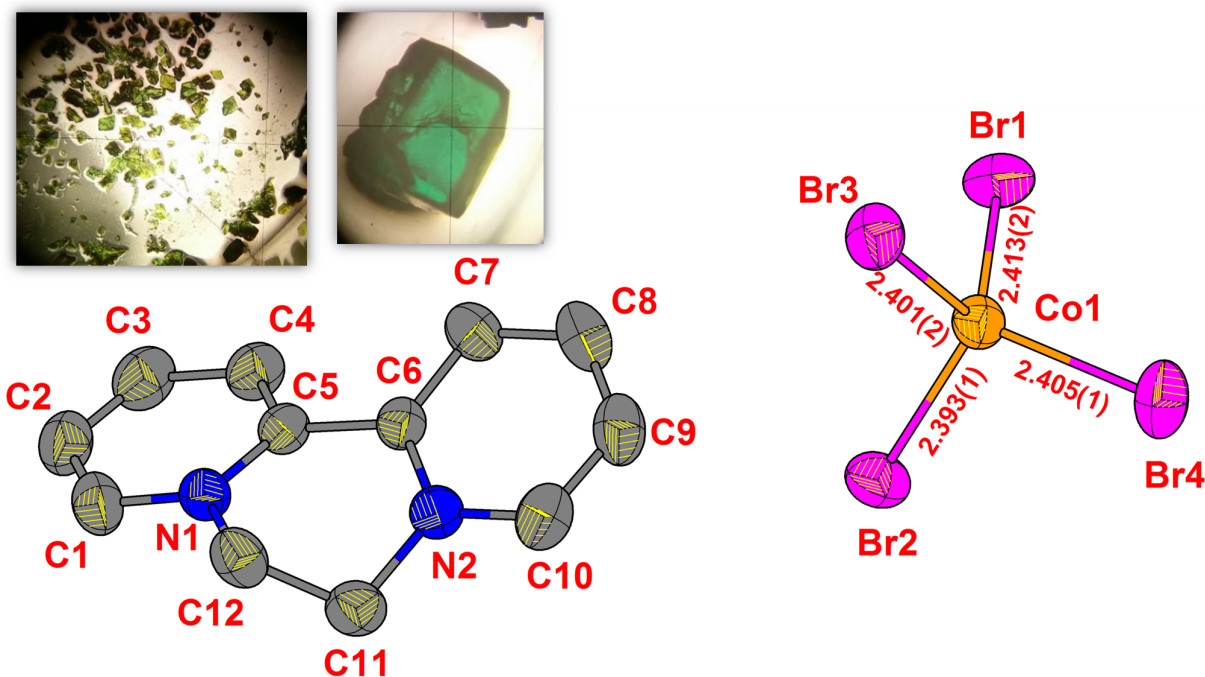


Abbildung 3.30: Ellipsoide Darstellung einer Formeleinheit $(DQ)[CoBr_4]$ mit vollständiger Atombenennung, einiger wichtiger Abstände in Å sowie Bilder der Kristalle unter dem Mikroskop.

Kristallstruktur

$(DQ)[CoBr_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit je vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 18,635(1) \text{ \AA}$; $b = 7,792(1) \text{ \AA}$; $c = 15,084(1) \text{ \AA}$, sowie $\beta = 132,133(3)^\circ$. Weiterführende kristallographische Details sind in Tabelle 3.11 auf Seite 52 angeführt. Wie in Abbildung 3.30 dargestellt ist das Verhältnis von Diquat-Dikation (DQ^{2+}) und Cobalt in der asymmetrischen Einheit 1:1. Das Kation kann hier nur als Dikation DQ^{2+} vorliegen, da es an N1 und N2 bereits eine positive Ladung trägt und das Molekül keine weitere Möglichkeit der Protonierung bietet. Außerdem ist es durch die Werte von wR_2 mit ca 6% und die positive Restelektronendichte von $0,44 \frac{e^-}{\text{\AA}^3}$ auszuschließen, dass ein zusätzlich co-kristallisiertes Gegenanion im Gitter übersehen wurde. Daher ist die Oxidationsstufe des Cobalts mit 2+ ebenfalls fest bestimmt.

Co^{2+} bildet mit vier Bromid-Ionen einen regelmäßigen Tetraeder mit mittleren Co-Br Abständen von ca. $2,4 \text{ \AA}$. Der kürzeste Kontakt des Tetrabromocobaltat-Polyeders mit DQ^{2+} ist dabei an der Stelle $Br2 \cdots H4$ mit $2,7871(8) \text{ \AA}$. Dieser relativ große Abstand zeigt, dass zwischen dem Tetraeder und dem organischen Kation wenig bis keine elektronischen Wechselwirkungen stattfinden. Betrachtet man neben den Elementarzellen die raumfüllende Repräsentation eines $[CoBr_4]^{2-}$ -Tetraeders umgeben von den nächstgelegenen DQ^{2+} -Kationen (Abb. 3.31) wird ersichtlich, wie gut die Raumerfüllung ist und wie effizient der Tetraeder abgeschirmt wird. Unter den Diquatium-Kationen sind ebenfalls keine intermolekularen Wechselwirkungen festzustellen. Die Pyridinringe sind aufgrund der Ethylen-Hantel zwischen N1 und N2 zueinander um $24,86^\circ$ gedreht. Die vorherrschenden Wechselwirkungen der organischen und anorganischen Untereinheiten sind daher als größtenteils elektrostatisch zu beschreiben.

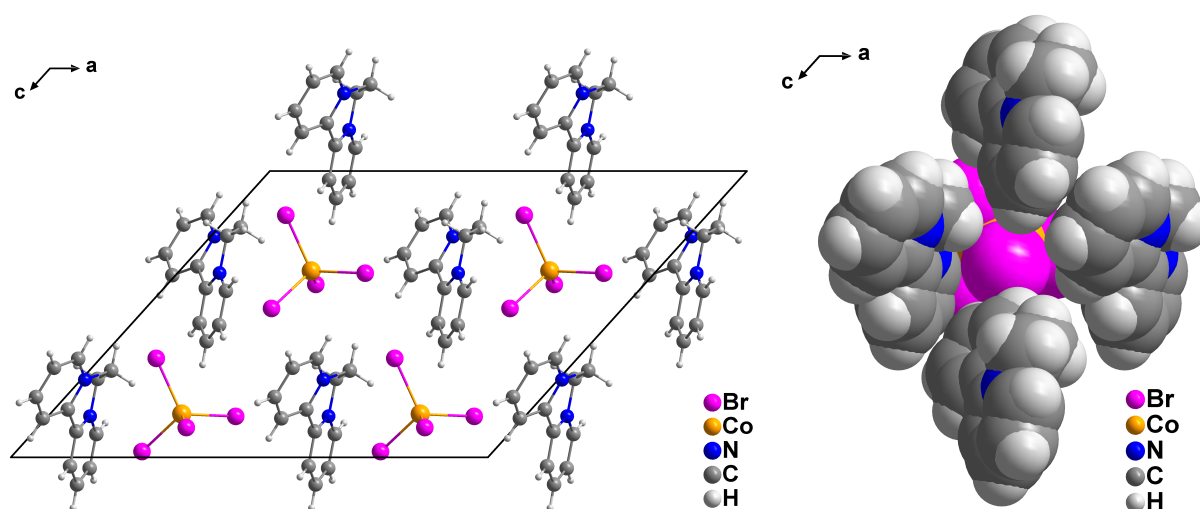


Abbildung 3.31: Elementarzelle von (DQ)[CoBr₄] mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achsen *b* (links) sowie raumfüllende Repräsentation aus derselben Perspektive (rechts).

Kristallographische Details

Tabelle 3.11: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von (DQ)[CoBr₄]

Summenformel	C ₁₀ H ₁₂ Br ₄ CoN ₂	Zellvolumen	562,81 Å ³
Molare Masse	562,81 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	4
Kristallform / -farbe	grüne Blöcke	Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,301
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	0,35 · 0,25 · 0,20	Absorptionskoeffizient	10,883 mm ⁻¹
Messtemperatur	293(2) K	F(000)	1060
Wellenlänge	0,71073 Å	Gem. / unabhängige Reflexe	16690 / 3320
Kristallsystem	monoklin	R _{int}	0,0841
Raumgruppe (Nr.)	C c (9)	Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	—
Zelldimensionen	—	R ₁ / wR ₂	0,0292 / 0,0607
a	18,6353(10) Å	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	7,7922(5) Å	R ₁ / wR ₂	0,0383 / 0,0657
c	15,0839(8) Å	"Goodness of Fit" gegen F ²	1,071
β	132,133(3)°	Restelektronendichte	0,44 u. -0,48 e·Å ⁻³
		CCDC	2062404

3.3.3.5 (MV)[CoCl₄]

Synthese

In einem Kristallisationsansatz wurden Methylviologendiiodid (MVI₂) sowie Co(NO₃)₂ · 6 H₂O im molaren Verhältnis 1:1 in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und kurze Zeit auf 60 °C erhitzt. Nach isothermen Verdampfen des Lösungsmittels wurden türkise Nadeln erhalten, welche sich nach Strukturaufklärung als die von *Prout et al.* im Jahr 1962 beschriebene Verbindung (MV)[CoCl₄]^[191] herausstellte. Da auf eine eigene Messung verzichtet wurde, bezieht sich die nachfolgende Beschreibung der Kristallstruktur auf den in der CCDC unter der Nummer 1142590 veröffentlichten Datensatz von *Prout* und Kollegen.

Kristallstruktur

Die Verfeinerung der Strukturlösung erfolgte lediglich isotrop und ohne Wasserstoffatome. Ähnlich den zuvor diskutierten Verbindungen (DQ)[CoBr₄], (EV)[CoBr₄] und (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄] bildet Cobalt hier in der Oxidationsstufe 2+ Tetrachlorocobaltat-Anionen (Abb. 3.32), die isoliert im Kristallgitter mit dem kürzesten Co··Co-Abstand von 7,37 Å vorliegen. Intermolekulare π - π -Wechselwirkungen der Methylviologen-Kationen finden nicht statt. Anders als in (MV)[CdBr₂ClI] und (EV)[CoBr₄] sind die Pyridinringebenen mit einem Torsionswinkel von 4,3° fast koplanar. Auffallend ist dennoch dass Cl1 fast lotrecht mit einem Abstand von 3,88 Å über N1 steht. Obwohl dieser Abstand um ca 0,5 Å größer ist als die Summe der *Van-der-Waals* Radien^[192,193], besteht dennoch die Möglichkeit einer rein elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Chlorid und dem formal positiv geladenem Stickstoffatom des Pyridinrings.

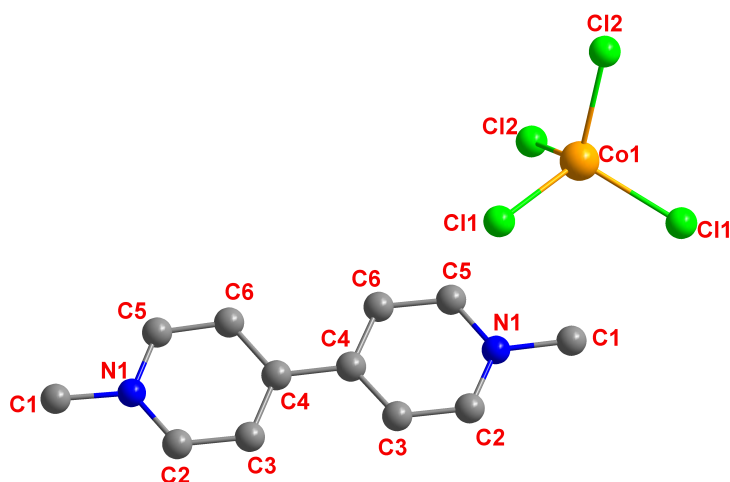


Abbildung 3.32: Molekülstruktur aller nicht-Wasserstoffatome von (MV)[CoCl₄] mit Benennung der Atome nach Prout.

Wie Prout schildert, gelang Ihnen außerdem die Darstellung von (MV)[MCl₄] mit M = Cu, Pd. Diese kristallisieren jedoch nicht isotyp, da das vorherrschende Strukturmotiv bei (MV)[CuCl₄] eine lineare [CuCl₂]-Kette ist wohingegen bei (MV)[PdCl₄] isolierte quadratisch-planare Tetrachloropalladat Spezies vorliegen. Die in Abbildung 3.33 dargestellte Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse zeigt außerdem die Porösität des Kristallgitters. Zu erkennen sind entlang [100] verlaufende Kanäle im Zentrum sowie an den Ecken der Zelle, die im Abbild durch eine rosafarbene Kugel mit einem Durchmesser von 4 Å repräsentiert wird. Obgleich bei einer raumfüllenden Darstellung der Atome in der Elementarzelle deutlich wird, dass der tatsächliche Durchmesser um ca. 50% geringer ist als durch die Kugel repräsentiert, ist es doch denkbar, dass kleine Moleküle wie bspw. Diwasserstoff (H₂) in den Kanal eindringen und Wechselwirkungen zu den Halogenid-Liganden aufbauen könnten.

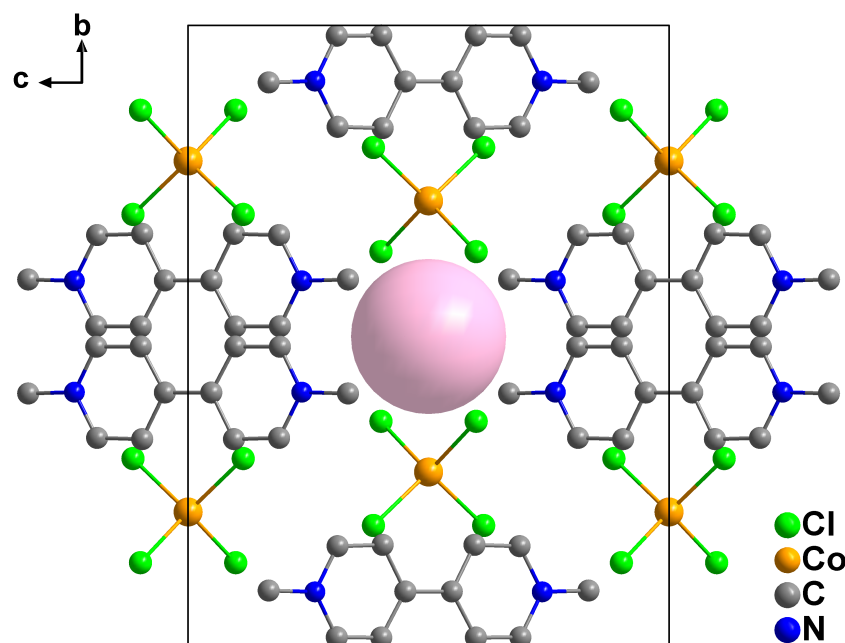


Abbildung 3.33: Elementarzelle von (MV)[CoCl₄] mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achsen *a* mit Repräsentation des Hohlraumkanals von 4 Å Durchmesser durch eine rosafarbene Kugel.

3.3.4 Strukturen mit *N,N'*-Azopyridin (Azpy)

3.3.4.1 (4,4'-AzpyH₂)_∞¹[Cu₂Cl₆]

Synthese

Bei diesem Kristallisationsansatz wurden eine ethanolische Lösung von 4,4'-Azopyridin und eine wässrige Lösung von Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O vereint, mit konzentrierter Salzsäure versehen und kurze Zeit bei ca. 70°C gekocht. Dabei färbte sich die Lösung nach Zugabe des Azopyridins je nach Konzentration rot bis dunkelrot. In drei von zehn Fällen änderte die Lösung nach der Zugabe der Salzsäure erneut ihre Farbe zu grün bis gelblich, welches auf die Formation von [CuCl₄]²⁻ hindeutet. Aus der roten Mutterlösung bildeten sich binnen weniger Tage rote bis rotbraune Nadeln, wohingegen aus der grüngelben Mutterlösung längliche gelborange Oktaeder ausfielen. Nach wenigen Wochen konnten aus der grüngelben Lösung ebenfalls rotbraunen Nadeln wie zuvor aus der roten Kristallisationslösung erhalten werden (vgl. Abb. 3.34). Spätere Versuche ausgehend von 4,4'-Azopyridin gezielt zur grüngelben Mutterlösung zu gelangen schlugen fehl, da oftmals die rote Mutterlösung erhalten wurde. Wurde hingegen 4,4'-Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy) als Edukt benutzt gelangte man stets zur grüngelben Kristallisationslösung. Schema 3.5 verdeutlicht den Syntheseweg der zwei unterschiedlichen Kristallspezies. Nähere Details zur Synthese sind in Kapitel 4.4.2.1 ab Seite 156 angegeben.

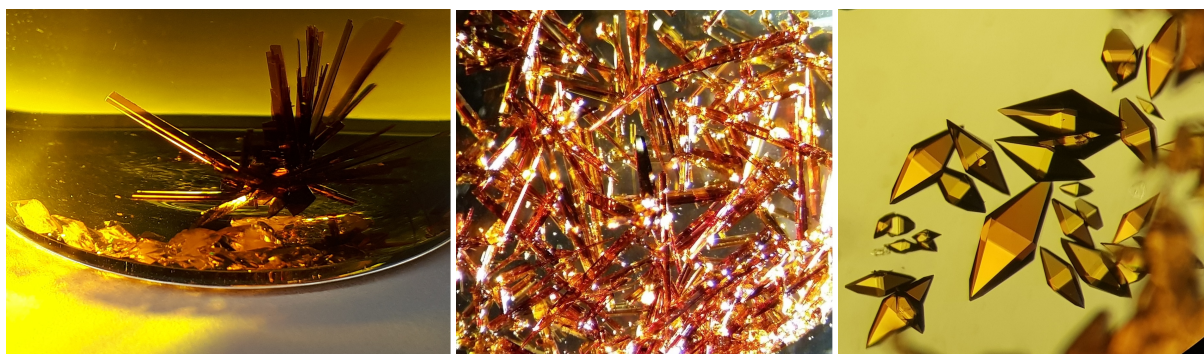
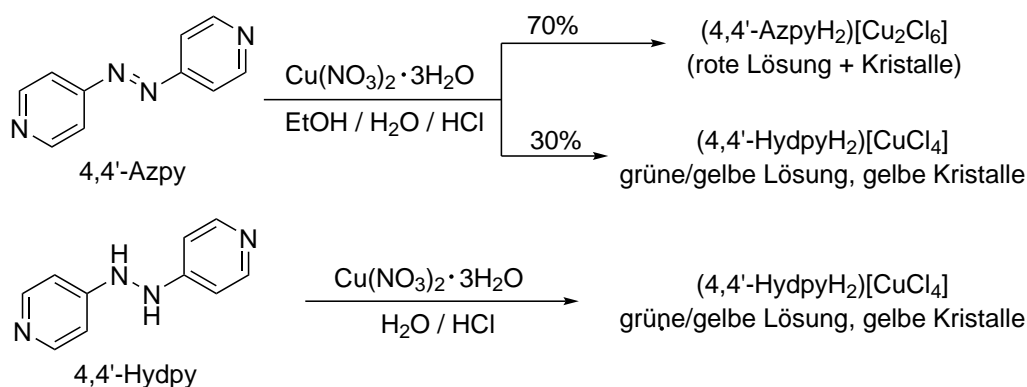


Abbildung 3.34: V.l.n.r.: Kristalle von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ in Mutterlösung. Kristalle von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ in Mutterlösung unter dem Mikroskop.

Nach röntgenographischer Charakterisierung beider Spezies stellte sich heraus, dass es sich bei den roten Nadeln um eine Azopyridin-Verbindung der Zusammensetzung $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ handelt, wohingegen die gelben Oktaeder eine Hydrazobispyridin-Spezies enthalten und mit der Formel $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ beschrieben werden können. Letztere wird im Kapitel 3.3.5.1 ab Seite 71 diskutiert.



Schema 3.5: Syntheschema von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$.

Kristalle von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ wurden mit Mo-Strahlung bei Raumtemperatur und mit Synchrotron Strahlung bei 100 K gemessen. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.13 auf Seite 58 zusammengefasst. Die im Folgenden gezeigten Abbildungen sowie die diskutierten Abstände und Winkel beziehen sich auf die Messung mit Synchrotronstrahlung.

Kristallstruktur

Die Verbindung kristallisiert mit der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{CuN}_2$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen $a = 3,944(1) \text{ \AA}$; $b = 10,349(2) \text{ \AA}$; $c = 11,057(2) \text{ \AA}$ sowie $\alpha = 65,85(3)^\circ$; $\beta = 80,02(3)^\circ$ und $\gamma = 87,02(3)^\circ$. Kupfer in der Oxidationsstufe +2 ist im Sinne einer 4 + 2 Koordination in erster Koordinationssphäre quadratisch planar von vier Chlorid-Ionen umgeben. Obwohl es nur eine kristallographische Cu-Lage gibt, verbrücken zwei Chlorid-Ionen (hier Cl3, vgl. Abb. 3.35) zu einem weiteren Cu^{2+} , sodass eine planare, über eine gemeinsame Kante verknüpfte $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheit zustande kommt, bei der der Cu-Cl Abstand im Mittel $2,28 \text{ \AA}$ beträgt. Der $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ Abstand mit $3,430(1) \text{ \AA}$ ist zu lang und kann sicherlich nicht als eine kovalente $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$

Bindung aufgefasst werden. In metallischem Kupfer liegt dieser Abstand bei 2,5 Å,^[121] in Verbindungen wie dem *Metal-Organic-Framework* HKUST-1 in dem als Strukturmotiv ein sog. *Paddlewheel* mit einer zentralen Cu–Cu Bindung auftritt beträgt diese Bindungslänge ebenfalls 2,5 Å.^[122] Eine metallophile Wechselwirkung^[123] ist zwar nicht auszuschließen, der kurze Cu···Cu Abstand kann jedoch auch lediglich der planaren Koordinationsgeometrie beider Cu-Atome geschuldet sein.

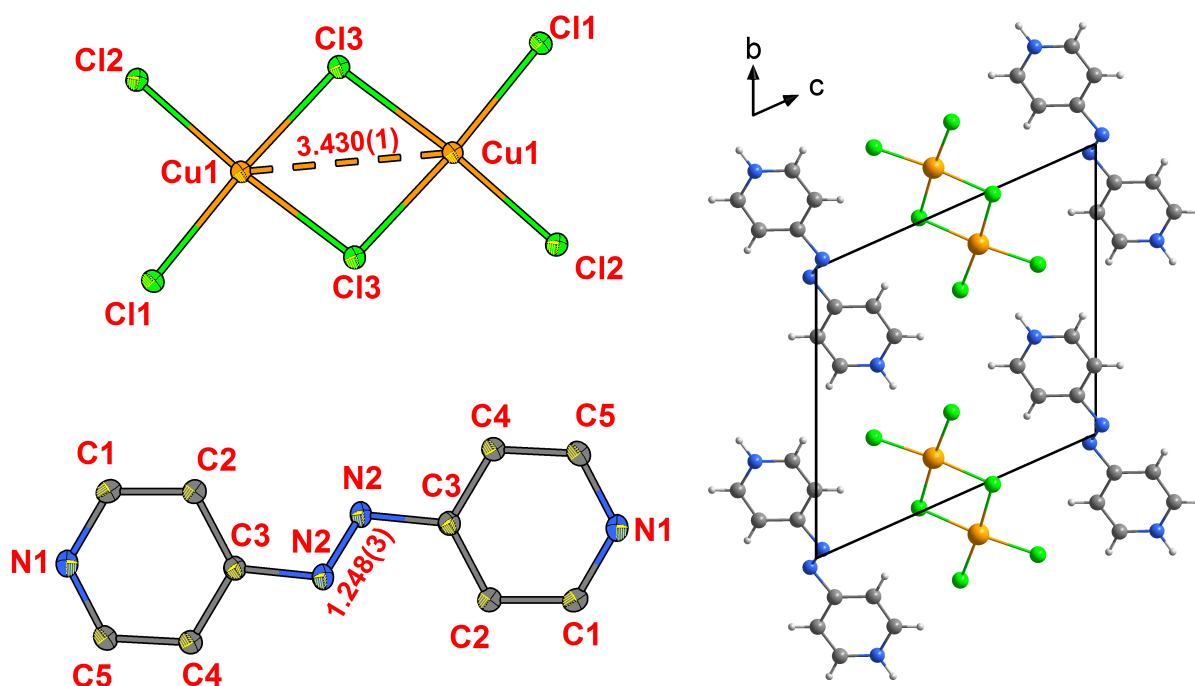


Abbildung 3.35: Links: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome einer Formeleinheit $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ mit Atombenennung und einiger Abstände in Å. Rechts: Elementarzelle von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achse *a*.

Die $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Spezies sind zueinander treppenartig versetzt angeordnet, sodass jeweils die Cl-Ionen einer sich ober- bzw. unterhalb angeordneten $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheit die Koordinationssphäre der Cu-Kationen in der Ebene zum Oktaeder komplettiert (Abb. 3.36). Diese Oktaeder sind in ungewöhnlich hohem Maße elongiert. So betragen die axialen Cu–Cl Abstände im Mittel 3,10 Å und sind somit ca. 0,8 Å länger als die Bindungen innerhalb der Koordinationsebene. Bei Raumtemperatur sind die axialen Cl-Liganden noch weiter entfernt, sodass die Längendifferenz mit 0,88 Å, und damit die Verzerrung allgemein sogar noch etwas größer ist. Der Verknüpfungsmodus kann als zweifach kantenverknüpft beschrieben werden, da über die zwei Kanten, welche Cl3–Cl3 und Cl1–Cl3 darstellen, verbrückt wird. Gemäß *Niggli* lässt sich diese Verknüpfung mit ${}^\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_{1/1}^t \text{Cl}_{2/1}^k \text{Cl}_{3/1}^k]^{2-}$ beschreiben. In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele von Cu^{2+} -Chloridverbindungen mit *Jahn-Teller* elongierten (D_{4h} -verzerrten) Oktaedern als Koordinationspolyeder. Tabelle 3.12 gibt hier einen Überblick. Obwohl der Verknüpfungsmodus der darin verglichenen CuCl_6 -Oktaeder unterschiedlich ist, zeigt sich, dass das Verzerrungsmaß der Oktaeder bei $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ mit ca. 36%, ungewöhnlich hoch ist. Der Cu···Cu Abstand zwischen den $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Spezies beträgt 3,9440(9) Å.

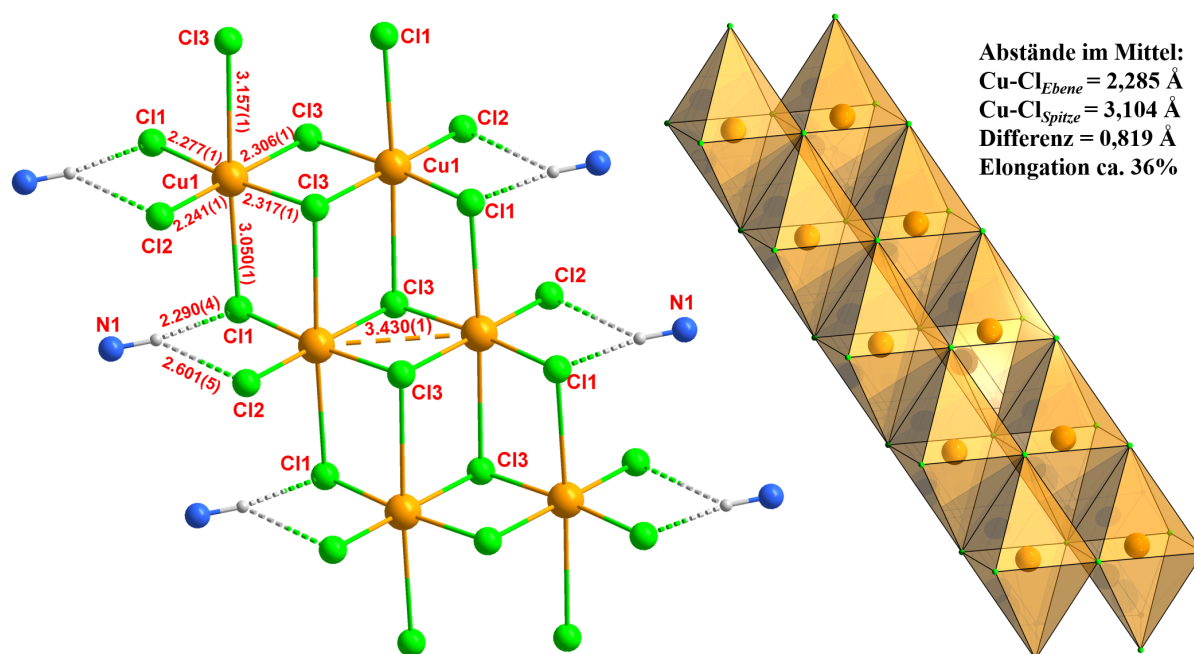


Abbildung 3.36: Verknüpfungsmuster der $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Einheiten mit den wichtigsten Abständen in \AA (links) und Darstellung der treppenartigen Anordnung der Oktaeder im Kristallgitter (rechts).

Als sekundäre Wechselwirkung bildet Cl1 eine schwache H-Brücke mit einem Abstand von $\text{Cl1-H-N1} = 2,290(4) \text{ \AA}$ aus. 4,4'-Azopyridin liegt als doppelt protonierte Spezies vor. Der Abstand der zentralen Stickstoffatome ($\text{N2-N2}'$) beträgt $1,248(3) \text{ \AA}$, welches zusammen mit einem Symmetrie bedingten Torsionswinkel der Pyridinringe von 0° für eine C=C -Doppelbindung und somit für ein Azopyridin-Molekül spricht.

Tabelle 3.12: Oktaedrische Verzerrungsgrade verschiedener $[\text{Cu}^{2+}\text{-Cl}]$ - Verbindungen.

Verbindung	$\text{Cu-Cl}_{\text{Ebene}}$	$\text{Cu-Cl}_{\text{Spitze}}$	Elongation	Verknüpfungsart
$\text{L}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_6]^{[125]}$	$2,308 \text{ \AA}$	$2,889 \text{ \AA}$	25%	zweifach flächenverknüpft
$(\text{enH}_2)[\text{CuCl}_4]^{[124]}$	$2,272 \text{ \AA}$	$2,875 \text{ \AA}$	27%	2-D eckenverknüpft
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,287 \text{ \AA}$	$2,987 \text{ \AA}$	28%	isoliert
CuCl_2 (Tolbachite) ^[126]	$2,262 \text{ \AA}$	$2,963 \text{ \AA}$	29%	1-D kantenverknüpft
$\text{A}_2[\text{Cu}_3\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2^{[127]}$	$2,297 \text{ \AA}$	$2,932 \text{ \AA}$	29%	zweifach eckenverknüpft
$(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	$2,285 \text{ \AA}$	$3,104 \text{ \AA}$	36%	zweifach kantenverknüpft

mit $\text{L} = \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{N}_4$ und $\text{A} = (\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{NH}$.

Kristallographische Details

Tabelle 3.13: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$.

	Summenformel		
	C ₅ H ₅ Cl ₃ CuN ₂		
	Molare Masse		
	263,01 g/mol		
	Kristallform / -farbe		
	rotbraune Nadeln		
	Datensätze	I	II
	Strahlungstyp	Mo-K α_1	Synchrotron*
	Kristallgröße / mm	0,3 · 0,2 · 0,1	0,4 · 0,3 · 0,2
	Messtemperatur	293 K	100 K
	Wellenlänge	0,71073 Å	0,47686 Å
	Kristallsystem	triklin	triklin
	Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
	Zelldimensionen	—	—
	a	4,0097(4) Å	3,9440(8) Å
	b	10,3488(9) Å	10,349(2) Å
	c	11,108(2) Å	11,057(2) Å
	α	113,221(7)°	65,85(3)°
	β	100,167(7)°	80,02(3)°
	γ	93,546(7)°	87,02(3)°
	Zellvolumen	412,53(7)Å ³	405,5(2)Å ³
	Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	2
	Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,117	2,514
	Absorptionskorrektur	numerisch	—
	Absorptionskoeffizient	3,546 mm ⁻¹	—
	F(000)	258	258
	Gemessene / unabhängige Reflexe	7923 / 2234	15325 / 3136
	R _{int}	0,1036	0,0728
	Endgültige R-Werte (I>2 σ (I)) R ₁ / wR ₂	0,0332 / 0,0858	0,0488 / 0,1447
	R-Werte (sämtliche Daten) R ₁ / wR ₂	0,0368 / 0,0889	0,0529 / 0,1740
	"Goodness of Fit" gegen F ²	1,065	1,151
	Restelektronendichte	0,629 und -0,607 e·Å ⁻³	3,400 und -1,072 e·Å ⁻³
	CCDC Nr.	—	1951255

*um einen vollständigen Datensatz zu generieren wurden zwei Datensätze zusammengefasst.

ESR-Spektroskopie

Die in Abbildung 3.34 gezeigten roten Nadeln wurde als ganzes in ein entsprechendes Röhrchen eingeführt und bei Raumtemperatur ESR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum zeigt generell einen breiten, isotropen, für Cu²⁺ typischen Verlauf. Die Signalbreite von etwa 2000 G ist im Vergleich zu anderen in dieser Dissertation beschriebenen Cu(II)-Spektren ((DpeH₂)[CuX₄], X = Cl, Br und (4,4'-HydpyH₂)[Cu₂Cl₆]) extrem, und deutet auf eine Metallzentrierung des freien Elektrons hin. Der g-Faktor des Signals beträgt 2,0711. Eine (Hyper-)Feinaufspaltung oder ein Halbfeldsignal sind nicht zu erkennen.

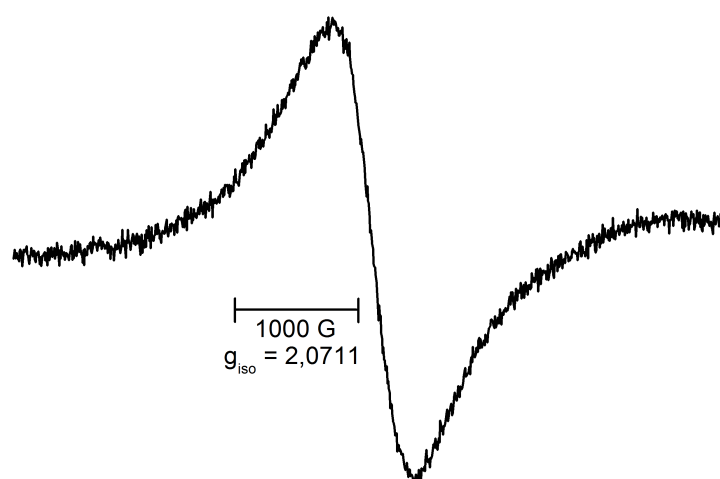


Abbildung 3.37: Festkörper-ESR-Spektrum von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty^1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ bei Raumtemperatur.

Thermogravimetrische Messung

Abbildung 3.38 zeigt die thermogravimetrische Analyse von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty^1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$. Darin ist ein deutliches exothermes Signal bei etwa $275\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtbar, welches mit einem Massenverlust von etwa 26% einhergeht. Bei einer Molaren Masse von $526,02\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ entspricht dies ungefähr $137\frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Dies impliziert, dass entweder eine Einheit CuCl_2 ($134,45\frac{\text{g}}{\text{mol}}$), vier Einheiten HCl ($4 \cdot 36,46 = 145,84\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) oder Distickstoff und drei HCl -Moleküle ($137,39\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) das Kristallgitter verlassen. Weitere Signale sind nicht festzustellen. Bei Temperaturen ab $300\text{ }^\circ\text{C}$ deutet das Spektrum auf eine kontinuierliche Zersetzung der Substanz hin. Alternativ könnte der initiale Massenverlust von 26% auf den Verlust von anhängendem Kristallwasser sein. Die Verfeinerungsparameter der Datensätze (vgl. Tab. 3.13), welche die unverfeinerten Restepektren wiedergeben, lassen jedoch nicht darauf schließen, dass in der vorhandenen Struktur mehrere Moleküle Kristallwasser fehlen. Der exotherme Peak bei ca. $275\text{ }^\circ\text{C}$ deutet jedoch auf die Freisetzung von Distickstoff hin. Die plausibelste Erklärung des Massenverlusts von 26% ist daher mit der Eliminierung eines N_2 -Moleküls und $3 \cdot \text{HCl}$ zu erklären.

Eine weitere, jedoch sehr unwahrscheinliche Überlegung ist die Elimination von CuCl_2 : Wird von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty^1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ formell CuCl_2 abstrahiert gelangt man zu $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$, bzw. nach Reduktion von azpy zu hydp zu $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$. Da, wie bereits eingangs erwähnt, $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty^1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ aus einer Kristallisationslösung ausfallen, liegt nahe, dass zwischen beiden Verbindungen auch im Festkörper ein struktureller Übergang bei hohen Temperaturen möglich sein könnte.

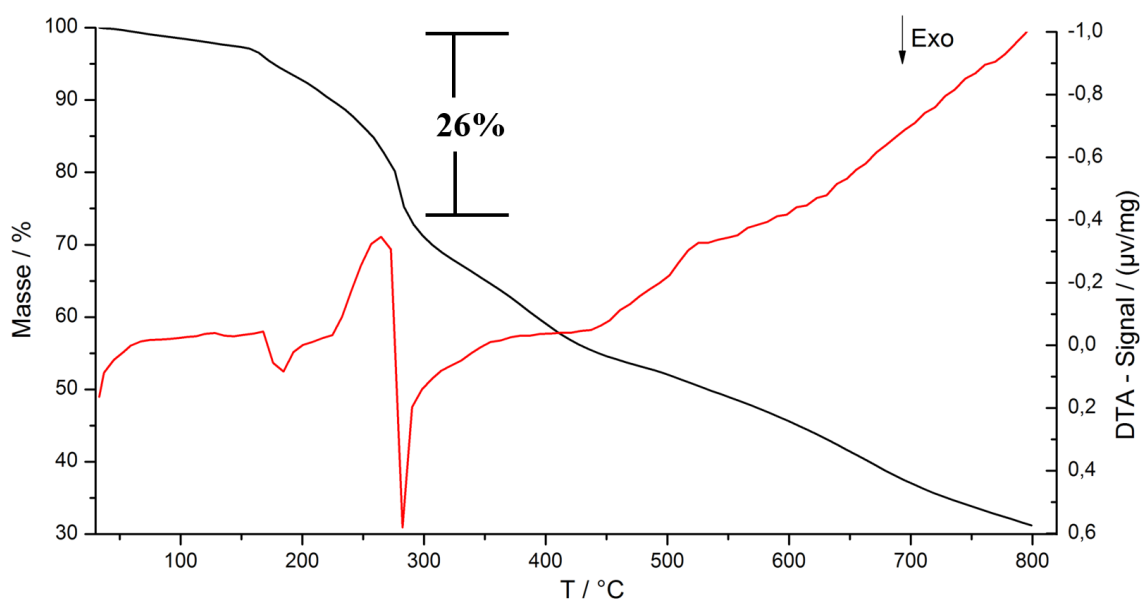
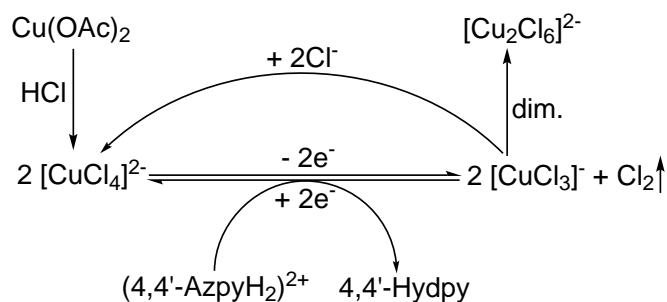


Abbildung 3.38: Thermogravimetrisches Spektrum mit gekoppeltem Signal der Differenzthermoanalyse von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ an Luft.

Bildung des $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions und Einordnung in die Literatur

Oligomere Cu-Cl Anionen der Form $[\text{Cu}_n\text{Cl}_{2n+2}]$ mit $n = 2$ ^[128–130], 3 ^[131] und 4 ^[132,133] sind in der Literatur hinlänglich bekannt. Jedoch wird in den wenigstens Fällen berichtet wie, ausgehend von einem Cu(II)-Salz, die Verknüpfung der Polyeder gezielt synthetisiert wird. Da die Lösung der Spezies $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ entstammen lediglich Salzsäure, Azopyridin und Kupfer(II)acetat enthält, ist ebenfalls unklar woher die Elektronen zur Reduktion von Azpy zu Hydpy herrühren. Schema 3.6 zeigt, welche Schritte in der Kristallisationslösung ablaufen könnten, um einerseits Elektronen zur Reduktion des Azopyridins generieren und andererseits, wie das Dimer $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ gebildet worden sein könnte. Ausgehend von einem Cu(II)-Salz wird in salzsaurer Lösung das Tetrachlorocuprat-Anion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ gebildet. Zwei dieser Spezies können theoretisch zwei Chlorid-Ionen abspalten, die dann oxidativ ein Chlormolekül bilden und zwei Elektronen generieren. Diese an sich wenig favorisierte Dissoziation kann durch spezielle Umstände beeinflusst werden. Einerseits kann das Trichlorocuprat-Anion $[\text{CuCl}_3]^-$ unmittelbar ein Chlorid aus der Lösung wieder aufnehmen, andererseits kann es dimerisieren und $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bilden. Die Chloridabgabe von $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ kann außerdem durch die leichte Reduzierbarkeit von 4,4'-Azopyridin, welches in stark sauren wässrigen Lösungen doppelt protoniert vorliegt, zu 4,4'-Hydrazobispyridin unterstützt werden.



Schema 3.6: Postuliertes Reaktionsschema zur Bereitstellung von Elektronen durch $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ und gleichzeitiger Bildung des $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anions.

IR-Spektrum

Abbildung 3.39 zeigt das Infrarotspektrum des fein gemörserten Feststoffs von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$. Darin sind intensive Schwingungen im Bereich von $500 - 800 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, die den hohen Chlorierungsgrad der Verbindung widerspiegeln. Mittelstarke Signale zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} weisen auf aminische N–C Streckschwingungen hin. Zwei mittelstarke Signale bei 1497 und 1597 deuten auf C=C Streckschwingungen hin. Ein breites Signal von ca. 2800 bis 3100 cm^{-1} könnte ein kombiniertes Signal für C–H Streckschwingungen sowie für O–H Streckschwingungen von Wasser sein.

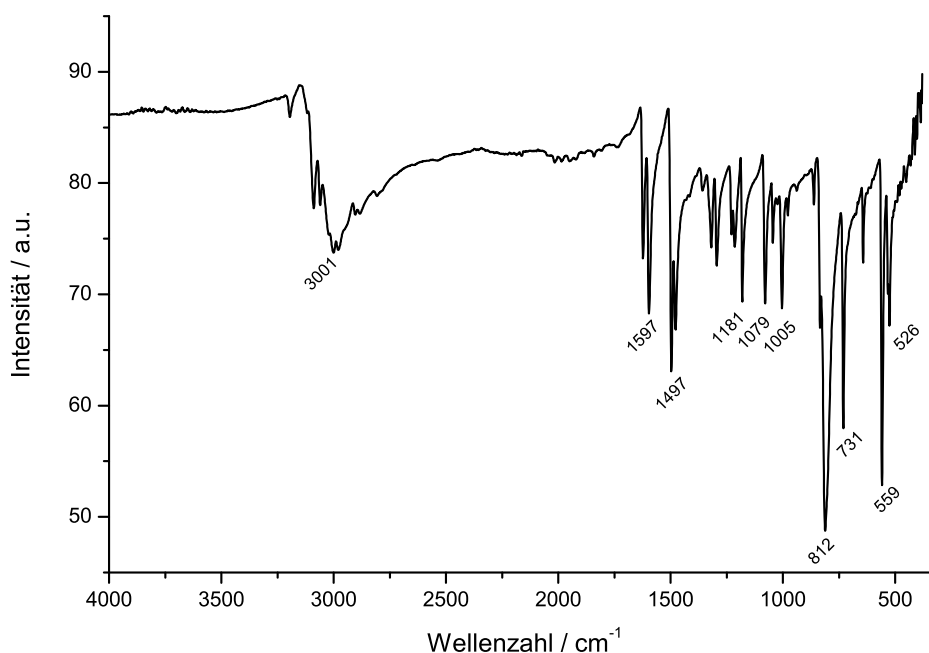


Abbildung 3.39: Infrarotspektrum von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty^1[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$ als Pulverprobe.

3.3.4.2 $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$

Synthese

Aus einem Kristallisationsansatz von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und einer ethanolischen Lösung von $4,4'$ -Azopyridin in einem molaren Verhältnis von 1:1 sowie halbkonzentrierter Salzsäure wurden grüne, klare Plättchen erhalten. Diese wurden aus der Mutterlauge gepickt und gemessen. Nach vollständiger Strukturaufklä-

rung war ersichtlich, dass eine Verbindung mit der Formel $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$ erhalten wurde.

Kristallstruktur

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen $a = 7,508(1) \text{ \AA}$; $b = 19,869(1) \text{ \AA}$; $c = 10,703(1) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 105,563(7)^\circ$. Weitere kristallographische Details sind in Tab. 3.15 auf Seite 65 zusammengefasst. Abbildung 3.40 zeigt die ellipsoide Darstellung einer Formeleinheit.

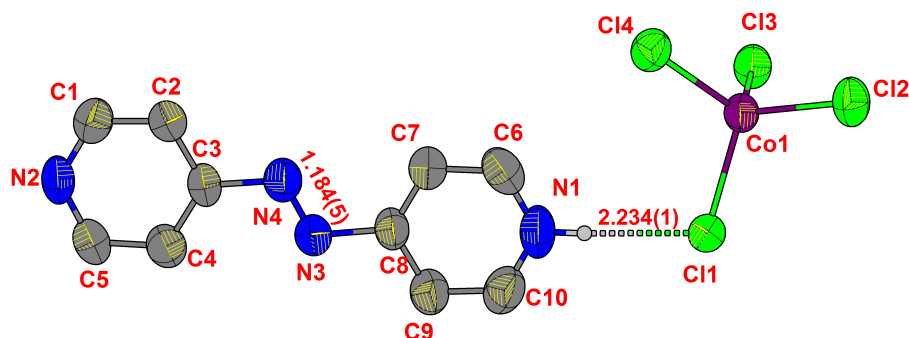


Abbildung 3.40: Ellipsoide Darstellung einer Formeleinheit $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$ aller nicht-Wasserstoffatome (mit Ausnahme von N1-H) mit Atombenennung und einiger Abstände in Å .

Cobalt in der Oxidationsstufe 2+ wird von vier Chlorid-Ionen im Sinne eines regelmäßigen Tetraeders koordiniert. Die Bindungsabstände liegen zwischen $2,251(1)$ und $2,288(1) \text{ \AA}$ und stimmen mit ähnlichen, in der Literatur beschriebenen Abständen exakt überein.^[137–139] Die in Abbildung 3.41 gezeigte Elementarzelle aus zwei Blickrichtungen offenbart, mit Ausnahme der Wasserstoffbrücken, keine weiteren beobachtbaren sekundären Wechselwirkungen der organischen und anorganischen Untereinheiten.

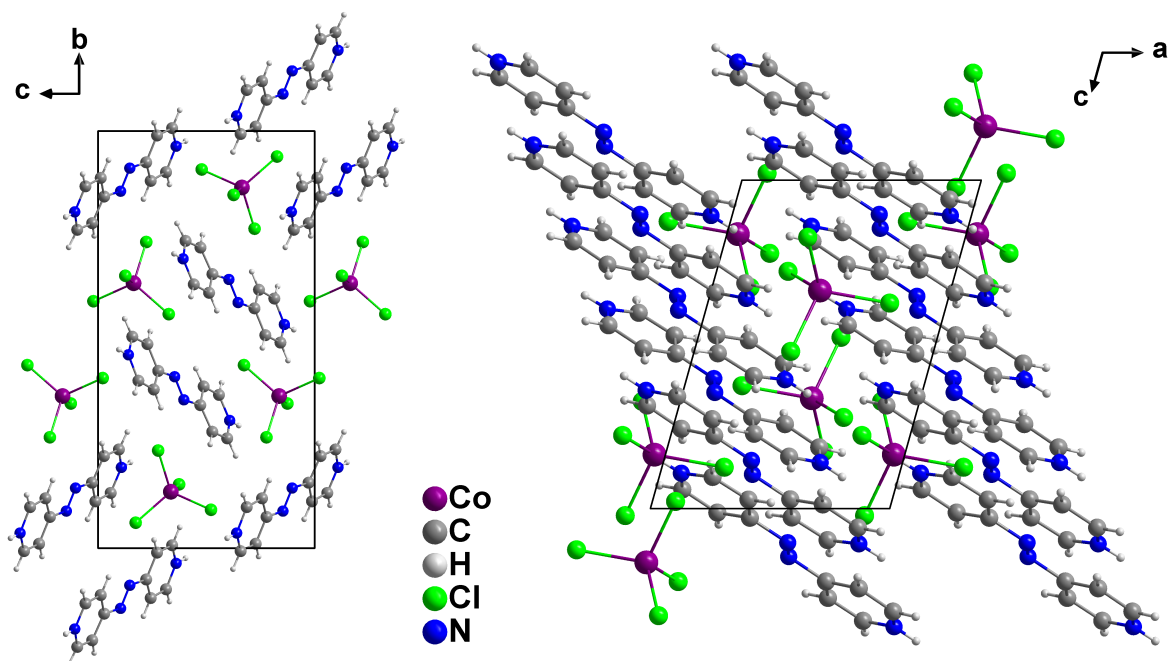


Abbildung 3.41: Elementarzelle von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achsen a (links) und b (rechts).

Der zentrale N–N Abstand des (4,4'-AzpyH₂)²⁺-Kations ist mit 1,18(1) Å etwas kürzer im Vergleich zu den Literaturwerten einer Azo-Doppelbindung, die von 1,20 bis 1,25 Å reichen.^[149] Außerdem beträgt der Torsionswinkel der beiden Pyridinringe des Azoypyridinium-Dikations 2,3°. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei dieser Verbindung die zentrale N=N-Bindung nicht zum Hydrazinderivat reduziert wurde. Ferner bildet diese Struktur eine, im Vergleich mit anderen Verbindungen dieser Arbeit, recht starke Wasserstoffbrücke zwischen dem Proton von N1 und Cl1 aus. Mit einer Länge von 2,23 Å ist diese laut *Jeffrey* und *Saenger*^[140] zwar noch als schwache Wasserstoffbrücke mit hauptsächlich dispersiven Wechselwirkungen einzuordnen, jedoch ist die hier vorhandene um 0,3 Å kürzer als die durchschnittlichen Wasserstoffbrücken welche in dieser Arbeit beschrieben wurden. Anzumerken ist hierbei, dass bei der Kategorisierung nach *Jeffrey* und *Saenger* rein aufgrund des Abstand der H_{Donator}–H_{Akzeptor}-Atome (D··H–A; D = C, N und A = Halogenid) differenziert wird. Zwar werden angeführte Zahlenwerte zu Einordnung in schwache, mittelstarke und starke Wasserstoffbrücken nur als Leitwerte verstanden, dennoch lässt diese Art der Kategorisierung die Größe der H-Donor bzw. -Akzeptoratome außen vor. Tabelle 3.14 gibt einen Überblick über Wasserstoff-Halogenid Brücken welche im Zuge dieser Dissertation beschrieben wurden und deren Einteilung nach dem Konzept von *Jeffrey* und *Saenger*. Unter Berücksichtigung der *Van-der-Waals* sowie Ionen- bzw. Kristallradien der Halogenide wurde außerdem eine eigene Kategorisierung vorgenommen.

Tabelle 3.14: Überblick der Wasserstoffbrücken einiger in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen und deren Einteilung nach unterschiedlichen Konzepten. Aufgelistet ist jeweils die kürzeste in der Kristallstruktur auftretende Wasserstoffbrücke, der Länge nach aufsteigend sortiert.

Verbindung	Art	Länge / Å (H...A)	Kategorisierungen	
			Jeffrey u. Saenger ^[140]	eigene
(PyH) ₃ [CuCl ₄]Cl	H...Cl _{frei}	2,181(1)	schwach	mittelstark
(3,3'-AzpyH ₂)[FeCl ₄]Cl	H...Cl _{frei}	2,188(1)	schwach	mittelstark
(4,4'-AzpyH ₂)[CoCl ₄]	H...Cl	2,234(1)	schwach	mittelstark
(4,4'-HydpyH ₂)[CuCl ₄]	H...Cl	2,36(4)	schwach	schwach
(4,4'-AzpyH ₂) _∞ ¹ [MnCl ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	H...Cl	2,239(1)	schwach	schwach
(DpeH ₂)[CuCl ₄]	H...Cl	2,436(1)	schwach	schwach
(4,4'-HydpyH ₂)[CoCl ₄]	H...Cl	2,470(1)	schwach	schwach
(MV) ₃ [BiCl ₆] ₂	H...Cl	2,535(1)	schwach	schwach
(NH ₂ Me ₂)Rh ₂ Cl ₉	H...Cl	2,538(1)	schwach	schwach
(4,4'-AzpyH ₂)[Cu ₂ Cl ₆]	H...Cl	2,601(1)	schwach	schwach
(4,4'-AzpyH ₂)[UO ₂ Cl ₄]	H...Cl	2,621(62)	schwach	schwach
(TAPhenH ₂ Br ₂)[Sb _{0,7} Bi _{0,3} Br ₅] · H ₂ O	H...Br	2,426(1)	schwach	schwach
(4,4'-HydpyH ₂)[BiBr ₆][FeBr ₄]	H...Br	2,519(1)	schwach	schwach
(4,4'-HydpyH ₂)[SnBr ₆] · H ₂ O	H...Br	2,60(1)	schwach	schwach
(DpeH ₂)[SbBr ₅]	H...Br	2,609(7)	schwach	schwach
(4,4'-HydpyH ₂)	H...Br	2,60(1)	schwach	schwach
(DpeH ₂)[CuBr ₄]	H...Br	2,614(1)	schwach	schwach
(4,4'-HydpyH ₂)[Bi _{0,6} Sb _{1,4} Br ₁₀] · 1/2H ₂ O	H...Br	2,621(1)	schwach	schwach
(NEtBipyH)[CdBr ₄]	H...Br	2,704(1)	schwach	schwach
(NEtAPy) ₂ [Bi ₂ Br ₈]	H...Br	2,729(11)	schwach	schwach
(DQ)[CoBr ₄]	H...Br	2,787(8)	schwach	schwach
(MV)[CdBr ₂ ClI]	H...Br	2,852(1)	schwach	schwach
(DpeH ₂)I ₂	H...I	2,862(1)	schwach	schwach
(NMechin)I ₃	H...I ₃	2,990(2)	schwach	schwach
(NPrApy) ₂ [Zn ₄]	H...I	2,998(8)	schwach	schwach
(NEtApy) _∞ ¹ [BiI ₄]	H...I	3,003(12)	schwach	schwach

Ionenradien^[150,151]: Cl⁻: 1,81 Å; Br⁻: 1,96 Å; I⁻: 2,2 Å. Van-der-Waals Radien^[152,153]: H: 1,1 Å; Cl⁻: 1,75 Å; Br⁻: 1,85 Å; I⁻: 1,98 Å. H...A-Bindungslängenkriterien nach Jeffrey und Saenger^[140]: stark: 1,2 bis 1,5 Å; mittelstark: 1,5 bis 2,2 Å; schwach: >2,2 Å. Eigene Einteilung der H...A-Bindungslänge: stark: 1,2 bis R_{VdW}(A); danach mittelstark bis (1/2 · R_{VdW}(H)) + R_{VdW}(A); danach schwach bis R_{VdW}(H) + R_{VdW}(A); sehr schwach: >(R_{VdW}(H) + R_{VdW}(A)).

Das eigene Kategorisierungskonzept der H...A-Bindungslängen versucht, die Van-der-Waals Radien des H-Akzeptors (= dem Halid) in Verhältnis mit dem des Wasserstoffatoms zu bringen. Abhängig davon wie nahe der Wert der H...A-Bindung an dem Van-der-Waals-Radius des H-Akzeptors (R_{VdW}(A)) liegt, wird zwischen starken, mittelstarken, schwachen und sehr schwachen Wasserstoffbrücken unterschieden. Ist die Bindungslänge kleiner oder gleich dem jeweiligen R_{VdW}(A), liegt eine starke Brücke vor. Ist die Bindungslänge kleiner oder gleich (R_{VdW}(A)) plus des halben Radius eines Wasserstoffatoms (1/2 · R_{VdW}(H)), ist sie mittelstark. Ist die Länge größer als R_{VdW}(A) + R_{VdW}(H), ist sie dementsprechend sehr schwach. Diese willkürliche Festlegung hat den Vorteil, die unterschiedlichen Radien, welche die H-Akzeptoren in Festkörperstrukturen besitzen, mit zu berücksichtigen. Als ein Nachteil kann jedoch angesehen werden, dass die Wasserstoff-Spezies des H-Donors in den meisten in dieser Arbeit berichteten Strukturen eher als Proton beschrieben werden kann, und demnach nicht mit R_{VdW}(H) beschrieben werden kann. Beim

Vergleich mit der Einteilung nach Jeffrey und Saenger zeigt sich jedoch, dass das eigene Konzept generell oft zum gleichen Ergebnis kommt. Die Chlorid-Verbindungen $(\text{PyH})_3[\text{CuCl}_4]\text{Cl}$, $(3,3'\text{-AzpyH}_2)[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ werden nach den beiden Konzepten unterschiedlich eingeteilt (schwach und mittelstark), genauso wie $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$. Die Bromid-Verbindung $(\text{TAPhenH}_2\text{Br}_2)_2[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{11}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ liegt nach der eigenen Kategorisierung mit $2,426(1) \text{ \AA}$ Bindungslänge sehr knapp an der Grenze ($2,4 \text{ \AA}$) zu einer mittelstarken Bindung.

Kristallographische Details

Tabelle 3.15: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$.

Verbindung	$(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$	$(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$
Verweis	S. 61 - S. 65	S. 78 - S. 80
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{CoN}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{CoN}_4$
Molare Masse	386,95 g/mol	388,97 g/mol
Kristallform / -farbe	grüne Plättchen	türkise Rauten
Strahlungstyp	Mo-K α_1	Mo-K α_1
Kristallgröße / mm	0,25 · 0,2 · 0,15	0,3 · 0,2 · 0,1
Messtemperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/n$ (14)	$P 2_1/n$ (14)
Zelldimensionen	—	—
a	7,5080(6) Å	7,7006(3) Å
b	19,8696(12) Å	13,3239(7) Å
c	10,7029(9) Å	14,9693(7) Å
β	105,563(7)°	93,026(4)°
Zellvolumen	1538,1(2) Å ³	1533,7(1) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1,671	1,684
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Absorptionskoeffizient	1,800 mm ⁻¹	1,805 mm ⁻¹
F(000)	772	780
Gem. / unabhängige Reflexe	16636 / 4142	23048 / 4141
R_{int}	0,1114	0,0654
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$) R_1 / wR_2	0,0389 / 0,0726	0,0348 / 0,0833
R-Werte (sämtliche Daten) R_1 / wR_2	0,1214 / 0,0942	0,0580 / 0,0918
"Goodness of Fit" gegen F^2	0,838	1,018
Restelektronendichte	0,32 u. 0,51 e·Å ⁻³	0,61 u. -0,39 e·Å ⁻³
CCDC	1951254	1951258

3.3.4.3 (4,4'-AzpyH₂)¹_∞[MnCl₂(H₂O)₂]Cl₂**Synthese**

MnCl₂ · 4 H₂O wurden in halbkonzentrierter Salzsäure aufgelöst. Eine äquimolare Lösung von 4,4'-Azpy in Ethanol wurde hinzugegeben. Aus der rosa bis rötlichen Mutterlauge bildeten sich nach isothermen Evaporieren binnen einer Woche rote Kristalle. Nach vollständiger struktureller Aufklärung konnten diese Kristalle als eine Mangan(II)-Verbindung mit der Summenformel C₁₀H₁₄Cl₄MnN₄O₂ identifiziert werden.

Kristallstruktur

Die Verbindung (4,4'-AzpyH₂)¹_∞[MnCl₂(H₂O)₂]Cl₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle sowie folgenden Gitterparametern: *a* = 3,994(1) Å; *b* = 15,520(1) Å; *c* = 12,965(1) Å; β = 96,73(1)°. Weitere kristallographische Details zur Strukturlösung sind in Tabelle 3.16 auf Seite 69 zu finden. Abbildung 3.42 verdeutlicht das hervorsteckende Motiv der Kristallstruktur:

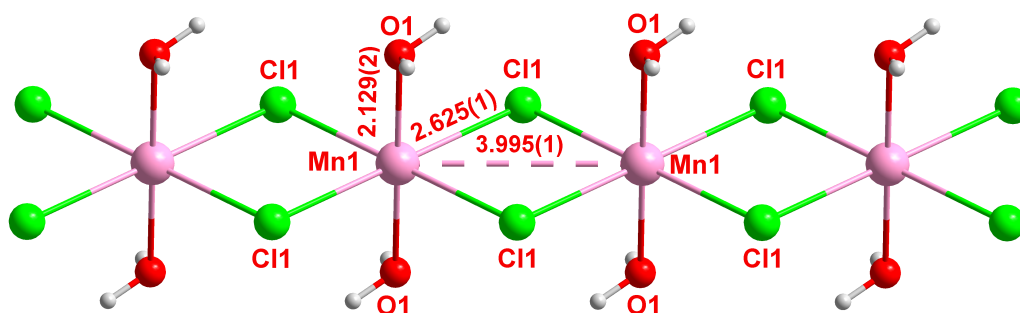


Abbildung 3.42: Darstellung der linearen Kette von ¹_∞[MnCl₂(H₂O)₂] mit Benennung der Atome und Abständen in Å.

Ähnlich dem Chloridocuprat-Anion in (4,4'-AzpyH₂)¹_∞[Cu₂Cl₆] bilden Mangan und Chlorid eine quadratisch-planare Koordinationsebene die beidseitig über gemeinsame Kanten zu jeweils einem weiteren Metallkation verknüpfen. Zwei Moleküle Wasser komplettieren an den beiden axialen Koordinationsstellen den Polyeder zum Oktaeder. So entsteht eine lineare Kette aus doppelt kantenverknüpften Oktaedern die im Kristallverbund entlang der kristallographischen *a*-Achse verläuft (vgl. Abb. 3.43) und so in der Elementarzelle positioniert ist, dass auf allen Ecken und auf zwei Flächenmitten jeweils ein Mn²⁺-Kation sitzt. Dieses Strukturmotiv stimmt exakt mit der von *Morosin* und *Graeber* 1965 beschriebenen Struktur von MnCl₂ · 2 H₂O überein.^[156] Lediglich der Mn···Mn Abstand ist mit 3,7 Å als leicht kürzer zu verzeichnen. Somit kann die Verbindung (4,4'-AzpyH₂)¹_∞[MnCl₂(H₂O)₂]Cl₂ als Einlagerungsverbindung von (4,4'-AzpyH₂)Cl₂ in ¹_∞[MnCl₂(H₂O)₂] bezeichnet werden. Die (AzpyH₂)²⁺-Kationen sind hingegen so angeordnet dass die zentrale N=N-Bindung, welche mit 1,215(3) Å dem Literaturwert einer Azo-Doppelbindung entspricht, mit ihrem Schwerpunkt genau auf den restlichen vier Flächenmitten zu finden ist. In den systematischen Lücken zwischen organischem Kation und anorganischer Kette ist Platz für das freie Chlorid Gegenion.

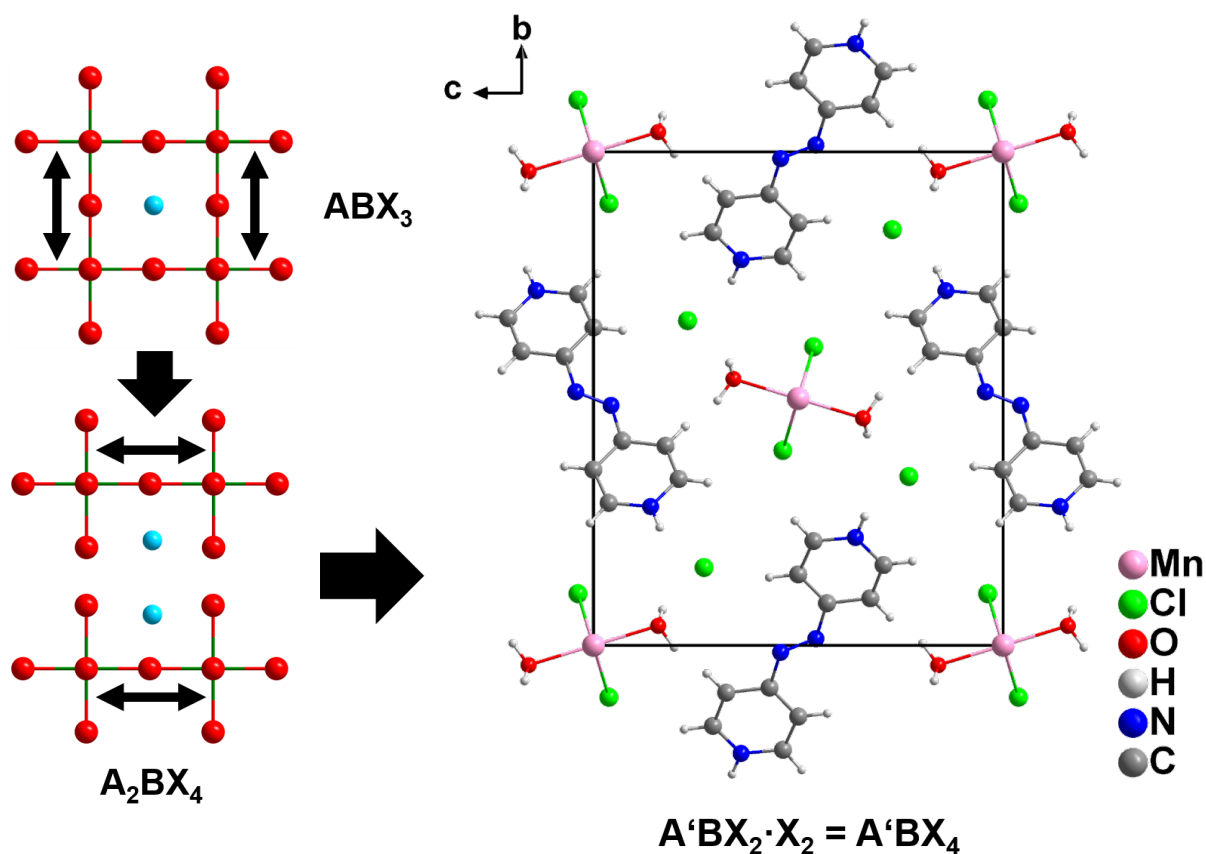


Abbildung 3.43: Schematische Darstellung wie ausgehend von einer Perowskit-Struktur ABX_3 (Rot: X, Grün: B, Türkis: A) durch graduelle Verlängerung der Gittervektoren die Elementarzelle von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ ($4,4'\text{-AzpyH}_2$: A', Mn^{2+} : B, X: Cl^-) zugänglich ist.

Da bei einer Strukturlösung durch ein Röntgenbeugungsexperiment die Wasserstoffatome an Wassermolekülen nicht exakt nachgewiesen werden können, kann die Oxidationsstufe des Mangans in dieser Verbindung theoretisch unterschiedliche Werte annehmen. So ist es denkbar, dass Mn^{4+} das Zentralteilchen in den beschriebenen Oktaedern darstellt und statt Wassermolekülen von Hydroxid Ionen koordiniert wird. Daraus würde man schließen dass die Länge der Mn–O Bindung kürzer ist als bei einer Mn^{2+} -Spezies. Ein Blick in die Literatur zeigt jedoch, dass Mn–O Bindungslängen von 2,1–2,2 Å eher für eine Bindung eines Mn^{2+} zu einem Wassermolekül sprechen.^[154,155] Die Annahme dass die Oxidationsstufe der kristallinen Entitäten denen der Eduktkomponenten entspricht wird durch die Tatsache unterstützt, dass in einem tertiären Kristallisationsgemisch in sämtlichen anderen Fällen zuerst das Azopyridin zu Hydrazindipyridyl reduziert wird. Dies scheidet hier jedoch aus, da das organische Kation durch die N=N Bindungslänge eindeutig als $(\text{AzpyH}_2)^{2+}$ zu identifizieren ist und somit im Umkehrschluss auch von einer Mn^{2+} -Spezies ausgegangen werden kann. Außerdem zeigt die Kristallstruktur von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ eine starke strukturelle Verwandtschaft zur Perowskit Struktur. Wie in Abbildung 3.43 gezeigt kann, man ausgehend von einem Perowskit Grundgerüst ABX_3 , durch Ausweitung der Gittervektoren (angedeutet durch schwarze Doppelpfeile) zu niederdimensionalen Varianten des Perowskits gelangen. Formal entspricht das einer Einlagerung von AX in ABX_3 womit man zur Summenformel A_2BX_4 bzw. $A'BX_4$, falls das Kation auf der A-Lage dikationisch ist, gelangt. Letzteres ist genau die Summenformel welche die Struktur von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ reprä-

sentiert. Da in der Kristallstruktur sowohl freie als auch koordinierende Chloride vorliegen gestaltet sich die Zuordnung einer allgemeinen Summenformel in der Praxis etwas problematischer. Werden zusätzlich die koordinierenden Wassermoleküle berücksichtigt verkompliziert sich die allgemeine Formel zu $ABX_2X'_2 \cdot X_2$.

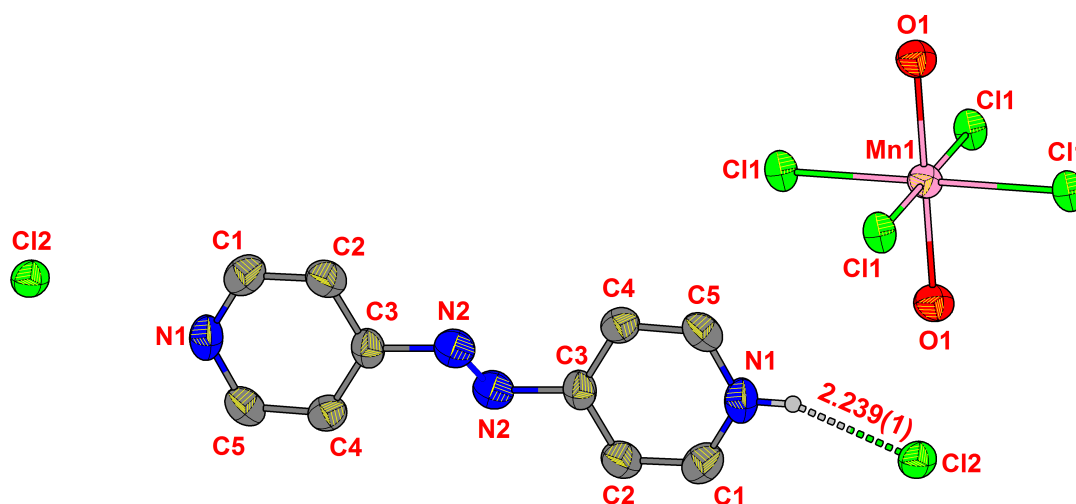


Abbildung 3.44: Ellipsoide Darstellung einer vervollständigten Formeleinheit von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty^1[\text{MnCl}_2\text{H}_2\text{O}_2]\text{Cl}_2$.

Weitere sekundäre Wechselwirkungen offenbart die ellipsoide Darstellung der vervollständigten asymmetrischen Einheit (Abb. 3.44). Durch die $\text{N-H} \cdots \text{Cl}_2$ Wasserstoffbrücke, deren Länge mit $2,239(1)$ Å vergleichsweise gering ausfällt, werden die positiven Ladungen des $(\text{AzpyH}_2)^{2+}$ -Kations beidseitig gut abgeschirmt. Dieses unterstützen die thermalen Auslenkungsparameter der Chloridionen Cl_2 , die eine geringe Fehlordnung aufweisen und damit auf eine elektrostatische Wechselwirkung mit dem an N1 gebundenen Proton hinweisen. Betrachtet man das artverwandte organischen Salz $(4,4'\text{-AzpyH}_2)\text{Cl}_2$ ist die kürzeste Wasserstoffbrücke mit $2,99$ Å um ein Drittel länger. Die daraus resultierende elektronische Neutralität der organischen und anorganischen Untereinheit dieser Verbindung stützt außerdem die anfängliche Vermutung, dass es sich hierbei um eine Einlagerungsverbindung des Salzes $(4,4'\text{-AzpyH}_2)\text{Cl}_2$ in die periodische Struktur ${}^1_\infty[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ handelt.

Kristallographische Details

Tabelle 3.16: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{MnCl}_2\text{H}_2\text{O}_2]\text{Cl}_2$.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{MnN}_4\text{O}_2$	Zellvolumen	$798,2(1) \text{ \AA}^3$
Molare Masse	418,99 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	2
Kristallform / -farbe	rote Rauten	Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,743
Strahlungstyp	Mo- $\text{K}\alpha_1$	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	$0,35 \cdot 0,25 \cdot 0,15$	Absorptionskoeffizient	$1,503 \text{ mm}^{-1}$
Messtemperatur	293(2) K	F(000)	422
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$	Gem. / unabhängige Reflexe	8485 / 2155
Kristallsystem	monoklin	R_{int}	0,0766
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/c (14)$	Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	—
Zelldimensionen	—	R_1 / wR_2	0,0398 / 0,0870
a	$3,9946(3) \text{ \AA}$	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	$15,5200(8) \text{ \AA}$	R_1 / wR_2	0,0708 / 0,1047
c	$12,965(1) \text{ \AA}$	"Goodness of Fit" gegen F^2	1,063
β	$96,734(6)^\circ$	Restelektronendichte	$0,58 \text{ u. } -0,65 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
		CCDC	2062400

3.3.4.4 $[(2,2'\text{-AzpyH})\text{CuCl}_3]$

Synthese

In einem Kristallisationsansatz wurde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer ethanolischen Lösung von 2,2'-Azopyridin versetzt. Das Molverhältnis von 2,2'-Azpy zu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ betrug dabei einmal 2:1 und 1:2. Wie Abbildung 3.45 zeigt, waren nach mehreren Tagen zwei verschiedene kristalline Spezies beobachtbar: Das Verhältnis 1:2 (2,2'-Azpy zu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) (Abb. 3.45, unten) lieferte keine verwertbaren Kristalle. Der Ansatz des molaren Verhältnisses 2:1 (2,2'-Azpy : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) (Abb. 3.45, oben) lieferte rote rautenförmige Kristalle. Nach Strukturaufklärung wurde diese Spezies als Komplexverbindung der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{CuN}_4$ identifiziert.

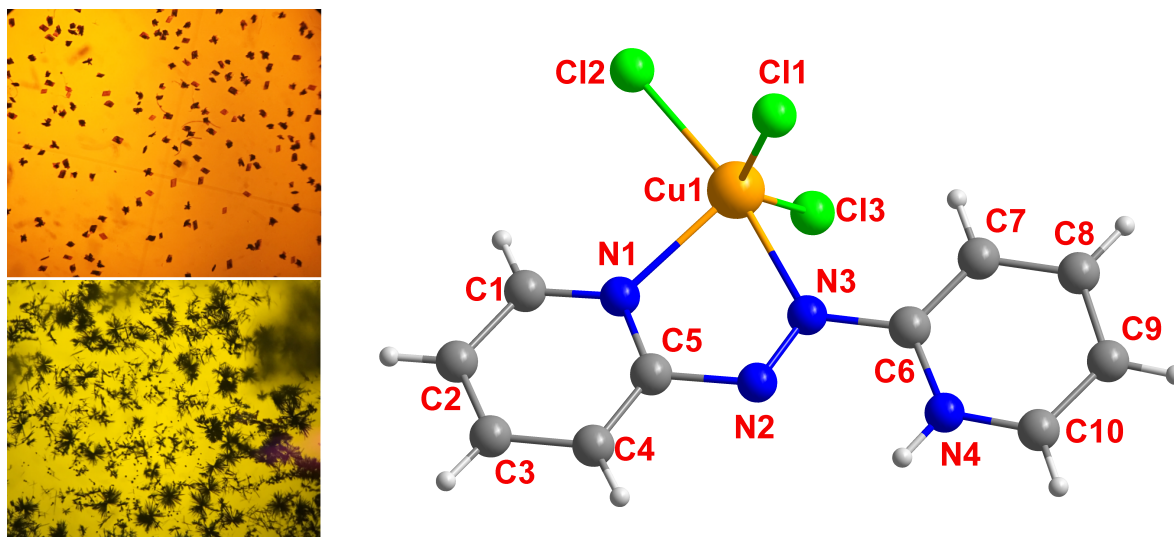


Abbildung 3.45: Links: Mikroskopische Aufnahmen von Kristallisationsansätzen mit 2,2'-Azpy und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in verschiedenen molaren Verhältnissen (oben: 2:1, unten: 1:2). Rechts: Molekülstruktur von $(2,2'\text{-AzpyH})[\text{CuCl}_3]$ mit Atombenennung.

Kristallstruktur

Eine vollständige Strukturlösung dieses Datensatzes war nicht möglich. So konnten lediglich die Cu- und Cl-Atome des vorliegenden Strukturvorschlags anisotrop verfeinert werden. Der organische Rest wurde isotrop verfeinert. Die recht hohen Fehlerwerte sowie R-Parameter des Datensatzes ermöglichen zwar von dem Vorhandensein der Komplexverbindung auszugehen, jedoch sind alle berichteten Winkel und Abstände gegenüber den Literaturwerten nicht vergleichsfähig. Der Komplex kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle mit den folgenden Gitterparametern: $a = 7,827(2) \text{ \AA}$; $b = 8,178(3) \text{ \AA}$; $c = 11,798(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 77,10(2)^\circ$; $\beta = 88,68(3)^\circ$ und $\gamma = 61,13(2)^\circ$. Obgleich bei der Einwaage doppelt so viel Azopyridin wie Kupfer eingewogen wurde, findet man eine Zusammensetzung von 1:1 im Kristallgitter wieder.

2,2'-Azopyridin kann als Ligand vielseitige Koordinationsmodi eingehen. Baldwin und Kollegen^[157] unterteilen diese in vier unterschiedliche Kategorien (Abb. 3.46). Ia/b: Einfach (a) oder doppelt (b) monodentat am Pyridinstickstoff; II: Bidentat über beide Pyridinstickstoffe; IIIa/b: Einfach (a) oder doppelt (b) bidentat über je einen Azo- und einen Pyridinstickstoff; IV Tridentat über beide Pyridin- und einen Azostickstoff. Eine Suche in der *Cambridge Structural Database*^[158] (Zugriff: Oktober 2020) nach Organometallischen Komplexen mit 2,2'-Azopyridin als Liganden zeigte, dass Koordinationsmodus IIIa^[159,160] und IIIb^[161-163] mit Abstand am häufigsten angetroffen werden. Weniger häufig werden Koordinationsarten der Typen IV^[164,165] und Ia/b^[162] berichtet. Beispiele für Koordinationen des Typs II wurden nicht gefunden. Aufgrund dieser Vielfalt war unklar, inwiefern 2,2'-Azopyridin in diesem Ansatz als Ligand oder protoniert als Kation vorliegen würde.

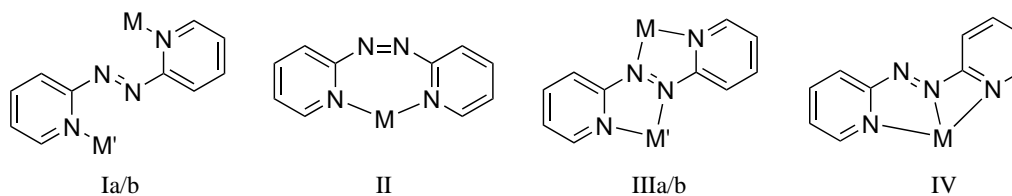
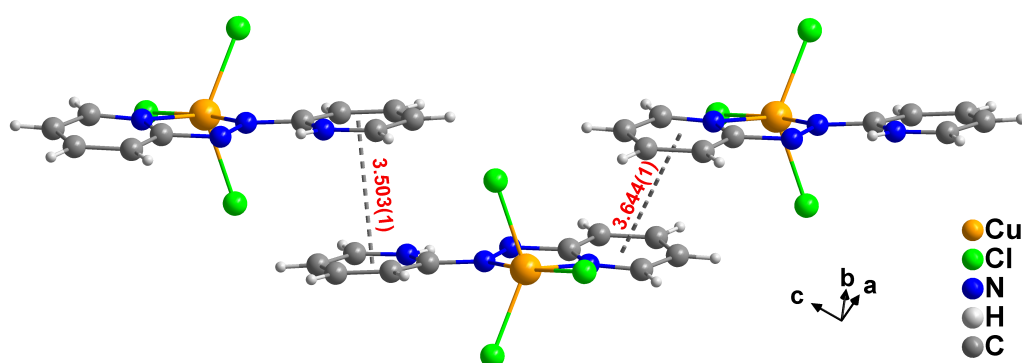


Abbildung 3.46: Koordinationsmodii von 2,2'-Azopyridin nach Baldwin et al.^[157]

Das Kupferkation wird durch die Stickstoffe N1 und N3 des Azopyridiniums bidentat koordiniert. Drei weitere Chloridionen vervollständigen die Koordinationssphäre um das Metallkation zu einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Da die Koordinationszahl somit 5 und nicht 4 ist kann dabei davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Kupfer in der Oxidationsstufe 2+ handelt. Daraus folgt, dass das organische Kationen protoniert sein muss. Dieses Proton ist wahrscheinlich in der zweiten Koordinationstasche zwischen N2 und N4 stabilisiert, wurde jedoch für die Illustration der Molekülstruktur (Abb. 3.45) zur Gänze N4 zugesprochen. Gemäß der zuvor beschriebenen Koordinationstypen fällt [(2,2'-AzpyH)CuCl₃] somit in Kategorie IIIb für $M' = H^+$. In einer von Buyukgungor et al.^[166] beschriebenen Verbindung der Formel [(2,2'-Azpy)(H₂O)CuCl₂·H₂O] ist 2,2'-Azpy als neutraler Ligand beteiligt. Das an Kupfer koordinierende Wassermolekül wird hier zusätzlich durch eine Wasserstoffbrücke zu N4 des Azpy Liganden stabilisiert. Anders als bei [(2,2'-AzpyH)CuCl₃] sind hierbei beide Pyridinringe in dieselbe Richtung orientiert, was eine Vorstufe zu einer tridentaten Koordination des Typs IV darstellen könnte. Wie in Abbildung 3.47 gezeigt, bilden die (2,2'-AzpyH)⁺-Kationen als sekundäre Interaktionen intermolekulare π - π -Wechselwirkungen mit einer Länge von 3,503(1) und 3,644(1) Å aus.

Abbildung 3.47: Intermolekulare π - π -Wechselwirkungen in [(2,2'-AzpyH)CuCl₃].

Kristallographische Details

Tabelle 3.17: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von (2,2'-AzpyH)[CuCl₃].

Summenformel	C ₁₀ H ₉ Cl ₄ N ₄	Zellvolumen	641,5(4) Å ³
Molare Masse	384,57 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	2
Kristallform / -farbe	rote Rauten	Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1,991
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	0,25 · 0,15 · 0,1	Absorptionskoeffizient	2,936 mm ⁻¹
Messtemperatur	293(2) K	F(000)	390
Wellenlänge	0,71073 Å	Gem. / unabhängige Reflexe	6168 / 3125
Kristallsystem	triklin	R _{int}	0,2242
Raumgruppe (Nr.)	P $\bar{1}$ (2)	Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	—
Zelldimensionen	—	R ₁ / wR ₂	0,1797 / 0,3212
a	7,827(2) Å	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	8,178(3) Å	R ₁ / wR ₂	0,3248 / 0,3802
c	11,798(4) Å	"Goodness of Fit" gegen F ²	1,134
α	77,10(2)°	Restelektronendichte	1,48 u. -0,89 e·Å ⁻³
β	88,68(3)°	"Completeness" zu 2θ	93%
γ	61,13(2)°		

3.3.5 Strukturen mit 4,4'-Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy)

3.3.5.1 (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄]

Synthese

Wie bereits im Kapitel über (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆] (Kap. 3.3.4.1 ab S. 54) beschrieben, fielen aus dem gemeinsamen Kristallisationsansatz sowohl eine rote als auch eine grüne Mutterlösung an (vgl. 3.34 auf S. 55). Die grüne Lösung alterte innerhalb eines Tages zu einer gelben Mutterlösung aus der binnen mehrerer Tage gelbe, oktaederförmige Kristalle wuchsen. Diese sind in Abbildung 3.48 gezeigt. Bei mehrmaligen Versuchen die grüne Kristallisationslösung zu reproduzieren wurde in 80% der Fälle eine tiefrote Mutterlösung erhalten aus der dann rostrote Nadeln von (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆] wuchsen. Wurde anstelle von 4,4'-Azopyridin das reduzierte Azopyridin, Hydrazobispyridin (Hydpy) als Edukt verwendet, war eine gezielte Reproduktion der grünen Kristallisationslösung möglich. Außer der kristallinen Spezies von (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆] wurde keine Nebenspezies beobachtet. Kristalle von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄] zeigen eine stark ausgeprägte Doppelbrechung, sind stabil gegen mechanische

Einwirkungen und an Luft etwa eine Woche lagerbar bevor sich Risse und Furchen auf der Kristalloberfläche bilden.

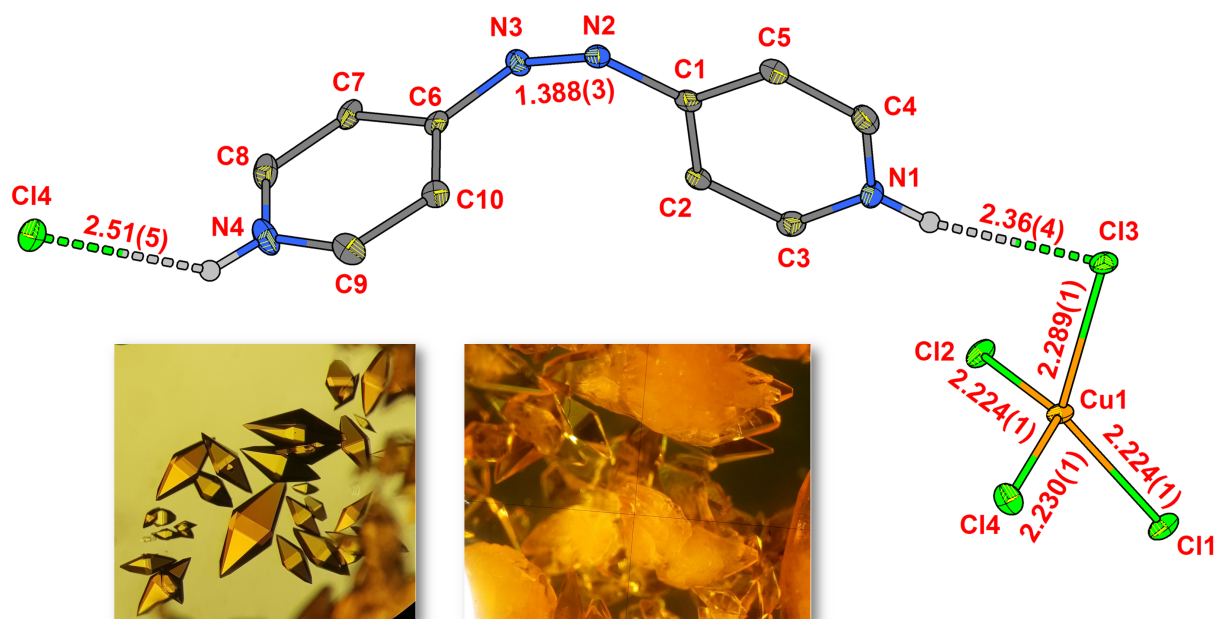


Abbildung 3.48: Ellipsoide Darstellung einer Formeleinheit $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ mit Atombenennung und einiger Abstände in Å sowie Kristalle in Mutterlösung und unter dem Mikroskop.

Kristallstruktur

Wie in Abbildung 3.48 gezeigt, stellt der Kristallhabitus von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ einen axial gestreckten Oktaeder dar. Obgleich Polyeder dieser Art generell die Symmetrie der Punktgruppe $4/mmm$ aufweisen, standen für die Strukturlösung dieser Verbindung die weniger symmetrischen chiralen Raumgruppe $P 4_1$ und $P 4_3$ zur Auswahl. Beim Lösen mit SIR-92^[167] und Verfeinern in $P 4_3$ wurde durch einen *Flack-X* Wert von 1 suggeriert, dass eine Invertierung der Zelle notwendig ist und die Struktur damit in der Raumgruppe $P 4_1$ gelöst werden muss. Das Lösen via *ShelXT* (vgl. Kap. 4.1.1), welches vor der Strukturlösung eine Bestimmung der Raumgruppe durch eine modifizierte *Patterson*-Synthese vollzieht, führt direkt zur Raumgruppe $P 4_1$. Es wurden zwei Datensätze, mit Mo-Strahlung bei Raumtemperatur und mit Cu-Strahlung bei 100 K, aufgenommen. Ein Blick auf die Details dieser Messungen (Tab. 3.19 auf S. 74) zeigt, dass der R_{int} mit 16% (Mo-Datensatz) relativ hoch ist oder der *Flack*-Parameter 0,3 (Cu-Datensatz) beträgt. Dies deutet darauf hin, dass $P 4_1$ zwar die richtige Raumgruppe für $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ ist, es innerhalb des Kristalls jedoch Bezirke gibt, die in der enantiomorphen Raumgruppe $P 4_3$ kristallisieren. Die endgültige Lösung und Verfeinerung beider Datensätze erfolgte daher in der Raumgruppe $P 4_1$.

$(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterparametern $a = b = 7,644(1)$ Å und $c = 24,858(2)$ Å. Dabei ist die Achse c eine fast dreieinhalb Mal so lange Achse gegenüber der quadratischen Grundfläche (vgl. Abb. 3.49). Im $(\text{HydpyH}_2)^{2+}$ -Kation beträgt der Abstand von N1 zu N4 $7,985(4)$ Å und entspricht somit ungefähr einem Drittel dieser Achsenlänge. Der Abstand von N2 zu N3 ist $1,388(3)$ Å, somit ist auch hier von einer N-N Einfachbindung und dementsprechend von einer Hydrazinyl-Spezies auszugehen. Der C-N-N-C Torsionswinkel beträgt mit $107,8^\circ$ zwar deutlich mehr als 90° , vergleicht man jedoch den Winkel zwischen den Ebenen der zwei

aromatischen Pyridylringe, so ist dieser mit $89,6^\circ$ so gut wie rechtwinklig. Das Cu^{2+} -Ion wird von vier Chlorido-Liganden so koordiniert, dass sich ein stark D_{2d} -verzerrter Tetraeder, mit Bindungswinkeln von 98° bis 133° , bildet (Abb. 3.50). Die Cu–Cl-Abstände betragen zwischen $2,224(1)$ und $2,289(1)$ Å und sind damit erwartungsgemäß in etwa genau so lang wie beim Tolbachite^[126] (wasserfreies Cu(II)Cl_2) und etwas kürzer als im Cu(I)Cl mit $2,38$ Å.^[168]

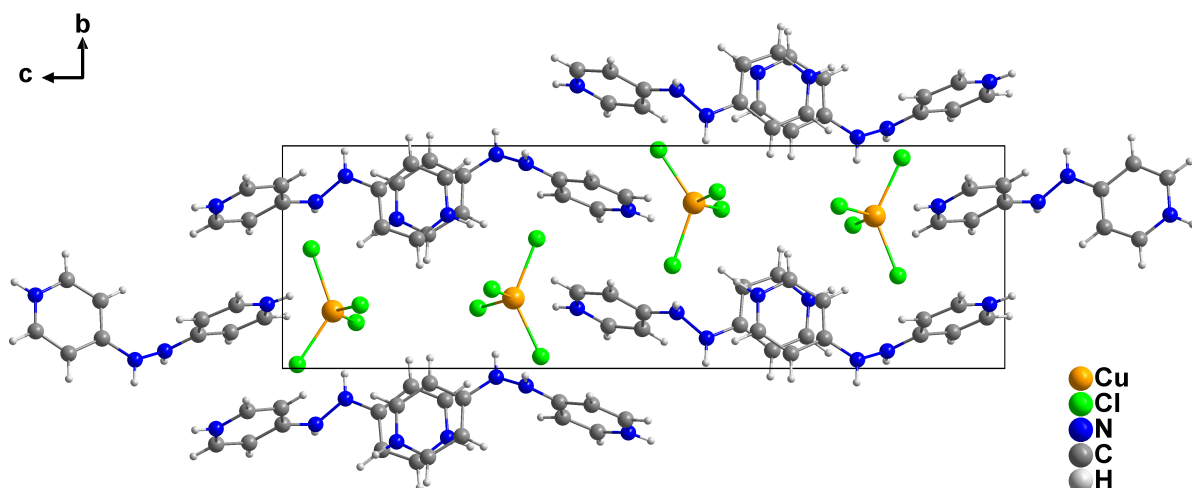


Abbildung 3.49: Elementarzelle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achse a .

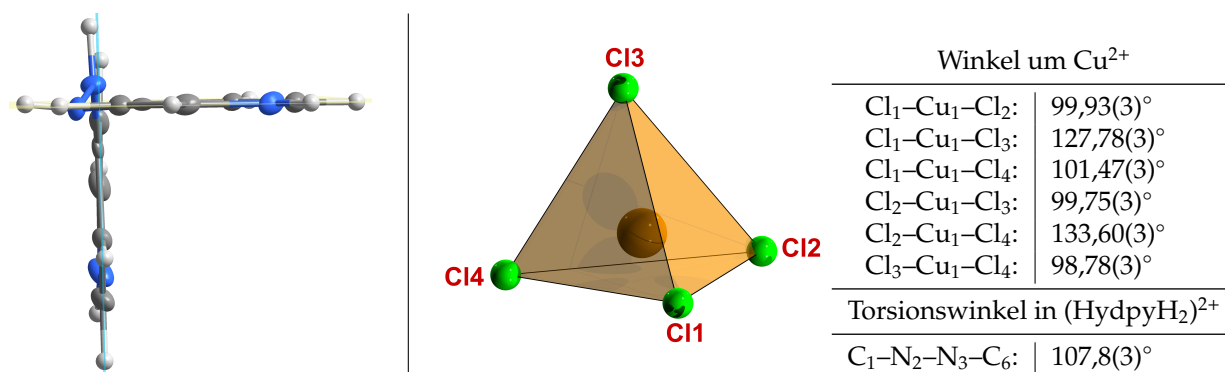


Abbildung 3.50: Links: Darstellung des $(\text{HydpyH}_2)^{2+}$ -Dikations parallel zur elongierten Achse c mit angedeuteten Ebenen (gelb und blau) durch die beiden Pyridinringe. Rechts: $[\text{CuCl}_4]$ -Tetraeder um Cu^{2+} mit einigen wichtigen Winkeln.

Kristallographische Details

Tabelle 3.19: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄].

	Summenformel C ₁₀ H ₁₂ Cl ₄ CuN ₄	
	Molare Masse 393,59 g/mol	
	Kristallform / -farbe gelborange Oktaeder	
Datensätze	I	II
Strahlungstyp	Mo-K α_1	Cu-K α_1
Kristallgröße / mm	0,4·0,3·0,2	0,15·0,10·0,05
Messtemperatur	293 K	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å	1,54178 Å
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 4 ₁ (Nr. 76)	<i>P</i> 4 ₁ (Nr. 76)
Zelldimensionen	—	—
a	7,7149(3) Å	7,6449(5)
c	24,8269(15) Å	24,8588(15)
Zellvolumen	1477,69(12) Å ³	1452,9(2) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1,769	1,799
Absorptionskorrektur	numerisch	multi-scan
Absorptionskoeffizient	2,191 mm ⁻¹	—
F(000)	791,9	788
Gemessene / unabhängige Reflexe	22317 / 3130	38919 / 2855
<i>R</i> _{int}	0,1601	0,0314
Endgültige R-Werte (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)) <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,0374 / 0,0597	0,0171 / 0,0454
R-Werte (sämtliche Daten) <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,1066 / 0,0736	0,0171 / 0,0454
"Goodness of Fit" gegen <i>F</i> ²	0,798	1,081
Restelektronendichte	0,67 u. -1,39 e·Å ⁻³	0,26 u. -0,54 e·Å ⁻³
Flack parameter	-0,02(3)	0,325(13)
CCDC	—	1951259

ESR-Spektroskopie

Um die bereits vermutete Oxidationsstufe von +2 zu bestätigen und weitere Informationen über die Lokalisation des freien Elektrons zu erhalten, wurde ein Kristall von 4 mm Länge ESR-spektroskopisch untersucht. Dazu wurde dieser in eine Glaskapillare geeigneter Größe gebracht und gemäß Abbildung 3.51 den (willkürlich gewählten) Achsen nach dem Magnetfeld ausgesetzt. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur mit einem Rotationsinkrement von 5°.

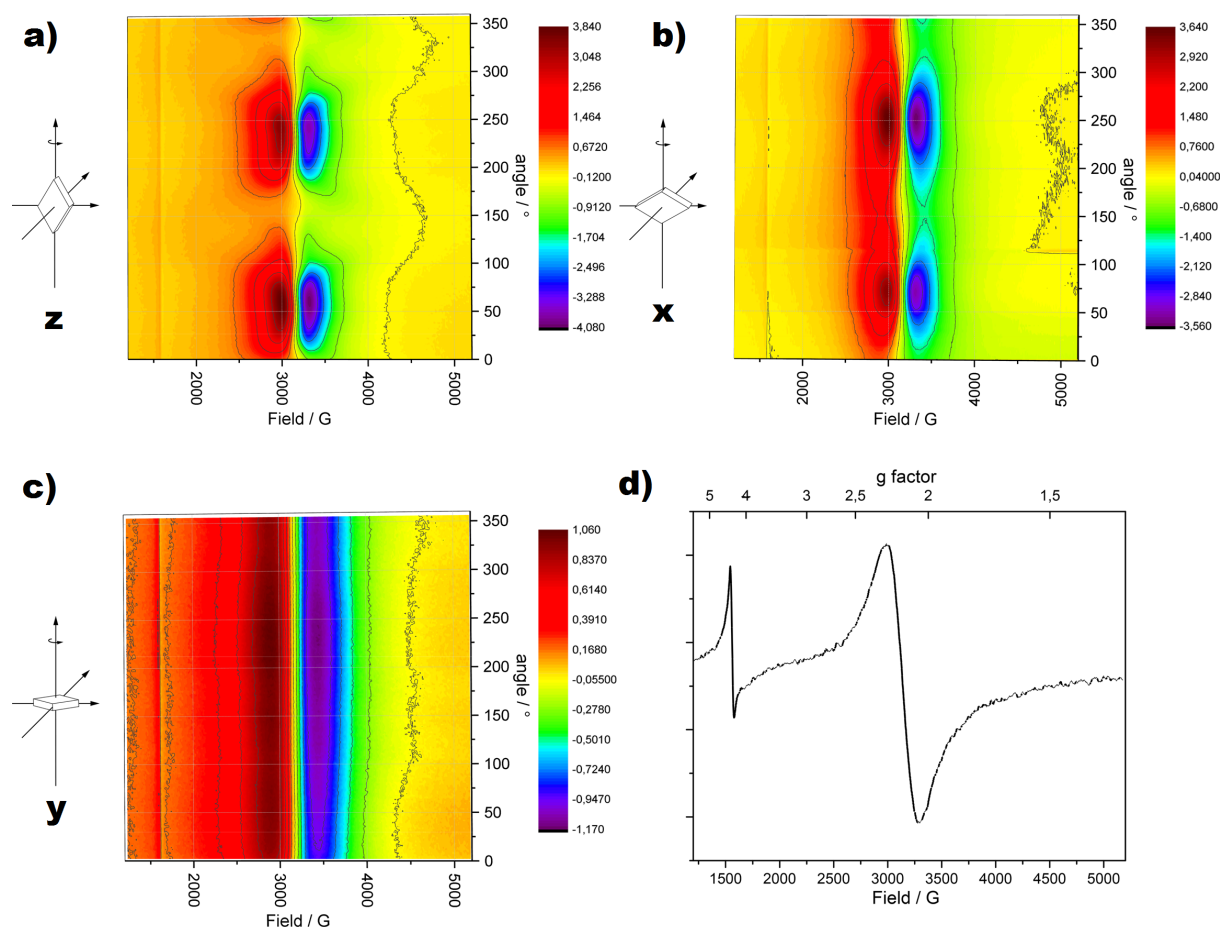


Abbildung 3.51: Richtungsabhängige ESR-Spektren um die x, y, und z-Achse (a bis c) des Kristalls von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄] sowie ein Ausgangsspektrum (d).

Die Verbindung zeigt ein breites isotropes Spektrum (Abbildung 3.51d) mit einem Hauptsignal bei etwa 3140 G und einem g-Faktor von 2,1486. Bei einem g-Faktor von 4,3137 (ca. 1500 G) ist ein Halbfeld-Signal zu erkennen, welches dem $\Delta M_S = \pm 2$ entspricht. Die starke Linienverbreiterung des Hauptsignals als auch das Halbfeldsignal sprechen für eine starke anti-ferromagnetische Kopplung der Cu²⁺ (d^9 , $S = 1/2$) Zentren.^[134,135] Die richtungsabhängigen Messungen zeigen einen starken Einfluss auf das Spektrum wenn der Kristall um die z- oder x-Achse gedreht wird (Abb. 3.51 a und b). Bei ca. 50 und 250° wird die maximale Signalstärke des Spektrums gefunden. Messungen entlang der y-Achse (Abb. 1.29c) zeigen insgesamt nur minimale Änderungen der Signalstärke mit einem Maximum zwischen 150 und 275°. Zusammen bedeutet das, dass in der gewählten x,z-Ebene die beiden magnetischen x- und y-Achsen liegen. Unter der Annahme, dass das ungepaarte Elektron in dem D_{2d} -verzerrten [CuCl₄]²⁻-Tetraeder im dx_y -Orbital des Cu lokalisiert ist, bedeutet das vermutlich, dass die D_{2d} -Abplattung des Koordinationspolymers entlang der kristallographischen c-Achse, der Abplattung des Kristalls in gemessener y-Richtung entspricht.

Thermogravimetrische Messung

Um Informationen über etwaige temperaturinduzierte Phasenübergänge zu erhalten, wurden Kristalle von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄] fein gemörsert und thermogravimetrisch untersucht. Abbildung 3.52 zeigt das kombinierte TG-DTA Spektrum. Ein erstes Signal ist zwischen 220 und 275 °C zu erkennen, und

geht mit einem Massenverlust von ca. 10% einher. Die stark exotherme Charakteristik dieses Signals könnte hier auf den Verlust von Distickstoff hinweisen, welcher jedoch nur 7 Massen-% entsprechen würde. Des Weiteren sind bis 360 °C zwei kleinere exotherme Signale festzustellen. Der Gesamtmasseverlust beträgt bis zu diesem Punkt ca. 30% und kann durch den Verlust von zwei Molekülen HCl (je kleinerem exothermen Peak) erklärt werden. Die Verbindung, die danach übrig bleiben würde, kann mit $[\text{CuCl}_2\text{Py}_2]$ ^[136] (Py = Pyridin) beschrieben werden. Oberhalb von 360 °C ist es möglich, dass diese sich graduell weiter zersetzt, bis bei 800 °C ein Plateau bei einem gesamten Massenverlust von ca. 70% erreicht scheint. Die übrigen 30% von ursprünglich $393,59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ entsprechen ungefähr der molaren Masse von CuCl_2 ($134,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$).

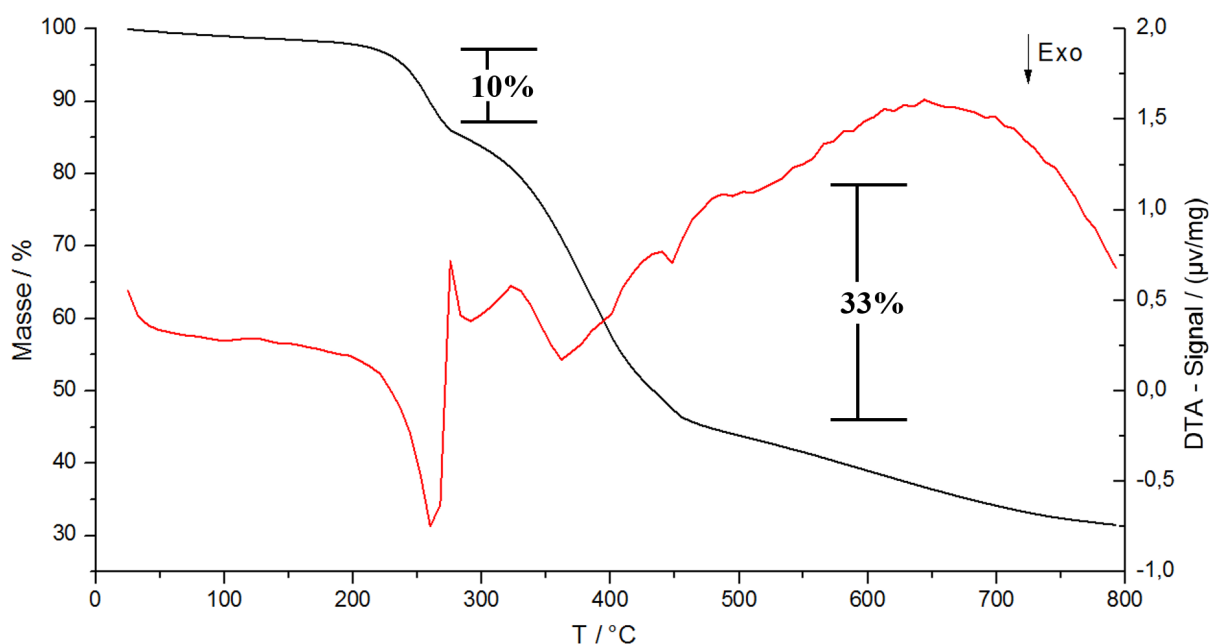


Abbildung 3.52: Thermogravimetrisches Spektrum mit gekoppeltem Signal der Differenzthermoanalyse (an Luft) von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄].

Implementierung in einen Solarzellenaufbau

Um das photochemische Verhalten zu analysieren wurden dünne Filme der Verbindung (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄] in eine Solarzellenapparatur eingebaut und Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Dazu wurde eine stark konzentrierte Mutterlösung auf ein Glassubstrat aufgetragen und getempert. Um zu untersuchen, ob sich mit isothermer Kristallisation bei höheren Temperaturen auf einem Glassubstrat durchgängige Schichten erhalten lassen, wurden hierzu Vorversuche unternommen (Abb. 3.53, 1 und 2). Allgemein ist zu erkennen, dass bei ausreichender Schichtdicke, durchaus eine homogene Schicht erhalten werden kann. Die Randbereiche sind allerdings problematisch, da hier eine zu schnelle Kristallisation zu Nadelbildung führt, welche die Homogenität beeinträchtigen kann.

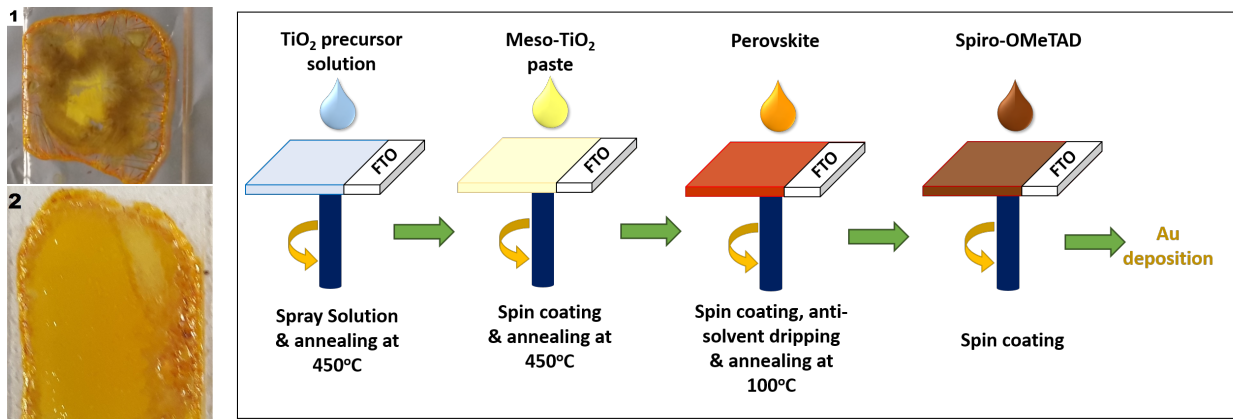


Abbildung 3.53: Beschichtungsversuche von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ mit (1) und ohne (2) *spin-coating* sowie schematischer Abscheidungsprozess der verschiedenen für die Zelle benötigten Schichten.^[171] Spiro-OMeTAD (Lochleitermaterial): N₂,N₂,N₂',N₂',N₇,N₇,N₇',N₇'-octakis(4-Methoxyphenyl)-9,9'-Spirobi[9H-Fluoren]-2,2',7,7'-Tetramin.

Nach den Beschichtungsversuchen des potentiellen Photohalbleiters $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ wurde gemäß des Schemas in Abbildung 3.53 vier Zellen mit einer Fläche von $0,15 \text{ cm}^2$ präpariert. Die Versuchszellen wurden in einem Spannungsbereich von $-0,2$ bis $1,2 \text{ V}$ mit einer Hin- und Rückmessung untersucht. Besondere Parameter waren neben der Leerlaufspannung V_{oc} (*open circuit voltage*) und des Kurzschlussstroms I_{sc} (*short circuit current*), welcher in Form der Stromdichte J aufgetragen wurde, der Füllfaktor FF und die Effizienz η der Zelle, welche wie folgt berechnet wurden:

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (3.1)$$

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (3.2)$$

$$P_{in} = \frac{100 \text{ mW}}{\text{cm}^2} \quad (3.3)$$

$$J = \frac{I}{0,15 \text{ cm}^2} \quad (3.4)$$

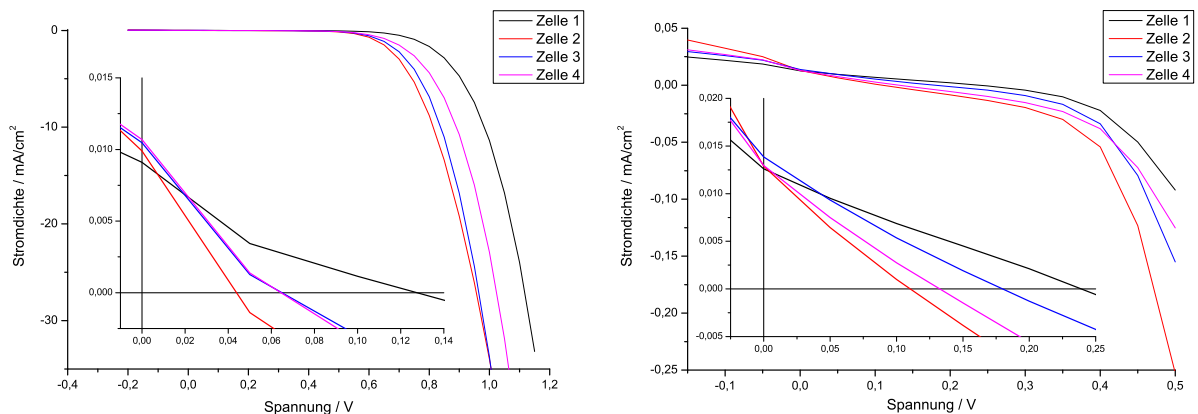


Abbildung 3.54: Spannungs-Stromdichte Kennlinie der Hin- (Links) und Rückmessung (Rechts) von vier Solarzellen mit $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$.

Die Punkte der Spannung und Stromdichte, welche die jeweilige maximale Leistung erbrachten, wurden mit J_{max} und V_{max} bezeichnet. P_{in} stellt die Bestrahlungsstärke in Watt pro cm^2 dar. Die Arbeiten zur Zellpräparation wurden im Arbeitskreis von Professor *Sanjay Mathur* an der Universität zu Köln durchgeführt. Die Vermessung der Zellen fand anschließend mithilfe eines Sonnenlichtsimulators am For-

schungszentrum Jülich statt.

Tabelle 3.20: Wichtige Parameter der Hin- und Rückmessung der Solarzellenapparaturen von (4,4'-Hydpy₂)[CuCl₄].

Messrichtung	Zelle	Effizienz / %	Füllfaktor / %	V _{oc} / V	J _{sc} / mA/cm ²
Hin- messung	1	0,000170197	14,86851004	0,127534342	0,008975479
	2	0,000068414	15,40234314	0,043870767	0,010124801
	3	0,000296676	47,63447614	0,064914871	0,009594383
	4	0,000334705	56,07659493	0,064494774	0,00925456
Rück- messung	1	0,000679744	19,95985887	0,239331124	0,014229469
	2	0,000567936	30,54763809	0,110276016	0,016859358
	3	0,000531756	18,80508717	0,179939906	0,015714832
	4	0,000371092	18,84877095	0,132516056	0,014856977

Abbildung 3.54 zeigt den Spannungs-Stromdichte-Verlauf der vier vermessenen Solarzellenapparaturen mit (4,4'-Hydpy₂)[CuCl₄]-Beschichtung als Photohalbleitermaterial. Zu erkennen ist, dass die allgemein an einen Halbleiter gestellte Voraussetzung den elektrischen Strom mit steigender Spannung besser zu leiten, erfüllt wird. Der exponentielle Kurvenverlauf aller Zellen ähnelt der von Dioden. Aus den in Tabelle 3.20 zusammengefassten spezifischen Parametern geht hervor, dass durchaus Füllfaktoren von bis zu 56% erhalten werden können, die Effizienz der Zellen jedoch durchweg im Bereich von tausendstel Prozent liegen. Dies kann mehrere Ursachen haben und muss nicht zwingend an den intrinsischen photokatalytischen Eigenschaften des Halbleitermaterials liegen. Wie bereits angedeutet, beeinträchtigen Fehler und Defekte innerhalb der Schicht deren Homogenität. Ferner können die Lochleiter- oder die Elektrodenmaterialien nicht einwandfrei auf dem Halbleiter befestigt sein. Des Weiteren fehlen Informationen zu Langzeitmessungen sowie quantenchemische Berechnungen der Energiebänder des Festkörpers. Vor allem die Optimierung der Anbringung des Photohalbleitermaterials auf den Loch- oder Elektronenleiter durch Variation derselben könnte zu einer starken Steigerung der Zell-Leistung führen.

3.3.5.2 (4,4'-Hydpy₂)[CoCl₄]

Synthese

Co(NO₃)₂ · 6 H₂O wurde in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer ebenfalls wässrigen Lösung von 4,4'-Hydpy · 2 HCl vereint. Das molare Verhältnis zwischen CoCl₂ und 4,4'-Hydpy betrug hierbei 1:1. Aus der Mutterlauge bildeten sich binnen mehrerer Tage türkis blaue Kristalle.

Kristallstruktur

(4,4'-Hydpy₂)[CoCl₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/n mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter sind *a* = 7,7006(3) Å; *b* = 13,3239(7) Å; *c* = 14,9693(7) Å, sowie β = 93,026(4)°, das Zellvolumen beträgt 1533,7(1) Å³. Weitere kristallographische Details sind zusammen mit (4,4'-Azpy₂)[CoCl₄] in Tabelle 3.15 auf S. 65 zusammengefasst. Strukturell bestehen zwischen dieser und der analogen Azpy-Verbindung (4,4'-Azpy₂)[CoCl₄] keine großen Unterschiede. Kobalt in der Oxidationsstufe 2+ wird tetraedrisch von vier Chloriden koordiniert. Die Co–Cl Bindungslängen betragen zwischen 2,2732(7) und 2,2784(8) Å und stimmen somit ebenfalls mit den in der Literatur genannten Werten überein.^[137–139] Das (4,4'-Hydpy₂)²⁺-Kation ist mit einem Pyridin-Pyridin Torsionswinkel von 57,5° (Abb. 3.55) und einer zentralen N–N-Bindungslänge von 1,380(3) Å eindeutig als

Hydrazobispyridin-Spezies zu identifizieren. Die kürzesten Wasserstoffbrücken dieser Verbindung (vgl. Abb. 3.56) sind zwischen N1–H···Cl3 und zwischen N2–H···Cl2 mit 2,470(1) und 2,474(1) Å nach Jeffrey und Saenger^[140] als schwache Wechselwirkungen zu klassifizieren. Zum Ausgleich dieser, im Vergleich zu (4,4'-AzpyH₂)[CoCl₄] leicht schwächeren Wasserstoffbrücken, stapeln die Pyridinringe von N2 so miteinander, dass sie etwa 3,823(1) Å lange π - π Interaktionen ausbilden. Laut Janiak^[169] sind diese gerade noch in der Toleranzgrenze sonstiger π - π -Wechselwirkungen von 3,2 bis 3,8 Å.

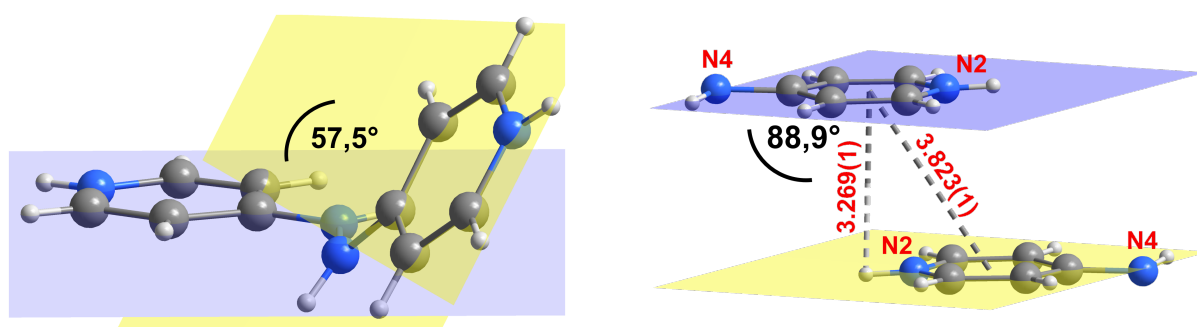


Abbildung 3.55: Darstellung des Torsionswinkels der Ebenen durch die Pyridinringe in (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄] (links) sowie Verdeutlichung der π - π -Wechselwirkungen zwischen zwei Pyridinringen (rechts) mit teilweiser Atombenennung und Abständen in Å.

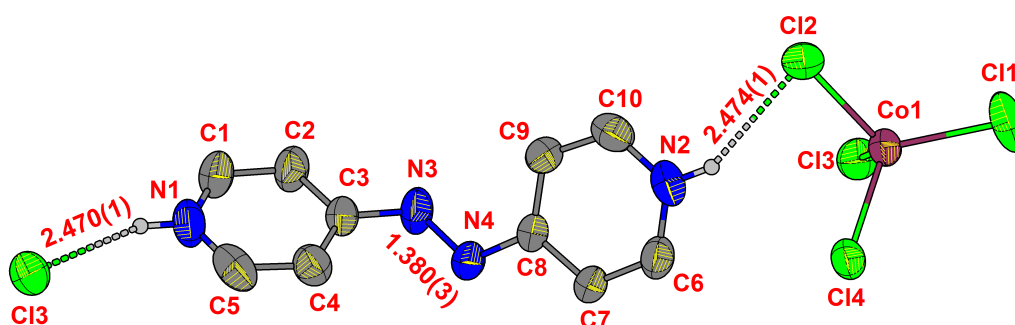


Abbildung 3.56: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome (mit Ausnahme der Pyridinium-Protonen) einer Formeleinheit (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄] mit Benennung der Atome und Abständen in Å.

Die Elementarzelle von (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄] (Abb. 3.57) verrät keine weiteren sekundären Wechselwirkungen oder Packungsmuster. In den sonstigen kristallographisch wichtigen Parametern unterscheiden sich (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄] und (4,4'-AzpyH₂)[CoCl₄] kaum voneinander.

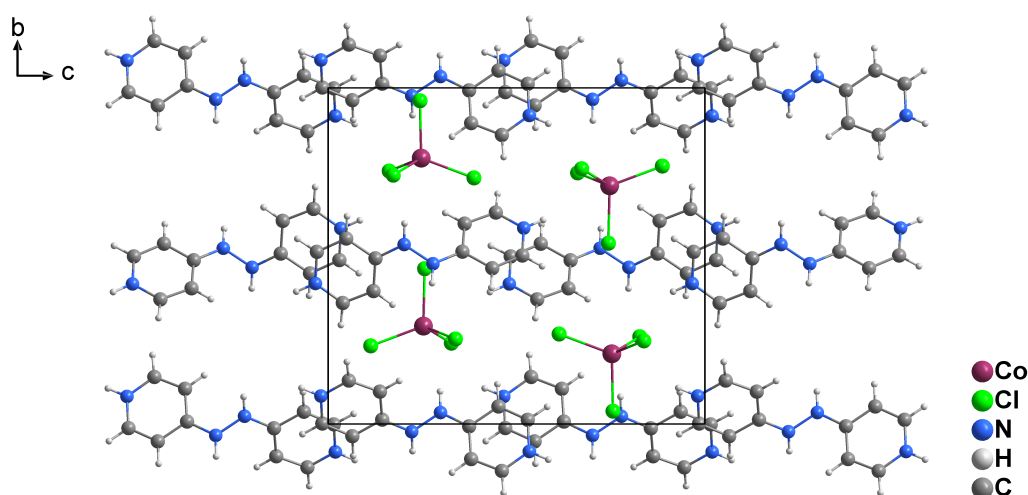


Abbildung 3.57: Elementarzelle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CoCl}_4]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achsen a .

Kristallographische Details

Die kristallographischen Details zu Strukturlösung sind in Tabelle 3.15 auf Seite 65 zu finden.

3.3.5.3 $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty^2[\text{PbI}_4]$

Synthese

4,4'-Azopyridin, Methylammoniumiodid sowie $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden in einem molaren Verhältnis von 1:1:1 eingewogen und in konzentrierter Iodwasserstoffsäure gelöst, woraufhin ein grau-grüner galert-artiger Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und nicht weiter charakterisiert. Aus der leicht gelblichen Mutterlösung bildeten sich binnen weniger Stunden rote, äußerst dünne Plättchen. Etwas kristalline Nebenphasen konnten nicht beobachtet werden. In der Mutterlauge sind die Plättchen mehrere Wochen lagerbar. Nach Filtration und Trocknung wurde ein magentafarbener Feststoff erhalten, der nach mehreren Wochen zur Agglomeration neigte. Die Strukturaufklärung erwies, dass Methylammonium nicht in das Kristallgitter eingebaut wurde. Außerdem wurde 4,4'-Azopyridin zu 4,4'-Hydrazobispyridin reduziert. Abbildung 3.58 zeigt die ellipsoide Darstellung der vervollständigten asymmetrischen Einheit von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty^2[\text{PbI}_4]$ sowie einige Kristalle unter dem Mikroskop. Weiterführende Details zur Synthese sind ab Seite 161 im Experimentellen Teil angeführt.

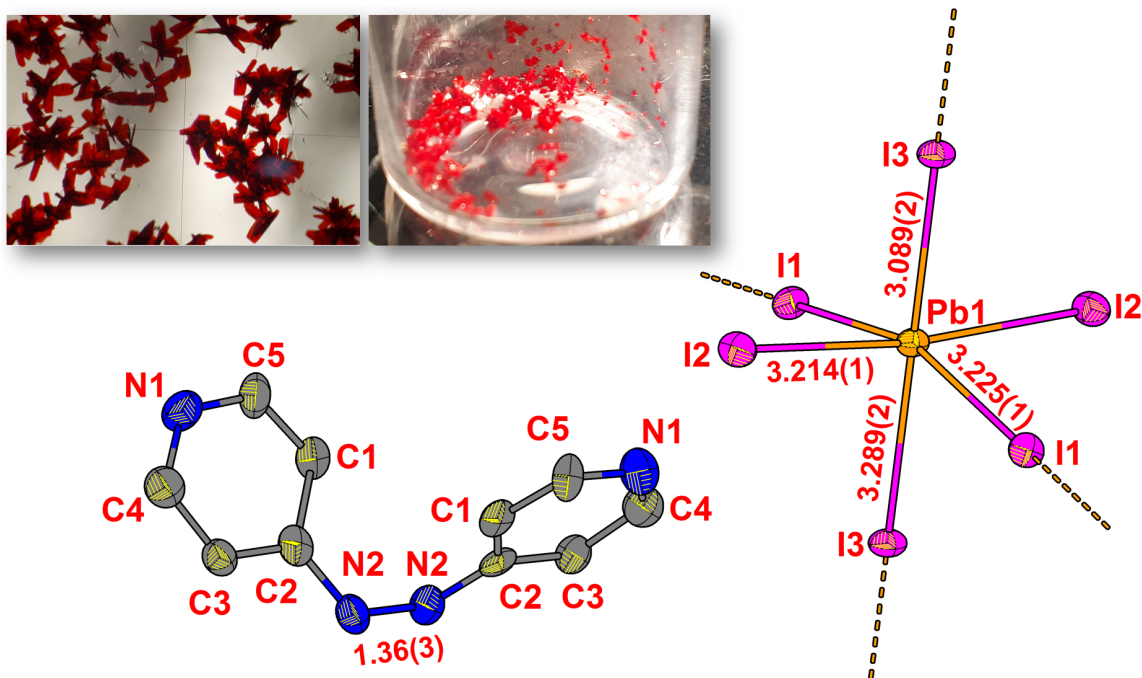


Abbildung 3.58: Ellipsoide Darstellung einer vervollständigten Formeleinheit von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{PbI}_4]$ mit Atombenennung sowie den wichtigsten Abständen in Å. Oben: Kristalle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{PbI}_4]$ in Mutterlauge unter dem Mikroskop (links) und unter Aufsicht (rechts).

Kristallstruktur

Diese zweidimensionale Variante eines Bleiperowskits kristallisiert mit der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{I}_4\text{N}_4\text{Pb}$ in der monoklinen Raumgruppe $P 2/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 12,0919(5) \text{ \AA}$; $b = 6,3779(2) \text{ \AA}$; $c = 12,7094(5) \text{ \AA}$, sowie $\beta = 106,655(3)^\circ$. Es wurde je ein Datensatz mit Mo- und Cu- K_α -Strahlung aufgenommen. Sämtliche Abbildungen, Abstände und Winkel beziehen sich auf den Molybdändatensatz, da dieser deutlich bessere Verfeinerungsparameter lieferte. Alle kristallographischen Details sind Tabelle 3.21 auf Seite 84 zu entnehmen.

Das hervorstechende Strukturmotiv dieser Verbindung ist die Ausbildung eines polyanionischen zweidimensionalen Tetraiodoplumbat-Netztes. Blei in der Oxidationsstufe 2+ wird verzerrt oktaedrisch von sechs Iodid-Liganden umgeben, von denen die vier Iodide, welche in einer Ebene liegen, linear zu einem weiteren Bleikation verbrücken. So entsteht eine Ebene von eckenverknüpften Oktaedern, die nach *Niggli* mit der Formel ${}^2_\infty[\text{PbI}_{2/1}^t \text{I}_{4/2}^e]^{2-}$ beschrieben werden kann. Zwischen diesen Schichten befindet sich eine Lage $(4,4'\text{-HydpyH}_2)^{2+}$ -Kationen so, dass sich entlang $[100]$ eine AB Stapelfolge ergibt. Aufgrund dieser Stapelfolge und der allgemeinen strukturellen Gemeinsamkeiten des $[\text{PbI}_4]^{2-}$ -Netzwerks mit den 1978 von *Weber et al.*^[23] beschriebenen Verbindungen $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (mit $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kann $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{PbI}_4]$ als 2-dimensionales Hybrid-Perowskit bezeichnet werden. Abbildung 3.59 zeigt die Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der Achse a sowie die Abstandsverhältnisse zwischen den $[\text{PbI}_4]^{2-}$ -Schichten. Wie die darin eingezeichneten Ebenenpaare zeigen, besteht ein maximaler Ebenenabstand (blaue Ebenen) von $11,58 \text{ \AA}$ und ein minimaler Ebenenabstand (gelbe Ebenen) von $5,17 \text{ \AA}$. Außerdem besteht ein Ganghöhenunterschied zwischen zwei $[\text{PbI}_4]^{2-}$ -Schichten von $3,02 \text{ \AA}$, welches in etwa der Hälfte des Verschiebungsvektors \vec{v} von I2 zu I2 entspricht.

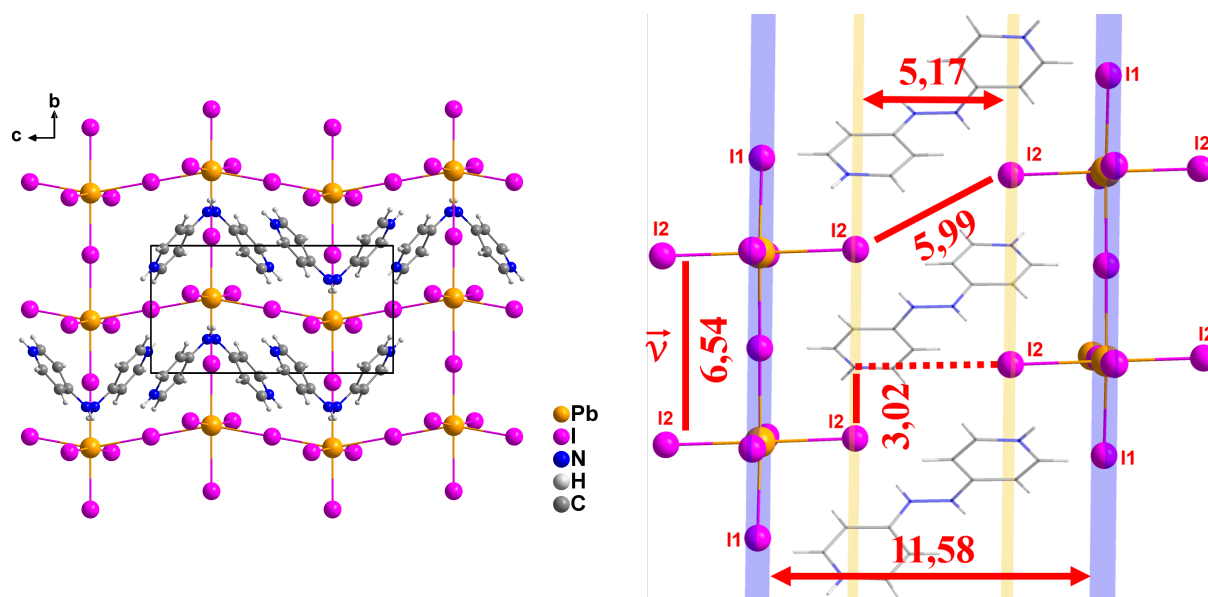


Abbildung 3.59: Links: Elementarzelle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{PbI}_4]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achsen a . Rechts: Darstellung der räumlichen Verhältnisse zwischen den $[\text{PbI}_4]^{2-}$ -Schichten mit Abständen in Å.

Betrachtet man die Abstände und Winkel des $[\text{PbI}_4]^{2-}$ -Netzes im Detail wird deutlich, in welchem Maße die $[\text{PbI}_6]$ -Oktaeder verzerrt sind: Die Achse entlang der axialen Bindung I3–Pb–I3 beträgt symmetrieebendigt 180° , wohingegen die I2–Pb–I2-Achse mit $172,15(4)^\circ$ leicht und die I1–Pb–I1-Achse mit $160,117(1)^\circ$ stark verzerrt ist. Obgleich dadurch das in Abbildung 3.60 dargestellte Pb–I-Netzwerk der Topologie nach einem 4,4-Netz entspricht, trägt die Verzerrung von I1–Pb–I1 dazu bei, dass die Maschen des Netzes in ein rautenförmiges Muster gezerrt werden. Da die Kantenlänge der Rauten mit $6,420(1)$ und $6,378(1)$ Å nur annähernd gleich sind, muss hier genau genommen, von einer Parallelogramm-artigen Verzerrung gesprochen werden.

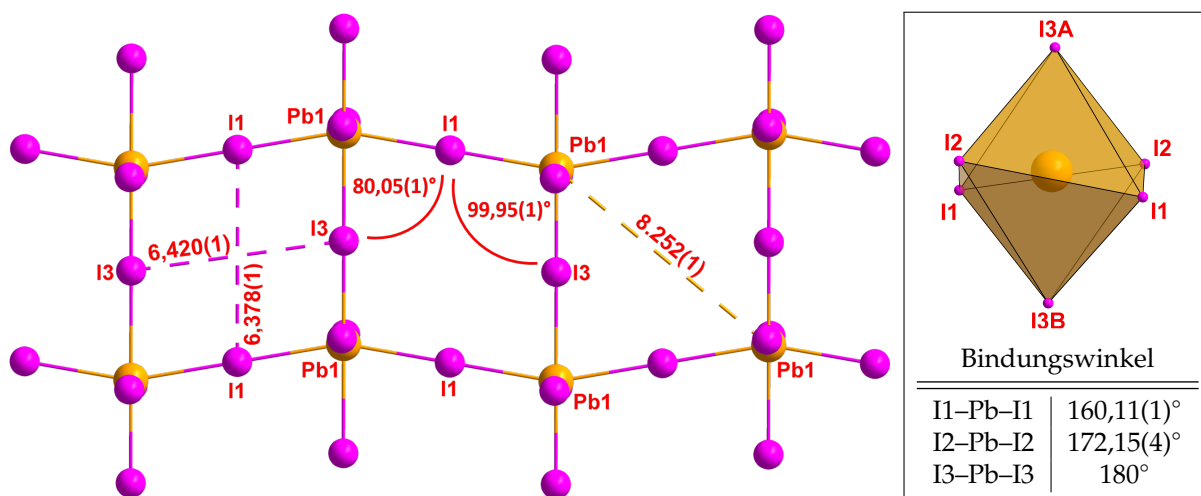


Abbildung 3.60: Links: Detaillierte Ansicht des $[\text{PbI}_4]^{2-}$ Netzes, mit Benennung der Atome sowie einiger Abstände in Å und Winkel. Rechts: Darstellung des $[\text{PbI}_6]$ -Oktaeders mit Auflistung der Winkel entlang den Bindungsachsen.

Allgemein sind rautenförmig verzerrte, zweidimensionale Bleihalogenid-Netze dieser Art ungewöhnlich und in der Literatur weitestgehend unbekannt. Der am häufigsten angetroffene Verzerrungstyp bei 2D,^[58,172,173] oder 3D^[174,175] Hybrid-Perowskiten ist nicht innerhalb des Oktaeders sondern unterhalb der Oktaeder am eckenverknüpften Halogenid beobachtbar: Der axiale I–Pb–I Winkel innerhalb der Oktaeder bleibt nahezu bei 180°, wohingegen der Pb–I–Pb Winkel an der Ecken verknüpfenden Stelle bei starken Verzerrungen 150°^[175] betragen kann. Bei (4,4'-HydpyH₂)₂²⁺[PbI₄] ist dies nicht der Fall. Die interoktaedrale Achse durch Pb–I1–Pb bleibt symmetriebedingt starr bei 180°, wohingegen die I–Pb–I Bindungsachse durch das Bleikation mit den o.g. Winkeln verzerrt ist. Gegenüber anderen Hybrid-Perowskiten zeigen die verknüpften Tetraiodoplumbat-Anionen in (4,4'-HydpyH₂)₂²⁺[PbI₄] somit ein inverses Verzerrungsmuster.

Sekundäre Wechselwirkungen und Stabilität in Lösung

Die Ladung des polyanionischen Tetraiodoplumbat-Gitters wird durch doppelt protoniert vorliegende Hydrazobispyridinium-Kationen ausgeglichen. Dies ist zum einen an der zentralen N–N-Bindungslänge von 1,36(3) Å, zum anderen an dem Winkel zwischen den Pyridinring-Ebenen, welcher 72,6(6)° beträgt, zu erkennen. Das Proton an N2 bildet mit 2,666(2) Å Bindungslänge eine schwache Wasserstoffbrücke zu I2 aus (Abb. 3.61). Diese Bindung stellt gleichzeitig sogleich den kürzeste Kontakt des (HydpyH₂)²⁺-Kations mit dem anorganischen Gerüst dar. Betrachtet man das Proton an N1 fällt auf, dass diese mit über 3 Å zu weit entfernt für eine direkte Wasserstoffbrückenbindung zu den Iodiden des [PbI₆]-Oktaeders ist. Bildet man den Zentroiden der Dreiecksfläche I1-I2-I3 so deutet die Bindungslänge von N1–H zum Zentroiden mit 1,962(1) Å darauf hin, dass an dieser Stelle eine schwache elektrostatische Wechselwirkung besteht. Eine Interaktion derselben Art ist ebenfalls bei der auf Seite 124 beschriebenen Struktur (4,4'-HydpyH₂)[BiI₆](I₃) beobachtbar. Weitere nicht-kovalente Wechselwirkungen sind nicht festzustellen.

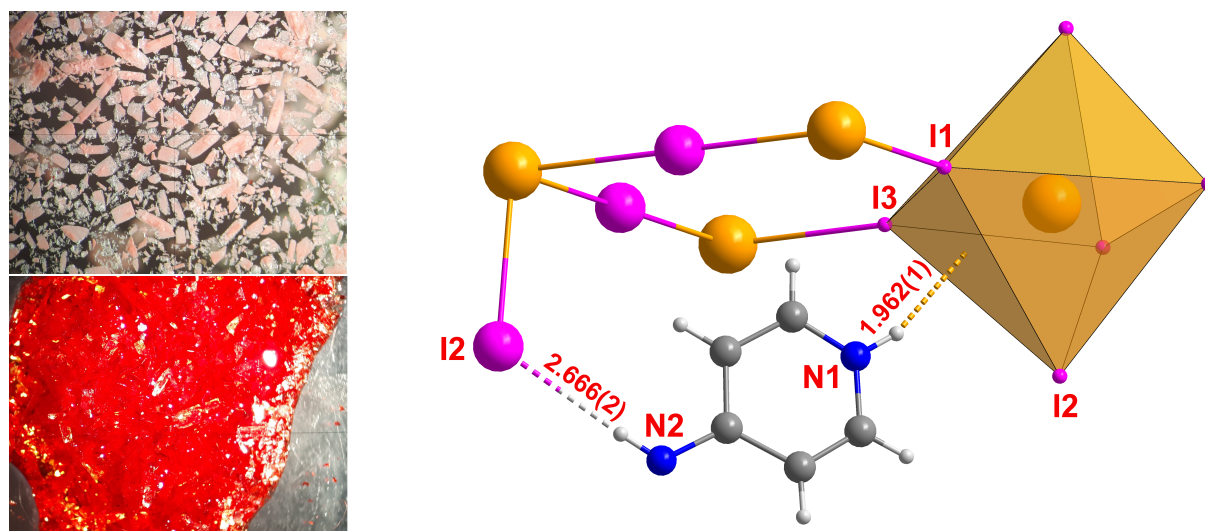


Abbildung 3.61: Zersetzte (links oben) und agglomerierte (links unten) Kristalle von (4,4'-HydpyH₂)₂²⁺[PbI₄] unter dem Mikroskop (links) sowie Beschreibung der nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen der anorganischen und der organischen Untereinheiten mit Abständen in Å (rechts).

In der Mutterlösung sind Kristalle von (4,4'-HydpyH₂)₂²⁺[PbI₄] über mehrere Wochen lagerbar. Im getrockneten Zustand zeigen die Kristalle eine lila Farbe und neigen nach einigen Tagen zur Bildung von Agglomeraten. Trennt man frisch hergestellte Kristalle von der Mutterlösung und bringt diese in ein

wässriges Milieu, laufen die Kristalle milchig weiß an und zeigen Risse und Furchen auf der Oberfläche (vgl. Abb 3.61).

Kristallographische Details

Tabelle 3.21: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty[\text{PbI}_4]$.

	Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{I}_4\text{N}_4\text{Pb}$	
	Molare Masse	903,02 g/mol	
	Kristallform / -farbe	rote Plättchen	
Datensätze	I	II	
Kristallgröße / mm	0,15·0,1·0,02	0,15·0,1·0,02	
Strahlungstyp	Cu-K α_1	Mo-K α_1	
Messtemperatur	100(2) K	150(2) K	
Wellenlänge	1,54178 Å	0,71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	monoklin	
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2/c (13)	<i>P</i> 2/c (13)	
Zelldimensionen	—	—	
	a	12,1081(12) Å	12,0919(5) Å
	b	6,3713(6) Å	6,3779(2) Å
	c	12,6965(13) Å	12,7094(5) Å
	β	106,800(4)°	106,655(3)°
Zellvolumen	937,66(16)Å ³	939,04(6)	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2	2	
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	3,184	3,194	
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	
Absorptionskoeffizient	69,150 mm ⁻¹	15,552 mm ⁻¹	
F(000)	780	788	
Gemessene / unabhängige Reflexe	14406 / 1839	25640 / 2539	
R_{int}	0,1052	0,1449	
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$) R_1 / wR_2	0,1829 / 0,5075	0,1005 / 0,2871	
R-Werte (sämtliche Daten) R_1 / wR_2	0,1892 / 0,5081	0,1055 / 0,2918	
"Goodness of Fit" gegen F^2	2,604	1,094	
Restelektronendichte	17,39 u. -6,32 e·Å ⁻³	18,52 u. -4,09	
CCDC	—	2056160	

3.3.6 Sonstige Kationen

3.3.6.1 (PyH)₃[CuCl₄]Cl

Synthese

In diese, Kristallisationsansatz wurden $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Pyridin im Molverhältnis 1:1 in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol gelöst und anschließend mit genügend konzentrierter Salzsäure versetzt, sodass eine leicht grünliche Färbung eintrat. Daraus bildeten sich innerhalb mehrerer Wochen grüne Kristalle von der Form eines Parallelogramms. Die Zusammensetzung der erhaltenen Strukturlösung entsprach nicht der Stöchiometrie der Einwaage sondern einem Pyridin zu Kupfer Verhältnis von 3:1.

Kristallstruktur

Nach vollständiger Strukturaufklärung konnte aus der vervollständigten asymmetrischen Einheit (Abb.

3.63, rechts) auf eine Strukturformel von $(\text{PyH})_3[\text{CuCl}_4]\text{Cl}$ geschlossen werden. Somit stellt diese Verbindung das Pyridiniumchlorid-Addukt zu der in vorangegangenen Arbeiten beschrieben Struktur $(\text{PyH})_2[\text{CuCl}_4]$ ^[99] dar. $(\text{PyH})_3[\text{CuCl}_4]\text{Cl}$ kristallisiert mit der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_5\text{CuN}_3$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen $a = 12,491(1) \text{ \AA}$; $b = 11,677(1) \text{ \AA}$ und $c = 14,138(2) \text{ \AA}$. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.22 zusammengefasst.

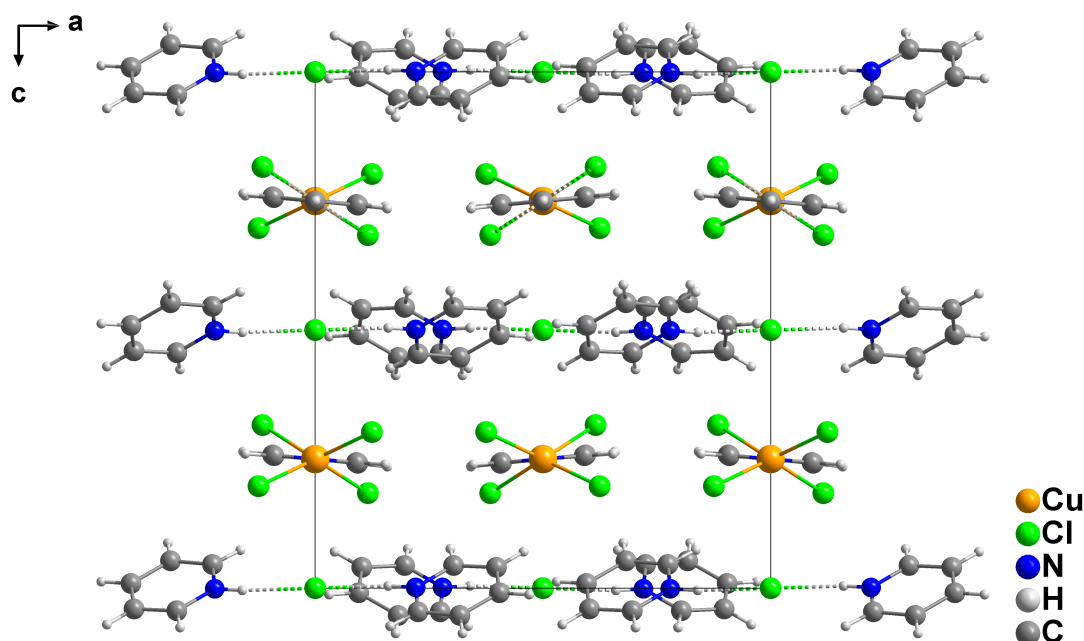


Abbildung 3.62: Elementarzelle von $(\text{PyH})_3[\text{CuCl}_4]$ mit Blick entlang der kristallographischen Achse b . Wasserstoffbrücken zwischen PyH^+ und Cl^- sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Die Elementarzelle (Abb. 3.62) beherbergt unterschiedliche kristallographische Entitäten. Cu^{2+} wird von vier Chloriden koordiniert und bildet ein gestauchtes, D_{2d} -verzerrtes Tetraeder, welcher zusätzlich zwei schwache Wasserstoffbrücken zu dem Ammonium-Proton ($\text{N}2\text{-H}$) eines Pyridinium-Kation ausbildet. Ein zum Ladungsausgleich notwendiges zusätzliches Chlorid-Ion wird linear von den zwei restlichen Pyridinium-Kationen umgeben, wobei die jeweiligen Ammoniumfunktionen auf das Chlorid gerichtet sind. Der Abstand der Ammonium-Protonen zum freien Chlorid ($\text{N}1\text{-H}\cdots\text{Cl}$) beträgt hierbei lediglich $2,181(8) \text{ \AA}$ und ist somit gemäß *Jeffrey* und *Saenger*^[140] als mittelstarke Wasserstoffbrücke zu klassifizieren. Da *Jeffrey* selbst, die auf dieser Klassifizierung beruhenden Werte eher als Leitwerte versteht, und eine H-Brücke dieser Kürze für anorganisch-organische Halidometallate dieser Art selten anzutreffen ist, kann die Stärke dieser Bindung durchaus als mittelstark mit einer Tendenz zu stark betrachtet werden. Damit ist zwischen den kristallographischen Untereinheiten $\{(\text{PyH})[\text{CuCl}_4]\}^-$ und $\{(\text{PyH})_2\text{Cl}\}^+$ zu unterscheiden, die in dieser Form isoliert im Kristallgitter vorliegen. Diese Untereinheiten sind so in der Elementarzelle angeordnet, dass das freie Chlorid von $\{(\text{PyH})_2\text{Cl}\}^+$ sowohl auf allen Ecken, in der Mitte, auf den vier Kantenmitten in Richtung $[001]$ sowie auf den zwei Flächenmitten der $[110]$ -Ebene sitzt. Für sich allein genommen entspricht dies einer dreifach primitiven Zentrierung (+ Innenzentrierung) mit einem Translationsvektor der halben Länge der Elementarzelle, was einer ungleich höhersymmetrischen Zentrierung nahekäme als die Raumgruppe suggeriert. Die zweite Untereinheit $\{(\text{PyH})[\text{CuCl}_4]\}^-$ sitzt jedoch in c -Richtung auf der Fläche in der Position $1/4$ und $3/4$ -Höhe, hat damit

einen doppelt so langen Translationsvektor und ist somit das Symmetrie bestimmende Strukturmotiv dieser Verbindung.

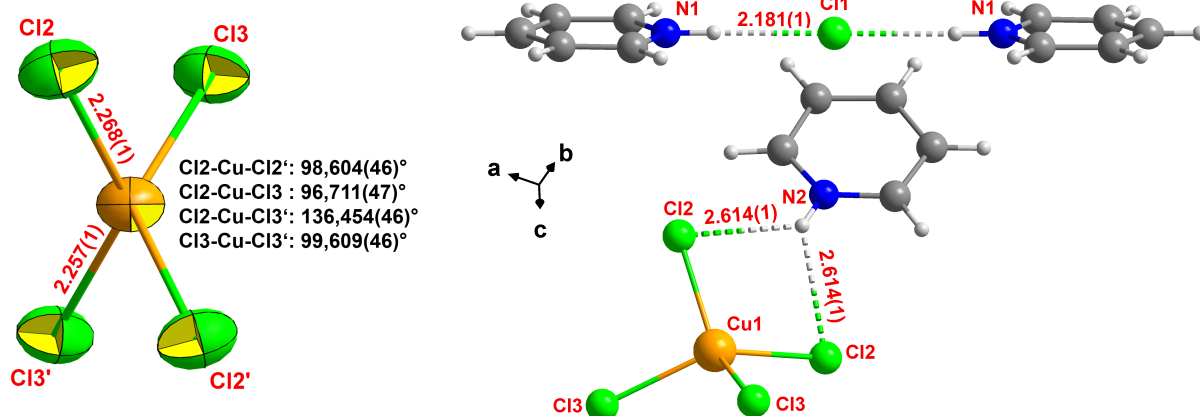


Abbildung 3.63: Ellipsoide Darstellung des verzerrten Tetraeders $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ mit wichtigen Abständen in Å und Winkeln (links) sowie Molekülstruktur einer Formeleinheit von $(\text{PyH})_3[\text{CuCl}_4]$ (rechts).

Die D_{2d} -Verzerrung der $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Einheit (Abb. 3.63, links) kommt einer Abplattung des Tetraeders gleich, und ist mit $105 \pm 20^\circ$ bei allen Winkeln festzustellen. Ein ganz ähnlicher Verzerrungstyp ist bei der auf S. 71 beschriebenen Struktur $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{CuCl}_4]$ zu beobachten.

Kristallographische Details

Tabelle 3.22: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von $(\text{PyH})_3[\text{CuCl}_4]\text{Cl}$ verglichen mit der von $(\text{PyH}_2)[\text{CuCl}_4]$.

	Datensatz Quelle	$(\text{PyH})_2[\text{CuCl}_4]$ Masterarbeit S. Schmitz ^[99]	$(\text{PyH})_3[\text{CuCl}_4]\text{Cl}$ diese Arbeit
Summenformel		$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{CuN}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cl}_5\text{CuN}_3$
Molare Masse		365,57 g/mol	481,13 g/mol
Kristallform / -farbe		gelbliche Stäbchen	grüne Stäbchen
Strahlungstyp		Mo-K α_1	Mo-K α_1
Kristallgröße / mm		0,3 · 0,3 · 0,2	0,3 · 0,2 · 0,1
Messtemperatur		293(2) K	293(2) K
Wellenlänge		0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem		monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)		C 2/c (15)	P bcn (60)
Zelldimensionen		—	—
a		7,9662(5) Å	12,491(1) Å
b		13,8000(1) Å	11,677(1) Å
c		13,4995(9) Å	14,138(2) Å
β		94,742(5)°	90°
Zellvolumen		1478,9(2) Å ³	2062,2(4) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle		8	4
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³		1,642	1,550
Absorptionskorrektur		numerisch	numerisch
Absorptionskoeffizient		2,178 mm ⁻¹	1,709 mm ⁻¹
F(000)		732	972
Gemessene / unabhängige Reflexe		9462 / 1569	21165 / 1839
R_{int}		0,0878	0,0426
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$) R_1 / wR_2		0,0297 / 0,0714	0,0577 / 0,1610
R-Werte (sämtliche Daten) R_1 / wR_2		0,0313 / 0,0729	0,0770 / 0,1795
"Goodness of Fit" gegen F^2		1,072	1,105
Restelektronendichte		0,28 u. -0,49 e·Å ⁻³	0,86 / -0,38 e·Å ⁻³
CCDC		—	2062414

3.4 Halidometallate und Koordinationspolymere mit Drei- und höherwertigen Metallkationen

3.4.1 Strukturen mit Dipyridylethen (Dpe)

3.4.1.1 (DpeH₂)[SbBr₅]

Synthese

Bei diesem Kristallisationsansatz wurde elementares Antimon zusammen mit 1,2-Dipyridylethen (Dpe) äquimolar in konzentrierter Bromwasserstoffsäure aufgelöst. Nach isothermen Verdampfen des Lösungsmittels über mehrere Wochen bildeten sich gelbe, rautenförmige Kristalle. Weitere kristalline Nebenfraktionen wurden nicht beobachtet. Nach struktureller Aufklärung stellte sich die Verbindung als 1:1-Zusammensetzung von protoniertem Dpe zu Antimon heraus.

Kristallstruktur

(DpeH₂)[SbBr₅] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C* 2/*c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gittervektoren lauten $a = 19,1680(8) \text{ \AA}$; $b = 13,0497(4) \text{ \AA}$; $c = 13,9803(6) \text{ \AA}$, sowie $\beta = 94,314(4)^\circ$. Weiterführende kristallographische Details sind in Tabelle 3.23 auf Seite 90 aufgelistet. Die in Abbildung 3.64 gezeigte asymmetrische Einheit zeigt die kristallinen Entitäten dieser Struktur: Sb³⁺ wird im Sinne eines "5 + 1"-Oktaeders in erster Koordinationssphäre quadratisch-pyramidal von fünf Bromid-Ionen umgeben. Diese [SbBr₅]²⁻-Stibate bilden Dimere, indem ein Bromid der quadratischen Grundfläche die zweite Oktaederspitze eines anderen [SbBr₅]²⁻-Polyeders bildet (vgl. Abb. 3.65). Die Sb-Br Bindungsabstände liegen im Mittel bei 2,76 Å für die quadratisch-pyramidale Koordination und bei 3,25 Å für die erweiterte Bromidbindung, und liegen damit in guter Übereinkunft mit den in der Literatur geschilderten Werten.^[226-228] Die oktaedrische "5 + 1"-Koordination durch Bromide ist typisch für Sb³⁺^[226-228] und wurde in ähnlicher Weise bei der im Kapitel 3.4.8.1 (ab S. 131) beschriebenen Struktur (4,4'-HydpyH₂)₂∞¹[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br₁₀] · 1/2 H₂O beobachtet. Bemerkenswert ist hierbei, dass obwohl ein über zwei Bromid-Ionen verknüpftes Polyeder vorliegt, nur eine dieser Sb-Br Bindungen, verglichen zu den terminal koordinierenden Liganden, elongiert ist.

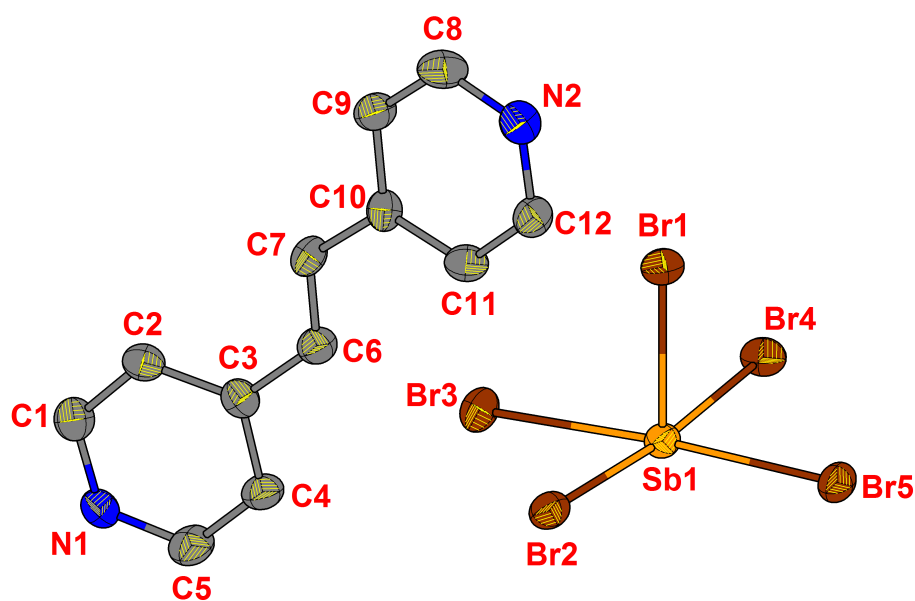


Abbildung 3.64: Ellipsoide Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(\text{DpeH}_2)[\text{SbBr}_5]$ mit 50% Wahrscheinlichkeit sowie Atombenennung.

Begründet liegt dieses koordinative Verhalten in dem einsamen $5s^2$ -Elektronenpaar, welches bei p-Block Elementen der Gruppe 13.^[231], 14.^[230] und 15.^[229] ab der 5. Periode die niedrigeren Oxidationsstufen +1, +2 und +3 begünstigt. Im Unterschied zu Bi^{3+} hat das *lone pair* an Sb^{3+} höheren *p*-Charakter^[232,233], welches eine asymmetrische Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders zulässt. Laut *Kovalenko et al.*^[234] kann das freie Elektronenpaar von Sn^{2+} und Sb^{3+} in Halidometallatanionen flexibel agieren, und so je nach favorisiertem Verbrückungsgrad, entweder MX_3 , MX_4 oder MX_5 (mit $\text{M} = \text{Sn}^{2+}$, Sb^{3+} ; $\text{X} = \text{Halid}$) Polyeder bilden. Für die höheren Homologen Pb^{2+} und Bi^{3+} wäre dies aufgrund des höheren inerten Charakters des freien Elektronenpaares schwieriger, daher würden Verzerrungen entweder nicht oder nur in symmetrischer Form auftreten.

Das organische Molekül Dpe liegt als Dikation doppelt protoniert vor. Der zentrale C–C-Abstand beträgt $1,33 \text{ \AA}$ und ist der Länge nach vergleichbar mit einer hydrazinischen N–N-Bindung. Der kürzeste Kontakt von $(\text{DpeH}_2)^{2+}$ zum Pentabromostibat-Anion besteht zwischen H11 und Br2 und beträgt $2,8548(6) \text{ \AA}$ und ist somit außerhalb der Reichweite einer schwachen Wasserstoffbrücke nach *Jeffrey* und *Saenger*.^[140] Intermolekulare interaktionen der π -Systeme der organischen Kationen sind nicht festzustellen. Ebenso sind keine weiteren sekundären Wechselwirkungen wie σ -Loch Interaktionen an Halogeniden zu beobachten.

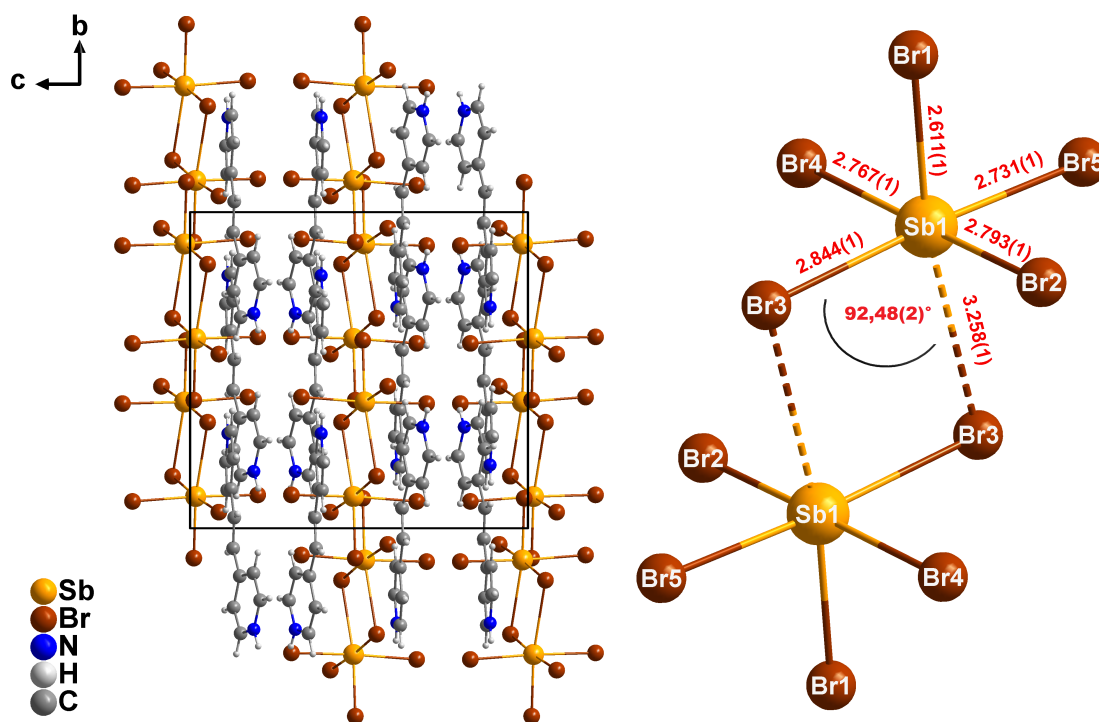


Abbildung 3.65: Darstellung aller in der Elementarzelle befindlichen Atome und Moleküle mit Sicht entlang der kristallographischen Achse *a* (links), sowie Betrachtung der anorganischen dimeren Einheit [SbBr₅]²⁻ mit allen relevanten Abständen in Å und Winkeln (rechts).

Abbildung 3.65 zeigt die Elementarzelle von (DpeH₂)[SbBr₅]. Diese ist in Anbetracht der Zentrierung und der Symmetrieelemente dieser Raumgruppe (C 2/c) ungewöhnlich groß. Begründet ist dies, unter anderem, in dem Verdrehungswinkel der aromatischen Ringe in (DpeH₂)²⁺ von 17,58(6)°, welcher bei protonierten Azpy- und Hydpy-Spezies entweder 0° (Azpy) oder 90 ± 20° (Hydpy) beträgt.

Kristallographische Details

Tabelle 3.23: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von (DpeH₂)[SbBr₅].

Summenformel	C ₁₂ H ₁₂ Br ₅ N ₂ Sb	Zellvolumen	3487,1(2) Å ³
Molare Masse	705,51 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	8
Kristallform / -farbe	gelbe Rauten	Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,688
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	0,3 · 0,2 · 0,15	Absorptionskoeffizient	13,032 mm ⁻¹
Messtemperatur	150(2) K	F(000)	2592
Wellenlänge	0,71073 Å	Gem. / unabhängige Reflexe	26084 / 3717
Kristallsystem	monoklin	R _{int}	0,01074
Raumgruppe (Nr.)	C 2/c (15)	Endgültige R-Werte (I > 2σ(I))	—
Zelldimensionen	—	R ₁ / wR ₂	0,0324 / 0,0596
a	19,1680(8) Å	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	13,0497(4) Å	R ₁ / wR ₂	0,0635 / 0,0699
c	13,9803(6) Å	"Goodness of Fit" gegen F ²	0,978
β	94,314(4)°	Restelektronendichte	0,89 u. -1,08 e·Å ⁻³
		CCDC	2062416

3.4.2 Strukturen mit dem *N*-Ethyl-4-aminopyridinium Kation (NEtApy^+)

3.4.2.1 $(\text{NEtApy})_\infty^1[\text{BiI}_4]$

Synthese

Die Umsetzung von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde mit *N*-Ethyl-4-aminopyridiniumiodid (NEtApyI) im Verhältnis 1:1 in konzentrierter Iodwasserstoffsäure binnen mehrerer Tage dünne, rot-orange rautenförmige Kristalle (Abb. 3.66). Diese wurden mit Mo- K_α -Strahlung röntgenographisch untersucht. Außerhalb der Mutterlauge waren die Kristalle mehrere Wochen haltbar, bevor sich feine Risse an der Oberfläche bildeten. Die ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome einer Formeleinheit von $(\text{NEtApy})_\infty^1[\text{BiI}_4]$ ist zusammen mit einigen Kristallen in Abbildung 3.66 dargestellt.

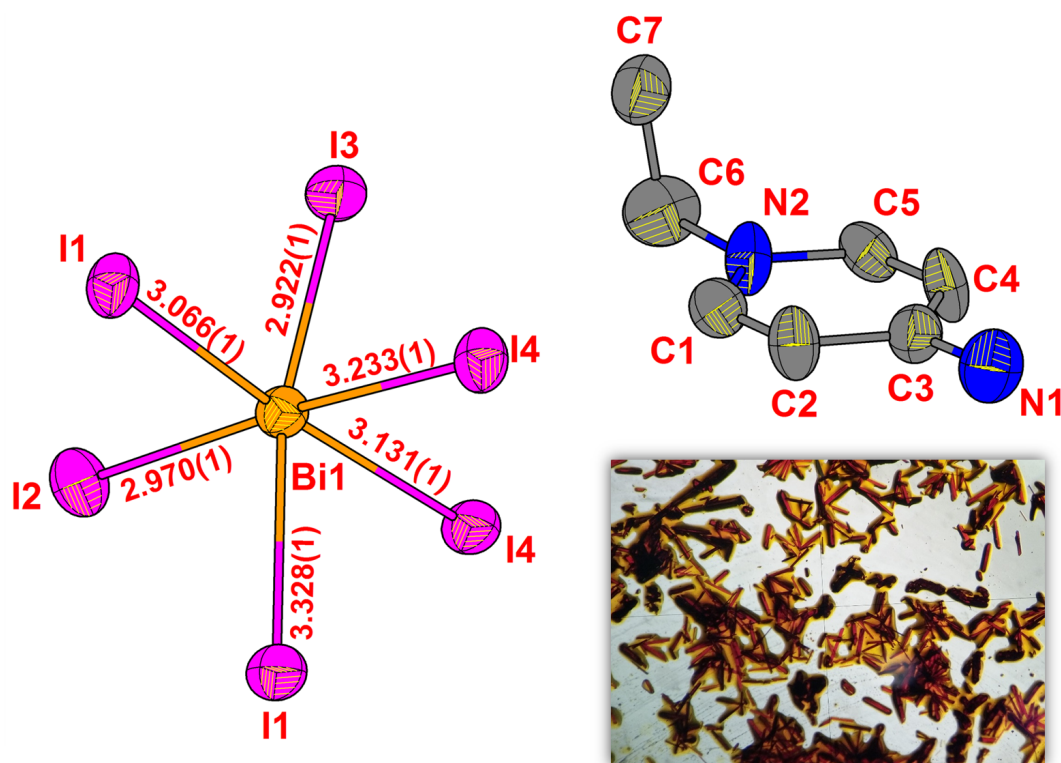


Abbildung 3.66: Kristalle von $(\text{NEtApy})_\infty^1[\text{BiI}_4]$ unter dem Mikroskop (links), sowie Darstellung der Kristallstruktur entlang der kristallographischen Achse *a* (rechts).

Kristallstruktur

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterparameter sind $a = 12,546(2)$ Å; $b = 16,626(2)$ Å; $c = 7,915(1)$ Å sowie $\beta = 100,467(9)^\circ$. Weitere Details sind Tabelle 3.24 zu entnehmen. Das herausstechende Motiv dieser Zusammensetzung ist die eindimensional verknüpfte $[\text{BiI}_4]^-$ -Kette, welche aus Bi^{3+} -Ionen gebildet wird, die oktaedrisch von sechs Iodid-Ionen umgeben sind. Von diesen koordinieren zwei (I2 und I3) terminal, zwei weitere (I1 und I4) verbrücken jeweils zwischen zwei Bismut-Kationen, sodass entlang der kristallographischen Achse *c* ein Strang aus doppelt kantenverknüpften Oktaedern entsteht, der mit der *Niggli*-Formel ${}_\infty^1[\text{BiI}_{2/1}^T \text{I}_{4/2}^K]^-$ zu beschreiben ist. Kristallographisch bestehen lediglich vier unterschiedliche Lagen für Iod, da I1 und I4 auf speziellen Lagen sitzen, welche diese durch Symmetrieeoperationen vervielfältigen. Um die Raumaufteilung zwischen anorganischer und organischer Untereinheit innerhalb

der Zelle zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 3.67 die Elementarzelle von $(NEtApy)_\infty^1[BiI_4]$ aus verschiedenen Blickwinkeln.

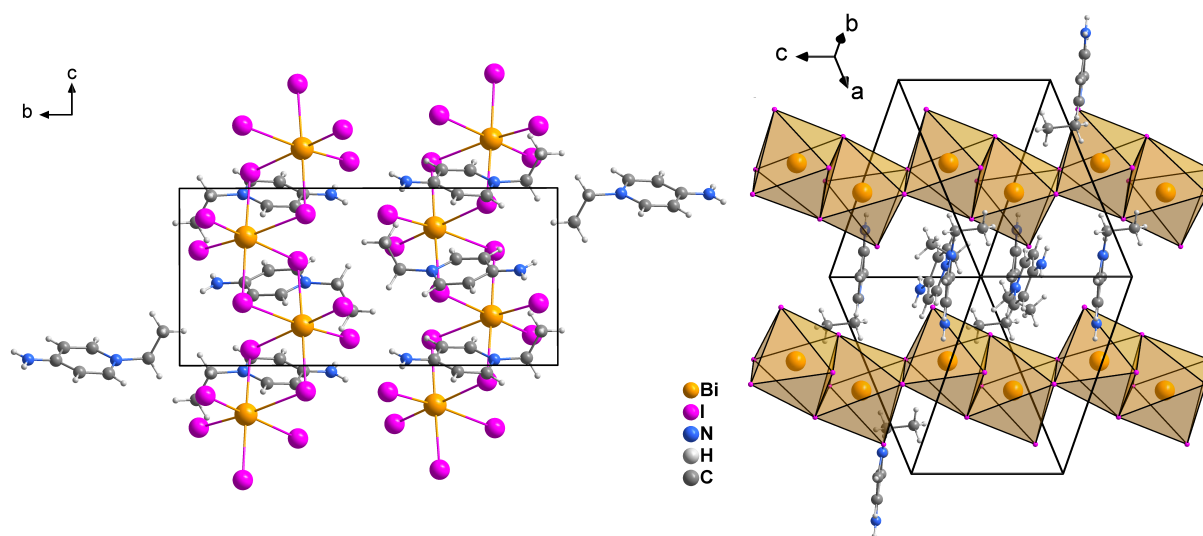


Abbildung 3.67: Elementarzelle mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse sowie entlang der Raumdiagonalen mit Darstellung der Koordinationspolyeder um Bismut.

Innerhalb des ${}_\infty^1[BiI_4]^-$ -Stranges treten mehrere Bi–I Abstände auf: Die terminal koordinierenden Iodide I2 und I3 haben naturgemäß eine mit 2,922(1) Å (Bi–I3) und 2,970(1) Å (Bi–I2) etwas kürzere Bindungslängen zu Bismut als die verbrückend koordinierenden Iodide I4 und I1. Da die Raute, welche von den Bi1-Lagen sowie I1 und I4 aufgespannt wird, nicht regelmäßig ist, treten hier gleich vier unterschiedliche Bi–I-Abstände auf, die von 3,066(1) bis 3,328(1) Å reichen (vgl. Abb. 3.68).

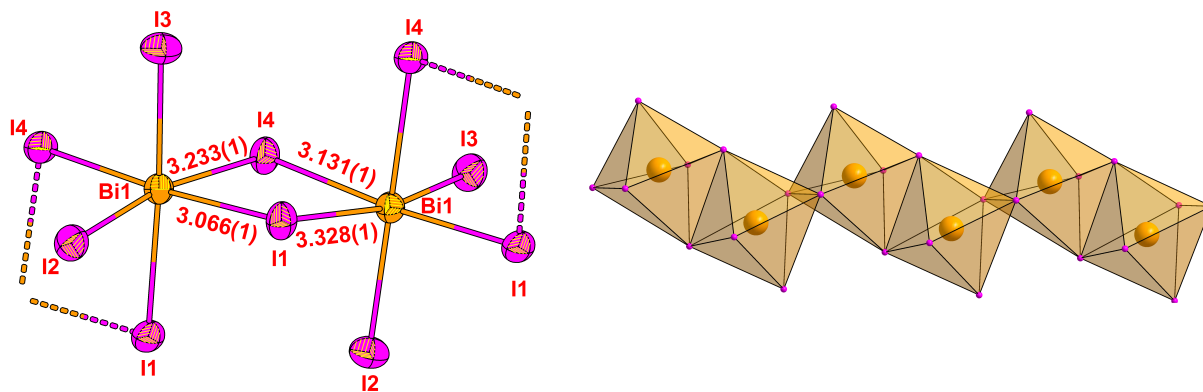


Abbildung 3.68: Links: Verknüpfungsmuster der Bi–I-Polyeder in ellipsoider Darstellung mit 50% Wahrscheinlichkeit sowie den Bi–I Abständen in Å. Rechts: Asymmetrische Einheit mit Benennung der Atome sowie einiger Abstände in Å.

Der Verbrückungsmodus der Oktaeder ist außerdem recht selten anzutreffen. Bislang ist in der *Cambridge Structural Database* (CSD, Stand: Dez. 2020) keine Verbindung mit einem ähnlichen eindimensionalen Strang aus beidseitig verknüpften Hexaiodobismutat-Oktaedern bekannt. Dennoch finden die geschilderten Abstandswerte gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Bindungslängen in einfach kantenverknüpften $[Bi_2I_{10}]^{4-}$ -Oktaedern.^[200–202]

Bei dem NEtApy^+ -Kation, welches *per se* eine positive Ladung trägt, besteht die Möglichkeit, in sauren Medien an der Amin-Funktion zusätzlich protoniert zu sein. Da die möglichen Ladungen des Moleküls im Kristallverbund somit zwischen +1 und +2 liegen, kann NEtApy ähnlich der *non innocent Ligands* in der Komplexchemie, hier als ein *non innocent cation* bezeichnet werden. Betrachtet man die Ladungsverhältnisse im anorganischen Teil $[\text{BiI}_4]$, sind Gesamtladungen des Komplexes von -1 für Bi^{3+} und +1 für Bi^{5+} theoretisch möglich, letzteres ist jedoch, aufgrund des stark oxidativen Charakters von Bi^{5+} , eher unwahrscheinlich. Da auch das Verhältnis von Bismut zu organischer Komponente bei 1:1 liegt, muss ein Molekül NEtApy die Ladungen einer $[\text{BiI}_4]^-$ -Spezies ausgleichen, womit NEtApy nur monokationisch vorliegen kann. Es ist anzunehmen dass sich diese positive Ladung, welche am aromatische Pyridinring sehr gut delokalisiert ist, auf die Basizität des freien Elektronenpaares an N1 auswirkt. Somit wird der pK_b -Wert erhöht, wodurch diese Amin-Funktion auch durch starke Säuren nicht protoniert wird. Dass eine weitere, nicht entdeckte Ionenspezies im Kristallgitter vorliegt, ist bei einem Restelektronendichtewert von $1,49 \frac{e^-}{\text{\AA}^3}$ unwahrscheinlich.

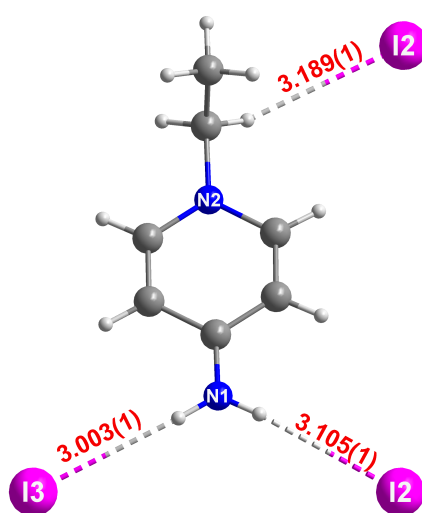


Abbildung 3.69: Illustration der vom NEtApy^+ -Kation ausgehenden Wasserstoffbrücken mit Abstände in Å.

Die kürzesten Kontakte des anorganischen Strangs mit dem NEtApy^+ -Kations sind die in Abbildung 3.69 gezeigten $\text{H} \cdots \text{I}$ -Wechselwirkung. Diese rangieren zwischen $3,003(1) \text{ \AA}$ ($\text{N1-H} \cdots \text{I3}$) und $3,189(1) \text{ \AA}$ ($\text{C6-H} \cdots \text{I2}$) und sind nach Jeffrey und Saenger^[140] als auch nach der in Kapitel 3.3.4.2 (genauer: Tab. 3.14, S. 64) entwickelten eigenen Kategorisierung, als schwache H-Brücken zu charakterisieren.

Kristallographische Details

Tabelle 3.24: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von $(\text{NEtAPy})_{\infty}^1[\text{Bi}_4]$.

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Bi}_4\text{N}_2$	Zellvolumen	$1623,7(3) \text{ \AA}^3$
Molare Masse	839,76 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	4
Kristallform / -farbe	rot-orange Rauten	Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3,435
Strahlungstyp	Mo-K α_1	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	0,3 · 0,2 · 0,1	Absorptionskoeffizient	22,469 mm^{-1}
Messtemperatur	150(2) K	F(000)	2320
Wellenlänge	0,71073 \AA	Gem. / unabhängige Reflexe	16783 / 3534
Kristallsystem	monoklin	R_{int}	0,063
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	—
Zelldimensionen	—	R_1 / wR_2	0,0561 / 0,1296
a	12,5467(14) \AA	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	16,626(2) \AA	R_1 / wR_2	0,0796 / 0,1471
c	7,9153(9) \AA	"Goodness of Fit" gegen F^2	1,120
β	100,467(9)°	Restelektronendichte	1,495 u. -2,693 $\text{e}\cdot\text{ \AA}^{-3}$
		CCDC	2062412

3.4.2.2 $(\text{NEtApy})_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8]$

Synthese

In einem Kristallisationsansatz wurden $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und *N*-Ethyl-4-aminopyridiniumbromid (NEtApyBr) zu gleichen Teilen in Wasser gegeben und anschließend mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt bis alle festen Bestandteile gelöst waren. Aus der gelblichen Mutterlösung kristallisierten binnen weniger Wochen hellgelbe oktaederförmige Kristalle, die in ihrem Habitus den von $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ähneln (s. Abb. 3.70). Die Kristalle sind stabil gegen mechanischen Druck und außerhalb der Mutterlösung über mehrere Monate lagerbar. Kristalline Nebenspezies waren nicht festzustellen. Die Röntgenbeugung erfolgte mit Mo-K α_1 Strahlung.

Kristallstruktur

$(\text{NEtApy})_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8]$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 15,977(1) \text{ \AA}$; $b = 11,850(6) \text{ \AA}$; $c = 16,131(1) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 101,946(6)^\circ$. Weitere Details sind Tabelle 3.25 zu entnehmen. Das Strukturmerkmal der anorganischen Einheit besteht aus doppelt Kantenverknüpften BiBr_6 -Oktaedern. Bismut in der Oxidationsstufe 3+ wird von sechs Bromid-Ionen oktaedrisch koordiniert. Da das Metallkation auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Positionen sitzt entstehen hierbei, durch Br5 und Br6 kantenverknüpfte Oktaeder zwischen Bi1 und Bi2. Ähnlich dem Verknüpfungsmuster der CuCl -Oktaeder in $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$, bildet sich ein Dimer indem eine weitere Schicht aus Bi_2Br_8 -Oktaedern so verbrückt, dass ein $[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$ -Polyeder entsteht, welcher an eine heterocubanartige Struktur erinnert. Dadurch sind Bromide mit unterschiedlichen Verbrückungsmodi beteiligt: Br2, Br3, Br4, Br7 und Br8 koordinieren terminal, Br1 und Br5 verbrücken zwischen Bi1 und Bi2 und Br6 koordiniert zu je drei Metallkationen. Anhand der *Niggli* Formel der anorganischen Einheit, welche als ${}^0[\text{BiBr}_{3/1}^f \text{Br}_{2/2}^k \text{Br}_{1/3}^k \text{BiBr}_{2/1}^f \text{Br}_{2/2}^k \text{Br}_{2/3}^k}]^{2-}$ formuliert werden kann, lässt sich die unterschiedliche Koordinationsweise der Bismut-Kationen erkennen, worin auch die kristallographisch ungleichen Positionen begründet sind.

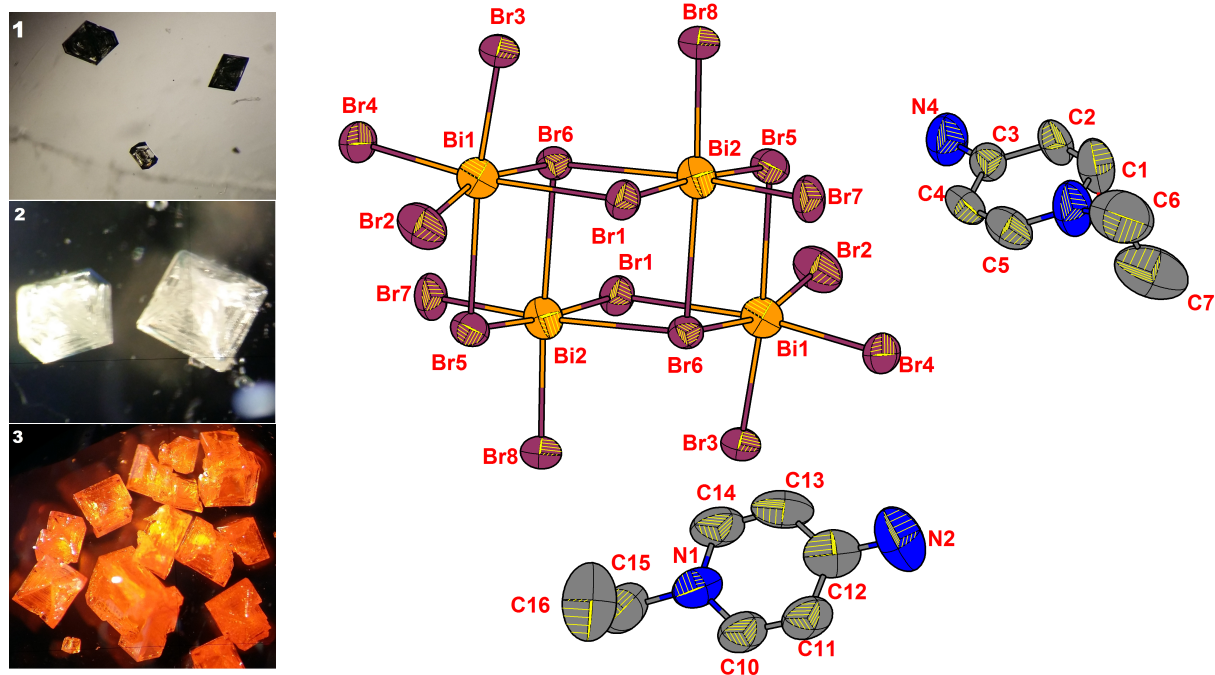


Abbildung 3.70: Links: Kristalle von $(NEtApy)_2[Bi_2Br_8]$ (1 + 2) und $CH_3NH_3PbBr_3$ (3) unter dem Mikroskop. Rechts: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome der vervollständigten asymmetrischen Einheit von $(NEtApy)_2[Bi_2Br_8]$ mit Benennung der Atome.

Außerdem dient die dimere anorganische Untereinheit $[Bi_4Br_{16}]^{4-}$ als Ankerpunkt für diverse Wasserstoff-Bromid Wechselwirkungen. Die terminal koordinierenden Bromide 3 und 8 bilden mit 2,880(1) und 2,894(1) Å schwache Wasserstoffbrücken zu den Amin-Protonen von N4 und den Ethylenwasserstoffatomen an C15. Das verbrückende Br5 bildet mit 2,729(1) Å eine etwas stärkere Wechselwirkung zu dem jeweils anderen Amin-Proton an N4. Diese sekundären Interaktionen bilden zusammen mit den Abständen innerhalb des $[Bi_4Br_{16}]^{4-}$ -Polyeders ein komplexes Gerüst, welches in Abbildung 3.71 gezeigt ist. Bisher sind in der Literatur nur wenige Cluster der Klasse $[Bi_xBr_{4x}]^{x-}$, für $x = 4$ ^[203,204] und $x = 6$ ^[205,206] bekannt. Die Bi-Br-Abstände stimmen, gemäß den Koordinationsmodi, mit denen in der Literatur für terminale,^[207] μ_2 -verbrückende^[208] und μ_3 -verbrückende^[206] Bromide geschilderten Abstände überein. Weitere nicht-kovalente Interaktionen, wie bspw. die von *Grabowski* beschriebenen "Pnicogen"-Wechselwirkungen,^[209] sind nicht festzustellen.

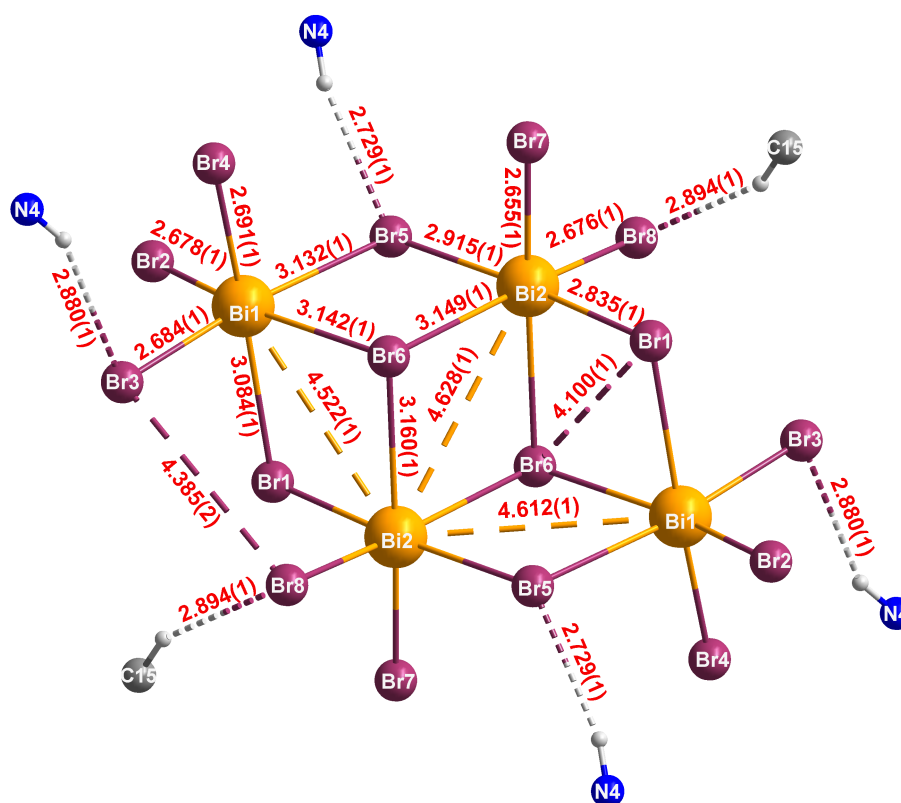


Abbildung 3.71: Verknüpfungsmuster des anorganischen $[\text{Bi}_4\text{Br}_{16}]^{4-}$ -Bausteins in $(\text{NEtApy})_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8]$ mit den wichtigsten Abständen in Å.

Anders als in stark sauren Medien erwartet, liegt das organische Kation am Amin-Stickstoff unprotoniert, und somit als Monokation vor. Die N3/4 Aminopyridin-Kationen bilden untereinander eine π - π -Wechselwirkung mit einer Bindungslänge von 3,819(1) Å aus. Ähnlich wie bei der auf Seite 40 beschriebenen artverwandten Verbindung $(\text{NPrApy})_2[\text{ZnI}_4]$ hat auch in dieser Struktur ein organisches Kation (N3/4) die Aufgabe, nicht-kovalente Wechselwirkungen aufzubauen, wohingegen das andere organische Kation (N1/2) lediglich zum Ladungsausgleich beiträgt. Die Ethylreste an den alkylierten Pyridinstickstoffen sind mäßig fehlgeordnet, jedoch nicht so stark, dass eine Verringerung der Symmetrie damit einhergeht. Allgemein sind die Werte der Gütefaktoren dieser Struktur für eine Messung bei Raumtemperatur, sehr gering. Vor allem der R_1 und wR_2 mit 5,2 und 7,2% gepaart mit mehr als 54.000 aufgenommenen Reflexen zeugen von der hohen Kristallinität dieser Verbindung.

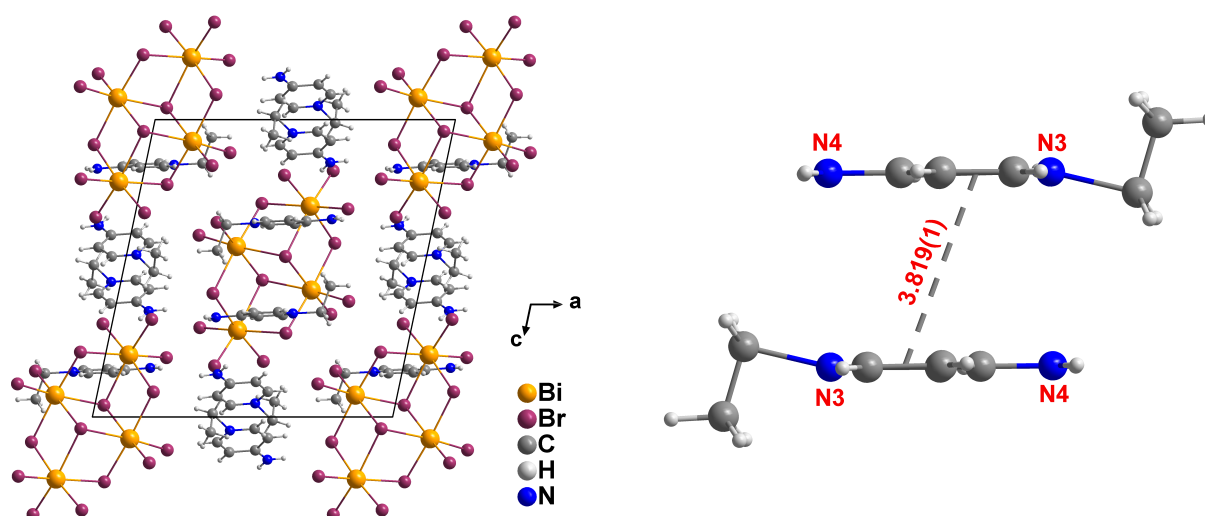


Abbildung 3.72: Elementarzelle von $(NEtApy)_2[Bi_2Br_8]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achse b (links) sowie Darstellung der π - π -Interaktionen zwischen den Aminopyridinium-Kationen mit teilweiser Atombenennung und Abständen in Å.

Betrachtet man die Anordnung der einzelnen Kompartimente in der Elementarzelle (Abb. 3.72) fällt auf, dass acht der $[Bi_4Br_{16}]^{4-}$ -Einheiten so auf den Ecken liegen, dass das Inversionszentrum innerhalb der Einheit genau mit der Zellecke übereinstimmt. Im Inneren der Zelle liegt eine weitere anorganische $[Bi_4Br_{16}]^{4-}$ -Einheit, die allerdings entlang der $[010]$ -Achse gespiegelt ist und somit dem Bravais-Gitter eine höhere Symmetrie verwehrt. Auf acht der Kantenmitten sowie auf zwei der Flächenmitten liegen die Aminopyridin-Kationen N3/4 genau mit dem Schwerpunkt der π - π -Bindung. Auf den zwei Flächenmitten entlang $[010]$ liegen paarweise die Aminopyridin-Kationen N1/2 und komplettieren somit die Packung der Elementarzelle. Obwohl die Bindungslängen der Wasserstoff- oder π -Wechselwirkungen etwas anderes vermuten lassen, handelt es sich bei $(NEtApy)_2[Bi_2Br_8]$ um eine hochkristalline Verbindung.

Kristallographische Details

Tabelle 3.25: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von $(NEtApy)_2[Bi_2Br_8]$.

Summenformel	$C_{14}H_{22}Bi_2Br_8N_4$	Zellvolumen	2988,1(4) Å ³
Molare Masse	1303,54 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	4
Kristallform / -farbe	hellgelbe Oktaeder	Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,898
Strahlungstyp	Mo-K α_1	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	0,3 · 0,2 · 0,15	Absorptionskoeffizient	22,469 mm ⁻¹
Messtemperatur	293(2) K	F(000)	2320
Wellenlänge	0,71073 Å	Gem. / unabhängige Reflexe	54684 / 5262
Kristallsystem	monoklin	R _{int}	0,0973
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/n$ (14)	Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	—
Zelldimensionen	—	R ₁ / wR ₂	0,0343 / 0,0671
a	15,9776(12) Å	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	11,8503(6) Å	R ₁ / wR ₂	0,0525 / 0,07267
c	16,1312(13) Å	"Goodness of Fit" gegen F ²	1,058
β	101,946(6)°	Restelektronendichte	1,10 u. -0,968 e·Å ⁻³
		CCDC	2062418

3.4.3 Strukturen mit dem Methylviologen Kation (MV^{2+})

3.4.3.1 $(MV)_3[BiCl_6]_2 \cdot 2 H_2O$

Synthese

In einem Kristallisationsansatz wurden Methylviologendiiodid (MVI_2) und $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ zu gleichen Teilen in halbkonzentrierter Salzsäure aufgelöst. Nach mehreren Wochen bei isothermen Verdampfen des Lösungsmittels auf Raumtemperatur bildeten sich fahlgelbe, rautenförmige Kristalle aus der Mutterlauge. Nach Strukturaufklärung mit Mo-Strahlung war ersichtlich, dass es sich hierbei um eine Verbindung der Summenformel $(MV)_3[BiCl_6]_2 \cdot 2 H_2O$ handelt, die bereits 1997 von *Kastner et al.*^[210] beschrieben wurde.

Kristallstruktur

Die Struktur kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 8,0058(4) \text{ \AA}$; $b = 12,1918(6) \text{ \AA}$; $c = 13,0804(7) \text{ \AA}$ mit den Winkeln $\alpha = 88,685(4)^\circ$; $\beta = 82,915(4)^\circ$ sowie $\gamma = 73,868(4)^\circ$. Weitere Details dieses Datensatzes und der Referenz von *Kastner et al.* sind Tabelle 3.26 zu entnehmen. Bismut in der Oxidationsstufe 3+ bildet isolierte $[BiCl_6]^{3-}$ -Oktaeder, die in der Elementarzelle auf allen vier Kantenmitten entlang [001] sowie auf zwei der Flächenmitten der [110]-Ebenen sitzen (vgl. Abb 3.73). Die kristallographische Lage der Oktaeder ist bei beiden beschriebenen Positionen unterschiedlich, der dichteste Abstand hierbei besteht zwischen Bi1 und Bi1 und beträgt $8,00 \text{ \AA}$. Das Methylviologen Dikation sitzt mit dem Schwerpunkt der zentralen C–C Bindung auf den vier Kantenmitten entlang [100]. In gleicher Weise ist es auf den zwei Flächenmitten der [011]-Ebenen sowie in der Zellenmitte positioniert. Die kristallographischen Lagen der MV^{2+} -Kationen auf den Flächenmitten, den Kantenmitten und dem Rauminneren unterscheiden sich hierbei, sodass die asymmetrische Einheit aus drei dieser Kationen besteht. Zwei Moleküle Kristallwasser komplettieren die Packung der Elementarzelle.

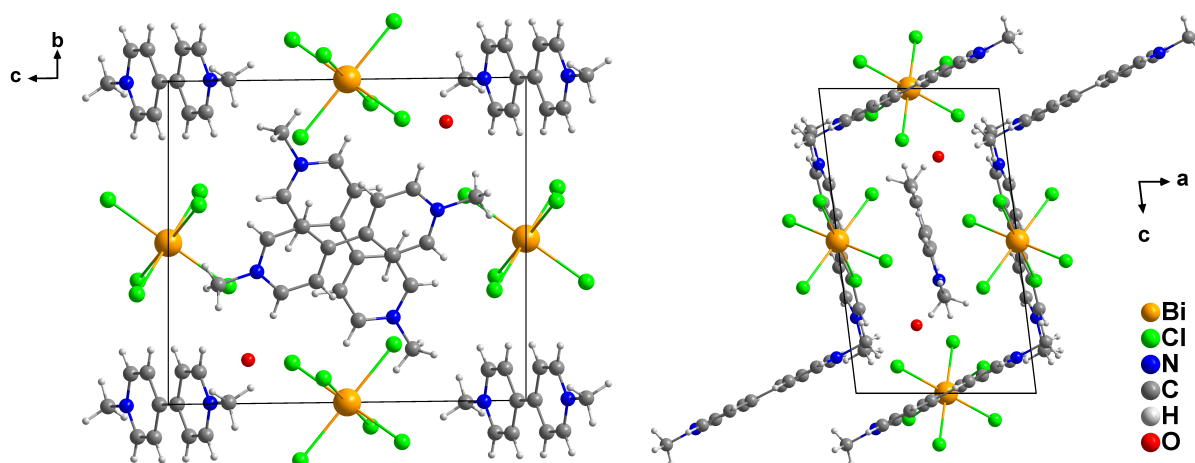


Abbildung 3.73: Elementarzelle von $(MV)_3[BiCl_6]_2 \cdot 2 H_2O$ entlang der kristallographischen Achsen a (links) und b (rechts).

Die Bi–Cl-Abständen in der Oktaedern (Abb. 3.74) rangieren von $2,692(2) \text{ \AA}$ (Bi1–Cl1) und $2,727(1) \text{ \AA}$ (Bi2–Cl4), und stehen in guter Übereinkunft mit den der Literatur bekannten Werte für unverknüpfte Oktaeder dieser Art.^[211–213] Die hier zu finden Stöchiometrie von drei MV^{2+} -Kationen auf zwei Bi^{3+} -Kationen findet sich so auch in der in Kapitel 3.4.3.2 beschriebenen Verbindung $(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$ wieder.

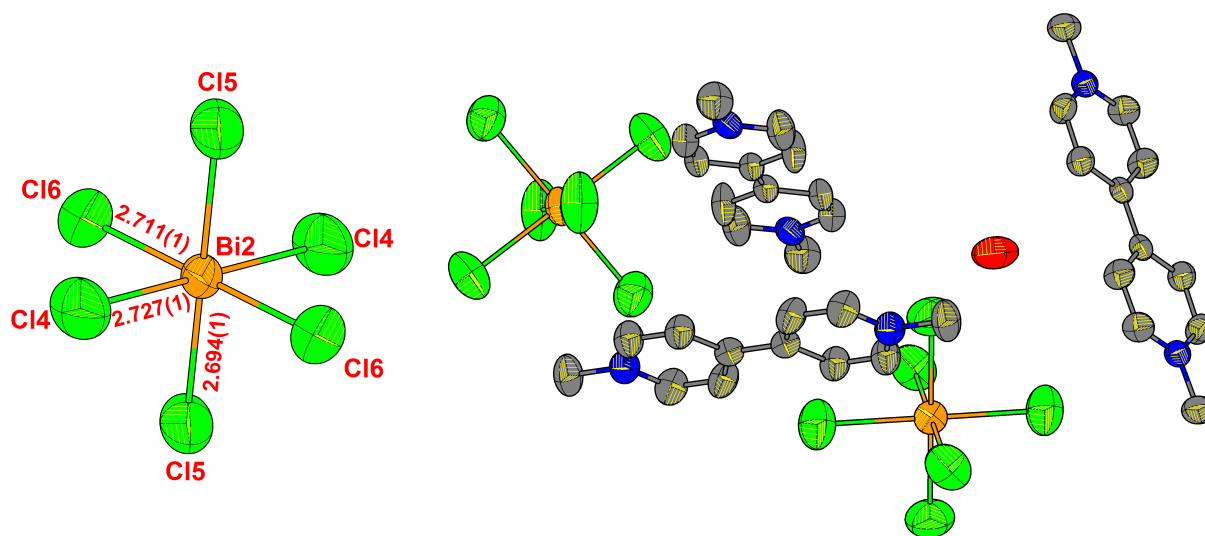


Abbildung 3.74: Ellipsoide Darstellung einiger Elemente in $(MV)_3[BiCl_6]_2 \cdot 2 H_2O$: Links: $[BiCl_6]^{3-}$ -Oktaeder mit Atombenennung und Abständen in Å. Rechts: Asymmetrische Einheit.

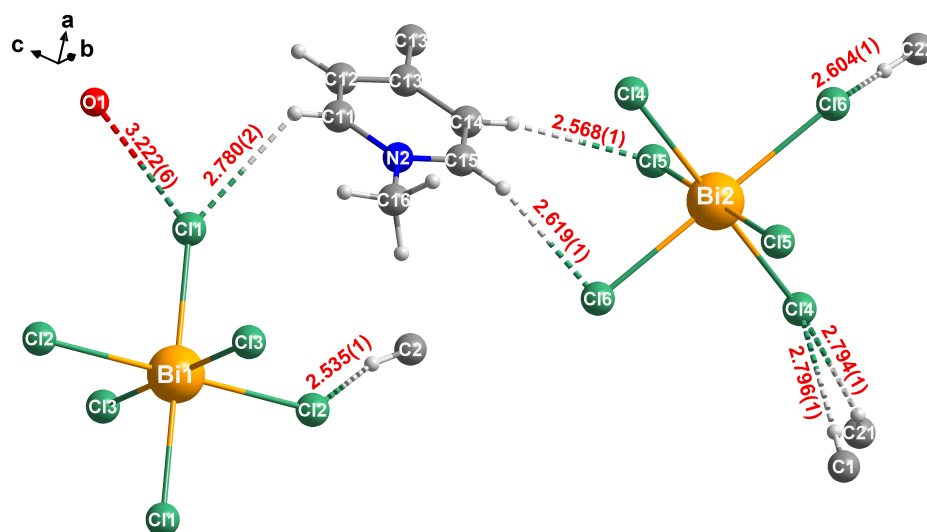


Abbildung 3.75: Illustration der Wasserstoffbrücken der MV^{2+} -Kationen an die anorganischen $[BiBr_6]^{3-}$ -Oktaeder mit Benennung der Atome und Abständen in Å.

Ähnlich wie in der in Kap. 3.4.2.2 diskutierten Verbindung $(NEtApy)_2[Bi_2Br_8]$ dient auch hier die anorganische Untereinheit $[BiCl_6]^{3-}$ als Ankerpunkt mehrerer schwacher Wasserstoffbrückenwechselwirkungen (Abb. 3.75). Insgesamt werden sieben Wechselwirkungen mit einer Bindungslänge von 2,535(1) bis 2,780(2) Å zwischen C-ständigen Wasserstoffatomen und Chloriden ausgebildet. Hinzu kommt eine Wasserstoffbrücke ausgehend von den nicht verfeinerten Protonen des Wassermoleküls, die mit einer Bindungslänge von 3,222(6) Å zwischen O1 und Cl1 als schwach einzustufen ist. Interaktionen der π -Systeme unter den MV^{2+} -Kationen sowie weitere sekundäre Wechselwirkungen sind nicht festzustellen.

Kristallographische Details

Tabelle 3.26: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von $(MV)_3[BiCl_6]_2 \cdot 2(H_2O)$.

Datensatz Quelle	$(MV)_3[BiCl_6]_2 \cdot 2(H_2O)$ Diese Arbeit	$(MV)_3[BiCl_6]_2 \cdot 2(H_2O)$ Kastner <i>et al.</i> [210]
Summenformel	$C_{36}H_{46}Bi_2Cl_{12}N_6O_2$	$C_{36}H_{46}Bi_2Cl_{12}N_6O_2$
Molare Masse	1438,19 g/mol	1438,19 g/mol
Kristallform / -farbe	hellgelbe Rauten	hellgelbe Kristalle
Kristallgröße / mm	0,35-0,25-0,15	0,34-0,28-0,22
Strahlungstyp	Mo-K α_1	Mo-K α_1
Messtemperatur	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P \bar{1} (2)$	$P \bar{1} (2)$
Zelldimensionen	—	—
a	8,0058(4) Å	7,970(2) Å
b	12,1918(6) Å	12,158(2) Å
c	13,0804(7) Å	13,039(3) Å
α	88,685(4)°	88,76(1)°
β	82,915(4)°	83,01(1)°
γ	73,868(4)°	73,86(1)°
Zellvolumen	1216,99(11) Å ³	1204,6(5) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1	1
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	1,957	1,977
Absorptionskorrektur	numerisch	semi-empirisch
Absorptionskoeffizient	7,918 mm ⁻¹	8,000 mm ⁻¹
F(000)	686	k. A.
Gemessene / unabhängige Reflexe	34879 / 6545	3586 / 2918
R_{int}	0,0456	k. A.
Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$) R_1 / wR_2	0,0279 / 0,0576	0,0343 / 0,0952
R-Werte (sämtliche Daten) R_1 / wR_2	0,0486 / 0,0650	0,0398 / 0,1018
"Goodness of Fit" gegen F^2	1,029	1,060
Restelektronendichte	0,75 u. -1,84 e·Å ⁻³	1,092 u. -1,054 e·Å ⁻³

3.4.3.2 $(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$

Synthese

Methylviologendiiodid (MVI_2) und $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ wurden in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Dabei wurden unterschiedliche molare Verhältnisse ausprobiert, welche im Experimentellen Teil ab Seite 165 angeführt sind. Der Kristallisationsansatz bei dem Viologen und Bismutnitrat in einem Verhältnis von 1:1 eingesetzt wurden, führte zu einer farblosen Mutterlauge, aus der binnen wenigen Tagen dunkelrote oktaederförmige Kristalle ausfielen. Teilweise alterten diese Lösungen, färbten sich mit der Zeit hellgelb und bildeten statt roten, gelbe Oktaeder aus. Die unterschiedlichen Kristallisationslösungen sowie Kristallspezies sind in Abbildung 3.76 dargestellt. Abgesehen dieser beider Spezies wurden keine kristallinen Nebenspezies beobachtet. Da der Alterungsprozess eine Dauer von nur wenigen Tagen hatte konnten auch keine Zwischenspezies beobachtet werden. Nach Strukturaufklärung mit Mo- und Cu-Strahlung konnten die gelben Oktaeder als interhalidhaltige Verbindung $(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$ charakterisiert werden, wohingegen die roten Oktaeder als 1:1 Verbindung $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$ identifiziert werden konnten. Diese ist in Kapitel 3.4.3.3 ab Seite 103 beschrieben.

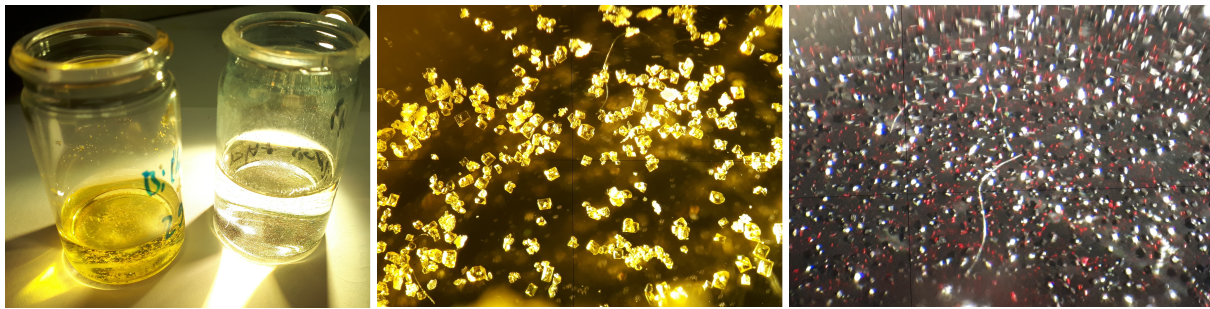


Abbildung 3.76: V.l.n.r.: Kristallisationsansätze von $(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$ und $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$ sowie Kristalle von $(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$ (gelbe Spezies) und $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$ (dunkelrote Spezies) unter dem Mikroskop.

Kristallstruktur

$(MV)_3[Bi_2Cl_9]_2(ICl_2)_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/m$ mit je zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 11,5814(3) \text{ \AA}$; $b = 20,1506(6) \text{ \AA}$; $c = 11,7636(4) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 91,102(1)^\circ$. Weitere Details dieses Datensatzes und der Strukturlösung von $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$ sind Tabelle 3.27 auf Seite 103 zu entnehmen. Bismut in der Oxidationsstufe 3+ wird von sechs Chloriden oktaedrisch koordiniert. Jeweils zwei dieser Oktaeder bilden eine flächenverknüpfte dimere Einheit mit der Formel $[Bi_2Cl_9]^{3-}$, wobei die gemeinsame Fläche eine Spiegelebene darstellt und so lediglich eine kristallographische Bi-Lage vorhanden ist. Der kürzeste Bi...Bi Abstand beträgt $3,8016(6) \text{ \AA}$. Ein diese Struktur auszeichnendes Motiv ist die Bildung einer Interhalogenid-Spezies: Ein Iod-Atom bildet zusammen mit zwei Chloriden ein $(ICl_2)^-$ -Anion. Im Gegensatz zum Triiodid-Monoanion I_3^- , bei dem keine klare Ladungszuweisung stattfindet^[93], deutet eine Elektronegativitätsdifferenz von etwa 0,6^[214] bei Iod und Chlor darauf hin, dass Iod im $[ICl_2]^-$ in der Oxidationsstufe +1 vorliegt.

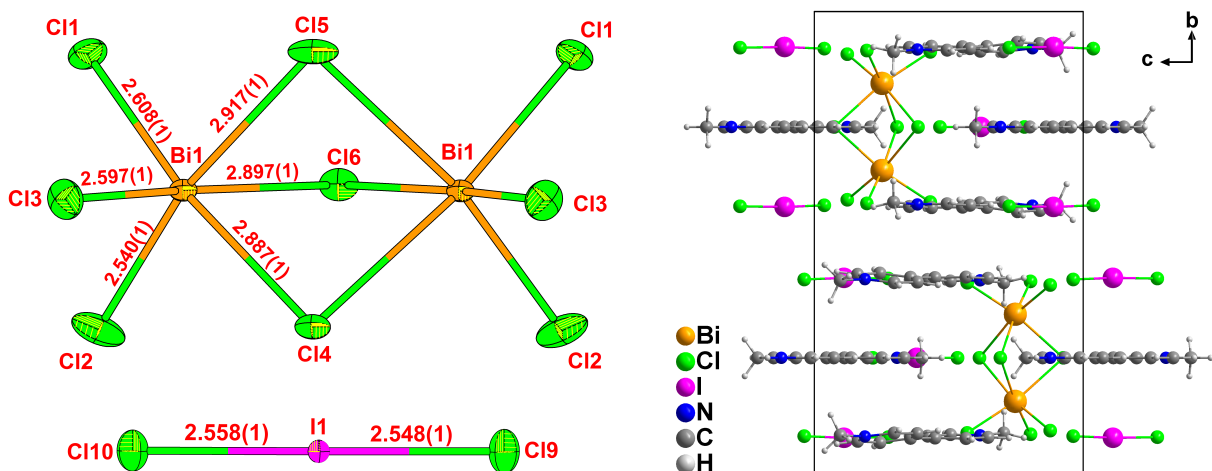


Abbildung 3.77: Links: Ellipsoide Darstellung der $[Bi_2Cl_9]^{3-}$ -Einheit und des Interhalogenid-Anions $(ICl_2)^-$ mit Atombenennung und einiger wichtiger Abstände in \AA . Rechts: Elementarzelle entlang der kristallographischen Achse a .

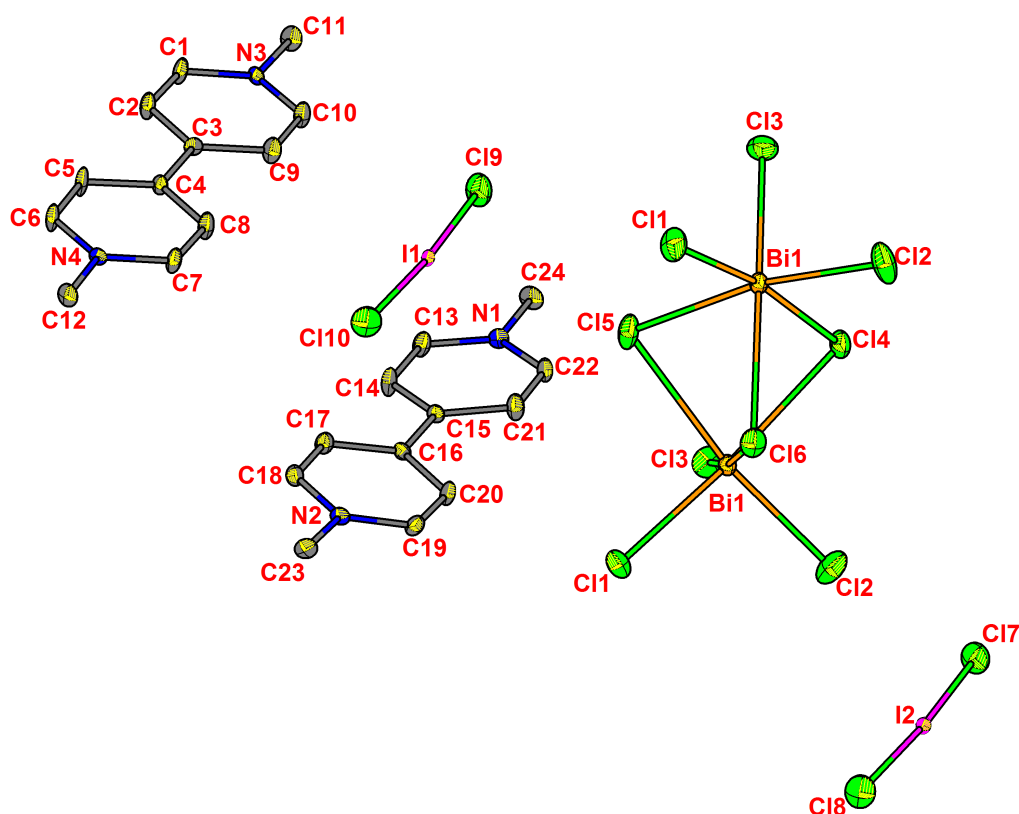


Abbildung 3.78: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit von $(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$. Der $[Bi_2Cl_9]^{3-}$ -Doppeloktaeder wurde der Übersichtlichkeit halber vervollständig dargestellt.

Die I–Cl Abstände liegen mit 2,548(1) und 2,558(1) Å im Bereich der in der Literatur geschilderten Werte.^[215–217] Ebenso verhält es sich mit den Bi–Cl-Bindungsabständen im $[Bi_2Cl_9]^{3-}$ -Anion.^[218–220] Abbildung 3.77 zeigt die komplexen anorganischen Anionen $[Bi_2Cl_9]^{3-}$ und $[ICl_2]^-$ in ellipsoider Darstellung, mit einigen Abständen sowie die Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achse a . Das organische Kation $(MV)^{2+}$ liegt hierin auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen und besitzt eine Länge von etwa 10 Å (C11–C12: 9,967(6) Å). Die Pyridinring-Ebenen der Methylviologen-Dikationen sind intramolekular coplanar arrangiert, und intermolekular parallel zur [101]-Ebene angeordnet.

Aus der in Abbildung 3.78 gezeigten ellipsoiden Darstellung der asymmetrischen Einheit wird, auf kristallographischer Ebene, eine weitere Eigenart dieser Struktur deutlich. Obwohl die Elementarzelle ein 3:2:3 Verhältnis zwischen MV^{2+} , Bi^{3+} und $(ICl_2)^{2-}$ offenbart, spiegelt die asymmetrische Einheit ein 2:1:2 Verhältnis wieder. Dies liegt daran, dass das Viologen Kation N3/4 sowie das (ICl_2) -Anion um I2 auf speziellen Symmetriezentren positioniert sind, durch welche diese Spezies einmal öfter in die Zelle projiziert werden, als die entsprechenden Spezies auf den anderen kristallographischen Lagen.

Kristallographische Details

Tabelle 3.27: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von $(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$ und $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$.

Datensatz Quelle	$(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$ Diese Arbeit	$(MV)[BiCl_2I_3]$ Diese Arbeit	$(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$ Pasquier <i>et al.</i> ^[221]
Summenformel	$C_{36}H_{42}Bi_2Cl_{15}I_3N_6$	$C_{12}H_{14}BiCl_2I_3N_2$	—
Molare Masse	1889,16 g/mol	846,83 g/mol	—
Kristallform / -farbe	hellgelbe Oktaeder	dunkelrote Oktaeder	—
Kristallgröße / mm	0,35-0,25-0,15	0,3-0,2-0,15	0,1-0,1-0,1
Strahlungstyp	Cu-K α_1	Mo-K α_1	Mo-K α_1
Messtemperatur	100(2) K	170(2) K	293(2) K
Wellenlänge	1,54178 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin	kubisch	tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/m (14)$	$P 4/mnc (128)$	$P 4nc (104)$
Zelldimensionen	—	—	—
a	11,5814(3) Å	12,5924(8) Å	12,5278(10) Å
b	20,1506(6) Å	12,5924(8) Å	12,5278(10) Å
c	11,7636(4) Å	12,5924(8) Å	12,6511(7) Å
β	91,1020(10)°	90°	90°
Zellvolumen	2744,79(14) Å ³	1996,8(3) Å ³	1985,5(3) Å ³
Formeleinh. p. Elemen.	2	4	4
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,286	5,621	2,833
Absorptionskorrektur	multi-scan	numerisch	—
Absorptionskoeffizient	32,688 mm ⁻¹	27,457 mm ⁻¹	13,806 mm ⁻¹
F(000)	1760	2992	1504
Gem. / unabh. Reflexe	45200 / 5569	22581 / 1422	26088 / 4044
R_{int}	0,0484	0,0864	0,0438
Endgült. R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	—	—	—
R_1 / wR_2	0,0206 / 0,0474	0,0457 / 0,1497	0,0348 / 0,0731
R-Werte (sämtl. Daten)	—	—	—
R_1 / wR_2	0,0231 / 0,0484	0,0706 / 0,1618	0,0789 / 0,0840
"Goodness of Fit" gegen F^2	1,093	1,018	1,029
Restelektronendichte	0,89 u. -0,87 e·Å ⁻³	1,14 u. -1,95 e·Å ⁻³	1,27 u. -1,61 e·Å ⁻³
CCDC	2062417	—	—

3.4.3.3 $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$

Synthese

Die Synthese von $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$ ist zusammen mit der von $(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$ in Kapitel 3.4.3.2 ab Seite 100 beschrieben. Nach Identifikation der roten Kristallspezies als $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$, zeigte eine Literaturrecherche, dass die Verbindung im Jahre 2011 von Pasquier *et al.*^[221] im *Journal of the American Society* veröffentlicht wurde. Um etwaige Unterschiede zu einer Messung bei tiefen Temperaturen festzustellen, wurde auf das Aufnehmen eines eigenen Datensatzes dennoch nicht verzichtet.

Kristallstruktur

Die Messung des Datensatzes erfolgte bei 170 K, wohingegen Pasquier *et al.* eine Messung bei Raumtemperatur durchführten. $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$ kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in einer kubisch primitiv zentrierten Zelle. Die Strukturlösung erfolgte in der tetragonalen Raumgruppe $P 4/mnc$, wohingegen die in der Literatur beschriebene Zelle tetragonal ist und in der tetragonalen

Raumgruppe $P 4nc$ gelöst wurde. Nähere Details zu den Strukturlösungen von $(MV)_{\infty}^1[BiCl_2I_3]$ und $(MV)_3[Bi_2Cl_9](ICl_2)_3$ sowie den Literaturdaten sind Tabelle 3.27 auf Seite 103 zu entnehmen. Zentrales Element dieser Struktur ist ein eindimensionaler Strang aus eckenverknüpften Bi(III)-Halid Oktaedern. Das Metallkation liegt auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen, da zwei separate Oktaeder gebildet werden. Bi1 bildet mit den vier Chloriden (C1) und mit zwei Iodiden (I2) einen leicht entlang der Längsachse elongierten Oktaeder. Der zweite Polyeder entsteht um Bi2 mit sechs Iodiden der Lage I1 und I2. Entlang des Strangs entstehen so zwei Arten von Oktaedern. Gemischthalogenidische Oktaeder der Zusammensetzung $[BiCl_4I_2]^{3-}$ und vollständig iodidische Oktaeder der Formel $[BiI_6]^{3-}$. Entlang der verknüpfenden Achse des Strangs ergeben sich so ein längerer (Bi2–I2: 3,205(2) Å) und ein kürzerer (Bi1–I2: 3,091(2) Å) Bi–I Abstand. Abbildung 3.79 zeigt die asymmetrische Einheit sowie einige Bilder der Kristallisationsansätze von $(MV)_{\infty}^1[BiCl_2I_3]$.

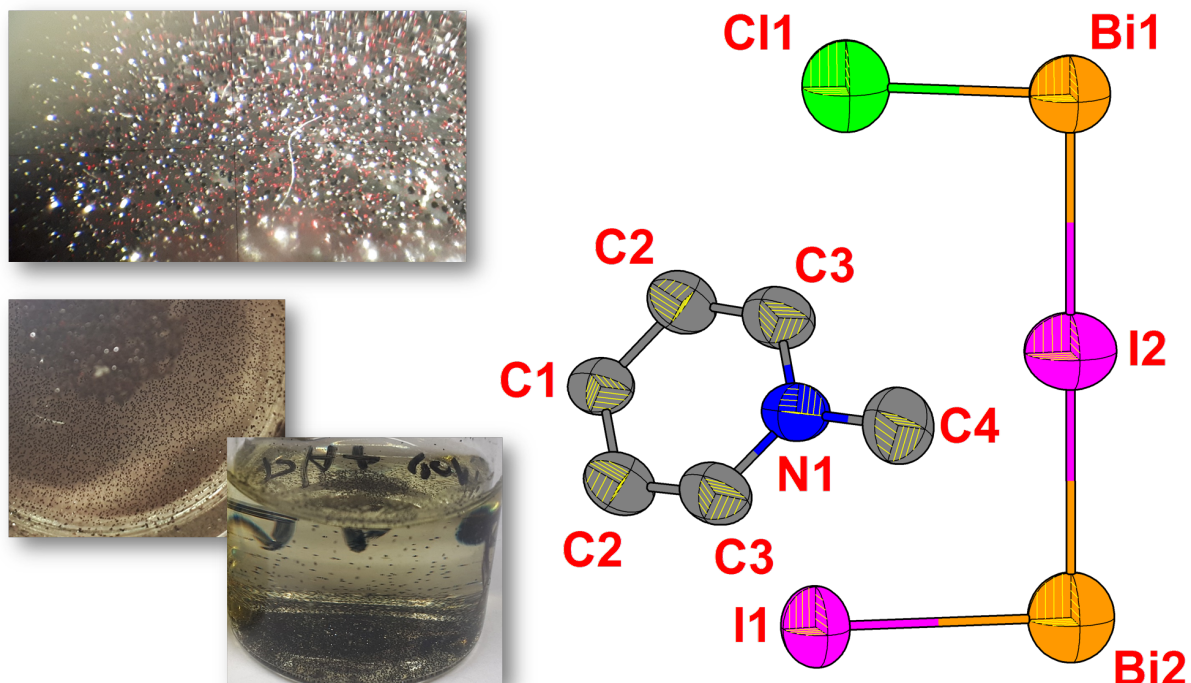


Abbildung 3.79: Ellipsoide Darstellung der asymmetrischen Einheit von $(MV)_{\infty}^1[BiCl_2I_3]$ mit 50% Wahrscheinlichkeit mit einigen Aufnahmen von Kristallen in der Mutterlösung unter dem Mikroskop.

Bedingt durch die vierzählige Symmetrieachse, welche jeder tetragonalen Raumgruppe unterliegt, besitzen die Bismut-Halid Oktaeder eine quadratische Grundfläche. Vergleicht man den $[BiI_6]^{3-}$ und den $[BiCl_4I_2]^{3-}$ -Oktaeder, liegen diese Grundflächen jedoch nicht genau deckungsgleich übereinander. Mit Blick entlang des Stranges, beträgt die Verdrillung um die Bi1–I2–Bi2-Achse ca. 20° (Abb. 3.80) was allgemein, wie in Abbildung 3.81 dargestellt, zu einer größeren Beanspruchung des Raumes durch den polyanionischen Strang führt. Die Bi–Halid-Abstände innerhalb des Stranges stimmen gut mit denen von *Pasquier* und weiteren in der Literatur bekannten, isolierten und einsdimensional verknüpften Oktaedern der Form $[BiCl_6]^{3-}$, ${}^{\infty}_1[BiCl_5]^{2-}$, ${}^{[223]} [BiI_6]^{3-}$ ${}^{[224]}$ und ${}^{\infty}_1[BiI_5]^{2-}$, ${}^{[225]}$ überein. Wegen der niederen Symmetrie der Raumgruppe $P 4nc$ schildern *Pasquier* und Kollegen in ihrer Struktur sogar unterschied-

liche Abstände für Bi2–I2.

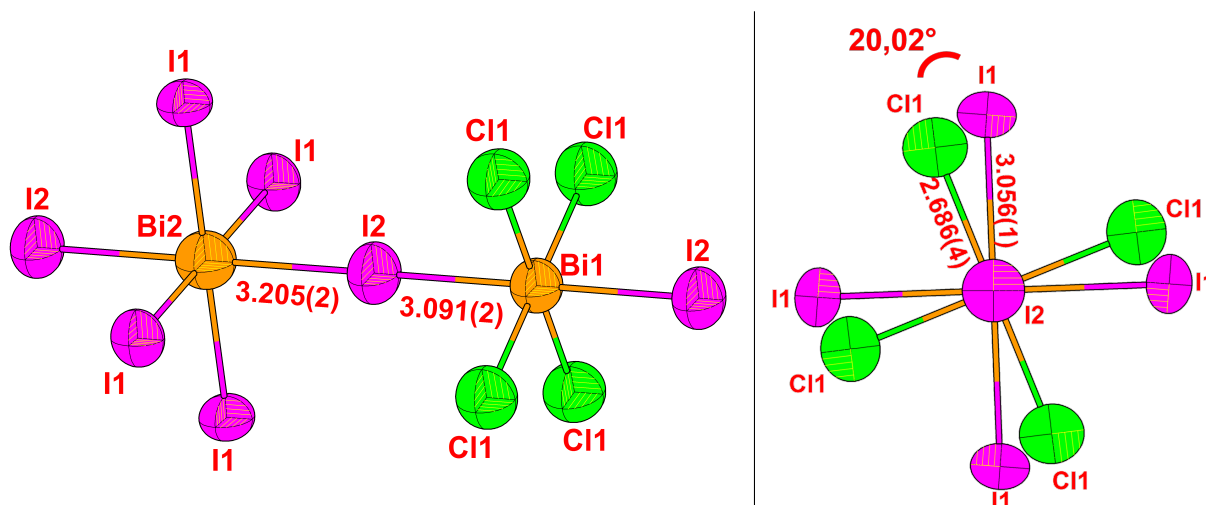


Abbildung 3.80: Ellipsoide Darstellung des polyanionischen Strangs ${}^1[\text{BiCl}_2\text{I}_3]^{2-}$ aus der Seitenansicht (links) sowie Draufsicht (rechts) mit wichtigen Abständen (in Å) und Winkeln.

Das organische Kation liegt beidseitig methyliert als Dikation MV^{2+} vor. Aufgrund des Symmetrieelements auf dem das Methylkohlenstoffatom liegt, mussten die daran befindlichen Wasserstoffatome gemäß einer fehlgeordneten Methylgruppe verfeinert werden. Die Ebenen der beiden Pyridinringe sind zueinander um 71° gekippt. Diese Torsion geschieht aus sterischen Gründen, da die aromatischen Ringe des organischen Kations, wie in den Abbildungen 3.81 und 3.82 dargestellt, zwischen den Iodiden der quadratischen Grundfläche der $[\text{BiI}_6]^{3-}$ -Oktaeder regelrecht eingeklemmt werden. Für eine Wechselwirkung im Sinne einer π -Halid-Interaktion ist der Abstand des Aromat-Zentroiden zu einem der Iodide mit 4 \AA jedoch zu groß. Dies zeigt, dass der anorganische Teil dieser Verbindung durch den o.g. Verdrehungswinkel der Oktaedergrundflächen von 20° und die damit einhergehende größere Raumerfüllung, das organische Kation in eine Position zwingt, um somit die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen organischer und anorganischer Untereinheit zu maximieren. Dies ist bemerkenswert, da Verbindungen wie $(\text{MV})_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]_2(\text{ICl}_2)_3$ oder $(\text{MV})_3[\text{BiCl}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigen, dass MV^{2+} ebenso planar im Kristallgitter vorliegen kann.

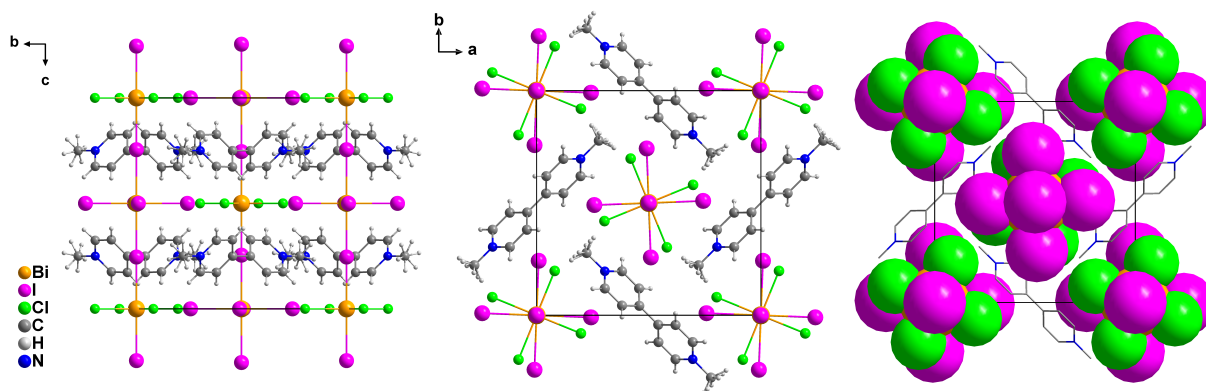


Abbildung 3.81: Elementarzelle von $(\text{MV})_3[\text{BiCl}_2\text{I}_3]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achsen a (links) und c (mittig) im "Ball and Stick"-Modell sowie in einer raumfüllenden Darstellung der anorganischen Stränge (rechts).

Da dieses die einzige in dieser Arbeit beschriebene Verbindung ist, welche im kubischen System kristallisiert, ist es lohnenswert die Schichtfolge entlang der kristallographischen Achse c am Beispiel der vorderen Kubusfläche $[101]$ zu betrachten (Abb. 3.82). Alle Zellecken werden von Bismut-Kationen der $[\text{BiCl}_4\text{I}_2]^{3-}$ -Oktaeder besetzt. Das Kation der $[\text{BiI}_6]^{3-}$ -Oktaeder besetzt den Platz entlang $[001]$ auf halber Zellenhöhe ($H = 0,5$). Zwei der organischen Kationen liegen nun dazwischen auf Höhe $H = 0,25$ und $H = 0,75$ genau so, dass der Schwerpunkt der zentralen C-C-Bindung (gelb) genau mit dem Zentroiden der Flächenmitte (rot) und den jeweiligen Kantenmitten übereinstimmt. Das von dem auf $H = 0,5$ befindlichen $[\text{BiI}_6]^{3-}$ -Oktaeder in die Flächenmitte hineinragende Iodid, lässt außerdem einen $3,24 \text{ \AA}$ großen Raum zwischen sich und der Flächenmitte (rot). Da dies in etwa $\frac{1}{4}$ der Länge der Gittervektoren entspricht entsteht eine homogene dichte Packung, die sich vor allem, wie bereits erläutert, durch starke elektrostatische Interaktionen des organischen Kations zum polyanionischen anorganischen Strang auszeichnet. Eigenschaften wie die Sprödigkeit der Kristalle, sowie hervorragende Kristallinität, welche aus den Fehlerparametern des Datensatzes und der Zahl der aufgenommenen Reflexe hervorgeht, unterstreichen das salzartige Verhalten von $(\text{MV})_{\infty}^1[\text{BiCl}_2\text{I}_3]$.

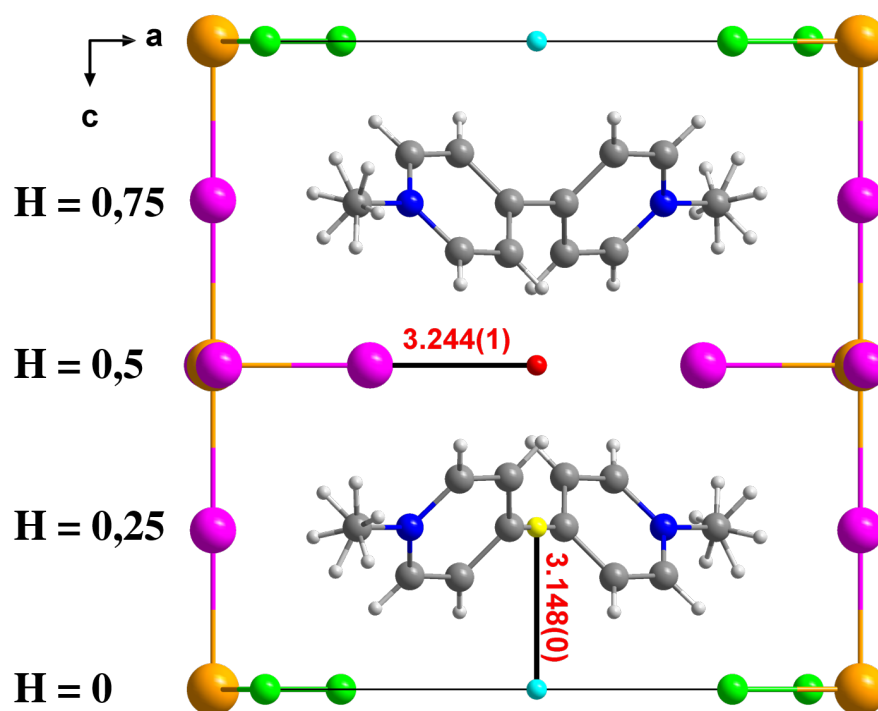


Abbildung 3.82: Alle auf der vorderen Kubusfläche liegenden Entitäten in $(\text{MV})_{\infty}^1[\text{BiCl}_2\text{I}_3]$ mit ausgezeichneten Punkten auf der Fläche sowie eingetragener Ganghöhe H . Türkis: Kantenmitte, Rot: Flächenmitte, Gelb: Zentroid von Türkis und Rot.

Kristallographische Details

Kristallographische Details befinden sich in Tabelle 3.27 auf Seite 103.

3.4.4 Strukturen mit *N,N'*-Azopyridinen (Azpy)

3.4.4.1 (4,4'-AzpyH₂)[BiCl₅]

Synthese

In diesem Ansatz wurden 4,4'-Azopyridin und Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O zu gleichen Teilen in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und für ca. 30 min bei 60 °C erhitzt. Aus der entstandenen dunkelroten Mutterlösung bildeten sich binnen mehreren Tagen rote blockförmige Kristalle. Wie in Abbildung 3.83 illustriert treten keine weitere kristalline Nebenfraktionen auf. Des Weiteren sind die Kristalle stabil an Luft und halten mechanischem Druck recht gut stand.

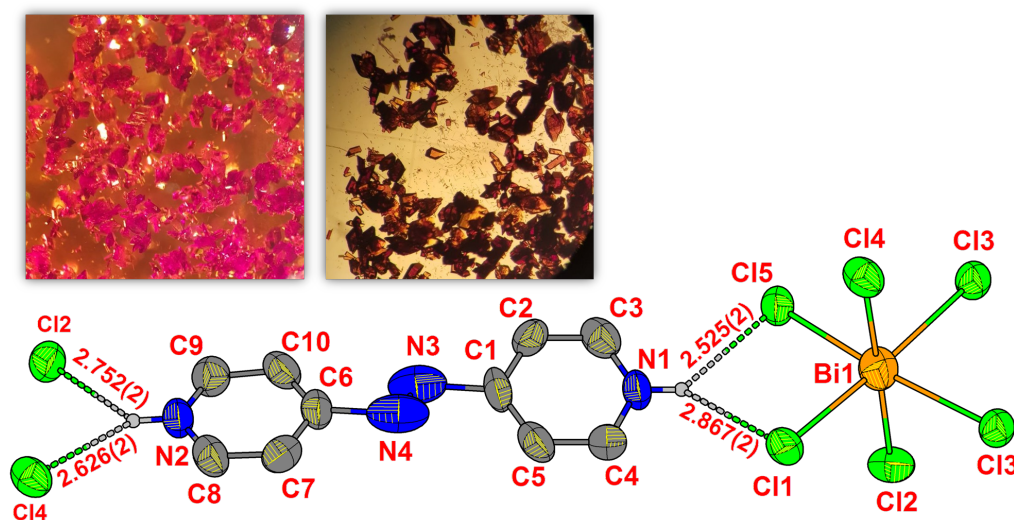


Abbildung 3.83: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome mit 50% Wahrscheinlichkeit (mit Ausnahme der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffe) einer vervollständigten asymmetrischen Einheit von (4,4'-AzpyH₂)[BiCl₅] mit Atombenennung und Abständen in Å sowie Kristalle unter Durch- und Aufsicht.

Kristallstruktur

Diese Bismut-Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C* 2/*c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 18,723(1)$ Å; $b = 12,472(7)$ Å; $c = 13,899(7)$ Å sowie $\beta = 95,567(4)^\circ$. Bismut in der Oxidationsstufe +3 wird oktaedrisch von sechs Chlorido-Liganden umgeben. Wie in Abbildung 3.84 gezeigt bilden diese Oktaeder ein über Cl3 kantenverbrücktes Dimer mit der Summenformel [Bi₂Cl₁₀]⁴⁻, bei dem es jedoch nur eine kristallographische Bi-Lage gibt. Die Bi-Cl-Abstände betragen im Mittel 2,64 Å für die terminal koordinierenden und 2,87 Å für die μ_2 -verbrückenden Chloride, welches in guter Übereinstimmung mit den Werten von Literaturverbindungen dieser Art steht.^[235–237] Der Bi...Bi Abstand liegt bei 4,1337(4) Å.

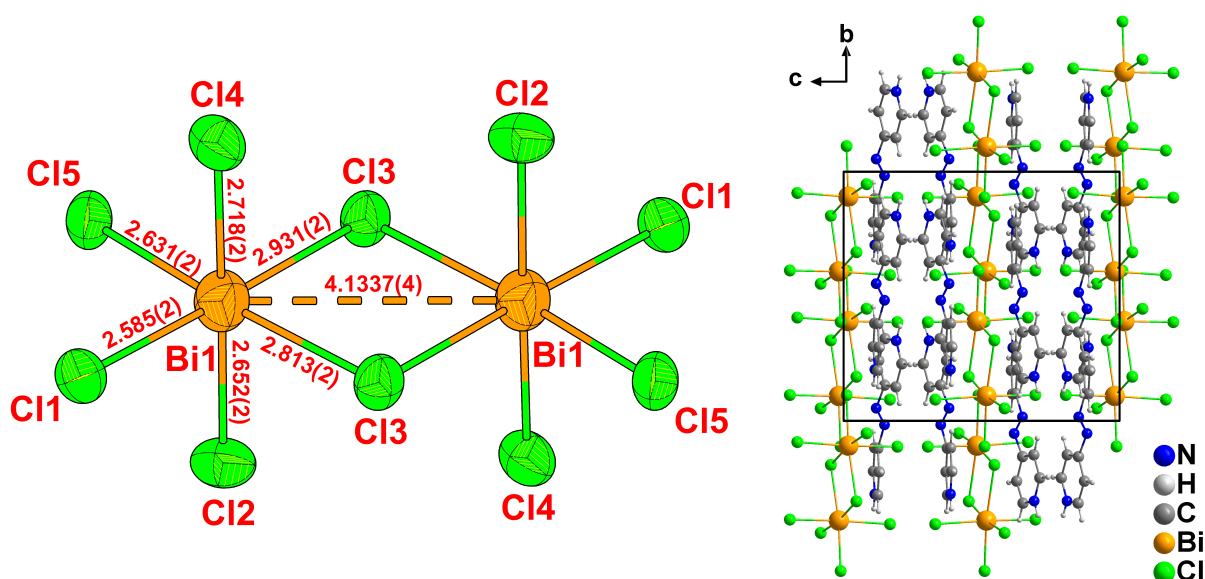


Abbildung 3.84: Elementarzelle von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{BiCl}_5]$ dargestellt entlang der kristallographischen Achse b (links) sowie ellipsoide Darstellung des Strukturmotivs $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ mit den wichtigsten Abständen in Å (rechts).

Das organische Kation ist anhand der zentralen N–N-Bindungslänge und dem Torsionswinkel der Pyridinringe von 19° zweifelsfrei als Azopyridin Spezies zu identifizieren. Diese liegt, wie in Abbildung 3.83 gezeigt, protoniert an den beiden Pyridinringen als Dikation $(4,4'\text{-AzpyH}_2)^{2+}$ vor. Bei genauer Betrachtung, ist der Abstand der zentralen N=N-Bindung mit $1,04(1)$ Å etwas zu kurz verglichen mit der idealisierten N=N-Azobindung von etwa $1,20 - 1,25$ Å. Ein Blick auf die ellipsoide Darstellung des organischen Kations zeigt, dass die thermalen Auslenkungsparameter der Ellipsoide an N3 und N4 größer sind als die der Pyridinstickstoffe N1 und N2 und wesentlich größer als die Parameter der Azo-Stickstoffe vergleichbarer, in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ (Kap. 3.4.4.2 ab S. 109) und $(3,3'\text{-AzpyH}_2)[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ (Kap. 3.4.4.3 ab S. 112). Obgleich die Messung des Datensatzes bei Raumtemperatur erfolgte, kann dies auf eine Fehlordnung von Elektronendichte um die Azobindung hindeuten. Da die Verfeinerungsparameter und Fehlerwerte (vgl. Tab. 3.28) mit $R_1 = 3,2\%$ und $R_{\text{int}} = 6,9\%$ jedoch sehr gering ausfallen, wurde dem Phänomen der vergrößerten Schwingungsellipsoide nicht weiter nachgegangen. Es ist davon auszugehen, dass die "reale"-Bindung zwischen N3 und N4 um etwa $0,1$ Å länger ist, als es der Datensatz impliziert. Aufschluss darüber könnten Messungen bei tiefen Temperaturen geben. Die Protonen an den Pyridinstickstoffatomen zeigen Wechselwirkungen mit jeweils zwei Chloriden der anorganischen Untereinheit $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$. Die Bindungslängen reichen von $2,52$ Å bis $2,86$ Å, welches laut Jeffrey^[140] als schwache Wechselwirkung interpretiert werden kann.

Der Verdrehungswinkel der Pyridinringe von 19° sorgt dafür, dass es intramolekular keine Spiegelachse oder Inversionszentrum gibt. Anders als bei den genannten Strukturen $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ und $(3,3'\text{-AzpyH}_2)[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ enthält die asymmetrische Einheit hier ein ganzes $(\text{AzpyH}_2)^{2+}$ -Kation. Betrachtet man die Elementarzelle mit der Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse (Abb. 3.85) fällt auf, dass der Verdrehungswinkel außerdem für eine leichte Wölbung des gesamten Kations sorgt. Diese leicht gebogene Form hat zur Folge, dass sich die intermolekularen aromatischen Systeme nähern. Mit etwa 4 Å sind die Zentroide der π -Systeme allerdings noch

nicht innerhalb dem für eine π - π -Wechselwirkung von *Janiak*^[169] beschriebenen Abstand von 3,2 bis 3,8 Å. Weitere sekundäre Wechselwirkungen sind anhand der Kristallstruktur nicht festzustellen.

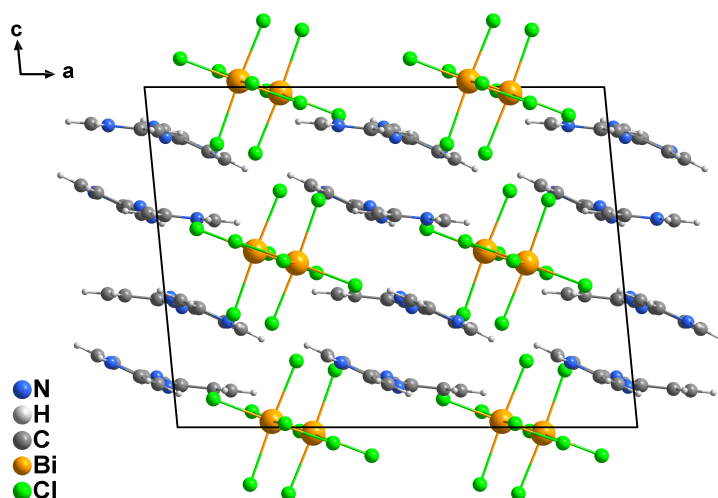


Abbildung 3.85: Elementarzelle von (4,4'-AzpyH₂)[BiCl₅] mit Blick entlang der kristallographischen Achse *b*.

Kristallographische Details

Tabelle 3.28: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[BiCl₅].

Summenformel	C ₁₀ H ₁₀ BiCl ₅ N ₄	Zellvolumen	3230,4(3) Å ³
Molare Masse	572,45 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	8
Kristallform / -farbe	rote Blöcke	Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,354
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	0,4 · 0,3 · 0,2	Absorptionskoeffizient	11,736 mm ⁻¹
Messtemperatur	293(2) K	F(000)	2592
Wellenlänge	0,71073 Å	Gem. / unabhängige Reflexe	15618 / 3421
Kristallsystem	monoklin	R _{int}	0,0695
Raumgruppe (Nr.)	C 2/c (15)	Endgültige R-Werte (I>2σ(I))	—
Zelldimensionen	—	R ₁ / wR ₂	0,0329 / 0,0767
a	18,7231(10) Å	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	12,4720(7) Å	R ₁ / wR ₂	0,0560 / 0,0838
c	13,8993(7) Å	"Goodness of Fit" gegen F ²	0,999
β	95,567(4)°	Restelektronendichte	0,70 u. -1,48 e·Å ⁻³
		CCDC	1951253

3.4.4.2 (4,4'-AzpyH₂)[UO₂Cl₄]

Synthese

Ziel dieses Ansatzes war es zu untersuchen, ob das Uranylkation UO₂²⁺ eine stabile kristalline Verbindung mit 4,4-Azopyridin eingeht und ob es darin die Rolle des Kations einnimmt oder, ähnlich den anderen Metallen, Halidouranate bildet. UO₂(OAc)₂ · 2 H₂O wurde in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer ethanolischen Lösung von 4,4'-Azopyridin versetzt. Das Molverhältnis Uranyl zu Azpy betrug hierbei 1:1. Binnen weniger Tage bildeten sich klare, rautenförmige Kristalle, die je nach Lichteinstrahlung braun bis rötlich wirken (Abb. 3.86). Da nach Strukturlösung der Abstand der zentralen

N=N-Bindung 1,244(4) Å betrug, war ersichtlich, dass das doppelt protonierte Azopyridinium-Kation nicht zum Hydrazonium-Derivat reduziert wurde.

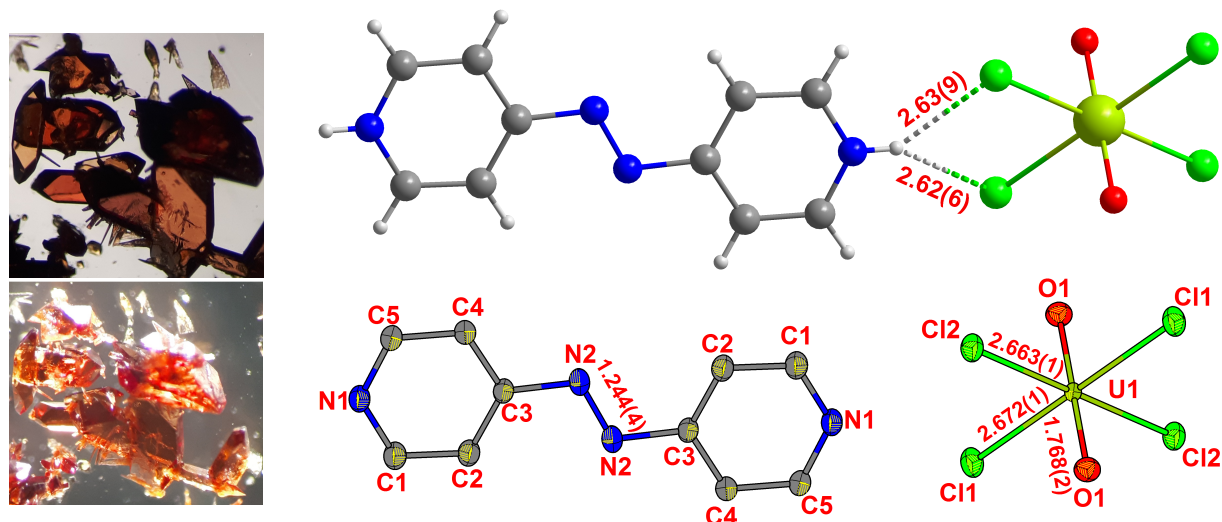


Abbildung 3.86: Kristalle von (4,4'-AzpyH₂)[UO₂Cl₄] unter dem Mikroskop (Links oben: Durchlicht, Links unten: Auflicht). Darstellung einer Formeleinheit (4,4'-AzpyH₂)[UO₂Cl₄] mit Benennung der Atome sowie den wichtigsten Abständen in Å (oben). Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome mit 50% Wahrscheinlichkeit (unten).

Kristallstruktur

Neben der Messung mit Mo-Strahlung wurden Kristalle dieser Verbindung im März 2019 am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) mit Synchrotronstrahlung der Wellenlänge von $\lambda = 0,47686$ Å gemessen. Bei Angaben zu Gitterparametern und Abständen bzw. Winkeln wird daher auf den Synchrotron-Datensatz Bezug genommen. Die vollständigen kristallographischen Details sind Tabelle 3.29 auf S. 112 zu entnehmen. Die Struktur kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 6,890(1)$ Å; $b = 7,905(2)$ Å; $c = 8,635(2)$ Å sowie $\alpha = 80,66(3)^\circ$; $\beta = 72,55(3)^\circ$ und $\gamma = 65,98(3)^\circ$ mit einem Zellvolumen von $409,38(2)$ Å³. Das Uranyl-Kation [UO₂]²⁺, mit Uran in der Oxidationsstufe +6, ist eine Spezies deren Oxidationsstufe in wässrigen, stark sauren Medien stabil bleibt. Charakteristisches Merkmal dieser Spezies sind die lineare O–U–O-Hanteln, deren U=O Bindungen im Festkörper eine ungefähre Länge von 1,75 Å aufweisen und thermodynamisch sowie chemisch schwer zu spalten sind. Die Kristallstruktur von Uranylacetat dihydrat wurde erstmalig 1975 von *Howaston* und Kollegen beschrieben.^[238]

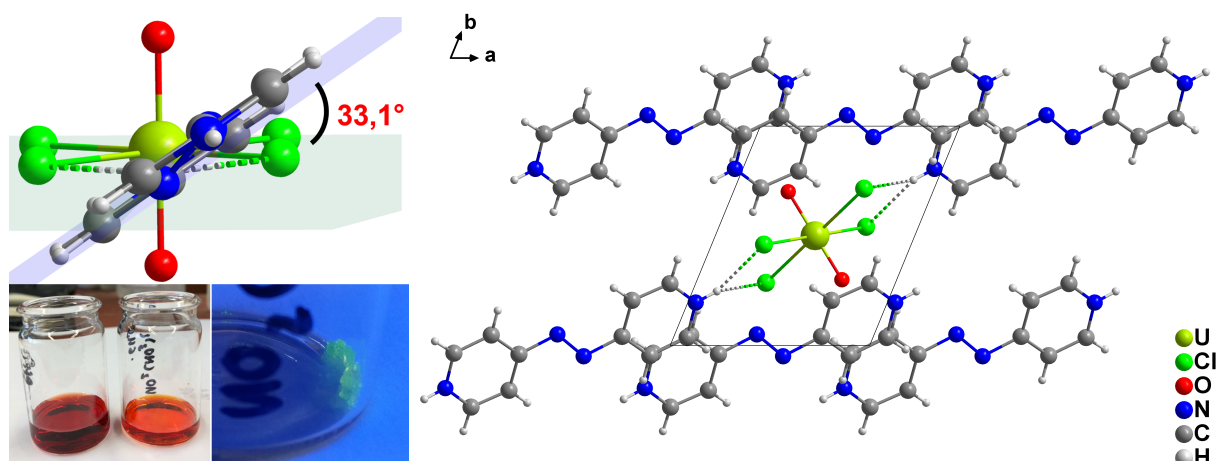


Abbildung 3.87: Links oben: Darstellung des Torsionswinkels des Pyridinrings der $(4,4'\text{-AzpyH}_2)^{2+}$ -Einheit (blaue Ebene) zur Koordinationsebene des Urans (grüne Ebene). Links unten: Kristallisationsansätze von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ unterschiedlicher Konzentration und Fluoreszenz von Uranylacetat dihydrat. Rechts: Elementarzelle von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ mit Blick entlang der kristallographischen Achse c .

In dieser Kristallstruktur komplettieren vier Chloride, die das Uranylkation quadratisch-planar koordinieren, dessen Koordinationsumgebung zu einem, durch die $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ Achse gestauchten, Oktaeder. Die $\text{U}-\text{Cl}$ Bindungslänge beträgt hierbei im Mittel $2,65 \text{ \AA}$, welches mit den in der Literatur berichteten Werten für $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2+}$ -Oktaeder übereinstimmt.^[239–241] Ebenso gilt dies für die Länge der $\text{U}=\text{O}$ Doppelbindung von $1,768(2) \text{ \AA}$. Da das Uran-Kation auf einer kristallographisch speziellen Lage sitzt, welches zur Folge hat, dass es lediglich zwei verschiedene Chlorid-Lagen und eine Oxid-Lage gibt, beträgt der $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ Winkel Symmetrie bedingt 180° .

In der Elementarzelle liegt das $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ -Anion alleinig in der Raummitte. Da diese Position durch Verschiebung der Zelle um die Hälfte der Raumdiagonalen symmetrieäquivalent in die Position an den acht Zellenecken überführt werden kann, erklärt sich die primitive Zentrierung des *Bravais*-Gitters. Das organische Kation, welches durch die zentrale $\text{N}-\text{N}$ -Bindung von $1,24 \text{ \AA}$ Länge sowie den $\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{C}$ Torsionswinkel von 0° als Azopyridin-Spezies identifiziert werden kann, sitzt mit dem Schwerpunkt der zentralen Bindung auf vier der Kantenmitten der Zelle. Diese Position ist ebenfalls symmetrieäquivalent mit der Lage des Uranyls in der Zellmitte. Diese allgemeine Positionierung ähnelt stark der Verteilung von Calcium- und Titanionen in einer idealisierten Perowskitstruktur.

Sekundäre Wechselwirkung der $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ -Einheit mit dem organischen Kation sind, ähnlich den Packungen, welche bei der Verbindungsklasse $(\text{DpeH}_2)[\text{CuX}_4]$ (vgl. S. 35) bereits diskutiert wurden, hauptsächlich elektrostatischer Natur und bestehen aus schwachen Wasserstoffbrücken zwischen $\text{Cl}1/2$ und $\text{H}-\text{N}1$. Der in Abbildung 3.87 dargestellte Torsionswinkel des Pyridinrings von $(\text{AzpyH}_2)^{2+}$ zur planaren Koordinationsebene durch Uran und vier Chloride ist verglichen mit den der $\text{Dpe}-\text{Cu}$ Verbindungen ca. 10° größer und beträgt 33° .

Kristallographische Details

Tabelle 3.29: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (4,4'-AzpyH₂)[UO₂Cl₄].

Summenformel	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₄ N ₄ O ₂ U	
Molare Masse	598,05 g/mol	
Kristallform / -farbe	braunrote Rauten	
Datensätze	I	II
Strahlungstyp	Mo-K α_1	Synchrotron
Kristallgröße / mm	0,4 · 0,3 · 0,2	0,3 · 0,2 · 0,2
Messtemperatur	170 K	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,47686 Å
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	—	—
a	6,9538(9) Å	6,8900(14) Å
b	7,9402(11) Å	7,9050(16) Å
c	8,7698(12) Å	8,6350(17) Å
α	80,776(11)°	80,66(3)°
β	71,962(10)°	72,55(3)°
γ	66,209(10)°	65,98(3)°
Zellvolumen	420,95(11) Å ³	409,38(18) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1	1
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,359	2,426
Absorptionskorrektur	numerisch	—
Absorptionskoeffizient	10,285 mm ⁻¹	10,571 mm ⁻¹
F(000)	264,6	274
Gemessene / unabhängige Reflexe	12417 / 2337	15399 / 3127
<i>R</i> _{int}	0,0398	0,0510
Endgültige R-Werte (I > 2 σ (I)) <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,0303 / 0,0682	0,0241 / 0,0585
R-Werte (sämtliche Daten) <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,0322 / 0,0702	0,0241 / 0,0585
"Goodness of Fit" gegen F ²	1,039	1,142
Restelektronendichte	1,36 u. -1,97 e·Å ⁻³	2,86 u. -1,81 e·Å ⁻³

3.4.4.3 (3,3'-AzpyH₂)[FeCl₄]Cl

Synthese

In einem Kristallisationsansatz wurden FeCl₃ · 6 H₂O und 3,3'-Azopyridin zu gleichen Teilen in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Bei isothermen Verdampfen des Lösungsmittels wuchsen binnen mehrerer Wochen gelbliche Kristalle aus der Mutterlauge. Diese wurden im April 2019 am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) mit Synchrotronstrahlung der Wellenlänge 0,47686 Å untersucht.

Kristallstruktur

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* 2₁/m mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gittervektoren betragen *a* = 6,559(1) Å; *b* = 13,734(3) Å; *c* = 9,166(2) Å sowie β = 98,40(3)°. Weiterführende kristallographische Details sind Tabelle 3.30 auf Seite 114 zu entnehmen. Eisen in der Oxidationsstufe +3 bildet reguläre Tetrachloroferrat-Tetraeder mit einer durchschnittlichen Fe–Cl Bindungslänge von 2,20 Å, welche in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur bekannten Werten stehen.^[242–244] Dabei liegen drei der Chloride auf eigenen kristallographischen Lagen, ein weiteres wird durch Symmetrieelemente erzeugt. Außerdem liegt in der Zelle ein weiteres, freies Chlorid vor (Cl4),

welches zu dem organischen Kation eine mittelstarke Wasserstoffbrücke von 2,1883(5) Å Länge ausbildet (Abb. 3.88, links).

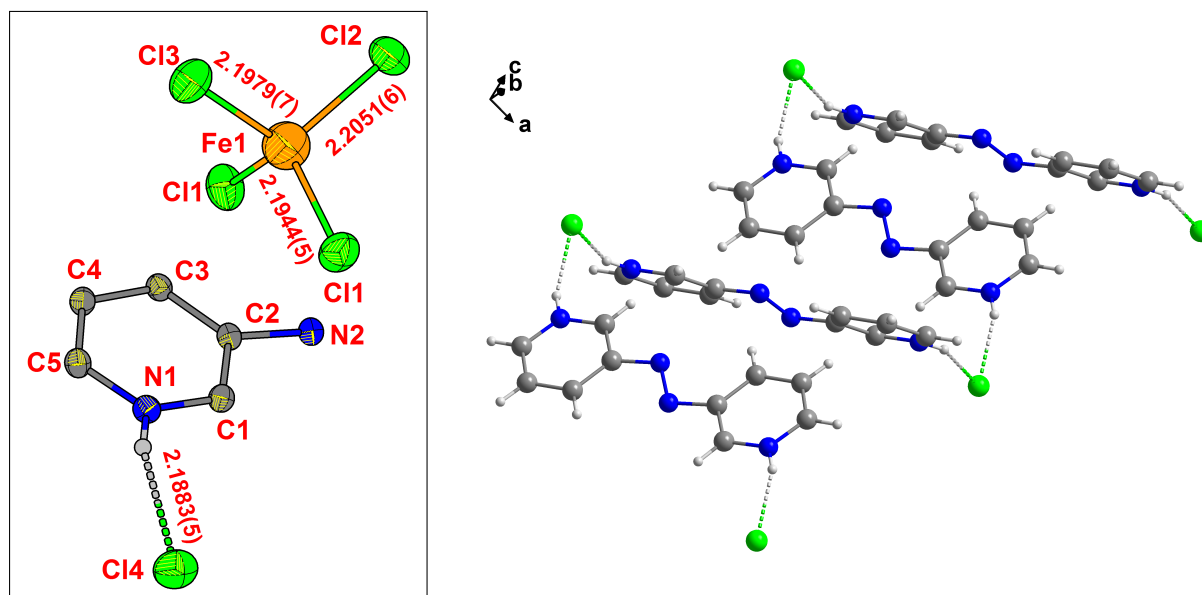


Abbildung 3.88: Links: Ellipsoide Darstellung der nicht-Wasserstoffatome (mit Ausnahme der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffe) der asymmetrischen Einheit von $(3,3'\text{-AzpyH}_2)[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ mit Benennung der Atome und Abstände in Å. Rechts: Darstellung der aus dem $(3,3'\text{-AzpyH}_2)^{2+}$ -Kation und dem freien Chlorid bestehenden linearen Ketten.

Das organische Kation 3,3'-Azopyridinium liegt an den Pyridinstickstoffen doppelt protoniert vor. Mit einer zentralen N=N-Bindungslänge von 1,247(1) Å und einem symmetriebedingten C–N–N–C Torsionswinkel von 0° ist dieses auch einwandfrei als Azopyridin-Spezies zu identifizieren. Der kürzeste Kontakt zwischen dem Tetrachloroferrat(III)-Polyeder und dem organischen Kation ist 3,499(1) Å (Cl2–N1). Für die Stabilität relevante Wechselwirkungen zwischen diesen Entitäten sind somit als rein elektrostatisch einzuordnen.

Allgemein ist die Güte des Datensatzes als ausgezeichnet hervorzuheben. Da alle relevanten Fehlerwerte weit unter dem durchschnittlichen Niveau liegen (vgl. Tab. 3.30) darf davon ausgegangen werden, dass auch die Position von sonst schwer durch Röntgenbeugung zu determinierende Spezies wie Wasserstoffatomen, in diesem Datensatz genau bestimmt werden konnten. Jegliche Bindungslängen und Winkel sind daher mit extrem kleinen Standardabweichungen behaftet. In der Elementarzelle von $(3,3'\text{-AzpyH}_2)[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ sitzt das Kation $(\text{AzpyH}_2)^{2+}$ mit dem Zentroid der zentralen N=N-Bindung auf allen acht Ecken sowie auf den Kantenmitten in *a* und *b*-Richtung (vgl. 3.89). Das Eisenkation besetzt lediglich eine allgemeine Lage innerhalb der Zelle. Der $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ Abstand zwischen den $[\text{FeCl}_4]^-$ -Tetraedern beträgt 6,875(1) Å. Somit ist eine direkte Wechselwirkung der ungepaarten *d*-Elektronen dieser Komplexe unwahrscheinlich. Weiterführende magnetische Messung wurden jedoch nicht durchgeführt.

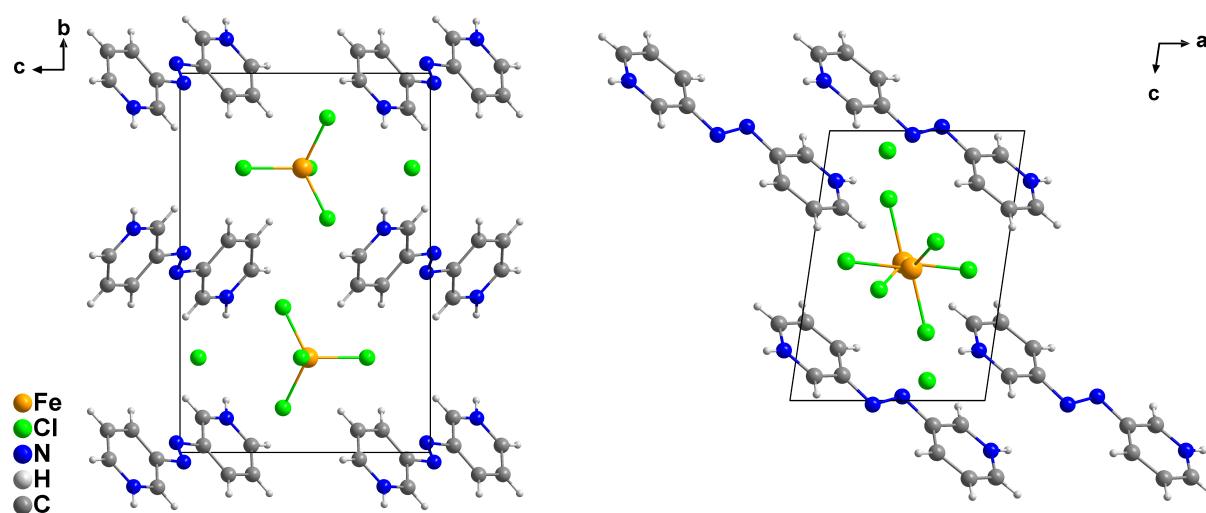


Abbildung 3.89: Elementarzelle von $(3,3'\text{-AzpyH}_2)[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ mit Blick entlang den kristallographischen Achsen a (links) und b (rechts).

Kristallographische Details

Tabelle 3.30: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von $(3,3'\text{-AzpyH}_2)[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$.

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{FeN}_4$	Zellvolumen	$816,8(3) \text{ \AA}^3$
Molare Masse	419,32 g/mol	Formeleinh. p. Elementarzelle	2
Kristallform / -farbe	hellgelbe Rauten	Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,705
Strahlungstyp	Synchrotron	Absorptionskorrektur	keine
Kristallgröße / mm	$0,25 \cdot 0,15 \cdot 0,1$	Absorptionskoeffizient	$1,733 \text{ mm}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K	F(000)	418
Wellenlänge	$0,47686 \text{ \AA}$	Gem. / unabhängige Reflexe	17557 / 3227
Kristallsystem	monoklin	R_{int}	0,029
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/m (11)$	Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	—
Zelldimensionen	—	R_1 / wR_2	0,0214 / 0,0576
a	$6,5590(13) \text{ \AA}$	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	$13,734(3) \text{ \AA}$	R_1 / wR_2	0,0216 / 0,0578
c	$9,1660(18) \text{ \AA}$	"Goodness of Fit" gegen F^2	1,087
β	$98,40(3)^\circ$	Restelektronendichte	0,77 u. $-0,43 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
		CCDC Nr.	1951252

3.4.5 Strukturen mit 4,4'-Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy)

3.4.5.1 $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{SnBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Synthese

Elementares Zinn wurde in konzentrierter Bromwasserstoffsäure aufgelöst und anschließend mit einer ethanolischen Lösung von 4,4'-Azopyridin versetzt. Es entstand eine gelbe, klare Lösung aus der nach kurzer Zeit ebenfalls gelbe, rautenförmige Kristalle ausfielen. Diese zeigten sich stabil gegen mechanischem Druck, jedoch spröde bei zu hoher Krafteinwirkung. Von der Mutterlauge getrennte Kristalle waren für mehrere Monate lagerbar. Insgesamt wurden drei Datensätze der Kristalle gemessen, zwei davon auf einem Vorführgerät der Firma *Rigaku*. Weitere Gerätespezifika befinden sich im Kapitel Mess-

methoden im Experimentellen Teil ab S. 145. In der nachfolgenden Abbildung 3.90 ist der Habitus der Kristalle unter dem Mikroskop, neben der ellipsoiden Darstellung einer Formeleinheit gezeigt.

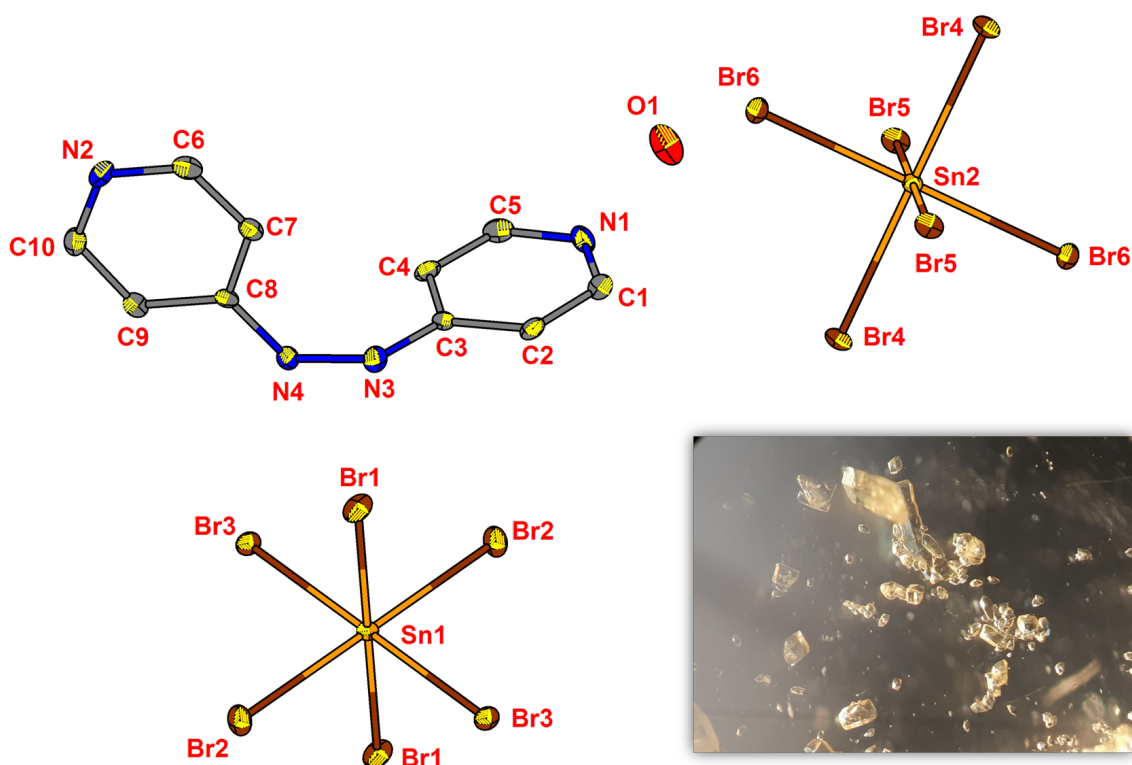


Abbildung 3.90: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome einer Formeleinheit $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{SnBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit Benennung der Atome sowie Ansicht einiger Kristalle unter dem Mikroskop.

Kristallstruktur

Diese Zinn-Verbindung kristallisiert mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Datensätze, welche mit dem *Rigaku* Diffraktometer erhalten wurden, sind in der monoklinen Raumgruppe $I 2/a$, einer nicht-Standardaufstellung der Raumgruppe $C 2/c$, indiziert worden, wohingegen der Datensatz welcher über das hausinterne *STOE* Diffraktometer gemessen wurde, in der entsprechenden Standardaufstellung integriert wurde. Weitere kristallographische Details der drei Datensätze sind Tabelle 3.31 zu entnehmen. Da dieser Datensatz mit Abstand die besten Verfeinerungsparameter lieferte, wird im Folgenden die Messung der Silber-Strahlung diskutiert. Die Gitterparameter betragen $a = 15,6389(5) \text{ \AA}$; $b = 16,0401(6) \text{ \AA}$; $c = 16,3998(6) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 105,91(1)^\circ$. Zinn ist in der Oxidationsstufe +4 oktaedrisch von sechs Bromid-Ionen umgeben. Obwohl das Verhältnis zwischen dem organischen Kation und den $[\text{SnBr}_6]^{4-}$ -Oktaedern bei 1:1 liegt, gibt es zwei kristallographisch unterschiedliche Sn-Lagen (vgl. Abb. 3.91). Schaut man entlang der kristallographischen a -Achse, so liegen stets Sn-Ionen mit gleicher Lage hinter- bzw. voreinander. In der Elementarzelle sind alle Ecken, alle Kanten parallel in a -Richtung, die Mitten zweier Flächen sowie die Raummitte mit Sn_2 -Lagen besetzt. Die Sn_1 -Lage liegt auf allen Kanten parallel den Richtungen b und c sowie den restlichen vier Flächenmitten. So ergibt sich eine Kombination von einseitig flächenzentrierter und raumzentrierter Zelle, welches sich auch in den Raumgruppen der unterschiedlichen Datensätze widerspiegelt. Betrachtet man die Zelle entlang der kristallographischen a -Achse wird diese durch die unterschiedlichen Sn-Lagen in vier Quadranten eingeteilt. Die organischen

Kationen liegen in Kanälen, welcher jeweils von vier der $[\text{SnBr}_6]^{4-}$ -Oktaedern aufgespannt werden. Die Sn–Br Bindungslängen im $[\text{SnBr}_6]^{4-}$ -Oktaeder betragen zwischen 2,5785(3) und 2,6137(4) Å, und liegen in guter Übereinstimmung zu den in der Literatur geschilderten Werten für isolierte Polyeder dieses Typs.^[245–247] Der kürzeste Sn···Sn-Abstand zwischen unterschiedlichen kristallographischen Lagen ist mit 7,8195(2) Å entlang der *a*-Achse zu finden. Der kürzeste Abstand zweier Sn-Kationen auf gleicher Lage entspricht der Länge des Gittervektors \vec{a} (15,6389(5) Å).

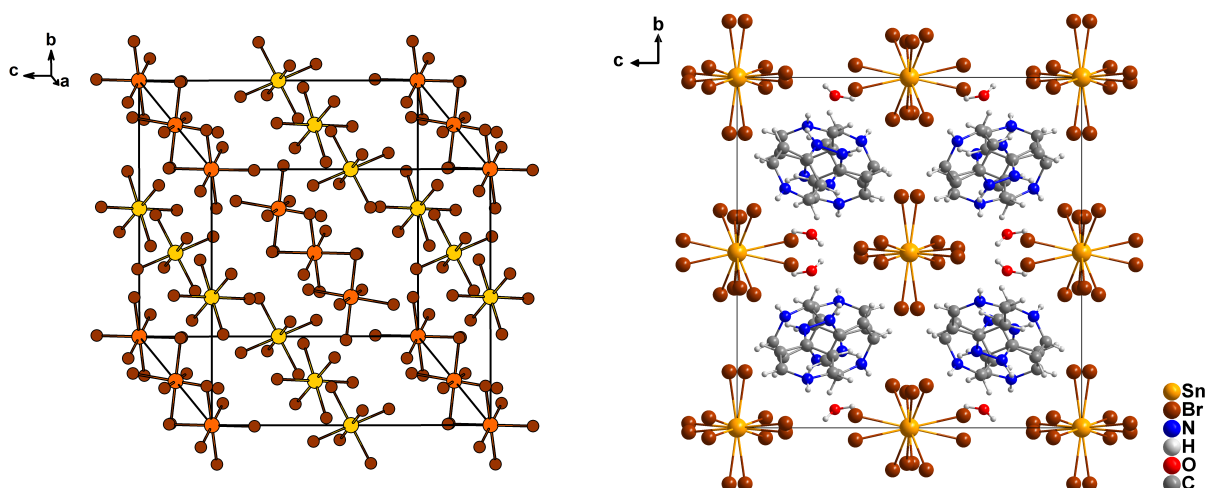


Abbildung 3.91: Anordnung der kristallographischen $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ -Lagen in der Elementarzelle: Sn₁ in gelb, Sn₂ in orange (links) sowie Elementarzelle entlang der kristallographischen Achse *a* (rechts).

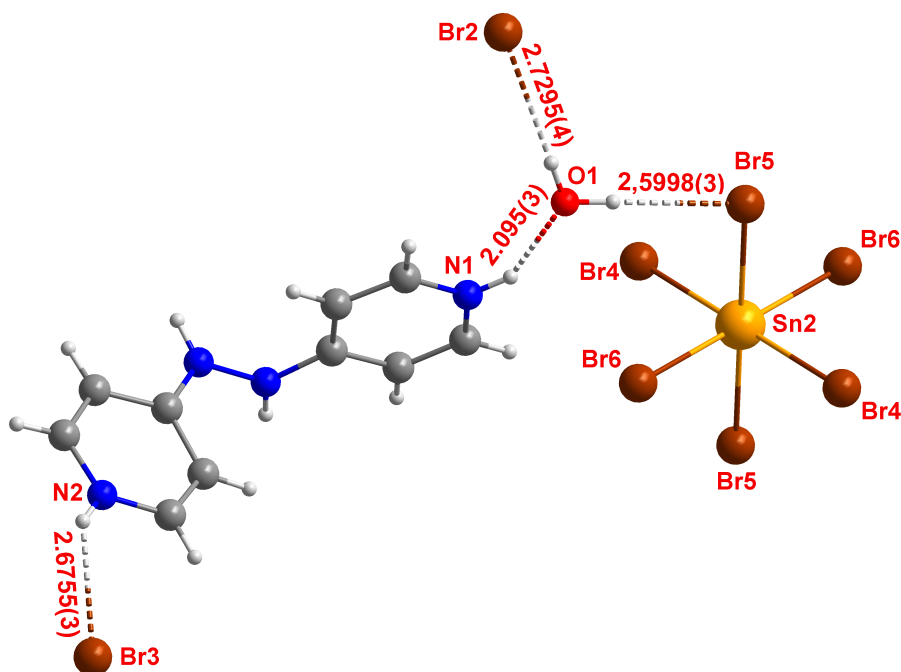


Abbildung 3.92: Veranschaulichung der vom organischen Kation sowie dem Kristallwassermolekül ausgehenden Wasserstoffbrücken.

Das organische Molekül liegt an beiden Pyridinstickstoffen protoniert als $(\text{HydpyH}_2)^{2+}$ vor. Die hydrazi-

nische Form des organischen Kations kann anhand der zentralen N–N Bindungslänge von 1,385(3) Å sowie dem C–N–N–C Torsionswinkel von ca. 101° dargelegt werden. Die Elektronen der Reduktion von Azpy zu Hydpy stammen wahrscheinlich vom elementarem Zinn, welches bei der Synthese in Bromwasserstoffsäure aufgelöst wurde. Der kürzeste Kontakt zwischen organischer und anorganischer Untereinheit besteht in einer schwachen Wasserstoffbrücke zwischen N2–H···Br3 von 2,6755(3) Å Bindungslänge.

Außerdem konnte ein Äquivalent Kristallwasser gefunden und frei verfeinert werden. Dieses sitzt an einer zentralen Position zwischen dem Wasserstoffatom an N1 und zweier [SnBr₆]⁴⁻-Oktaeder, und kann so eine mittelstarke (N1–H···O: 2,095(3) Å) sowie zwei schwache (O1–HA···Br5: 2,5998(3) Å; O1–HB···Br2: 2,7295(4) Å) ausbilden. Da bei ungebundenen Wassermolekülen keine Informationen über die räumliche Orientierung der Wasserstoffatome erhalten werden, hat die Verfeinerung von Wasserstoffen an Kristallwassermolekülen normalerweise keinen Sinn. Bei dieser Struktur geben jedoch die Bromide Br2 und Br5 eine Richtung vor, entlang derer es sehr wahrscheinlich ist, dass Wasserstoffbrücken gebildet werden. Da auch die Güte der Datensätze ausreichend hoch ist, wurden die Wasserstoffatome des Kristallwassers mit verfeinert.

Kristallographische Details

Tabelle 3.31: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (4,4'-HydpyH₂)[SnBr₆] · H₂O.

Summenformel	C ₁₀ H ₁₄ Br ₆ N ₄ OSn		
Molare Masse	804,38 g/mol		
Kristallform / -farbe	gelbe Blöcke / Rauten		
Datensätze	I	II (Rigaku)	III (Rigaku)
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Mo-Kα ₁	Ag-Kα ₁
Kristallgröße / mm	0,3 · 0,2 · 0,1	*	*
Messtemperatur	170 K	100 K	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å	0,56087 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	C 2/c (Nr. 15)	I 2/a (Nr. 15)	I 2/a (Nr. 15)
Zelldimensionen	—	—	—
a	19,2814(6) Å	15,6404(4) Å	15,6389(5) Å
b	16,0525(6) Å	16,0425(4) Å	16,0401(6) Å
c	15,6286(5) Å	16,4123(4) Å	16,3998(6) Å
β	125,139(2)°	105,926(3)°	105,913(4)°
Zellvolumen	3955,7(2) Å ³	3959,97(18) Å ³	3956,2(2) Å ³
Formeleinheit. p. Elementarzelle	8	8	8
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,701	2,698	2,701
Absorptionskorrektur	numerisch	gaussian	gaussian
Absorptionskoeffizient	13,417 mm ⁻¹	13,403 mm ⁻¹	7,174 mm ⁻¹
F(000)	2960	2960	2960
Gemessene / unabhängige Reflexe	18365/ 4198	13503 / 4047	10762 /4044
R _{int}	0,1614	0,0517	0,0398
Endgültige R-Werte (I>2σ(I)) R ₁ / wR ₂	0,0537 / 0,1260	0,0298 / 0,0584	0,0207 / 0,0434
R-Werte (sämtliche Daten) R ₁ / wR ₂	0,0600 / 0,1372	0,0419 / 0,0649	0,0388 / 0,0464
"Goodness of Fit" gegen F ²	1,106	1,084	1,069
Restelektronendichte	2,15 u. -4,23 e·Å ⁻³	1,25 u. -1,19 e·Å ⁻³	1,33 u. -1,28 e·Å ⁻³
CCDC	—	—	2062403

* für alle Messungen wurde derselbe Kristall verwendet.

3.4.6 Strukturen des Typs $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{MX}_6](\text{X}_3)$ mit $\text{X} = \text{Br, I}$; $\text{M} = \text{Sb, Bi}$

Da die Kristallansätze der in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindungen $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$, $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ unter ähnlichen Bedingungen angefertigt wurden, soll nachfolgend allgemein über die Synthese der drei Verbindungen berichtet werden.

Synthese

In den Kristallisationsansätzen wurden 4,4'-Azopyridin, Bismutnitrat Pentahydrat (bei $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ ebenfalls Antimonnitrat Pentahydrat) zu gleichen Teilen in Brom- und Iodwasserstoffsäure aufgelöst. Unter isothermen Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich binnen weniger Tage gelb-orange rautenförmige Kristalle ($(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$), zum Teil auch rötliche, rautenförmige Kristalle ($(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$), welche bei 170 K mit Mo-Röntgenstrahlung untersucht wurden. Sämtliche Kristalle erwiesen sich als resistent gegen mechanische Krafteinwirkung und waren bei Aufbewahrung außerhalb der Mutterlauge für mehrere Wochen stabil an Luft, ehe sich Risse auf der Oberfläche bildeten. Die Strukturaufklärung erwies die Reduktion von 4,4'-Azpy zu 4,4'-Hydpy und deutete auf ein molares Verhältnis von Hydpy zu Bi von 2:1 hin. Wegen der hohen Konzentration an Bromiden und Iodiden alterten die Mutterlaugen innerhalb von Wochen und färbte sich pechschwarz. Nach diesem Alterungsprozess konnten aus diesen Ansätzen keine weiteren, für röntgenographische Zwecke, geeigneten Kristalle mehr erhalten werden. Weitere Details zu den Synthesen sind im experimentellen Teil ab Seite 167 aufgelistet. Abbildung 3.93 zeigt einige Kristalle dieses Typs.

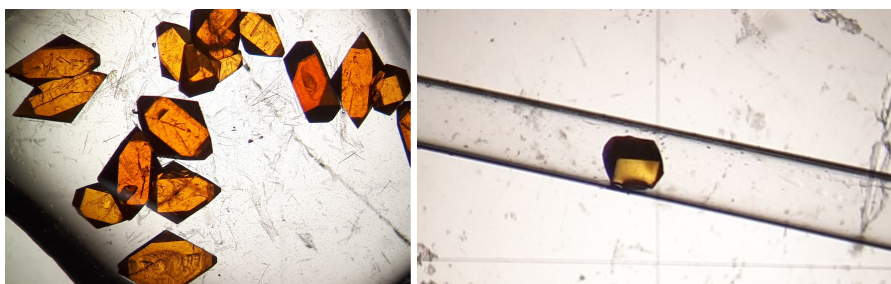


Abbildung 3.93: Kristalle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ (links) und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ (rechts) unter dem Mikroskop.

3.4.6.1 $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$

Kristallstruktur

Insgesamt wurden drei Datensätze von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ aufgenommen. Jegliche Abstände und Winkel beziehen sich auf Datensatz III (s. Tab. 3.32). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/m$ mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Gittervektoren betragen $a = 15,8017(9) \text{ \AA}$; $b = 13,6306(7) \text{ \AA}$; $c = 8,4856(5) \text{ \AA}$ sowie $\beta = 110,503(4)^\circ$. Bismut liegt in der Oxidationsstufe +3 vor und bildet mit sechs Bromid-Liganden einen regulären Oktaeder. Anhand der Bi-Br Bindungsabstände, welche im Durchschnitt bei $2,84 \text{ \AA}$ liegen (vgl. Abb. 3.94) und damit in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur erwähnten Abständen^[248–250] stehen, lassen sich die Liganden endgültig als Bromide identifizieren.

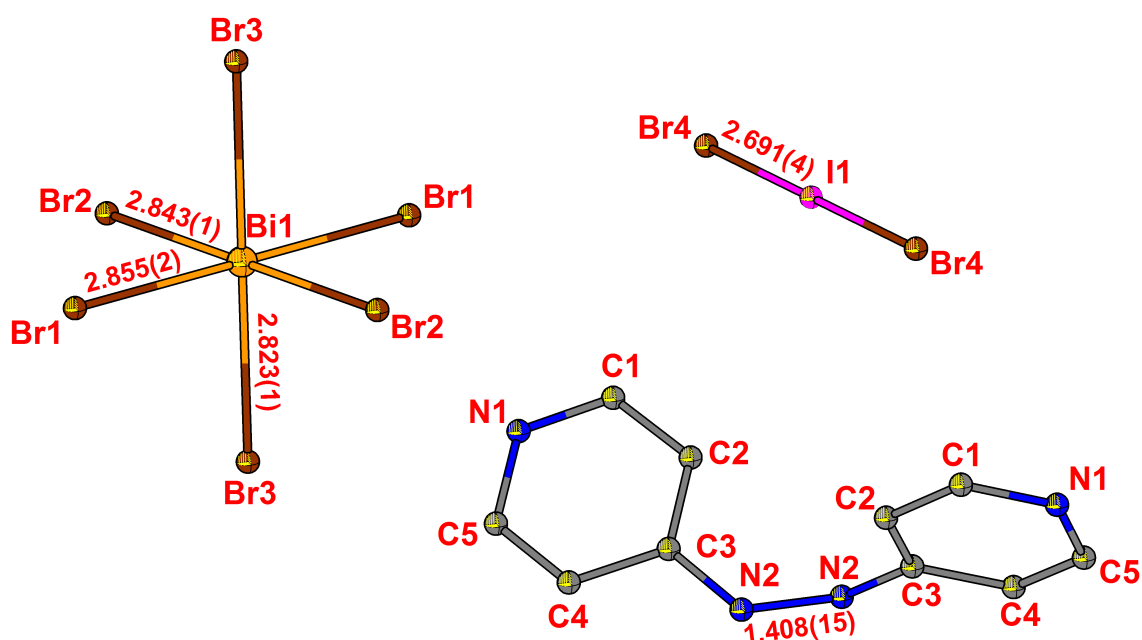


Abbildung 3.94: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome einer Formeleinheit von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ mit Atombenennung und Abständen in Å.

Als zweite anionische Spezies liegt mit $(\text{IBr}_2)^-$ außerdem eine Interhalogenverbindung pro Formeleinheit im Kristallgitter vor. Da das Iod-Atom hierbei auf einem Inversionspunkt liegt, haben beide Bromid-Ionen (Br_4) die gleiche kristallographische Lage. Die I-Br Bindungslänge liegt mit $2,691(4)$ Å ebenso im Mittel der in der Literatur erwähnten Bindungen dieses Typs.^[251-253] Das organische Kation liegt doppelt protoniert vor. Außerdem wurde das als Edukt verwendete Azpy zum Hydpy reduziert, welches anhand des hydrazinischen C-N-N-C Torsionwinkels von $66,35^\circ$ sowie der N-N Bindungslänge von $1,40(1)$ Å zweifelsfrei bewiesen werden kann. Die zur Reduktion benötigten Elektronen stammen mit großer Wahrscheinlichkeit vom Iodid der Iodwasserstoffsäure, welches im Zuge der Kristallisation von I^- zu I^+ oxidiert wurde.

Ein herausstechendes Merkmal dieser Struktur ist die Anordnung der anionischen Spezies $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ und $(\text{IBr}_2)^-$ in der Elementarzelle (Abb. 3.95). Die Interhalogenverbindung besetzt die Zellenmitte sowie entlang der kristallographischen c -Achse alle Kantenmitten. Der Bismut-Oktaeder besetzt die vier Flächenmitten der Ebenen entlang ab und ac . Somit liegen sämtliche Anionen auf einer parallel zu $[110]$ angeordneten Ebene, welche die Zelle halbiert. Die Kationen werden wiederum eine Ebene davor und dahinter, jedoch um $\frac{1}{2} \cdot \vec{c}$ verschoben, womit sich entlang der kristallographischen Achse c die Stapelfolge AB ergibt.

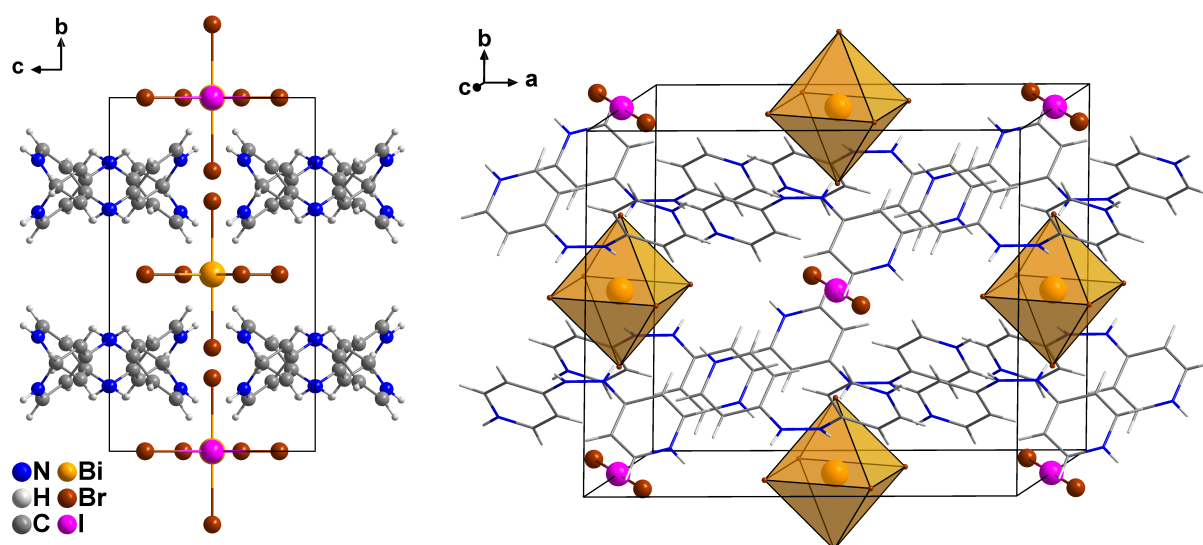


Abbildung 3.95: Elementarzelle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ mit Blick entlang den kristallographischen Achsen a sowie perspektivisch entlang c .

Betrachtet man die Gegebenheiten in der Ebene der anorganisch-anionischen Komponenten etwas genauer (Abb. 3.96) wird ersichtlich, dass das Iod-Atom des Interhalogenids exakt auf halber Distanz zwischen zwei Bismut-Kationen liegt. Würde man die Koordinationssphäre des Iod-Atoms hypothetisch zu den nächsten Bromiden des $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -Oktaeders erweitern, gelänge man zu einer Art Pseudo-Perowskitstruktur in der, ähnlich wie in $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{PbI}_4]$, Monolagen kantenvernüpfter Oktaeder vorzufinden sind. Die gedachten Bindungen sind mit einer Bindungslänge bei I1-Br3 von $3,993(1) \text{ \AA}$ jedoch recht groß und bei I1-Br1 mit $5,392(1) \text{ \AA}$ zu groß um als kovalente oder ionische Bindung zu gelten. Da die in der Literatur gängigen Inter- und Polyhalogenidbindungen für Iod und Brom zwischen $2,65$ und $2,75 \text{ \AA}$ liegen, und eine Bindungslänge von $3,99 \text{ \AA}$ der Summe der Ionenradien von I^- und Br^- entspricht, kann bei der Bindung I1-Br3 noch von einer schwachen Halogenwechselwirkung gesprochen werden (σ -hole-interaction).^[254] Daher könnte die Koordinationssphäre um Iod im Sinne einer verzerrt quadratisch-planaren 2+2 Koordinierung erweitert werden. Die Polyeder um Iod und Bismut bilden ein Netz mit der Topologie die laut *Schläfli* mit dem Symbol $[4,4]$ beschrieben wird und einem diagonalen $\text{Bi} \cdots \text{Bi}$ -Abstand von $10,434(4) \text{ \AA}$. Würde man das Iod-Atom gegen ein zweites Metallkation M' mit der Ladung $+1$ tauschen, käme man zu Verbindung mit einer Summenformel von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiM}'^+\text{Br}_8]$, oder kurz $\text{A}_4\text{MM}'\text{Br}_8$, wobei A für jeweils ein Proton am $(\text{HydpyH}_2)^{2+}$ -Kation steht. Diese mögliche Verbindung könnte zudem strukturell mit den 1958 entdeckten *Ruddlesden-Popper*-Phasen^[9] verwandt sein, da, wenn formal AX eliminiert wird, die Summenformel $\text{A}_3\text{MM}'\text{Br}_7$ zugänglich wäre.

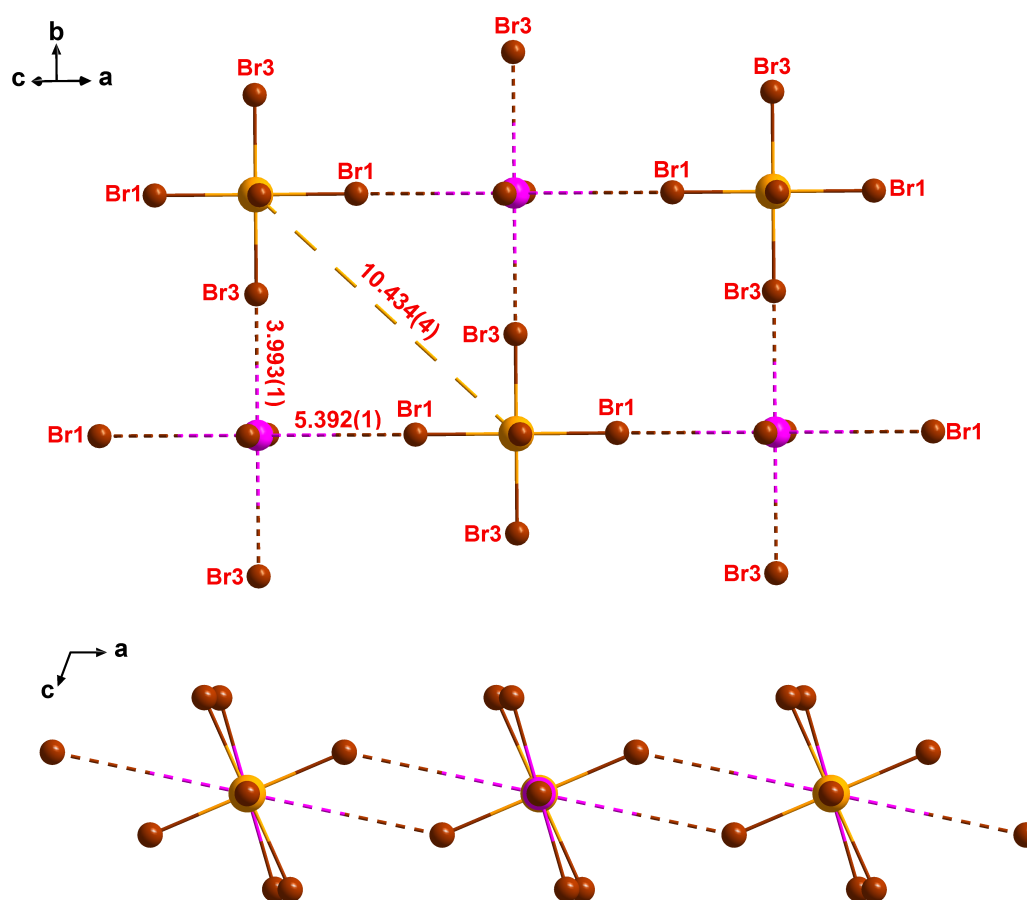


Abbildung 3.96: Darstellung der in einer Ebene liegenden Anionen $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ und $(\text{IBr}_2)^-$ aus der Front- (oben) und Draufsicht (unten) mit teilweiser Atombenennung und Abständen in Å.

Sekundäre Wechselwirkungen treten in der Kristallstruktur nur in Form von diversen Wasserstoffbrücken auf. So bilden Br1–H1 mit 2,67 Å und Br2–H2 mit 2,70 Å jeweils schwache Wasserstoffbrücken mit dem anorganischen $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -Polyeder aus.

Kristallographische Details

Tabelle 3.32: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (4,4'-HydpyH₂)₂[BiBr₆](IBr₂) und (4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_{0,5}Sb_{0,5}Br₆](Br₃).

Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ BiBr ₈ IN ₈			C ₂₀ H ₂₄ Bi _{0,5} Br ₉ N ₈ Sb _{0,5}
Molare Masse	1354,17 g/mol			1261,03 g/mol
Kristallform / -farbe	gelbe Rauten			gelb-orange Blöcke
Datensätze	I	II	III	I
Strahlungstyp	Mo-K α ₁	Mo-K α ₁	Mo-K α ₁	Mo-K α ₁
Kristallgröße / mm	0,2 · 0,1 · 0,1	0,3 · 0,2 · 0,2	0,3 · 0,2 · 0,2	0,4 · 0,3 · 0,2
Messtemperatur	170 K	293 K	170 K	170 K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	C 2/m (12)	C m (8)	C 2/m (12)	C 2/m (12)
Zelldimensionen	—	—	—	—
a	15,8445(11) Å	15,8914(16) Å	15,8017(9) Å	16,2022(8) Å
b	13,6207(7) Å	13,7564(8) Å	13,6306(7) Å	13,5856(5) Å
c	8,4254(6) Å	8,590 Å	8,4856(5) Å	8,1560(4) Å
β	110,692(5)°	111,024(8)°	110,503(4)°	111,624(3)°
Zellvolumen	1701,0(2) Å ³	1752,8(2) Å ³	1711,91 Å ³	1668,92(14) Å ³
Formeleinheiten	—	—	—	—
pro Elementarzelle	2	2	2	2
Berechn. Dichte / g·cm ⁻³	2,656	2,561	2,627	2,509
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch
Absorptionskoeffizient	15,641 mm ⁻¹	15,054 mm ⁻¹	15,431 mm ⁻¹	13,855 mm ⁻¹
F(000)	1240,0	1232	1234	1164
Gemessene /	—	—	—	—
unabhängige Reflexe	2394 / 10786	9891 / 4268	11062 / 2397	9781 / 2345
R _{int}	0,0907	0,1208	0,0707	0,0565
Endgültige R-Werte	—	—	—	—
(I > 2 σ (I)) R ₁ / wR ₂	0,0449 / 0,1189	0,0589 / 0,1539	0,0454 / 0,1020	0,0330 / 0,0794
R-Werte (sämtl. Daten)	—	—	—	—
R ₁ / wR ₂	0,00582 / 0,1255	0,0982 / 0,1857	0,0798 / 0,1199	0,0367 / 0,0849
"Goodness of Fit"	—	—	—	—
gegen F ²	1,063	1,027	1,038	1,095
Restelektronendichte	—	—	—	—
in / e·Å ⁻³	2,96 u. -2,46	1,66 u. -2,09	2,26 u. -2,51	1,52 u. -1,83
CCDC Nr.	—	—	1951261	2062415

3.4.6.2 (4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_{0,5}Sb_{0,5}Br₆](Br₃)

Kristallstruktur

(4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_{0,5}Sb_{0,5}Br₆](Br₃) kristallisiert isotyp zu (4,4'-HydpyH₂)₂[BiBr₆](IBr₂) in der monoklinen Raumgruppe C 2/m mit ebenfalls zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Da der strukturelle Aufbau beider Verbindungen daher nahezu identisch ist, wird im Folgenden lediglich auf generelle Unterschiede eingegangen. Die Gitterparameter von (4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_{0,5}Sb_{0,5}Br₆](Br₃) betragen $a = 16,2022(8)$ Å; $b = 13,5856(5)$ Å; $c = 8,1560(4)$ Å sowie $\beta = 111,624(3)^\circ$. Da die Gütefaktoren des Datensatzes es zulassen wurde eine Verfeinerung mit einer gemischten Besetzung für die Lage des Kations durchgeführt. Da der Besetzungsparameter für Bismut und Antimon nach mehreren Verfeinerungszyklen exakt 0,50 betrug, wurde er auf diesen Wert fixiert. Dass eine Verfeinerung dieses Typs Sinn hat,

zeigen auch die Parameter für R_1 und wR_2 . Gegenüber einem Besetzungsparameter für Bi von 1 fallen besagte Fehlerwerte um zwei respektive neun Prozentpunkte auf $R_1 = 3,3\%$ und $wR_2 = 8,5\%$. Betrachtet man die Metall-Bromid Abstände (Abb. 3.97) fällt auf, dass diese im Vergleich zu $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ lediglich um $0,05 \text{ \AA}$ kürzer sind. Die in der Literatur erwähnten Abstände für isolierte $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ -Oktaeder liegen bei $2,55 \text{ \AA}$.^[255–257] Abstandswerte für eine Gemischtlagenbesetzung von $\text{Bi}_{0,5}/\text{Sb}_{0,5}$ sollten daher genau zwischen $2,55$ und $2,85 \text{ \AA}$, bei $2,7 \text{ \AA}$ rangieren. Da dass nicht der Fall ist, spricht dies für einen höheren Gehalt an Bismut als die Gemischtlagenbesetzung anzeigt.

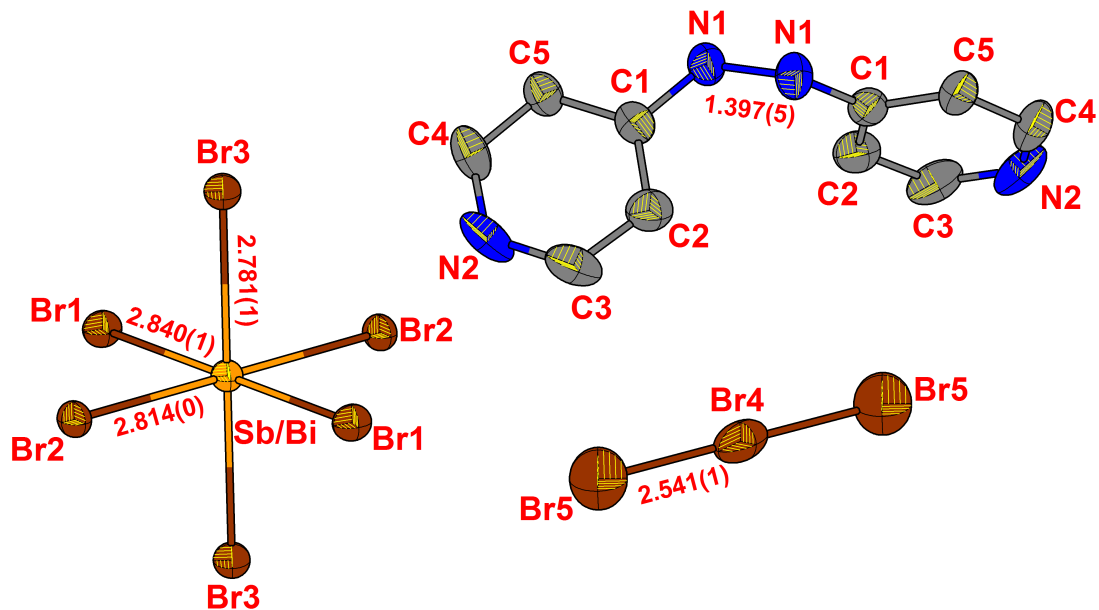


Abbildung 3.97: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome einer Formeleinheit von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ mit Atombenennung und Abständen in Å .

Die Kristallgitter von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ (Abb. 3.98) sind nahezu identisch. Ebenso verhält es sich mit den Gittervektoren (Tab. 3.32) sowie sonstigen Abstände innerhalb der Elementarzelle.

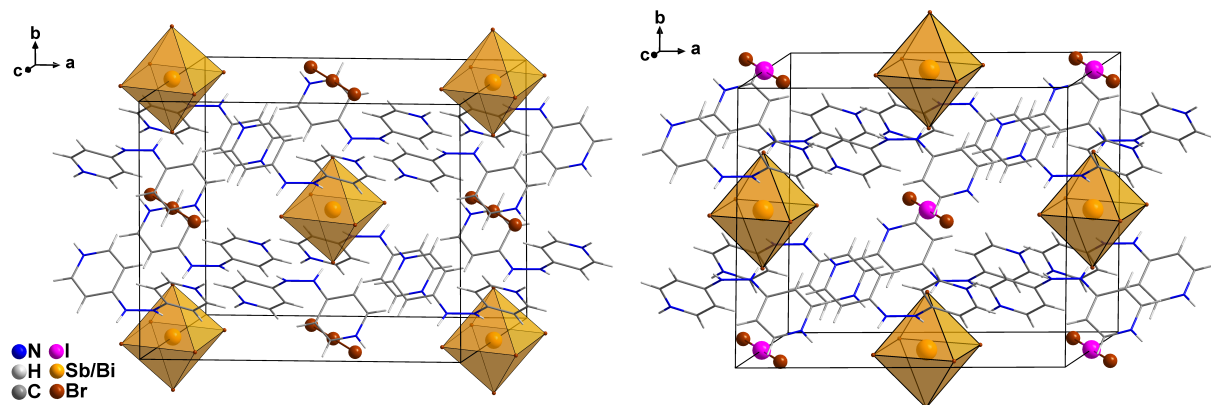


Abbildung 3.98: Vergleich der Elementarzelle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ perspektivisch entlang der kristallographischen Achse c .

Kristallographische Details

Details zur Strukturlösung von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ sind zusammen mit dem Datensatz von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ in Tabelle 3.33 auf Seite 126 aufgelistet.

3.4.6.3 $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ **Kristallstruktur**

$(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle. Der Datensatz wurde in der Raumgruppe $I\ 2/m$ gelöst, einer nicht-Standardaufstellung der Raumgruppe $C\ 2/m$. Die Gittervektoren betragen $a = 8,923(1)\ \text{\AA}$; $b = 14,290(1)\ \text{\AA}$; $c = 15,584(1)\ \text{\AA}$ sowie $\beta = 102,691(5)^\circ$. Da der Aufbau generell denen von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{IBr}_2)$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ ähnlich ist, wird an dieser Stelle im Wesentlichen auf die strukturellen Unterschiede eingegangen.

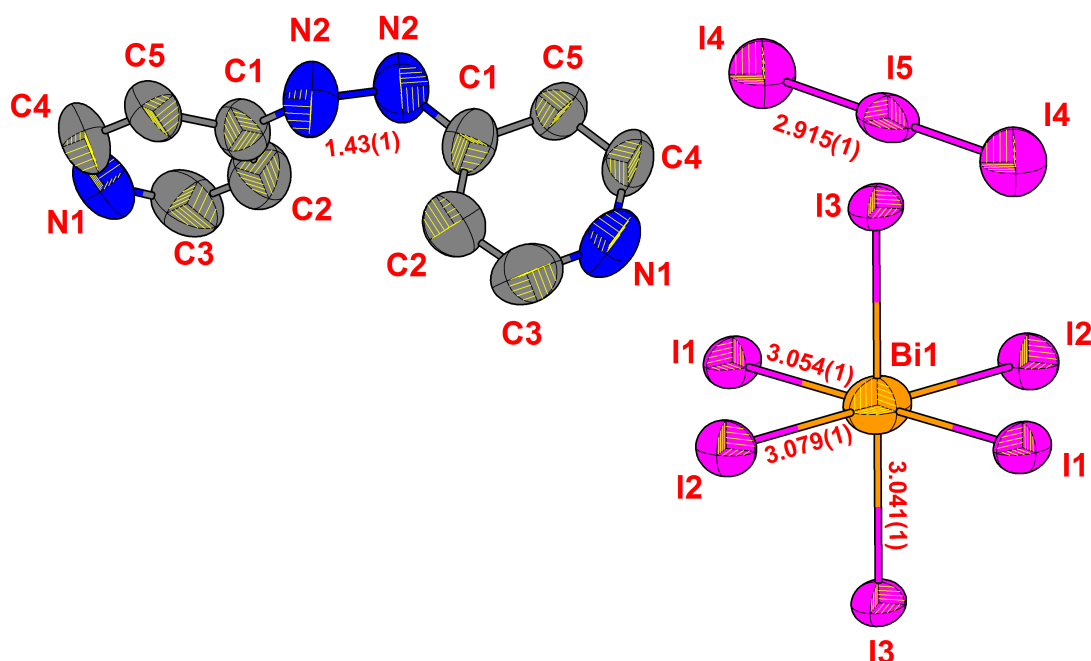


Abbildung 3.99: Ellipsoide Darstellung aller nicht-Wasserstoffatome einer Formeleinheit von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ mit Atombenennung und Abständen in \AA .

Das co-kristallisierende Polyhalogenid ist in dieser Verbindung eine Triiodid-Spezies, welche mit dem zentralen Iod-Atom so auf einem Symmetrieelement sitzt, dass die beiden peripheren Iod-Atome dieselbe kristallographische Lage besitzen. Die I–I-Abstände betragen $2,915(1)\ \text{\AA}$ und liegen damit in guter Übereinstimmung mit denen aus der Literatur bekannten Werten.^[258–260] Gleiches gilt für die Bi–I-Abstände im $[\text{BiI}_6]^{3-}$ -Oktaeder, die zwischen $3,041(1)$ (Bi–I3) und $3,079(1)\ \text{\AA}$ (Bi–I2) liegen.^[261–263] Betrachtet man die Elementarzelle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ in der Seitenansicht und vergleicht sie mit denen von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{IBr}_2)$ (Abb. 3.100) wird deutlich, dass das grundlegende *AB*-Packungsmuster bei dieser Struktur nicht zu finden ist. Dies liegt an dem *Bravais*-Gitter der Zelle. Die $[\text{BiI}_6]^{3-}$ -Oktaeder sitzen nicht nur auf allen Ecken der Zelle sondern auch in der Raummitte, was eine Raumzentrierung der Zelle zur Folge hat.

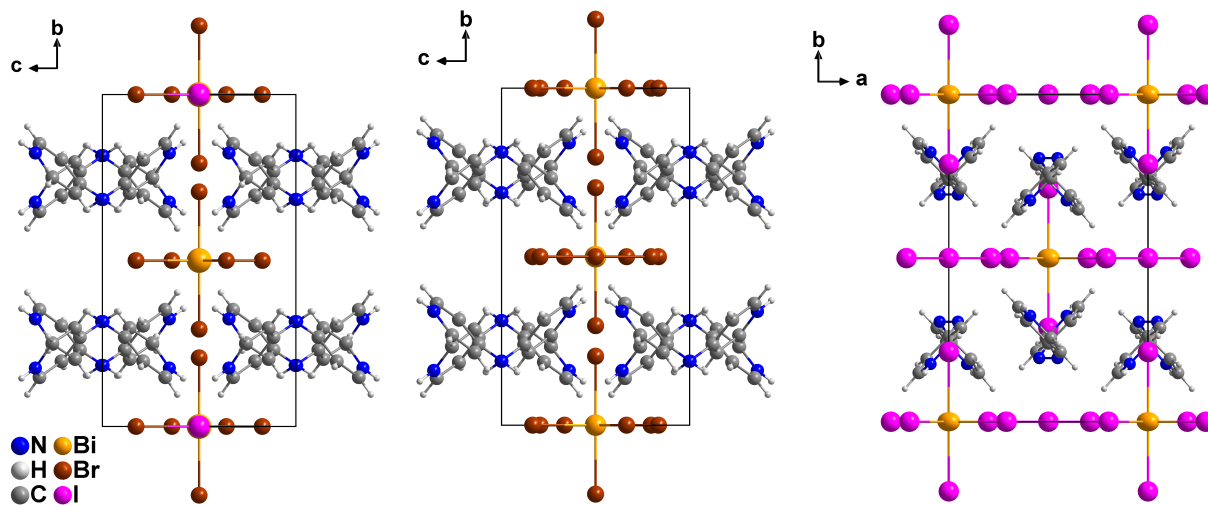


Abbildung 3.100: Vergleich der Elementarzellen von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{IBr}_2)$ (links), $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ (Mitte) und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ (rechts).

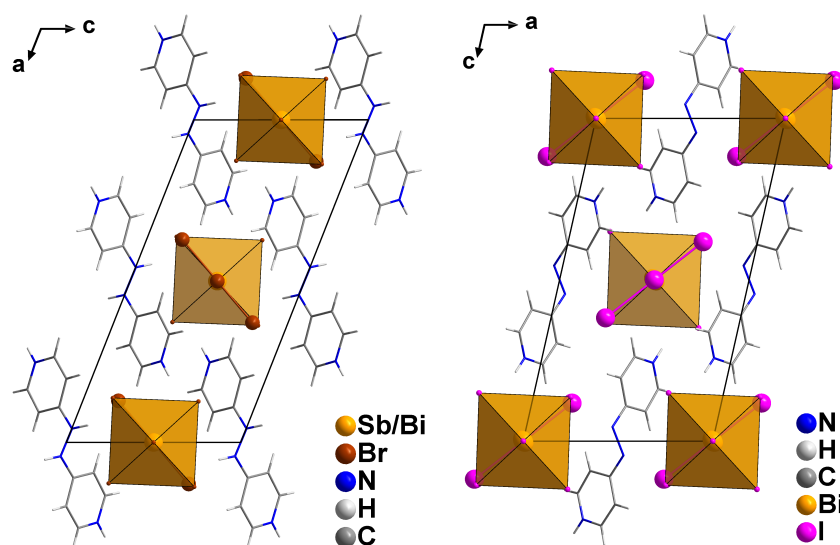


Abbildung 3.101: Elementarzellen von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ (links) und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ (rechts) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse sowie Darstellung der Koordinationspolyeder um das Metallkation. Alle nicht Schweratome wurden im *Wires & Sticks*-Modell dargestellt.

Bei genauerem Vergleich entlang der kristallographischen Achse b (Abb. 3.101) werden die Unterschiede zwischen primitiver und innenzentrierter Zelle deutlicher. Dies kann in dem Ionenradius der iodidischen Spezies begründet liegen. Geht man von $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ zum $[\text{BiI}_6]^{3-}$ -Oktaeder, nehmen die Bi-Halid-Bindungslängen um knapp 10% zu. Beim co-kristallisierten Polyhalogenid beträgt der Unterschied von Br_3^- zu I_3^- sogar 15%. Die dadurch entstehende erhöhte Raumforderung der kristallinen Spezies kann daher Grund für eine alternierende Schichtung, wie sie bei $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ entlang der Achse a zu finden ist, sein. Des Weiteren ist es denkbar, dass Verbindungen des hier beschriebenen Typs $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{MX}_6](\text{X}_3)$ generell in unterschiedlichen polymorphen Strukturen, mit prinzipiell glei-

chem Motiven jedoch unterschiedlichen Stapelfolgen, auftreten.

Kristallographische Details

Tabelle 3.33: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (4,4'-HydpyH₂)₂[BiI₆](I₃) und (4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_{0,5}Sb_{0,5}Br₆](Br₃).

Verbindung	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [BiI ₆](I ₃)	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [Bi _{0,5} Sb _{0,5} Br ₆](Br ₃)
Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ BiBr ₈ IN ₈	C ₂₀ H ₂₄ Bi _{0,5} Br ₉ N ₈ Sb _{0,5}
Molare Masse	1354,17 g/mol	1261,03 g/mol
Kristallform / -farbe	gelbrote Rauten	gelbe Rauten
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Mo-Kα ₁
Kristallgröße / mm	0,3 · 0,2 · 0,2	0,5 · 0,4 · 0,3
Messtemperatur	170 K	170 K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	I 2/m (12)	C 2/m (12)
Zelldimensionen	—	—
a	8,9235(6) Å	16,2022(8) Å
b	14,2900(9) Å	13,5856(5) Å
c	15,5842(12) Å	8,1560(4) Å
β	102,691(5)°	111,624(3)°
Zellvolumen	1938,7(2) Å ³	1668,92(14) Å ³
Formelein. pro Elementar.	2	2
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,952	2,509
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Absorptionskoeffizient	11,737 mm ⁻¹	13,855 mm ⁻¹
F(000)	1512	
Gem. / unabh. Reflexe	9103 / 2148	9781 / 2345
R _{int}	0,0626	0,565
Endg. R-Werte (I > 2σ(I)) R ₁ / wR ₂	0,0335 / 0,0769	0,0330 / 0,0794
R-Werte (sämtliche Daten) R ₁ / wR ₂	0,0484 / 0,0832	0,0367 / 0,0849
"Goodness of Fit" gegen F ²	1,056	1,095
Restelektronendichte	0,79 u. -1,19 e·Å ⁻³	1,52 u. -1,83 e·Å ⁻³
CCDC Nr.	1951260	2062415

3.4.7 Sonstige Kationen

3.4.7.1 (NH₂Me₂)₃[Rh₂Cl₉]

Synthese

In einem Kristallisationsansatz wurden Dimethylammoniumchlorid (NH₂Me₂ · HCl) und RhCl₃ · H₂O in einem molaren Verhältnis von 1:1 in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Dabei fielen binnen mehrere Wochen fahlgelbe Nadeln aus. Die Zusammensetzung nach Strukturaufklärung ließ auf eine Strukturformel von (NH₂Me₂)₃[Rh₂Cl₉], mit einem Rhodium zu Dimethylammonium Verhältnis von 2:3 schließen.

Kristallstruktur

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe C mcm mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellvektoren sind $a = 9,845(1)$ Å; $b = 13,181(1)$ Å; $c = 17,925(1)$ Å, das Zellvolumen beträgt $2326,2(2)$ Å³. Weitere kristallographische Details sind Tabelle 3.34 zu entnehmen. Die kristallinen Entitäten dieser Verbindung sind das Dimethylammonium Kation (NH₂Me₂)⁺ und ein Rhodium-Dimer

mit der Formel $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, welches RhCl -Oktaeder darstellt die über drei gemeinsame Ecken, und somit über eine gemeinsame Fläche miteinander verbrückt sind (Abb. 3.102). Dabei ist das Strukturmotiv eckenverknüpfter Oktaeder der Summenformel $[\text{M}_2\text{X}_9]$ sowohl in der allgemeinen als auch in der Chemie der Halidometallate recht weit verbreitet und kommt auch bei Molekülen wie $[\text{Fe}_2\text{CO}_9]^{[264]}$ vor.

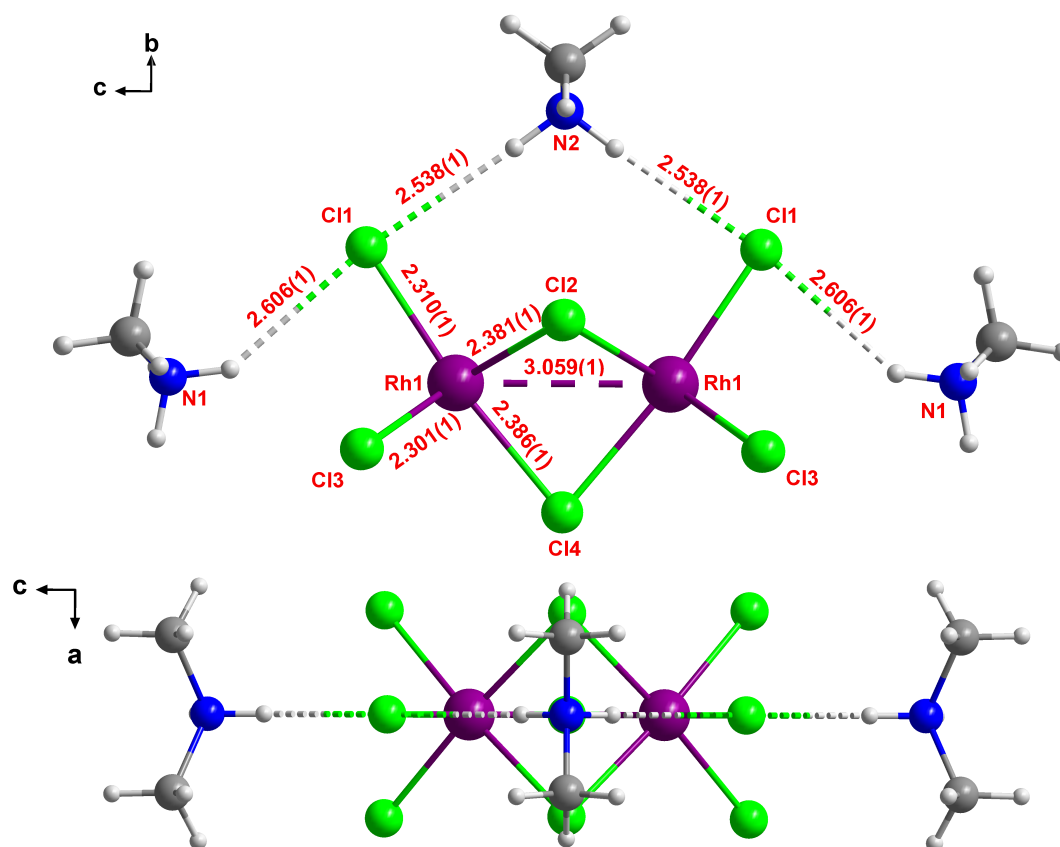


Abbildung 3.102: Molekülstruktur von $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ mit Atombenennung und Abstände in Å aus zwei unterschiedlichen Perspektiven. Wasserstoffbrücken und Metall-Metall Interaktionen sind in gestrichelten Bindungen dargestellt.

Strukturchemisch ist dieses Motiv vor allem von Bedeutung, da die Metallzentren hier besonders dicht beieinander sind, und so die Möglichkeit haben kovalente Metall–Metall Bindungen einzugehen.^[269] Bei dem in $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ enthaltenen $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Anion wird so von einer $\text{W}\equiv\text{W}$ -Dreifachbindung mit einer Länge von 2,43 Å^[267] gesprochen, wohingegen das kupferfarbene Suboxid Rb_9O_2 ^[268] gewissermaßen den Antityp dieses Motivs bildet. Bei den sog. bleifreien null-Dimensionalen Hybrid Perowskiten mit Bismut werden verknüpfte Oktaeder der Form $[\text{Bi}_2\text{X}_9]^{3-}$ gebildet, jedoch nicht wegen einer Metall–Metall Bindung. Da Bi^{3+} mit großen Halogeniden wie Bromid und Iodid Oktaeder bildet, deren räumliche Verknüpfung meist sehr flexibel ist (vgl. die Kapitel $(\text{NEtAp})_\infty^1[\text{Bi}_4]$ S. 91 und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty^2[\text{Pb}_4]$ S. 80), wird vielmehr davon ausgegangen, dass das Gegenion maßgeblich strukturdirigierende Effekte mit einbringt.^[265,266]

Die hier vorliegende dinukleare Nonachlorid-Einheit von Rhodium in der Oxidationsstufe +3 ist seit langem in der Literatur bekannt, und wurde als Trimethylphenylammonium-Salz $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_3)_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ 1972 in *Inorganica Chimica Acta* mit einer $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$ Länge von 3,12 Å veröffentlicht.^[270] Der mit 3,059(1) Å et-

was kleinere Abstand der hier erhaltenen Dirhodat-Spezies ist, angesichts des wesentlich kleineren $[\text{NH}_2\text{Me}_2]^+$ -Kations auf den ersten Blick kontraintuitiv, da, ähnlich wie bei den $(\text{DpeH}_2)[\text{CuX}_4]$ Verbindungen, davon auszugehen ist, dass ein größeres, raumfüllenderes Kation dem Anion weniger Platz lässt und es so "zusammendrückt". Das $(\text{NH}_2\text{Me}_2)^+$ -Kation bildet jedoch einige schwache Wasserstoffbrücken mit dem Dirhodat-Anion und schwächt so die Rh–Cl Bindungen leicht ab, woraufhin der $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Cluster dies mit einer leichten Annäherung der beiden Metallatome kompensiert. Abschließend sei erwähnt, dass $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_3)_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ zwar im orthorhombischen Kristallsystem kristallisiert, jedoch in der primitiven Raumgruppe $P\ mma$ gelöst wurde. Dies führt dazu, dass das Nonachloridodirhodat-Anion eine andere Symmetrie aufweist, und letztendlich sechs kristallographisch unterschiedliche Chloride besitzt, wohingegen bei der C-zentrierten Zelle von $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ lediglich vier Chloride unterschiedliche kristallographische Lagen besitzen. Abbildung 3.103 zeigt die räumliche Lagen dieser Spezies in der Elementarzelle aus zwei Blickrichtungen.

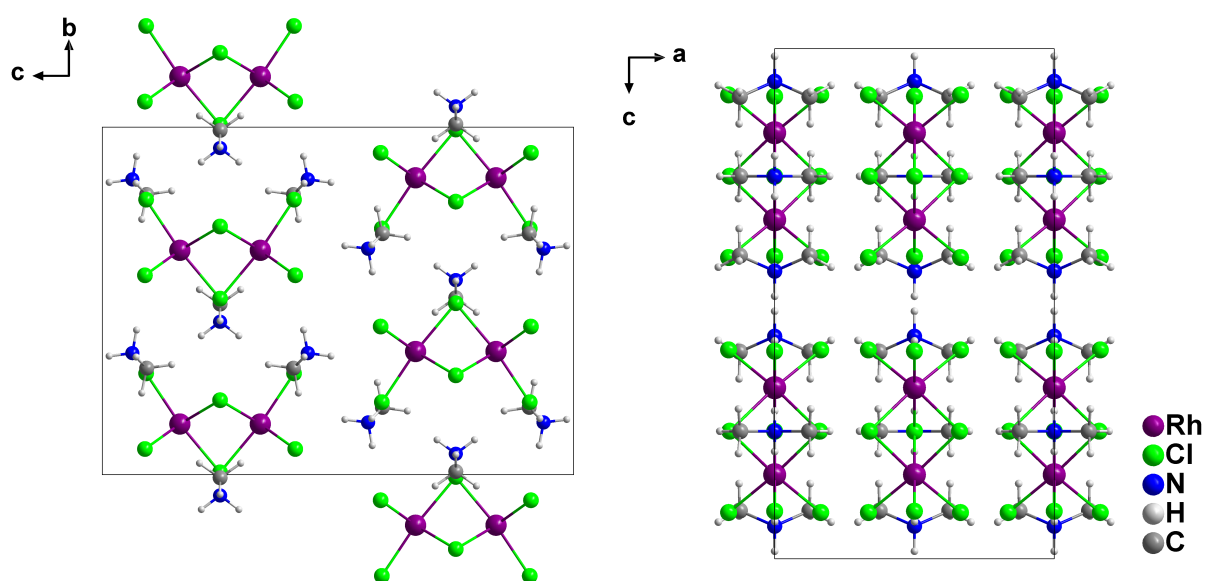


Abbildung 3.103: Elementarzelle von $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ in Blickrichtung der kristallographischen Achsen a und b .

Kristallographische Details

Tabelle 3.34: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten des Datensatzes von $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$.

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{Cl}_9\text{N}_3\text{Rh}_2$	Zellvolumen	$2326,2(2) \text{ \AA}^3$
Molare Masse	663,17 g/mol	Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Kristallform / -farbe	gelbliche Blöcke	Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,894
Strahlungstyp	Mo- $\text{K}\alpha_1$	Absorptionskorrektur	numerisch
Kristallgröße / mm	$0,3 \cdot 0,2 \cdot 0,2$	Absorptionskoeffizient	$2,446 \text{ mm}^{-1}$
Messtemperatur	150 K	F(000)	1296
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$	Gemessene / unabhängige Reflexe	14258 / 1359
Kristallsystem	orthorhombisch	R_{int}	0,0597
Raumgruppe (Nr.)	C mcm (63)	Endgültige R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	—
Zelldimensionen	—	R_1 / wR_2	0,0238 / 0,0620
a	$9,8453(5) \text{ \AA}$	R-Werte (sämtliche Daten)	—
b	$13,1814(6) \text{ \AA}$	R_1 / wR_2	0,0307 / 0,0645
c	$17,9250(10) \text{ \AA}$	"Goodness of Fit" gegen F^2	1,087
		Restelektronendichte	$0,89/-0,60 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
		CCDC	2062413

3.4.8 Bimetallische Verbindungen

Synthese

Die Bimetallische Verbindung $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ wurde aus Kristallisationsansätzen erhalten, bei denen 4,4'-Azopyridin mit Nitraten von Bismut und Antimon in konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst wurden. Nach kurzem Erwärmen bei 60 °C entstand eine klare, hellgelbe Kristallisationslösung (Abb. 3.104-1), aus der, teilweise schon beim Abkühlen auf Raumtemperatur, sowohl feine gelbe Nadeln und Plättchen, als auch hell orange Rauten ausfielen. Letztere erwiesen sich als die im Kapitel 3.4.6.2 diskutierte Verbindung $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$. Die Nadeln bzw. dünnen Plättchen (Abb. 3.104-2) wurden mit einem Metallspatel aus der Mutterlösung entfernt und mit Mo- als auch Synchrotronstrahlung vermessen.

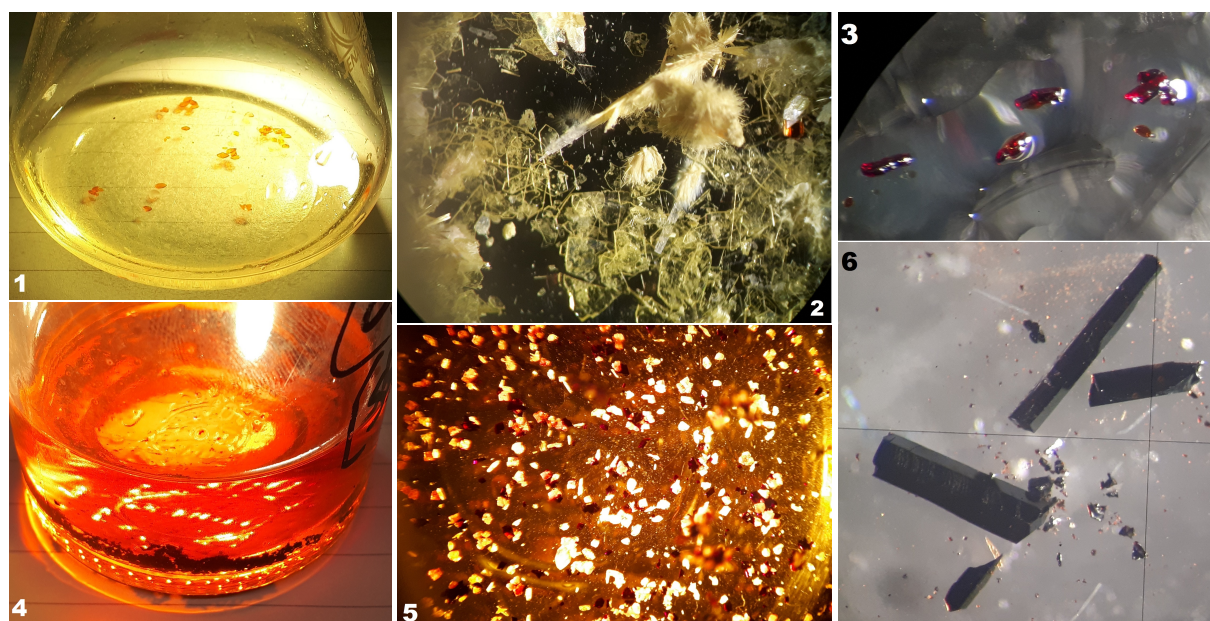


Abbildung 3.104: Syntheseansätze der bimetallichen Ansatzreihe mit Antimon, Bismut und Eisen. 1: Kristallisationsansatz von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_{2,\infty}^1[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (gelbe Nadeln) und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ (orange Rauten). 2: Kristalle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ unter dem Mikroskop. 3 + 6: Kristalle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6][\text{FeBr}_4]$ (3) und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{SbBr}_6][\text{FeBr}_4]$ (6) unter dem Mikroskop. 4: Kristallisationsansatz von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6\text{FeBr}_4]$. 5: Kristalle in der Umwandlung von 2 nach 3 unter dem Mikroskop.

Die Strukturlösungen erwiesen, dass es sich bei dieser Spezies um die bimetalliche Struktur $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_{2,\infty}^1[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ handelt. Nach Entfernen der Kristalle alterte die Mutterlösung und wurde binnen einer Woche dunkelrot. Ebenso verhielt es sich mit bereits ausgefallenen Kristallen, welche nach und nach zu einer dunkelroten Kristallspezies übergangen. Abbildung 3.104-5 zeigt den Kristallisationsansatz während dieses Alterungsprozesses, welcher nach zwei Wochen abgeschlossen war. Nach Röntgenographischer Analyse der roten Kristallfragmente (Abb. 3.104-3) stellte sich diese Spezies als $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6][\text{FeBr}_4]$ heraus. Anscheinend wurde durch den niedrigen pH-Wert der Mutterlage Eisenionen aus dem Spatel herausgelöst und in das Kristallgitter eingebaut. Gleichermäßen konnte kein Antimon in dieser Kristallspezies festgestellt werden. Spätere Kristallisationsversuche bewiesen, dass die direkte Synthese der Verbindungen $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6][\text{FeBr}_4]$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{SbBr}_6][\text{FeBr}_4]$ sehr gut aus den Edukten 4,4'-Azopyridin, Bismut- oder Antimonitrat,

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Bromwasserstoffsäure nachvollzogen werden kann. $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{SbBr}_6][\text{FeBr}_4]$ kristallisiert in dunklen, tiefroten Stäbchen (Abb. 3.104-6) und zeigt, genau wie das Bismut Analogon, besondere Stabilität gegen mechanischen Druck. Außerdem sind die Kristalle außerhalb der Mutterlauge mehrere Monate haltbar.

3.4.8.1 $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_{2\infty}[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Kristallstruktur

Diese bimetallische Verbindung von Bismut und Antimon kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $C 22_2 1$ mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Gittervektoren lauten $a = 15,188(3) \text{ \AA}$; $b = 18,096(4) \text{ \AA}$ und $c = 26,628(5) \text{ \AA}$. Insgesamt wurden drei Messungen durchgeführt, davon eine mit Molybdän- und zwei mit Synchrotronstrahlung der Wellenlänge $0,56076 \text{ \AA}$. Weitere kristallographische Details sind in Tabelle 3.35 auf Seite 134 zu finden. Sämtliche Bilder stammen von dem Synchrotron Datensatz III. Das charakterisierende Strukturmotiv dieser Verbindung ist die Ausbildung eines eindimensionalen, im "Zick-Zack" angeordneten Strang, welcher aus abwechselnd einem Metallkation und einem Bromid aufgebaut ist. Wie in Abbildung 3.105 gezeigt, bilden die Bromidionen um die beiden Metallkationen Bi^{3+} und Sb^{3+} jeweils einen Oktaeder, welche sich in Br6 eine gemeinsame Spitze teilen.

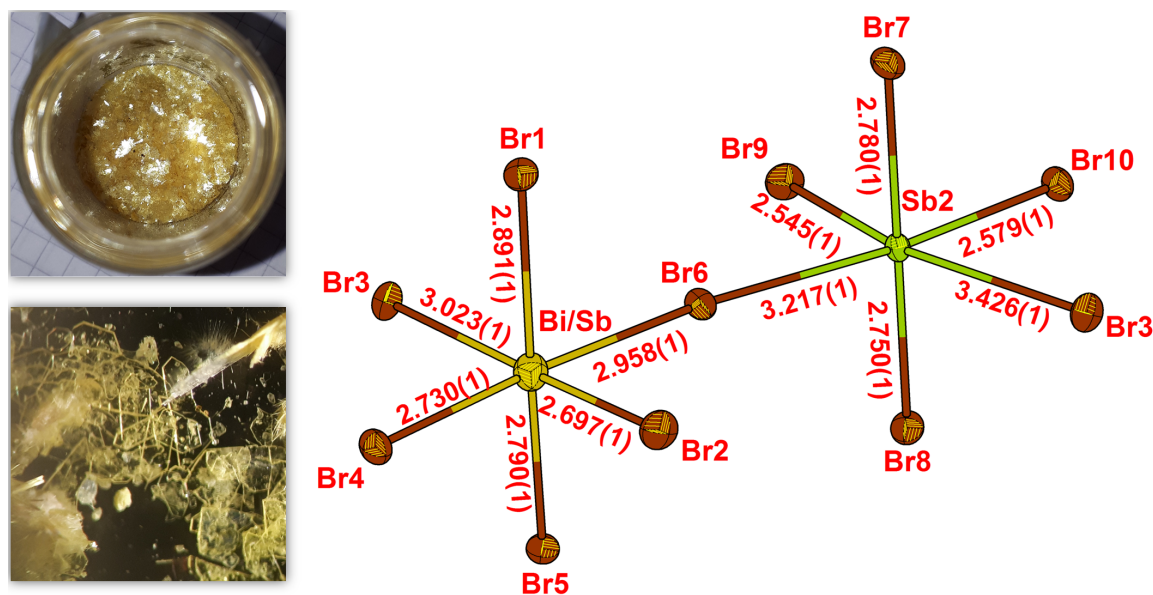


Abbildung 3.105: Kristalle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_{2\infty}[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2}(\text{H}_2\text{O})$ sowie ellipsoide Darstellung des eindimensionalen Polyederstrangs $[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}]^{4-}$ mit Benennung der Atome und einiger Abstände in Å.

Diese Untereinheit, bestehend aus zwei Metallkationen und elf Bromidionen, wird über Br3 eckenverknüpft zur nächsten Untereinheit, wodurch sich für die Wiederholungseinheit die Summenformel $\infty[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}]^{4-}$ ergibt. Deren Ausmaße entlang der kristallographischen Achse a sind in Abbildung 3.106 illustriert. Nach Lösen der Synchrotrondatensätze wurden die Plätze im Zentrum der Oktaeder vollständig dem jeweiligen Kation Bi^{3+} oder Sb^{3+} zugeordnet. Chemisch ist dies zu vertreten, da die Halid-Oktaeder durchaus der Charakteristik des jeweiligen Metallkations folgen. Der Polyeder um Bismut ist regulär und wenig verzerrt, wohingegen der Oktaeder um Antimon vier kürzere und zwei längere Sb-Br-Bindungen aufweist, was besonders oft in der Literatur bei doppelt-eckenverknüpften Antimon-

haliden der Formel $[\text{Sb}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ beschrieben ist.^[226–228] Die Bindung von Sb2 zu Br3 ist mit 3,4226(1) Å sogar die Längste in dieser Verbindung enthaltene Metall-Bromid Bindung und verglichen mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 2,7 Å, um 26% elongiert. Ebenfalls ist die Bindung zu dem zweiten mit Bismut geteilten Bromid Br6 mit 3,217(1) Å elongiert, was für eine stabilere Wechselwirkung zwischen Bismut und Bromid im Sinne des Prinzips der *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB) spricht. Betrachtet man allerdings die Bi–Br-Abstände genauer fällt auf, dass die Bindungslängen im Schnitt um 0,1 Å kürzer sind als für den jeweiligen Koordinationsmodi in der Literatur berichtet wird.^[248–250,255–257]

Wurde das Kation auf der Bismut Lage mit freien Besetzungsparametern verfeinert, stellte sich zusätzlich heraus, dass dieser zwischen 0.79 und 0.81 lag, welches auch gegen eine vollständige Besetzung von Antimon an dieser Stelle sprach. Da die Güte der Datensätze es zulässt wurde daher an der Stelle des Bismut-Kations eine Gemischtlagenbesetzung mit Bi/Sb durchgeführt. Der Datensatz wurde bis zur Konvergenz verfeinert, danach wurde dieser Parameter, welcher zuletzt 0.6 für Bismut betrug, auf diesen Wert fixiert. Obgleich es sich aufgrund der Synchrotronstrahlung um einen sehr hoch aufgelösten Datensatz handelt, ist der Besetzungsparameter der Bi/Sb-Lage dennoch nicht als allgemeingültig anzusehen. Vielmehr dient dieser Parameter, auch da mehrere Kristalle untersucht wurden, nur als Momentaufnahme. Dennoch ist es aus den genannten Gründen bei diesem Datensatz durchaus sinnvoll eine Gemischtlagenbesetzung durchzuführen, um annähernd Aufschluss über die Besetzungsverhältnisse der Struktur zu geben.

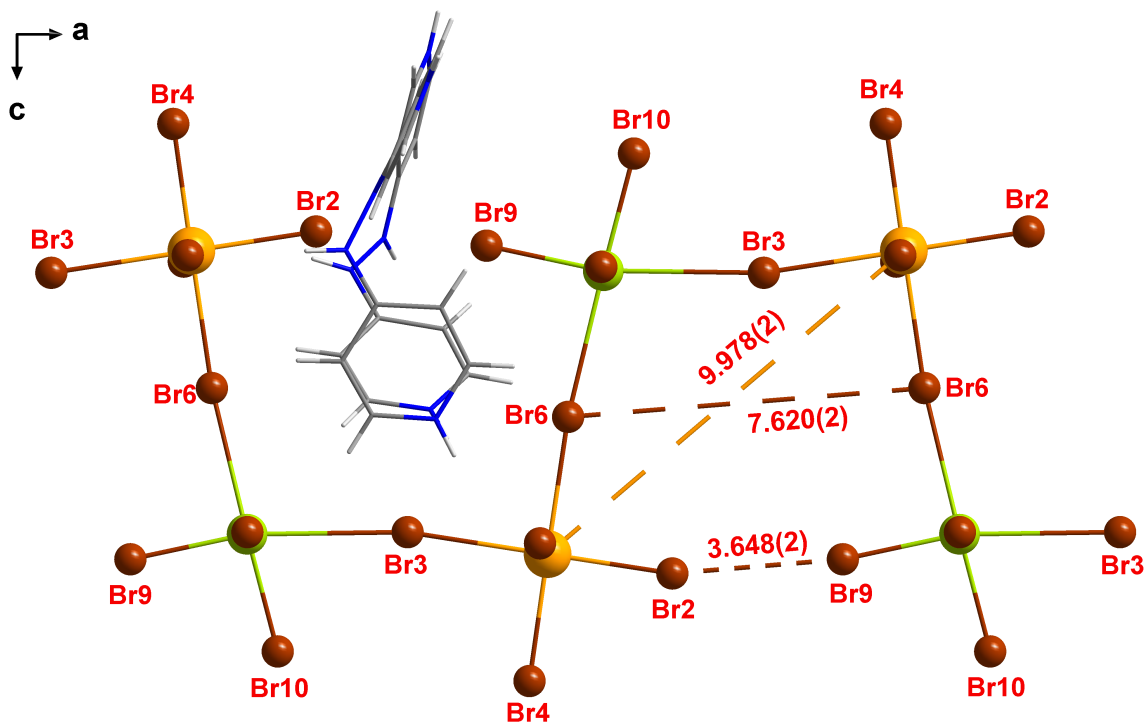


Abbildung 3.106: Verknüpfungsmuster des anorganischen Polyederstrangs $[\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Br}_{10}]^{4-}$ mit teilweiser Atombenennung und Abständen in Å. Alle organischen Atome wurden in der Darstellungsform "Wires & Sticks" gezeigt.

Entlang der eindimensionalen Kette ist der Winkel Br6–Sb–Br3 102,46(3)°, wohingegen der entsprechende Winkel um das andere Metallkation 89,49(3)° beträgt. Durch den "Slalom"-artigen Verlauf der Kette

lenmitte ein Kanal zu verlaufen, welcher durch die organischen Dikationen aufgespannt wird. Betrachtet man jedoch eine raumfüllende Darstellung der Zelle ist dies allerdings als Trugschluss zu verzeichnen. C 222₁ ist eine nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe und gehört zu den 65 Raumgruppen, welche 1879 von *Leonhard Sohncke* identifiziert wurden, in denen chirale Verbindungen kristallisieren können. Da der *Flack* Parameter für zwei von drei Messungen ca. 0,5 beträgt (vgl. Tab. 3.35), ist dies ein Indikator dafür dass bei dieser Struktur kristallographisch nicht zwischen Bild und Spiegelbild unterschieden werden kann. Ein weitere Grund wäre das Übersehen eines Symmetrieelements bei der Strukturlösung, welches angesichts der Datensatz Qualität jedoch weniger wahrscheinlich ist. (4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₀] · ½ H₂O ist, bedingt durch die gute Löslichkeit von Azopyridin in Ethanol, hervorragend reproduzierbar. Die Syntheseroute zum Herstellen einer Kristallisationslösung wurde bereits mehrere Male nachvollzogen und ist generell wenig Anfällig für etwaige Störungen in der Kristallbildung.

Kristallographische Details

Tabelle 3.35: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₀] · ½ H₂O.

	C ₂₀ H ₂₄ Bi _{0,6} Br ₁₀ N ₈ O _{0,5} Sb _{1,4}		
Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ Bi _{0,6} Br ₁₀ N ₈ O _{0,5} Sb _{1,4}		
Molare Masse	1479,41 g/mol		
Kristallform / -farbe	gelbe Nadeln und Plättchen		
Datensatz	I	II	III
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	Synchrotron	Synchrotron
Kristallgröße / mm	0,3 · 0,2 · 0,1	0,2 · 0,12 · 0,1	0,2 · 0,12 · 0,1
Messtemperatur	170 K	100 K	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,56076 Å	0,56076 Å
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	C 222 ₁ (20)	C 222 ₁ (20)	C 222 ₁ (20)
Zelldimensionen	—	—	—
a	15,3416(7) Å	15,188(3) Å	15,196(3) Å
b	18,1837(11) Å	18,096(4) Å	18,102(4) Å
c	26,7666(12) Å	26,628(5) Å	26,625(5) Å
Zellvolumen	7467,0(7) Å ³	7318(3) Å ³	7324(3) Å ³
Formeleinheit. pro Elementarzelle	8	8	8
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,638	2,685	2,747
Absorptionskorrektur	numerisch	—	—
Absorptionskoeffizient	14,721 mm ⁻¹	—	—
F(000)	5412	5402	5504
Gem. / unabhängige Reflexe	33918 / 7900	40907 / 8333	41903 / 8679
R _{int}	0,1505	0,0302	0,0312
Endg. R-Werte (I > 2σ(I)) R ₁ / wR ₂	0,0448 / 0,0793	0,0384 / 0,0895	0,0466 / 0,1233
R-Werte (sämtliche Daten) R ₁ / wR ₂	0,1355 / 0,1096	0,0388 / 0,0897	0,0467 / 0,1234
"Goodness of Fit" gegen F ²	0,0858	1,264	1,124
Restelektronendichte	1,01 u. -1,85 e·Å ⁻³	2,19 u. -1,47 e·Å ⁻³	2,54 u. -4,18 e·Å ⁻³
<i>Flack</i> Parameter	0,45(2)	0,301(19)	0,486(12)
CCDC Nr.	—	2062402	—

3.4.8.2 (4,4'-HydpyH₂)₂[MBr₆][FeBr₄], mit M = Sb, Bi

Kristallstruktur

Wie bereits im gemeinsamen Kapitel über die Synthese (s. Kap. 3.4.8 auf S. 130) erwähnt, sind die beiden isotypen bimetallischen Verbindungen (4,4'-HydpyH₂)₂[BiBr₆][FeBr₄] und (4,4'-HydpyH₂)₂[SbBr₆][FeBr₄]

aus den jeweiligen Edukten 4,4'-Azopyridin, konzentrierter Bromwasserstoffsäure, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und dem jeweiligen Metallnitrat zugänglich. Wird dagegen zu der im vorigen Kapitel beschriebenen Verbindung $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2\frac{1}{2\infty}[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ elementares oder ionisches Eisen hinzugegeben, wird Antimon gänzlich aus der Kristallstruktur verdrängt und es bildet sich ausschließlich $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6][\text{FeBr}_4]$. Dies wird durch die Besetzungsfaktoren bestätigt, die 100% betragen, wenn sie bei beiden Strukturen für das jeweilige Pnictogen-Kation frei verfeinert werden. Die grundlegende Kristallstruktur wird nachfolgend anhand des Beispiels von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6][\text{FeBr}_4]$ beschrieben. Anschließend folgt der Vergleich zum Antimon-Analogon. Die Gittervektoren für $M = \text{Bi}$ betragen $a = 8,0271(2) \text{ \AA}$; $b = 14,8263(7) \text{ \AA}$ und $c = 15,3959(5) \text{ \AA}$. Die Parameter der Antimon-Variante sind mit einer Abweichung von maximal $0,05 \text{ \AA}$ praktisch identisch. Beide Verbindungen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $P nnn$ mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle.

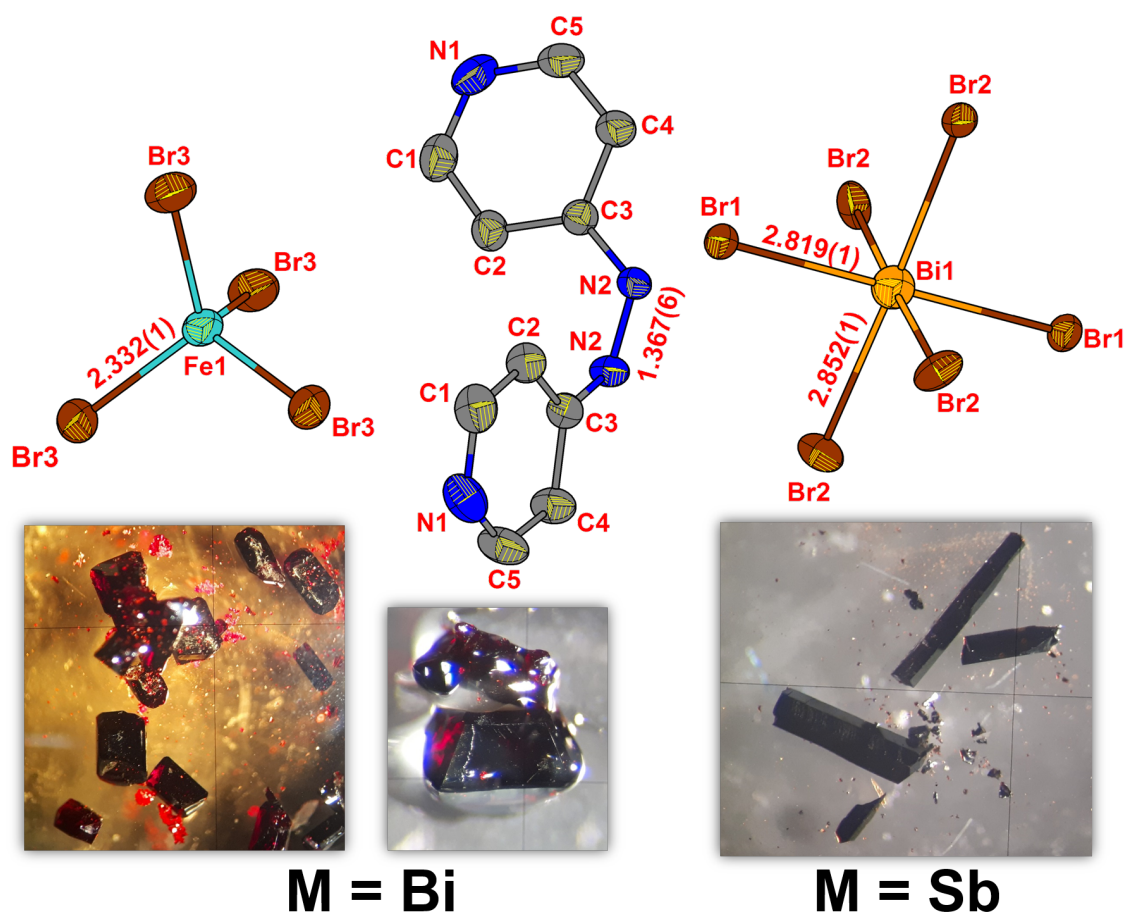


Abbildung 3.109: Kristalle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{MBr}_6][\text{FeBr}_4]$, sowie ellipsoide Darstellung einer vervollständigten asymmetrischen Einheit in $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6][\text{FeBr}_4]$ mit 50% Wahrscheinlichkeit und Benennung der Atome und einiger Abstände in Å .

Auffälligstes Merkmal dieses Strukturtyps ist das gleichzeitige Vorliegen von sowohl isolierten Oktaedern als auch isolierten Tetrabromidoferrat-Tetraedern. Das Pnictogen-Kation liegt in der Oxidationsstufe +3 vor und bildet mit sechs Bromiden einen regulären Oktaeder. Durchschnittlich $8,2 \text{ \AA}$ davon entfernt liegt das Fe^{3+} -Kation und bildet einen Tetrabromoferrat-Tetraeder. Da es sich bei $P nnn$ um eine hoch symmetrische Raumgruppe handelt, und die Zentren der jeweiligen Polyeder auf speziellen Lagen

in der Elementarzellen liegen, gibt es für die Bromide im Oktaeder lediglich zwei und für die im Tetraeder nur eine kristallographische Lage, wodurch die Koordinationspolyeder unverzerrt als reguläre Polyeder vorliegen. Abbildung 3.110 zeigt die Elementarzelle aus unterschiedlichen Perspektiven.

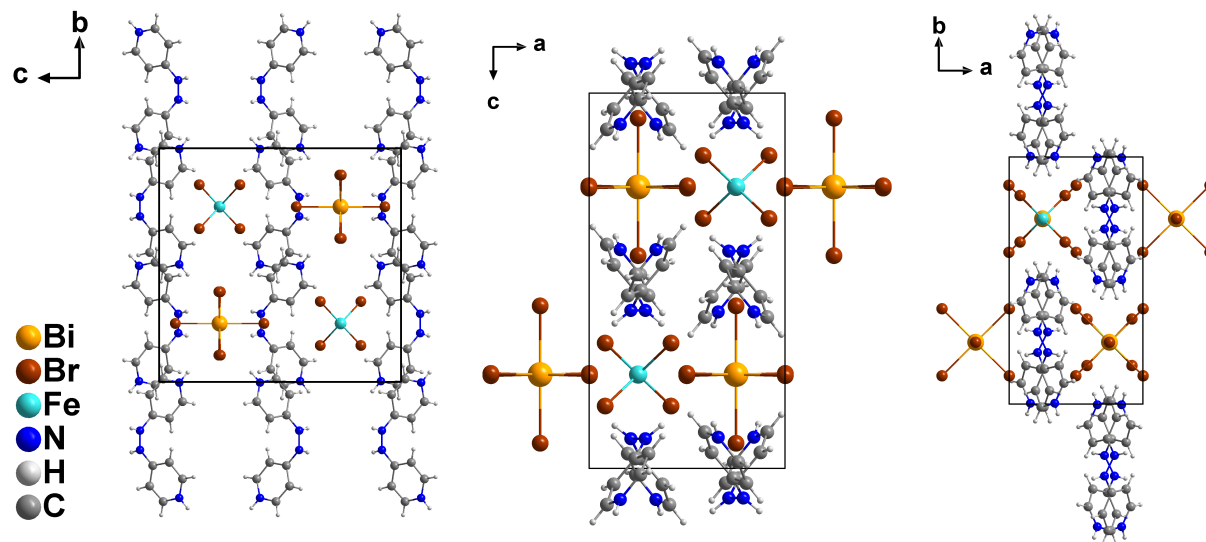


Abbildung 3.110: Elementarzelle von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{MBr}_6][\text{FeBr}_4]$ mit Blickrichtung entlang den kristallographischen Achse a , b und c .

Betrachtet man die Lage der Oktaeder und Tetraeder in der Elementarzelle fällt auf, dass entlang den kristallographischen Basisvektoren a und b nur gleichartige Polyeder liegen, wohingegen entlang der Achse c abwechselnd ein Oktaeder und ein Tetraeder zu finden sind. Der kürzeste Abstand eines Bromids des $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -Oktaeders (Br1) zu einem Eisenkation beträgt hierbei $4,879(1)$ Å.

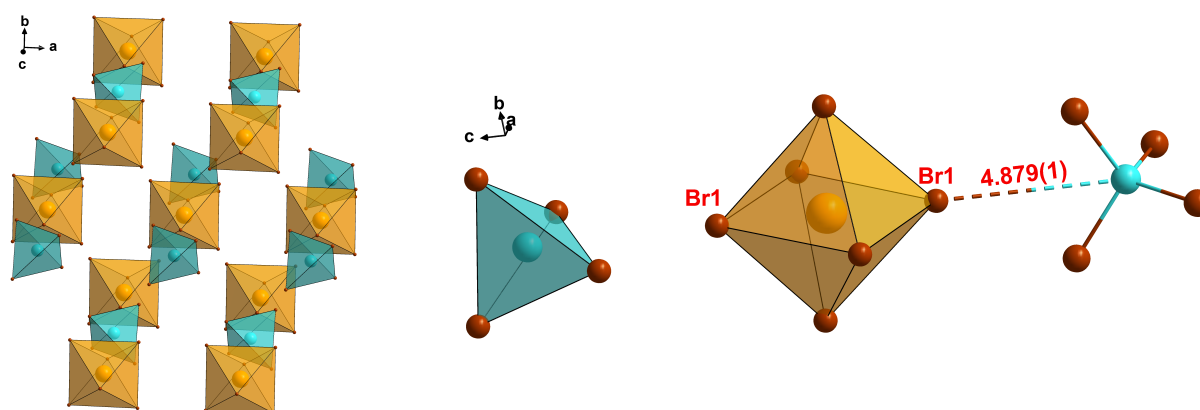


Abbildung 3.111: Darstellung der Koordinationspolyederstränge entlang der kristallographischen Achse c (links) sowie der Bromid-Eisen Wechselwirkung im Detail (rechts).

Dieser Wert ist ungefähr doppelt so groß, wie es in der Literatur für eine durchschnittliche Fe–Br-Bindung eines Tetrabromoferrat-Anions von $2,3$ Å Bindungslänge beschrieben ist.^[271–273] Dennoch ist der Abstand kurz genug, damit ein Interaktion zwischen dem σ -Loch des Halogenids und den d -Orbitalen des Eisens stattfinden kann.^[274,275] Zählt man diese, wenngleich schwache Interaktion, als strukturdirigierende Bindung dazu, ergibt sich als Motiv ein Strang aus anorganischen Metallbromid Polyedern entlang

der c -Achse mit einer Summenformel von ${}_{\infty}^1[\text{MFeBr}_{10}]^{4-}$ (Abb. 3.111). Entlang des Stranges beträgt der Abstand zwischen Eisen und dem Pnictogenkation $7,6979(3)$ Å. Des Weiteren bilden diese Stränge entlang der kristallographischen Achse b ein AB -Packungsmuster, welches in der Projektion entlang $[001]$ an eine dichteste Kugelpackung erinnert. Betrachtet man ein Metallkation in der Packung des Stranges, liegt das nächste gleichartige Kation diagonal versetzt dazu in einem Abstand von etwa 8 Å. Entlang der c -Achse liegt der Abstand gleicher Kationenlagen bei $15,3959(5)$ Å ($= c$).

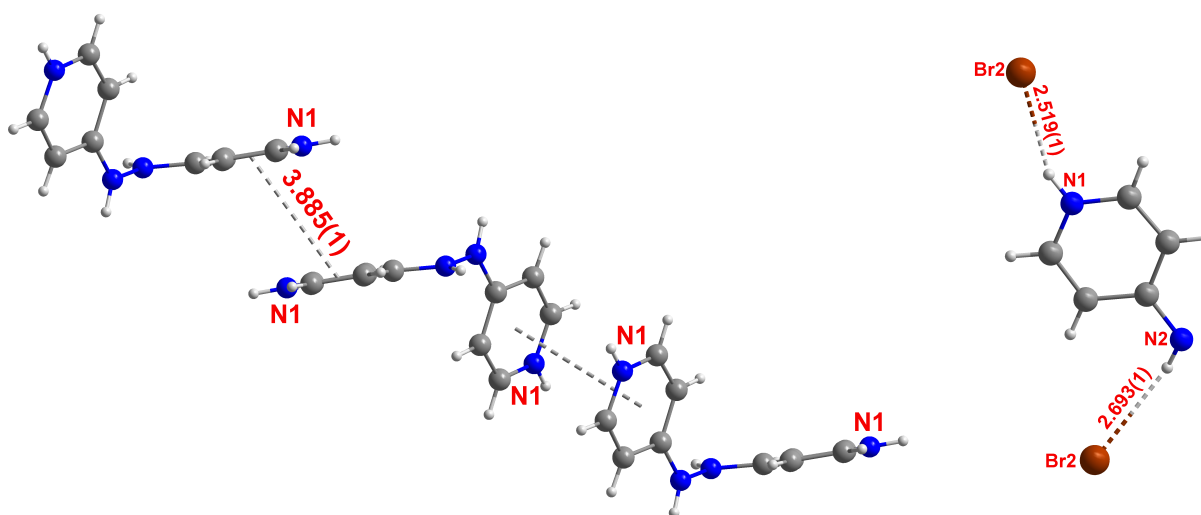


Abbildung 3.112: Darstellung der π - π Wechselwirkungen (links) und der Wasserstoffbrücken (rechts) in $(4,4'$ -HydpyH $_2$) $_2$ [MBr $_6$][FeBr $_4$] mit teilweiser Benennung der Stickstoffatome.

Genau wie in der vorangegangenen Verbindung $(4,4'$ -HydpyH $_2$) $_2$ [Bi $_{0,6}$ Sb $_{1,4}$ Br $_{10}$] \cdot $\frac{1}{2}$ H $_2$ O liegt das organische Molekül als Hydrazinderivat und doppelt protoniert als Dikation (HydpyH $_2$) $^{2+}$ vor. Zwischen der zentralen, $1,367(6)$ Å langen, N-N-Bindung verläuft eine Spiegelachse, welche das Molekül kristallographisch in zwei identische Hälften teilt. Der Torsionswinkel der Ebenen durch die beiden Pyridinringe beträgt $70,9(2)^\circ$. Im Vergleich zum organischen Molekül in (HydpyH $_2$)[CuCl $_4$] ist dieser Winkel um 20° kleiner, jedoch ermöglicht er den aromatischen Systemen eine intermolekulare π - π -Wechselwirkung von $3,885(1)$ Å auszubilden. Wie in Abbildung 3.112 gezeigt, bildet sich so eine Kette, welche zur Ladungsstabilisierung der Dikationen beiträgt. Ebenfalls gehen von den Wasserstoffatomen des protonierten Pyridins sowie des Hydrazinstickstoffatoms Wasserstoffbrücken von $2,519(1)$ und $2,693(1)$ Å Länge zu Bromid Br $_2$ aus. Diese schwachen bis mittelstarken Interaktionen sind im gesamten Molekül vier Mal vorzufinden und liefern so einen erheblichen, vornehmlichen auf elektrostatische Wechselwirkungen beruhenden, Beitrag zur Gitterenergie.

Die bereits erwähnte *Vegard'sche* Regel für Mischkristallreihen lässt für die Antimonverbindung $(4,4'$ -HydpyH $_2$) $_2$ [SbBr $_6$][FeBr $_4$] eine geringfügige Abweichung zu kleineren Werten für sämtliche Abstandsparameter im Vergleich zur Bismut Variante vermuten. Wie die Gitterparameter zeigen (vgl. Tab. 3.36) besteht der größte Unterschied im Basisvektor der c -Achse und beträgt lediglich $0,05$ Å. Alle anderen Gitterparameter sowie alle bisher beschriebenen Abstände sind bis auf $0,01$ Å, identisch zu denen der Bismut Verbindung. Dies zeigt, dass der Strukturtyp $(4,4'$ -HydpyH $_2$) $_2$ [MBr $_6$][FeBr $_4$] ein entscheidendes Minimum in der Energiehyperfläche darzustellen scheint. Die Tatsache dass die Bi-Struktur bei der Erstsynthese durch Kontakt mit elementarem Eisen zustande kam, unterstreicht die außerordentliche

energetische Stabilität dieser Kristallpackung. Diese Stabilität zeigt sich auch in der Härte des Materials sowie in der Sprödigkeit, welche bei zu hohem mechanischen Druck bei der Kristallmontage zu beobachten war. Ebenso führte die außerordentliche Kristallinität dieses Strukturtyps zu sehr guten Datensätzen, wie der Wert der freien, unverfeinerten Elektronendichte wR_2 von 7% und des internen R-Fehlerwerts von 7% zeigen.

Kristallographische Details

Tabelle 3.36: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von $(4,4'$ -HydpyH₂)₂[MBr₆][FeBr₄].

Strukturtyp	$(4,4'$ -HydpyH ₂) ₂ [MBr ₆][FeBr ₄]		
Metallkation M	M = Bi		M = Sb
Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ BiBr ₁₀ FeN ₈		C ₂₀ H ₂₄ Br ₁₀ FeN ₈ Sb
Molare Masse	1440,40 g/mol		1353,17 g/mol
Kristallform / -farbe	rote Blöcke		dunkelrote Stäbchen
Datensatz	I	II	I
Strahlungstyp	Mo-K α_1	Mo-K α_1	Mo-K α_1
Kristallgröße / mm	0,4·0,3·0,2	0,35 · 0,2 · 0,15	0,5 · 0,4 · 0,3
Messtemperatur	170 K	170 K	170 K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorh.	orthorh.	orthorh.
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> nnn (48)	<i>P</i> nnn (48)	<i>P</i> nnn (48)
Zelldimensionen	—	—	—
a	8,0244(4) Å	8,0271(2) Å	7,9971(2) Å
b	14,8432(7) Å	14,8263(7) Å	14,8139(5) Å
c	15,3960(5) Å	15,3959(5) Å	15,3396(5) Å
Zellvolumen	1833,78(14) Å ³	1832,30(11) Å ³	1817,26(10) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	— 2	— 2	— 2
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,609	2,611	2,473
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
Absorptionskoeffizient	16,108 mm ⁻¹	16,121 mm ⁻¹	12,162 mm ⁻¹
F(000)	1318	1318	1254
Gem. / unabh. Reflexe	20219 / 2477	25806 / 2474	22271 / 2453
R _{int}	0,0821	0,0754	0,1064
Endg. R-Werte (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)) R ₁ / wR_2	0,0447 / 0,1090	0,0362 / 0,0751	0,0337 / 0,0826
R-Werte (sämtliche Daten) R ₁ / wR_2	0,0726 / 0,1230	0,0531 / 0,0808	0,0385 / 0,0867
"Goodness of Fit" gegen F ²	1,051	1,057	1,142
Restelektronendichte	1,48 u. -2,75 e·Å ⁻³	0,90 u. -1,36 e·Å ⁻³	1,16 u. -1,00 e·Å ⁻³
CCDC Nr.	—	2062401	2062407

3.4.9 Langzeitkristallisationen

3.4.9.1 (TAPhenH₂Br₂)₂[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₁] · 2 H₂O

Synthese

Aus stark bromidhaltigen Kristallisationsansätzen die sowohl 4,4'-Azopyridin als auch Bi³⁺ und Sb³⁺-Ionen enthielten, bildeten sich nach einem halben Jahr mehrere kristalline Spezies. Neben farblos bis gelblichen Blöcken, deren Zusammensetzung nicht aufgeklärt wurde, konnte die Kristallisation weniger, orangener Nadeln beobachtet werden. Nach Strukturaufklärung wurde diese Spezies als

(TAPhenH₂Br₂)₂[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₁] · 2 H₂O identifiziert. Diese enthält als organisches Molekül ein dibromiertes Derivat des 3,6,9,10-Tetraazaphenanthrens (TAPhen). Abbildung 3.113 zeigt das TAPhenBr₂-Molekül und einige Mikroskopaufnahmen der kristallinen Fraktionen.

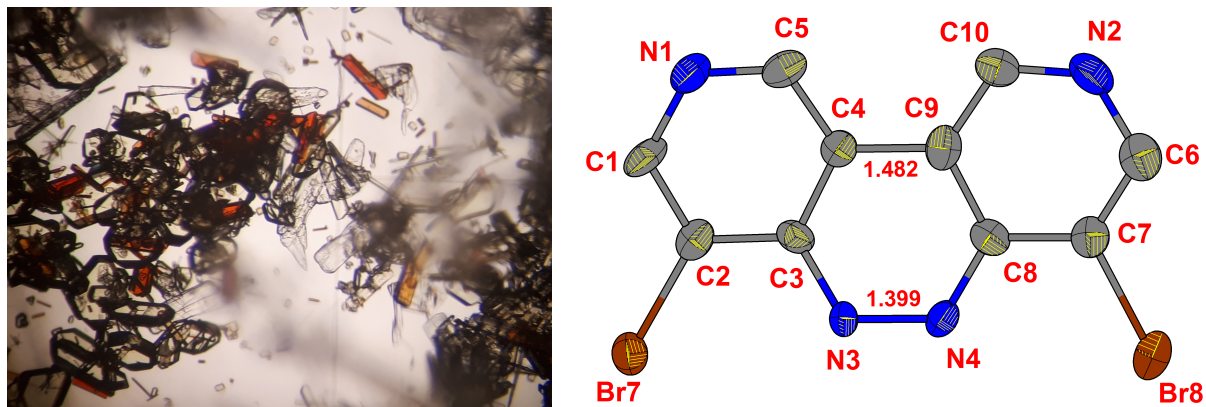
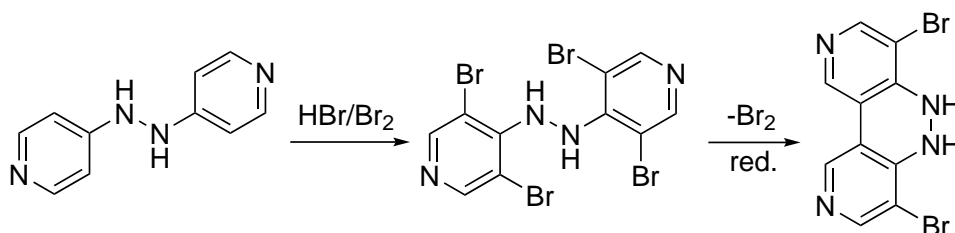


Abbildung 3.113: Links: Kristalle von (TAPhenH₂Br₂)₂[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₁] · 2 H₂O als orangene Nebenspezies unter dem Mikroskop. Rechts: Ellipsoide Darstellung der organischen Molekülstruktur (TAPhenH₂Br₂)²⁺ mit den wichtigsten Abständen in Å (rechts).

Aus den Daten der Strukturanalyse wurde die Position der Stickstoffmoleküle durch freies Verfeinern des Besetzungsparameters bestimmt. Die Bindungslängen von N3 und N4 sowie C4 und C9 weisen außerdem auf eine Einfachbindung hin.^[149] Da heteroaromatische Systeme vorwiegend in *meta*-Position zum Heteroatom substituiert werden, kann die Bildung des TAPhenBr₂-Moleküls nach Schema 3.7 formuliert werden. Dass als Edukt eingesetzte 4,4'-Azpy wurde durch *in situ* entstandenes Br₂ erst zu 4,4'-Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy) reduziert und anschließend durch eine elektrophile Addition am Aromaten durch eine Mischung aus HBr und Br₂ perbromiert.^[276] Durch Eliminierung von elementarem Brom wurde die zentrale C–C-Bindung geknüpft.



Schema 3.7: Postulierter Mechanismus zur Bildung des TAPhenH₂Br₂ Moleküls aus 4,4'-Hydpy.

Kristallstruktur

(TAPhenH₂Br₂)₂[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₁] · 2 H₂O kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 9,4136(6)$ Å; $b = 10,0084(4)$ Å; $c = 12,7070(9)$ Å sowie $\alpha = 80,134(6)^\circ$, $\beta = 77,206(5)^\circ$ und $\gamma = 66,936(6)^\circ$. Obwohl bei diesem Ansatz Sb(NO₃)₃ und Bi(NO₃)₃ im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden, liefert eine auf der Position des Metallatoms durchgeführte Gemischtlagenbesetzung die bereits in der Summenformel dargestellte Zusammensetzung von Sb_{0,7} und Bi_{0,3}. Damit zeigt sich, ähnlich wie bei (4,4'-HydpyH₂)₂∞¹[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₀] · 1/2 (H₂O), dass in Bromometallaten dieser Art eine leichte Favorisierung von Sb³⁺ gegenüber Bi³⁺ stattfindet, sofern beide Kationen gleichermaßen zur Verfügung stehen.

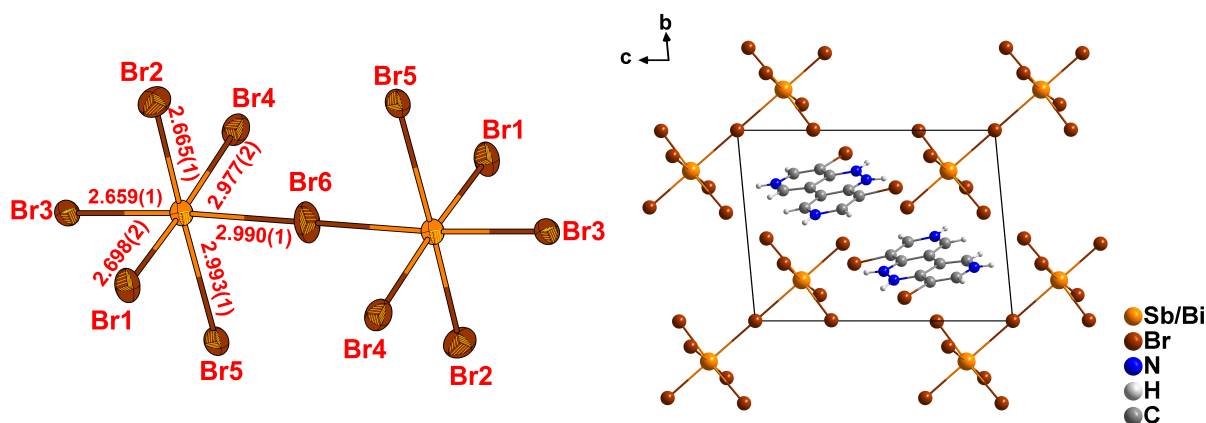


Abbildung 3.114: Links: Darstellung der anorganischen Untereinheit $[Sb_{0.7}Bi_{0.3}Br_{11}]^{5-}$ mit 50% Wahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide sowie Benennung der Atome und Abstände in Å. Rechts: Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achse a .

Zentrales anorganisches Element dieser Verbindung ist die Ausbildung zweier Oktaeder mit der allgemeinen Summenformel $[M_2Br_{11}]^{5-}$ ($M = Sb, Bi$), welche sich in Br6 eine gemeinsame Ecke, die außerdem ein Inversionszentrum darstellt, teilen. Wie bereits erwähnt, ist die Metallkationenlage M zu 70% mit Sb^{3+} -Kationen besetzt, sodass sich die Summenformel dieser Untereinheit zu $[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br_{11}]^{5-}$ vereinfacht. Betrachtet man die beiden symmetrieäquivalenten Oktaeder so gibt es drei längere Metall–Bromid Bindungen von knapp 3 Å denen gegenüber jeweils drei kürzere Bindungen von etwa 2,6 Å Länge situiert sind. Anders als bei $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_{2\infty}[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br_{10}] \cdot \frac{1}{2} (H_2O)$ sind die dreiwertigen Metallkationen Sb^{3+} und Bi^{3+} den kristallographischen Kationenlagen jedoch nicht eindeutig zuzuordnen. Dies liegt daran, dass der längere Metall–Bromid Abstand mit 2,9 Å exakt einem typischen Bi–Br-Abstand in gängigen $[BiBr_6]^{3-}$ -Oktaedern,^[248–250] und der kürzere Abstand mit 2,6 Å im Rahmen einer Sb–Br-Bindung in den der Literatur bekannten $[SbBr_6]^{3-}$ -Oktaedern entspricht.^[255–257]

Unklar ist außerdem, durch welche kristalline Entität die Ladungsneutralität gewährleistet wird. Wie in Abbildung 3.114 gezeigt, liegen die $[Sb_{0.7}Bi_{0.3}Br_{11}]^{5-}$ Doppeloktaeder isoliert voneinander in der Elementarzelle vor. Geht man davon aus, dass die in dem Kristallisationsansatz stabile Oxidationsstufe für beide Metallkationen 3+ ist, müssen von dem organischen Kation fünf negative Ladungen ausgeglichen werden. Da die Stöchiometrie ein organisches Kation pro Metallkation vorsieht, muss jedes TAPhenBr₂-Molekül somit zumindest doppelt protoniert an den Stickstoffen der Heteroaromaten vorliegen. Die übrige positive Ladung könnte statistisch verteilt auf den TAPhenH₂Br₂-Kationen sein, sodass ein doppelt protoniertes $(TAPhenH_2Br_2)^{2+}$ -Kation neben einem zusätzlich am Hydrazinstickstoff protoniertem $(TAPhenH_3Br_2)^{3+}$ -Triktion in der Kristallstruktur vorliegen könnte. Für diese Variante spricht der aromatische Charakter des zentralen Rings und die Möglichkeit von N3 und N4, mithilfe der freien Elektronenpaare, dem aromatischen System Elektronendichte zur Stabilisierung der Ladung zur Verfügung zu stellen. Dagegen spräche die generell in Heteraromaten herrschende Elektronenarmut, welche die Basizität des Moleküls senken, und die durch den $-I$ -Effekt der doppelten Bromsubstitution nur weiter verstärkt wird. Angesicht der relativ hohen Restelektronendichte von 3,69 Elektronen pro Kubikangstrom (vgl. Tab. 3.37) ist es wahrscheinlich, dass ein zusätzliches Kation, wie beispielsweise ein Oxoniumion, aufgrund der Datenlage nicht in der Strukturlösung ausgemacht werden kann.

Das Wassermolekül, welches in der Kristallpackung gefunden und frei verfeinert wurde, ist nahe an den anorganischen Doppeloktaedern lokalisiert und bildet mit den Bromiden Br1, Br2, Br5 und Br6 jeweils schwache Wasserstoffbrücken von etwa 2,7 Å Länge aus. Des Weiteren bildet das organische Kation drei mittelstarke Wasserstoff-Halogenid Brücken zu den Bromiden Br1, Br2 und Br4 (s. Abb. 3.115). Außerdem ist eine π -Halogenid Interaktion zwischen Br7 und dem aromatischen Pyridinium bei N1 von einer Länge von 3,403(2) Å auszumachen. Diese hohe Anzahl an Wasserstoffbrücken und die Tatsache ein Bromid in so geringem Abstand über einem π -System zu finden zeigt die Bemühungen des Moleküls um Ladungsausgleich und unterstützt die These des Vorhandenseins einer trikationischen Spezies (TAPhenH₃Br₂)³⁺.

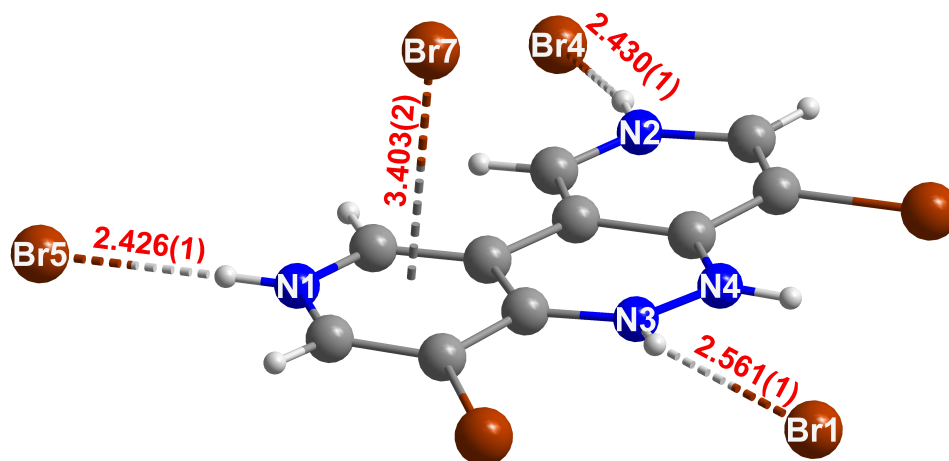


Abbildung 3.115: Wasserstoffbrücken und Bromid- π -Wechselwirkungen in (TAPhenH₂Br₂)₂[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br₁₁] · 2 H₂O mit Abständen in Å.

Kristallographische Details

Tabelle 3.37: Kristall- und Strukturverfeinerungsdaten der Datensätze von (TAPhenH₂Br₂)₂[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₁] · 2 H₂O und (PyNEtBr)₂[UO₂Br₄].

Verbindung	(TAPhenH ₂ Br ₂) ₂ [Bi _{0,6} Sb _{1,4} Br ₁₁] · 2 H ₂ O	(PyNEtBr) ₂ [UO ₂ Br ₄]
Summenformel	C ₁₀ H ₇ Bi _{0,3} Br _{7,5} N ₄ OSb _{0,7}	C ₁₄ H ₁₈ Br ₆ N ₂ O ₂ U
Molare Masse	945,57 g/mol	963,79 g/mol
Kristallform / -farbe	orangene Nadeln / Blöcke	dunkelbraune Rauten
Strahlungstyp	Mo-Kα ₁	synchrotron
Kristallgröße / mm	0,3 · 0,2 · 0,15	0,4 · 0,25 · 0,15
Messtemperatur	170 K	100 K
Wellenlänge	0,71073 Å	0,47686 Å
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> / 1 (2)	<i>P</i> ca2 ₁ (29)
Zelldimensionen	—	—
a	9,4136(6) Å	10,386(2) Å
b	10,0084(8) Å	12,812(3) Å
c	12,7070(9) Å	16,975(3) Å
α	80,134(6)°	90°
β	77,206(5)°	90°
γ	66,936(6)°	90°
Zellvolumen	1069,37(14) Å ³	2258,8(8) Å ³
Formeleinheit. pro Elementarzelle	2	4
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	2,937	2,834
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Absorptionskoeffizient	17,325 mm ⁻¹	7,711 mm ⁻¹
F(000)	852	1736
Gemessene unabhängige Reflexe	13963 / 5727	48001 / 8156
R _{int}	0,0903	0,0311
Endgült. R-Werte (I > 2σ(I)) R ₁ / wR ₂	0,0550 / 0,1267	0,0246 / 0,0536
R-Werte (sämtliche Daten) R ₁ / wR ₂	0,1038 / 0,1601	0,0263 / 0,0547
"Goodness of Fit" gegen F ²	1,021	1,157
Restelektronendichte	3,69 u. -2,64 e·Å ⁻³	1,41 u. -1,16 e·Å ⁻³
Flack-Parameter	0	0,493(8)

3.4.9.2 (PyNEtBr)₂[UO₂Br₄]

Synthese

Aus einem Langzeit-Kristallisationsansatz bei dem *N*-Ethylaminopyridiniumbromid (NEtApyBr) mit UO₂(CH₃OO)₂ · 2 H₂O in konzentrierter Bromdwasserstoffsäure gelöst wurden, konnten nach über einem halben Jahr offener Lagerung dunkelbraune rautenförmige Kristalle isoliert werden. Die röntgenographische Vermessung dieser Kristalle wurde im März 2019 am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) mit einer Wellenlänge von λ = 0,47686 Å durchgeführt. Nach Strukturlösung war ersichtlich, dass das organische Molekül endständig an der Ethylgruppe bromiert wurde. Ferner wurde die *para*-ständige Aminogruppe abgespalten und so, dass in dieser Struktur enthaltene organische Monokation 1-(2-Bromoethyl)pyridinium (PyNEtBr) erhalten.

Kristallstruktur

(PyNEtBr)₂[UO₂Br₄] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P* ca2₁ mit vier Formeleinheiten

pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 10,386(2) \text{ \AA}$; $b = 12,812(3) \text{ \AA}$ und $c = 16,975(3) \text{ \AA}$. Obgleich die Datenerfassung durch Synchrotronstrahlung erfolgte, traten beim anisotropen Verfeinern der Struktur durchweg nicht-positive thermale Auslenkungsparameter für C5, C6 und C11 auf. Da die Verfeinerung trotzdem plausible Werte liefert, wurde dennoch eine anisotrope Strukturverfeinerung durchgeführt. Jedoch wird auf eine ellipsoide Darstellungsweise verzichtet. Ähnlich wie bei $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ (Kap. 3.4.4.2 ab S. 109) wird das Uranyl-Kation $[\text{UO}_2]^{2+}$, mit Uran in der Oxidationsstufe +6, von vier Bromiden quadratisch-planar koordiniert. Insgesamt ergibt sich so ein um die O=U=O-Achse gestauchter Oktaeder mit einer durchschnittlichen U–Br Bindungslänge von $2,82 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 3.116).

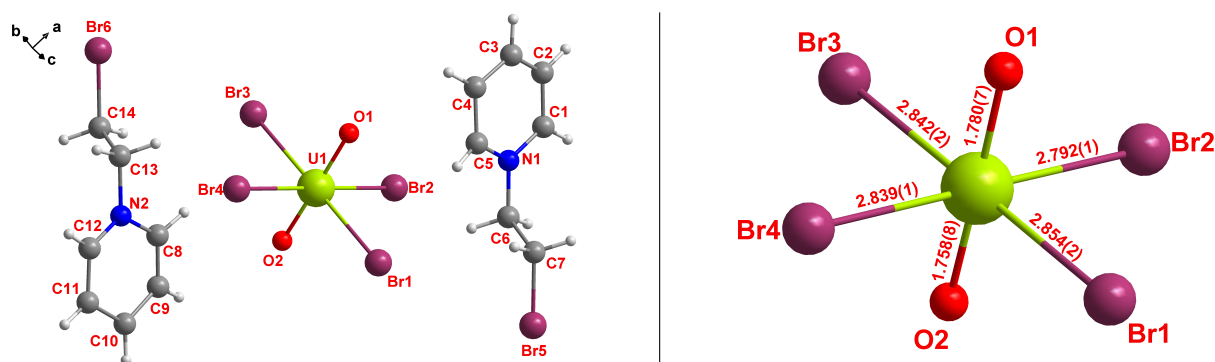


Abbildung 3.116: Molekülstruktur von $(\text{PyNEtBr})_2[\text{UO}_2\text{Br}_4]$ (links) sowie Darstellung des $[\text{UO}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Oktaeders.

Das organische Molekül PyNEtBr trägt *per se* eine positive Ladung am Pyridinstickstoff. Inwiefern das Molekül aus dem Eduktkation gebildet werden konnte und warum, anders als bei $(\text{TAPhenH}_2\text{Br}_2)_2[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{11}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, am Heteraromaten keine Bromierung stattfand bleibt ungeklärt. Vielmehr sind die aromatischen Systeme der Pyridiniumringe zwar coplanar zueinander ausgerichtet (vgl. Abb. 3.117) allerdings sind die Zentroide mit über $4,2 \text{ \AA}$ Abstand ca. $0,4 \text{ \AA}$ über der von *Janiak* formulierten Grenze für π - π -Wechselwirkungen.^[169]

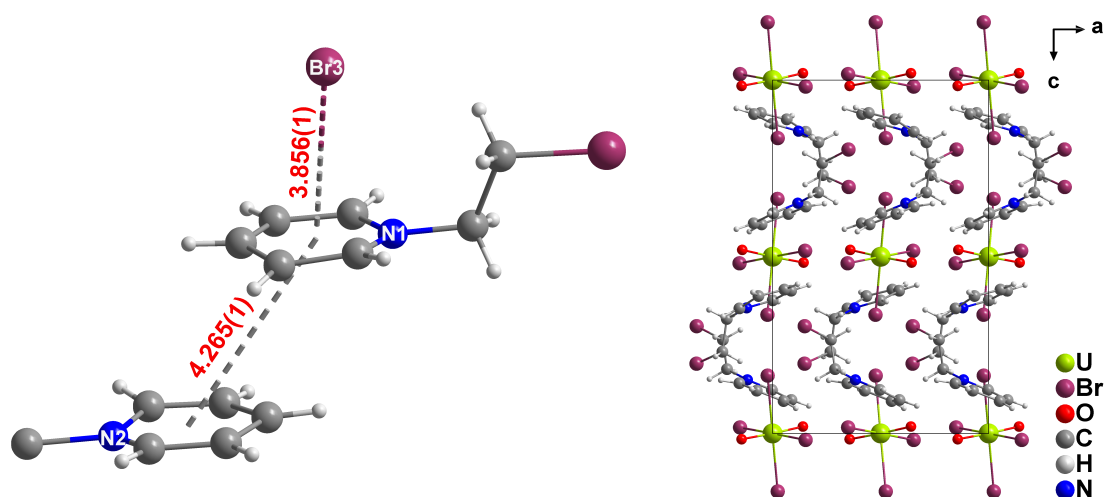


Abbildung 3.117: Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen (links) sowie Elementarzelle von $(\text{PyNEtBr})_2[\text{UO}_2\text{Br}_4]$ mit Blickrichtung entlang der kristallographischen Achsen b (rechts).

Eine Gemeinsamkeit zu $(\text{TAPhenH}_2\text{Br}_2)_2[\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Br}_{11}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ besteht in der Bildung einer Br- π -

Interaktion von 3,856(1) Å Länge zwischen Br3 und dem Zentroid des aromatischen Systems von Pyridin N1. Interaktionen dieser Art sind mitunter auch in bionorganischen Systemen zu finden,^[277] mit Abständen von 3,7 bis 4,3 Å, je nach Größe des Halogenids. Prasanna und Kollegen^[278] kamen 2000, nach einer umfangreichen Recherche in der *Cambridge Structural Database* (CSD), zu dem Schluss, dass C-X...Halogen Interaktionen entscheidend in der Selbstorganisation der Entitäten während der Kristallisation zu sein scheinen.

Die Güte des Synchrotron Datensatzes von (PyNEtBr)₂[UO₂Br₄] ist erwartungsgemäß sehr hoch, welches sich auch in den R₁/wR₂-Fehlerwerten von 2,6% respektive 5,4% widerspiegelt. Ein Flack-Parameter von knapp 0,5 weist jedoch darauf hin, dass *P* ca2₁ womöglich nicht die korrekte Raumgruppe für die Strukturlösung dieser Verbindung ist.

Kristallographische Details

Die kristallographisch wichtigen Parametern sind zusammen mit denen von (TAPhenH₂Br₂)₂[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₁] · 2 H₂O in Tabelle 3.37 auf Seite 142 angeführt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Messmethoden und Gerätespezifikationen

4.1.1.1 Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen

Präparation

Ausreichend große Kristalle wurden in eine Glaskapillare von 0,1 bis 0,6 mm Durchmesser gebracht und darin fixiert. Die Kapillare wurde abgebrochen und abgeschmolzen. Anschließend wurde diese auf einem Goniometerkopf befestigt.

Messgeräte

Es wurden Röntgenographische Messungen an drei verschiedenen Diffraktometern durchgeführt. Die Synchrotron Messungen wurden an Beamline P-24 des Beschleunigerrings *PETRA III* am Deutschen Elektronen Synchrotron (*DESY*) im März und Juni 2019 durchgeführt. Es wurde entweder bei Raumtemperatur oder tiefer Temperatur gemäß Tabelle 4.1 gemessen. Die Gerätespezifikation sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 4.1: Gerätespezifikationen der Diffraktometer.

Gerät	I	II	Synchrotron
Hersteller	STOE	Bruker	Huber
Modell	IPDS2 & 2T	D8 Advance	Kappa Diffraktometer
Kreise	2	4	4
Baujahr	2005	2015	k.A.
Detektor-Typ	Image Plate	Photon 3	Pilatus CdTe 1M
Wellenlänge	0,71073 Å (Mo-K α)	1,54178 Å (Cu-K α)	0,47686 & 0,56076 Å
Tieftemperatur	150 K	100 K	100 K

Auswertung

Strukturösungen erfolgten unter den Programmpaketen *WinGX*^[279] und *Olex2 v1.2*^[280] mithilfe der Lösungsalgorithmen *SIR-2014*^[281] und *SHELXT-2015*.^[282] Der erhaltene Strukturvorschlag wurde mit *SHELXL-2015*^[283] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Optimierung der Kristallgestalt und die numerische Absorptionskorrektur wurde mit den Programmen *X-SHAPE* (*v. 1.06*, 1999) und *X-RED32*^[284] (*v1.31*, 2005) durchgeführt. Absorptionskorrekturen des Typs "Multi-Scan" wurden durch die Bruker Software *SADABS*^[285] durchgeführt. Im Falle der Synchrotron Daten wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Mit Ausnahme von Wasserstoff wurden alle Atome anisotrop verfeinert. An Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden gemäß der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms reitend verfeinert. An Stickstoff gebundene Wasserstoffatome wurden wie folgt behandelt: Ein protoniertes Amin wurde wie eine Methylgruppe, ein protoniertes Pyridin wurde wie eine aromatische C-H-Bindung verfeinert. Die Visualisierung der fertigen Strukturen erfolgte mit dem Programm *Diamond* in den Versionen 3.2k und 4.6.3.^[286]

Die Gütefaktoren der verfeinerten Kristalldatensätze werden durch den Fehlerwert R_1 , den gewichteten Fehler ωR_2 und den internen Fehlerwert R_{int} sowie den sog. "Goodness of Fit" (GoF) repräsentiert, welche sich folgendermaßen zusammensetzen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (4.1)$$

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} (F_o^2)^2}} \quad (4.2)$$

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})|}{\sum_{hkl} F_o^2} \quad (4.3)$$

$$\text{GoF} = \frac{\sum_{hkl} \omega |F_o^2| - |F_c^2|}{m - n} \quad (4.4)$$

mit

- F_o = beobachteter (observed) Strukturfaktor
- F_c = berechneter (calculated) Strukturfaktor
- ω = Wichtungsfaktor
- m = Anzahl der Reflexe
- n = Anzahl der Parameter

Die kristallographischen Daten wurden im *Cambridge Crystallographic Data Centre* als "CSD Communication" hinterlegt und können auf "<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>" abgerufen werden. Des Weiteren sind alle Atomkoordinaten sowie isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter (mit Ausnahme der H-Atome) im Anhang zu finden.

4.1.1.2 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammogramme wurden mit einem *Autolab PG STAT 30 Potentiostaten* durchgeführt. Es wurde mit einer Dreielektrodenanordnung mit einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode gearbeitet. Sämtliche Messungen erfolgten in THF in einer 0,1 M Lösung von $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ unter einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s und wurden gegen das Redoxpaar $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ referenziert.

4.1.1.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die Messung von UV/Vis-Absorptionsspektren erfolgte an einem *Varian Cary 50 Scan* Photometer bei Raumtemperatur. Gemessen wurde in einer 5 cm langen und 1 cm dicken Glasküvette.

4.1.1.4 SEC-UV/Vis-Spektroskopie

Spektroelektrochemische Untersuchungen wurden ebenfalls in THF in einer 0,1 M Lösung von $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ gemessen. Die Messung fand in einer "optically transparent thin-layer electrochemical cell" (OTTLE-Zelle) bei Raumtemperatur statt. Während der Messung wurde die Spannung schrittweise um 0,1 V erhöht (bzw. verringert), wobei vor jedem Aufnahmepunkt eine Minute gewartet wurde, damit eine quantitative Oxidation bzw. Reduktion stattfinden konnte.

4.1.1.5 DFT-Rechnungen

Quantenchemische Berechnungen wurden mithilfe des Programmpaketes *Turbomole*^[287] bzw. dessen graphische Benutzeroberfläche *TmoleX*^[288] unternommen. Molekülstrukturen wurden zunächst unter Verwendung des Basissatzes "def2-SV(P)"^[289] einer Geometrieoptimierung unterzogen und anschließend

mithilfe des Basissatzes "def2-TZVP"^[290] verfeinert. Für weitergehende Berechnungen wurde das sog. "Conductor-like screening model for real solvents"(COSMO-RS) verwendet. Die entsprechenden Dielektrizitätskonstanten wurden der Literatur entnommen.^[291]

4.1.1.6 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf einem *Avance II 300* (300 MHz) Spektrometer der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Es wurden ¹H- und ¹³C-Spektren gemessen. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zum Standard TMS (Tetramethylsilan) in ppm angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit *MestReNova* v. 11.0.4-18998.

4.1.1.7 Festkörper-ESR-Spektroskopie

Die an Einkristallen (Durchmesser: 0,5 – 1 cm) durchgeführten X-Band ESR-Spektren wurden an einem *Bruker ELEXSYS 500E*-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. G-Faktoren wurden gegen 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (dpph) referenziert.

4.1.1.8 Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden an einem *Finnigan MAT 95* Spektrometer bei einer positiven Ionisierungsenergie von 70 eV durchgeführt.

4.1.1.9 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden an dem Gerät *Euro EA 3000* der Firma *HEKAtech* durchgeführt.

4.1.2 Verwendete Chemikalien

4.1.2.1 Lösungsmittel und Standardreagenzien

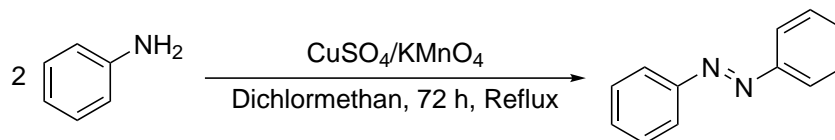
Sämtliche Lösungsmittel sowie Standardreagenzien wurden kommerziell von den Firmen *Acros Organics*, *Fisher Scientific*, *Sigma Aldrich*, *ABCR*, *Alfa Aesar* oder *Merck* erworben und, sofern nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufreinigung, direkt verwendet. Für elektrochemische Messungen wurde Tetrahydrofuran (THF) über einer Na/K-Legierung (30-/70-Gew.%) getrocknet und frisch destilliert.

4.1.2.2 Chemikalienliste

Metall(salz)	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Antimonchlorid	SbCl ₃	Merck	k.A.
Antimon	Sb	Riedel de Haën	p.A.
Antimonnitrat Pentahydrat	Sb(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	eigene Herstellung	—
Blei	Pb	k.A.	k.A.
Bleiacetat Trihydrat	Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3 H ₂ O	Acros Organics	99+%
Bismutnitrat Pentahydrat	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	eigene Herstellung	—
Cadmiumacetat Dihydrat	Cd(CH ₃ COO) ₂ · 2 H ₂ O	Acros Organics	98%
Cobaltchlorid Hexahydrat	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	k.A.	k.A.
Cobaltnitrat Hexahydrat	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	Fluka Chemie	>99%
Eisenchlorid Hexahydrat	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	Riedel de Haën	99%
Eisensulfat Heptahydrat	Fe(SO ₄) ₂ · 7 H ₂ O	Fisher Scientific	p.A.
Kupferchlorid Dihydrat	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	Sigma Aldrich	99%
Kupfernitrattrihydrat	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	Merck	p. A.
Manganchlorid Tetrahydrat	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	Merck	>96%
Natriumhypochlorit	NaOCl	Fisher Scientific	14% (freies Cl ⁻)
Rhodiumchlorid Monohydrat	RhCl ₃ · H ₂ O	Acros Organics	38% Rh
Uranylacetat Dihydrat	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ · 2 H ₂ O	Merck	k.A.
Zinkacetat Dihydrat	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2 H ₂ O	k.A.	k.A.
Zinkchlorid	ZnCl ₂	ABCR	98%
Organische Substanzen	Summenformel	Hersteller	Reinheit
2-Aminopyridin	H ₆ C ₅ N ₂	Acros Organics	99+%
3-Aminopyridin	H ₆ C ₅ N ₂	Acros Organics	99+%
4-Aminopyridin	H ₆ C ₅ N ₂	Alfa Aesar	98+%
Anilin	C ₆ H ₇ N	Acros Organics	99,5%
1,2-Dibromethan	C ₂ H ₄ Br ₂	Alfa Aesar	>98%
Dimethylamin Hydrochlorid	C ₂ H ₈ ClN	Sigma Aldrich	99%
<i>n</i> -Ethylbromid	C ₂ H ₅ Br	Sigma Aldrich	98%
Hydrazin Monohydrat	H ₆ N ₂ O	Fisher Scientific	purum
Hydrazin Dihydrochlorid	H ₆ Cl ₂ N ₂	k.A.	k.A.
Isonicotinaldehyd	C ₆ H ₅ NO	Sigma Aldrich	99%
Methyliodid	CH ₃ I	Sigma Aldrich	99%
4-Picolin	C ₆ H ₇ N	Sigma Aldrich	99%
<i>n</i> -Propyliodid	C ₃ H ₇ I	Acros Organics	98%
Säuren	Summenformel	Hersteller	Konzentration
Bromwasserstoffsäure	HBr	Acros Organics	48 Gew.-% / 8,78 M
Iodwasserstoffsäure	HI	Alfa Aesar	57 Gew.-% / 7,57 M
Salpetersäure	HNO ₃	k.A.	Konz.
Salzsäure	HCl	k.A.	37 Gew.-%. ca. 12 M

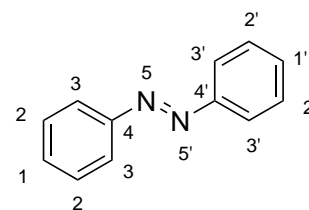
4.2 Molekülsynthesen

4.2.1 E-Azobenzol

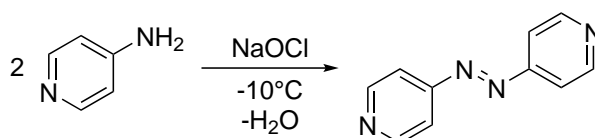


Gemäß einer Vorschrift von *Noureldin et al.*^[292] wurde Anilin vor der Reaktion frisch destilliert. 40 g Kupfersulfat und 50 g Kaliumpermanganat wurden homogen gemörsert und anschließend mit 40 mL (430 mmol; 1 eq.) Anilin in 350 mL Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 72 h zum Reflux erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden verbliebenes Oxidationsmittel abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silica; *c*-Hexan:Aceton 25:1). Der Trennungsverlauf wurde mittel Dünnschichtchromatographie überwacht. Zugehörige organische Phasen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck von restlichem Lösungsmittel befreit. Es wurden 2,87 g der Zielverbindung in Form von hell-orangen Nadeln erhalten.

Summenformel:	$C_{12}H_{10}N_2$; 182,22 g/mol.
Ausbeute:	2,87 g; 15,7 mmol; 7,3%.
Habitus:	oranger, kristalliner Feststoff.
1H-NMR:	(300 MHz, DMSO): δ / ppm = 7,95–7,91 (m, 4H); 7,56–7,47 (m, 6H).
^{13}C-NMR:	(75 MHz, DMSO): δ / ppm = 130,9; 129,0; 122;8.
EI-MS:	m/z = 182(M^+); 152; 105; 77; 51.

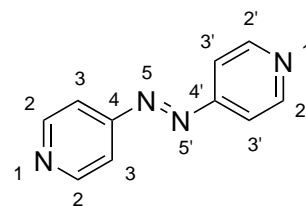


4.2.2 4,4'-Azobispyridin (4,4'-Azpy)

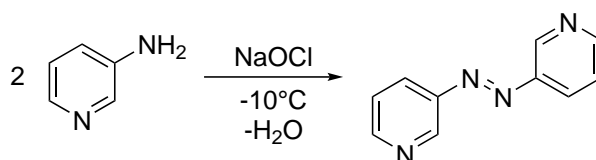


Die Synthese der Azopyridin-Derivate erfolgte nach einer Vorschrift von *Launay et al.*^[108] hergestellt. Demnach wurden 750 mL NaOCl-Lösung (14% freies Chlorid) in einem Kolben vorgelegt und auf -10°C gekühlt. 11,6 g 4-Aminopyridin (112 mmol) wurden in 500 mL Wasser gelöst, annähernd auf 0°C gekühlt und innerhalb einer halben Stunde der NaOCl-Lösung hinzugegossen. Der sich bildende orange Feststoff wurde abfiltriert und je zweimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Es wurde erneut filtriert. Überschüssiges Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silica Gel; Aceton:Heptan 1:10). Die Verunreinigungen blieben dabei auf der Säule während das Produkt mit Aceton von der Säule gespült wurde. Nach Umkristallisation aus Wasser und anschließender Trocknung im Vakuum konnten die Zielverbindung als oranger, feinfaseriger Feststoff erhalten werden.

- Summenformel:** C₁₀H₈N₄: 184,20 g/mol.
Ausbeuten: 51% (5,157 g, 28 mmol) bis 60% (6,078 g, 33 mmol)
Habitus: oranger, pulveriger Feststoff.
¹H-NMR: (499 MHz, DMSO): δ / ppm = 8,88
 (dd, J = 6,1 Hz, 4H, H-2/2'); 7,79
 (dd, J = 6,2 Hz, 4H, H-3/3').
¹³C-NMR: (125 MHz, DMSO): δ / ppm = 156,8; 152,2;
 116,2.
EA berechn.: N: 30,42%; C: 65,20%; H: 4,38%
 gef.: N: 30,65%; C: 65,19%; H: 4,36%

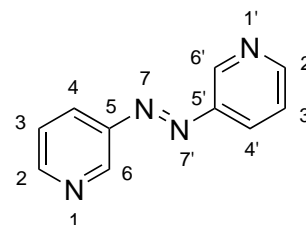


4.2.3 3,3'-Azobispyridin (3,3'-Azpy)

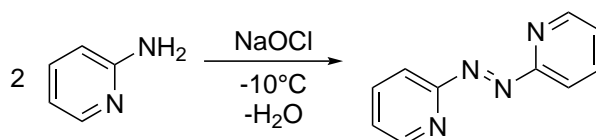


Die Synthese von 3,3'-Azopyridin wurde analog zu der von 4,4'-Azopyridin durchgeführt. 3,88 g (41,2 mmol) 3-Aminopyridin wurden in 80 mL Wasser gelöst und in einem Zeitraum von 2 h zu 250 mL gekühlter NaOCl-Lösung gegeben. Nach Aufarbeitung wurden 1,74 g (9,44 mmol, 46%) der Zielverbindung in Form eines gelb-orangen Pulvers erhalten.

- Summenformel:** C₁₀H₈N₄: 184,20 g/mol.
Ausbeute: 1,74 g (9,44 mmol, 46%)
Habitus: gelb-oranger Feststoff.
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 9,24 (dd, J = 2,4, 0,8 Hz, 1H); 8,75 (dd, J = 4,8, 1,6 Hz, 1H);
 8,18 (ddd, J = 8,2, 2,4, 1,6 Hz, 1H);
 7,48 (ddd, J = 8,2, 4,7, 0,8 Hz, 1H).
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 152,4, 147,7, 143,6,
 126,8, 124,0.



4.2.4 2,2'-Azobispyridin (2,2'-Azpy)



Die Synthese von 2,2'-Azopyridin wurde analog zu der von 4,4'-Azopyridin durchgeführt. 5,00 g (53,12 mmol) 2-Aminopyridin wurden in 150 mL Wasser gelöst und in einem Zeitraum von 2 h zu 350 mL gekühlter NaOCl-Lösung gegeben. Nach Aufarbeitung wurden 2,71 g (14,71 mmol, 54%) der Zielverbindung in Form eines tiefroten kristallinen Pulvers erhalten.

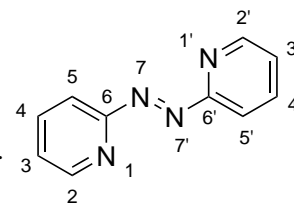
Summenformel: $C_{10}H_8N_4$: 184,20 g/mol.

Ausbeute: 2,71 g (14,71 mmol, 54%).

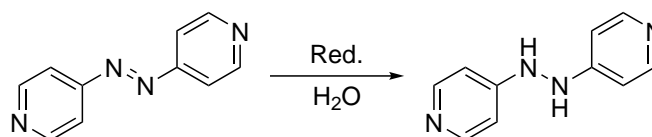
Habitus: rotes, kristalliner Feststoff.

1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ / ppm = 8,79 (dd, $J = 4,8, 2H$),
8,05 – 7,89 (m, 4H), 7,48 (ddd, $J = 7,2, 4,8, 1,4$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ / ppm = 149,6; 138,5; 126,1; 115,4.



4.2.5 4,4'-Hydrazobispyridin (4,4'-Hydpy)



Reduktion mit Hydrazin Monohydrat

2 g (10,8 mmol; 1 eq.) 4,4'-Azpy wurden in 100 mL EtOH gelöst. 40 mL (800 mmol; 74 eq.) Hydrazin Monohydrat wurden innerhalb von 5 min hinzugegeben, danach wurde die Lösung auf 60°C erhitzt. Nach 4 h wurde die Lösung im Eisbad bei 0°C gekühlt. Der sich bildende Feststoff wurde abfiltriert und aus EtOH umkristallisiert.

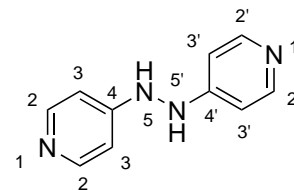
Summenformel: $C_{10}H_{10}N_4$: 186,20 g/mol

Ausbeute: 1,2 g; 6,4 mmol; 59 %

Habitus: farbloser pulveriger Feststoff.

1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ / ppm = 8,57 (s, 2H, N-H);
8,11-8,13 (m, 4H, H-2/2'); 6,58-6,60 (m, 4H, H-3/3').

^{13}C -NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ / ppm = 154,9; 150,3; 106,8.



Reduktion mit Hydrazindihydrochlorid

2 g (10,8 mmol; 1 eq.) 4,4'-Azpy wurden in 100 mL EtOH gelöst. Der Reaktionslösung wurden innerhalb von 10 min 3,07 g (29,2 mmol; 2,7 eq.) Hydrazindihydrochlorid in Pulverform der hinzugegeben, anschließend wurde diese für 3,5 h auf 70°C erhitzt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer stark eingengt. Das anfallende Rohprodukt wurde aus 200 mL EtOH umkristallisiert und in der Kälte ausgefällt. Es wurden 2,36 g eines farblosen Feststoffs als Ausbeute erhalten.

Summenformel: $C_{10}H_{12}Cl_2N_4$: 259,13 g/mol (Dihydrochlorid-Addukt)

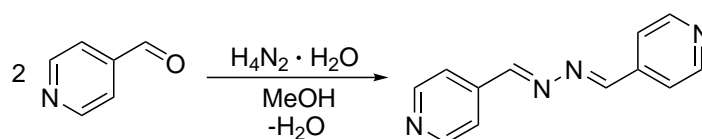
Ausbeute: 2,36 g; 9,10 mmol; 84 %

Habitus: farbloser Feststoff.

1H -NMR:

^{13}C -NMR:

4.2.6 1,2-Bis(pyridin-4-ylmethyl)hydrazin (4-Bphz)



In einem Rundkolben wurden 4,28 g 4-Pyridincarboxaldehyd (40 mmol; 2 eq.) sowie 1 g Hydrazin Monohydrat (20 mmol; 1 eq.) in 40 mL Ethanol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 70°C erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildete sich ein gelber Feststoff, welcher unter vermindertem Druck von verbleibendem Lösungsmittel befreit wurde. Der feinfaserige zitronengelbe Feststoff wurde einmal mit 25 mL *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wurden 4,1 g Produkt als Ausbeute erhalten.

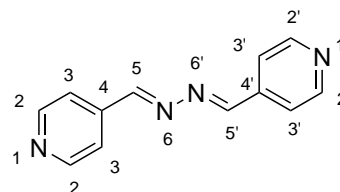
Summenformel: C₁₂H₁₀N₄; 210,23 g/mol

Ausbeute: 4,1 g; 19,5 mmol; 97 %.

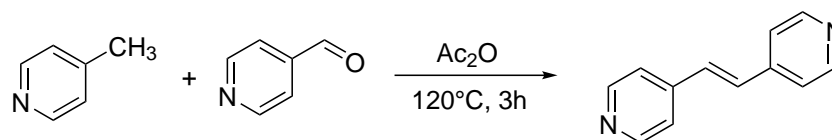
Habitus: zitronengelber, feinfaseriger Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8,76 (d, 4H, H-2/2');
8,57 (s, 2H, H-5/5'); 7,70 (d, 4H, H-3/3').

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 160,4; 150,6; 140,6;
122,1.



4.2.7 1,2-Dipyridylethen (Dpe)



4,65 g 4-Picolin (50 mmol; 1 äq.) wurden zusammen mit 5,3 g 4-Pyridincarboxaldehyd (50 mmol; 1 äq.) und 5,1 g Essigsäureanhydrid (50 mmol; 1 äq.) in einen Rundkolben gegeben. Die Mischung wurde für 3 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einer wässrigen Lösung von 4 g NaOH (100 mmol, 2 äq.) neutralisiert. Dabei fiel ein dunkelroter Feststoff aus. Dieser wurde mit 10 ml EtOH sowie 3 mal mit 30 mL Wasser gewaschen. Nach Filtration wurden 1,03 g (5,65 mmol; 11%) eines roten Feststoffs erhalten.

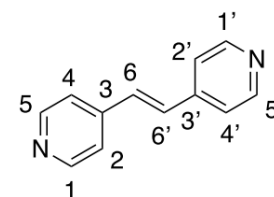
Summenformel: C₁₂H₁₀N₂; 182,22 g/mol

Ausbeute: 1,03 g; 5,65 mmol; 11,3 %. Lit.:43%^[113]

Habitus: dunkelroter Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.63-8.61 (d, J= 6.1 Hz,
4H, H-1, H1', H-5, H-5'), 7.40-7.38 (d, J= 6.2 Hz,
4H, H-2, H-2', H-4, H-4'), 7.21 (s, 2H, H-6, H-6') .

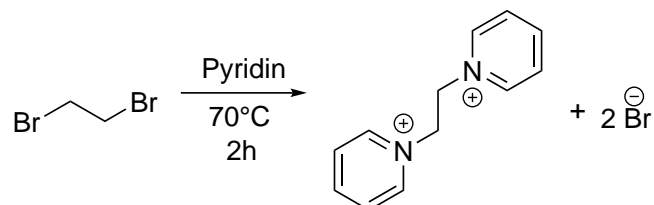
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 150.41; 143.39; 130.52;
121.15.



4.3 Salzsynthesen

4.3.1 Bismuthnitrat Pentahydrat

In einem Erlenmeyerkolben wurden 15 g (71,7 mmol) elementares Bismuth vorgelegt und in 15 mL konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Zum Entfernen von überschüssigem Nitrat wurde die Reaktionslösung 30 min gekocht. Nach Umkristallisation aus Salpetersäure und anschließender Kristallisation im Eisbad wurden 27,45 g (56,6 mmol; 79%) der Zielverbindung in Form von farblosen Nadeln erhalten.

4.3.1.1 Ethylen-1,2-Bis(pyridylum)dibromid (DPE)Br₂

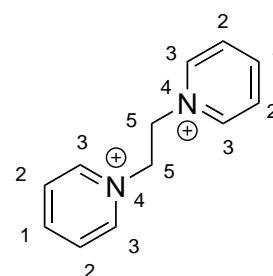
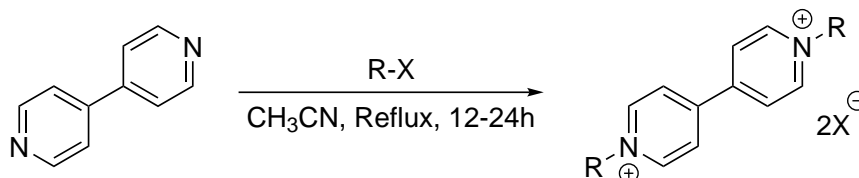
In einem Rundkolben wurden 5 mL (4,9 g; 62 mmol; 2 eq.) Pyridin vorgelegt. Es wurden 5,45 ml (11,83 g; 63 mmol; 1,01 eq.) Dibromethan langsam zu der Reaktionslösung hinzuge tropft und anschließend auf 70°C erhitzt. Nach 2 h wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der sich während der Reaktion gebildete Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 50 mL Et₂O/MeOH (1:1 ; v:v) gewaschen.

Summenformel: C₁₂H₁₄Br₂N₂: 346,06 g/mol.

Ausbeute: 7,613 g (22 mmol, 71%)

Habitus: Farbloses Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, D₂O): δ = 9,96 – 9,90 (m, 4H);
9,80 – 9,68 (m, 2H); 9,22 (td, J = 6,5, 3.2 Hz, 5H);
6,43 (s, 4H).

4.3.1.2 Methylviologendiiodid und Ethylviologendibromid (MVI₂ und EVBr₂)

Die Synthese zur doppelten Alkylierung von 4,4'-Bipyridinen wurde allgemein gemäß Vorschriften von *Pescatori*^[117] und *Xiao*^[118] durchgeführt. 4,4'-Bipyridin wurden zusammen mit einem geeigneten Alkylierungsreagenz in Acetonitril gelöst und 12 bis 24 h zum Reflux erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Lösung so viel Ethylacetat hinzugefügt, bis ein kristalliner Feststoff ausfiel. Nach Filtration wurde der Rückstand mehrere Male mit Ethylacetat gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

N,N'-Dimethyl-4,4'-Bipyridiniumdiiodid (Methylviologendiiodid, MVI₂)

4,4'-Bipyridin: 156,19 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1,3 g, 8 mmol, 1 eq.

Methyliodid: 141,94 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2,83 g, 20 mmol, 2,5 eq.

Summenformel: C₁₂H₁₄I₂N₂: 440,05 g/mol.

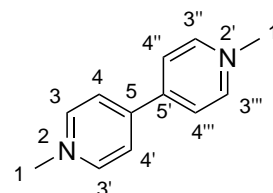
Ausbeute: 2,728 g, 6,2 mmol, 77%.

Habitus: Oranges Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 9,29 (d, J = 6,9 Hz, 4H),
8,77 (d, J = 7,0 Hz, 4H), 4,44 (s, 6H).

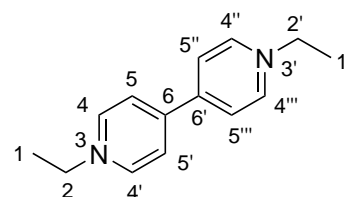
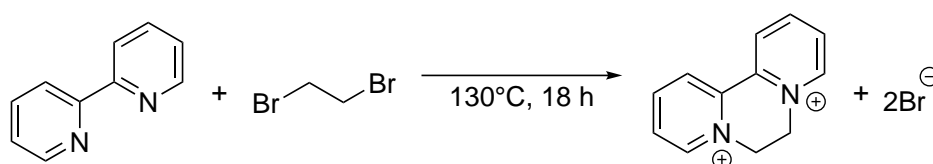
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 148,5; 147,1; 126,5; 48,5.

EI-MS: m/z = 186 ([M]⁺), 171, 156, 142, 44, 18.



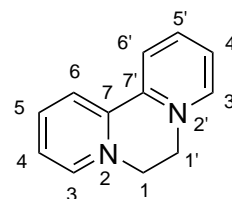
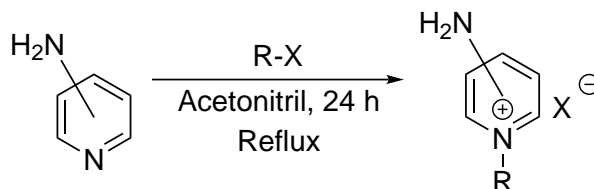
***N,N'*-Diethyl-4,4'-Bipyridiniumbromid (Ethylviologendiiodid, EVBr₂)**

- 4,4'-Bipyridin:** 156,19 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 1,3 g, 8 mmol, 1 eq.
***n*-Ethylbromid:** 108,97 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 2,17 g, 20 mmol, 2,5 eq.
Summenformel: C₁₄H₁₈Br₂N₂: 374,11 g/mol.
Ausbeute: 5,4 mmol, 2,02 g, 67%.
Habitus: Gelbes Pulver.
¹H-NMR: n.b.
¹³C-NMR: n.b.

**4.3.1.3 2,2'-Bipyridylethylendibromid (Diquatdibromid, DQBr₂)**

In einem Rundkolben wurden 624,84 mg 2,2'-Bipyridine (4,00 mmol; 1,0 eq.) wurde in 13,8 mL 1,2-Dibromethane (159,41 mmol; 39,9 eq.) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei 130 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene farblose Niederschlag abfiltriert und mit jeweils 3 mal 5 mL Aceton sowie Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Das trizyklische Bipyridiniumsalz wurde als grauer Feststoff in einer Ausbeute von 77% erhalten.

- Summenformel:** C₁₂H₁₂Br₂N₂: 344,04 g/mol.
Ausbeute: 1,059 g, 3,08 mmol, 77% (Lit.: 93%^[293])
Habitus: Graues Pulver.
¹H-NMR: (300 MHz, D₂O): δ / ppm = 9,17-9,15 (d, 2H, J = 6,0 Hz, H-4/4'); 8,94-8,92 (d, 2H, J = 7,5 Hz, H-1/1'); 8,88-8,83 (t, 2H, J = 6,9 Hz, H-2/2'); 8,35-8,30 (t, 2H, J = 7,0 Hz, H-3/3'); 5,29 (s, 4H, H-5/5').

**4.3.2 *N*-Alkylierte-4-Aminopyridine (NR₂ApYX) mit X = Br, I und R = Me, Et, Pr**

N-Alkylierte Aminopyridine wurde nach einer allgemeinen Vorschrift von *Pescatori et al.*^[117] hergestellt. 4-Aminopyridine und eine entsprechendes Alkylierungsreagenz wurden in Acetonitril vorgelegt und für 24 h bei etwa 90°C gekocht. Nach dem Kühlen auf Raumtemperatur wurde der Reaktionslösung solange Ethylacetat hinzugefügt bis das Rohprodukt präzipitierte. Dieses wurde abfiltriert, mehrfach mit Ethylacetat gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

4.3.2.1 N-Methyl-4-Aminopyridiniumiodid (NMeApyI)

4-Aminopyridin: 3 g, 31,8 mmol, 1 eq.

Methyliodid: 2,1 mL, 31 mmol, 1 eq.

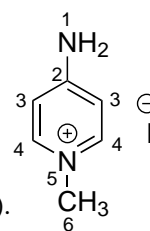
Summenformel: $C_6H_9N_2I$: 236,05 g/mol.

Ausbeute: 6,2 g, 26,2 mmol, 82,3%.

Habitus: Farbloses, kristallines Pulver.

1H -NMR: (300 MHz, DMSO): δ / ppm = 8,10 (d, J = 7,4 Hz, 2H, H-3);
7,99 (s, 2H, H-1); 6,79 (d, J = 7,5 Hz, 2H, H-4); 3,86 (s, 3H, H-6).

^{13}C -NMR: (75 MHz, DMSO): δ / ppm = 144,2; 109,7; 44,8.



4.3.2.2 N-Ethyl-4-Aminopyridiniumbromid (NEtApyBr)

4-Aminopyridin: 1,88 g, 20 mmol, 1 eq.

n-Ethylbromid: 1,64 mL, 22 mmol, 1,1 eq.

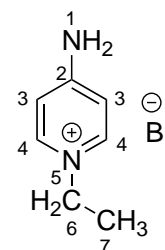
Summenformel: $C_7H_{11}N_2I$: 250,07 g/mol.

Ausbeute: 3,8 g, 15,2 mmol, 76%.

Habitus: Farbloses, kristallines Pulver.

1H -NMR: (300 MHz, DMSO): δ / ppm = 8,20 (d, J = 7,3 Hz, 2H);
8,04 (s, 2H); 6,82 (d, J = 7,4 Hz, 2H); 4,14 (q, J = 7,3 Hz, 2H);
1,36 (t, J = 7,3 Hz, 3H).

^{13}C -NMR: (75 MHz, DMSO): δ / ppm = 143,1; 109,9; 52,8; 16,5.



4.3.2.3 N-Propyl-4-Aminopyridiniumiodid (NPrApyI)

4-Aminopyridin: 1,88 g, 20 mmol, 1 eq.

n-Propyliodid: 2,43 ml, 25 mmol, 1,25 eq.

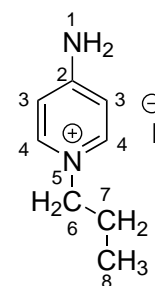
Summenformel: $C_8H_{13}N_2I$: 264,10 g/mol.

Ausbeute: 4,55 g, 17,2 mmol, 86%.

Habitus: Farbloses, kristallines Pulver.

1H -NMR: (300 MHz, DMSO): δ / ppm = 8,18 (d, J = 7,3 Hz, 2H);
8,04 (s, 2H); 6,81 (d, J = 7,4 Hz, 2H); 4,08 (t, J = 7,1 Hz,
2H); 1,99 (s, 1H); 1,76 (q, J = 7,3 Hz, 2H);
0,84 (t, J = 7,4 Hz, 2H).

^{13}C -NMR: (75 MHz, DMSO): δ / ppm = 143,3; 109,8; 32,6; 19,1; 13,8.



4.4 Kristallisationsansätze

4.4.1 Allgemeines zur Präparation der Ansätze

Je Kristallisationsansatz (Römische Nummerierung) wurden die organischen und anorganischen Edukte (Buchstaben Nummerierung a,b, usw.) getrennt voneinander gelöst. Nach der Zugabe der jeweiligen Mengen an Lösungsmittel und Säure, wurden beide Lösungen vereint. Bei Verwendung weiterer Mengen an Säure oder eines Additivs, wurde dieses gesondert gekennzeichnet. Alle nicht weiter gekennzeichneten Ansätze wurden bei Raumtemperatur und Normaldruck gelöst. Wurden Kristallisationsansätze während oder nach dem Lösungsvorgang für eine bestimmte Zeit bei erhöhter Temperatur gerührt, wurde dies ebenfalls gesondert aufgelistet. Nach der genannten Heizdauer, wurden die Ansätze, wenn

nicht anders beschrieben, auf der noch warmen Heizplatte langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die offenen Kristallisationsansätze wurden an einen ruhigen Ort gestellt und in regelmäßigen Abständen auf Kristallbildung untersucht. Da sämtliche in Kapitel 3.2 beschriebenen Salze organischer Verbindungen als Nebenprodukte aus metallhaltigen Ansätzen ausfielen, wird auf die genaue Beschreibung der Kristallisationsansätze der Salzverbindungen an dieser Stelle verzichtet.

4.4.2 Ansätze mit Azpy und Hydpy

4.4.2.1 (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆] und (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄]

Tabelle 4.4: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆] und (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1 g	5,42 mmol	8 mL EtOH	
Ib	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	170,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1 g	5,86 mmol	4 mL H ₂ O	15 mL HCl
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	37 mg	0,2 mmol	2 mL EtOH	
IIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HCl
IIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HCl
IVa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	37 mg	0,2 mmol	2 mL EtOH	
IVb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HCl

Zu I: Nach Vereinigen der Lösungen wurde der Ansatz für 45 min auf 60 °C geheizt.

Tabelle 4.5: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Hydpy	186,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Ib	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HCl
IIa	4,4'-Hydpy	186,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
IIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HCl
IIIa	4,4'-Hydpy	186,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	6 mL HCl
IVa	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	26 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	
IVb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HCl
Va	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	52 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	
Vb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HCl
VIa	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	26 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	
VIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	6 mL HCl

Zu I bis VI: Nach Vereinigen der Lösungen wurden die Ansätze für 15 min auf 50 °C geheizt.

4.4.2.2 (4,4'-AzpyH₂)[CoCl₄] und (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄]Tabelle 4.6: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-AzpyH₂)[CoCl₄] und (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Ib	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	237,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
IIb	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	237,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	237,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	46 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HCl
VIa	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	26 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	
VIb	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	237,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
Va	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	52 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	
Vb	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	237,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
VIa	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	26 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	
VIb	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	237,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	46 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HCl

Zu I bis VI: Nach Vereinigen der Lösungen wurden die Ansätze für 10 min bei 50 °C geheizt.

4.4.2.3 (4,4'-AzpyH₂)[UO₂Cl₄]Tabelle 4.7: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-AzpyH₂)[UO₂X₄]. Mit X = Cl, Br, I.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Ib	UO ₂ (OAc) ₂ · 2 H ₂ O	424,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	42 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
IIb	UO ₂ (OAc) ₂ · 2 H ₂ O	424,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	42 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	UO ₂ (OAc) ₂ · 2 H ₂ O	424,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	82 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HCl
IVa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IVb	UO ₂ (OAc) ₂ · 2 H ₂ O	424,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	42 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HBr
Va	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
Vb	UO ₂ (OAc) ₂ · 2 H ₂ O	424,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	42 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HBr
VIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
VIb	UO ₂ (OAc) ₂ · 2 H ₂ O	424,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	82 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HBr
VIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
VIIb	UO ₂ (OAc) ₂ · 2 H ₂ O	424,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	42 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HI
VIIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
VIIIb	UO ₂ (OAc) ₂ · 2 H ₂ O	424,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	42 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HI
IXa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IXb	UO ₂ (OAc) ₂ · 2 H ₂ O	424,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	82 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HI

4.4.2.4 (4,4'-AzpyH₂)[MnCl₂(H₂O)₂]Cl₂Tabelle 4.8: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-AzpyH₂)[MnX₂(H₂O)₂]X₂. Mit X = Cl, Br, I.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Ib	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	197,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	20 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	5 mL EtOH	
IIb	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	197,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	20 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	197,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	40 mg	0,2 mmol	3 mL H ₂ O	5 mL HCl
IVa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IVb	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	197,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	20 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HBr
Va	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	5 mL EtOH	
Vb	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	197,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	20 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HBr
VIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
VIb	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	197,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	40 mg	0,2 mmol	3 mL H ₂ O	5 mL HBr
VIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
VIIb	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	197,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	20 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HI
VIIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	5 mL EtOH	
VIIIb	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	197,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	20 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HI
IXa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IXb	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	197,9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	40 mg	0,2 mmol	3 mL H ₂ O	5 mL HI

Zu IV bis IX: Nach Vereinigen der Lösungen wurden die Ansätze für 20 min auf 60 °C geheizt.

4.4.2.5 [(2,2'-AzpyH)CuCl₃] und (3,3'-AzpyH₂)[FeCl₄]ClTabelle 4.9: Ansatzreihe zur Synthese von [(2,2'-AzpyH)CuCl₃] und (3,3'-AzpyH₂)[FeCl₄]Cl.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	5 mL EtOH	
Ib	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HCl
IIa	3,3'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	5 mL EtOH	
IIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HCl
IIIa	2,2'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	5 mL EtOH	
IIIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HCl
VIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	5 mL EtOH	
VIb	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	270,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	54 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HCl
Va	3,3'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	5 mL EtOH	
Vb	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	270,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	54 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HCl
VIa	2,2'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	5 mL EtOH	
VIb	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	270,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	54 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HCl

Zu I bis VI: Die Komplette Ansatzreihe wurde im Anschluss mit den gleichen Mengenangaben für HBr und HI wiederholt.

4.4.2.6 (4,4'-HydpyH₂)[SnBr₆] · H₂OTabelle 4.10: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-HydpyH₂)[SnBr₆] · H₂O.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	54 mg	0,3 mmol	6 mL EtOH	
Ib	Sn (elementar)	118,7 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,3 mmol	4 mL H ₂ O	10 mL HBr
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
IIb	Sn (elementar)	118,7 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	12 mg	0,1 mmol	1 mL H ₂ O	5 mL HBr
IIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	Sn (elementar)	118,7 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	12 mg	0,2 mmol	2 mL H ₂ O	6 mL HBr

Zu I bis III: Nach Vereinigung der Ansätze wurden diese für 30 min bei 70 °C gekocht.

4.4.2.7 (4,4'-HydpyH₂)_∞²[PbI₄]Tabelle 4.11: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-HydpyH₂)_∞²[PbI₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	18 mg	0,1 mmol	4 mL EtOH	
Ib	PbI ₂	460,9 $\frac{g}{mol}$	46 mg	0,1 mmol	4 mL H ₂ O	4 mL HI
IIa	4,4'-Hydpy	186,2 $\frac{g}{mol}$	18 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	
IIb	PbI ₂	460,9 $\frac{g}{mol}$	46 mg	0,1 mmol	4 mL H ₂ O	4 mL HI
IIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	184 mg	1 mmol	10 mL EtOH	
IIIb	Pb (elementar)	207,2 $\frac{g}{mol}$	207 mg	1 mmol	10 mL H ₂ O	10 mL HI
IVa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	184 mg	1 mmol	10 mL EtOH	
IVc	MeNH ₃ I	158,9 $\frac{g}{mol}$	159 mg	1 mmol	10 mL H ₂ O	
IVc	Pb(OAc) ₂ · 3 H ₂ O	378,3 $\frac{g}{mol}$	758 mg	2 mmol	20 mL H ₂ O	18 mL HI

Zu I bis III: Nach Lösen und Vereinigen der Edukte wurde der Ansatz für 60 min auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz filtriert und in ein neues Kristallisationsgefäß überführt.

Tabelle 4.12: Ansatzreihe zur Synthese von (A₂)[PbX₄] und (A₂)[BiX₅]. A = 4,4'-Azpy bzw. 4,4'-Hydpy; X = Cl, Br, I.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{g}{mol}$	26 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	
Ib	Pb(OAc) ₂ · 3 H ₂ O	378,3 $\frac{g}{mol}$	38 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	6 mL HI
IIa	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{g}{mol}$	26 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	
IIb	Pb(OAc) ₂ · 3 H ₂ O	378,3 $\frac{g}{mol}$	38 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	6 mL HBr
IIIa	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{g}{mol}$	26 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	
IIIb	Pb(OAc) ₂ · 3 H ₂ O	378,3 $\frac{g}{mol}$	38 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	3 mL HCl
IVa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	18 mg	0,1 mmol	3 mL EtOH	
IVb	Pb(OAc) ₂ · 3 H ₂ O	378,3 $\frac{g}{mol}$	38 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	4 mL HI
Va	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{g}{mol}$	26 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	
Vb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	48 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	2 mL HCl
VIa	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{g}{mol}$	26 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	
VIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	48 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	2 mL HBr
VIIa	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{g}{mol}$	26 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	
VIIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	48 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	2 mL HI
VIIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
VIIIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	48 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	2 mL HI

Zu I bis IV: Nach Vereinigung der Lösungen wurde der Ansatz filtriert und in ein neues Gefäß überführt. Zu VIII: Nach Vereinigung der Lösungen wurde der Ansatz für 30 min auf 60 °C geheizt, anschließend wurden weitere 2 mL H₂O hinzugegeben.

4.4.2.8 (4,4'-AzpyH₂)[BiCl₅]Tabelle 4.13: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-AzpyH₂)[BiCl₅].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Ib	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	2,5 mL HCl
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
IIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,1 mmol	3 mL H ₂ O	2,5 mL HCl
IIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	96 mg	0,2 mmol	6 mL H ₂ O	7 mL HCl

4.4.3 Ansätze mit 1,2-Dipyridylethen (Dpe)

4.4.3.1 (DpeH₂)[MX₄] mit X = Cl, Br und M = Cu, CoTabelle 4.14: Ansatzreihe zur Synthese von (DpeH₂)[CuCl₄] und (DpeH₂)[CuBr₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	Dpe	182,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Ib	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HCl
IIa	Dpe	182,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
IIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HCl
IIIa	Dpe	182,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	6 mL HCl
IVa	Dpe	182,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IVb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HBr
Va	Dpe	182,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
Vb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HBr
VIa	Dpe	182,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
VIb	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	6 mL HBr

Tabelle 4.15: Ansatzreihe zur Synthese von $(\text{DpeH}_2)[\text{CoCl}_4]$ und $(\text{DpeH}_2)[\text{CoBr}_4]$.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Ib	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$237,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H_2O	3 mL HCl
IIa	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
IIb	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$237,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H_2O	3 mL HCl
IIIa	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$237,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H_2O	3 mL HCl
IVa	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IVb	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$291,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	29 mg	0,1 mmol	2 mL H_2O	4 mL HBr
Va	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
Vb	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$291,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	29 mg	0,1 mmol	2 mL H_2O	4 mL HBr
VIa	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
VIb	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$291,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	48 mg	0,2 mmol	2 mL H_2O	7 mL HBr

4.4.3.2 $(\text{DpeH}_2)[\text{SbBr}_5]$ Tabelle 4.16: Ansatzreihe zur Synthese von $(\text{DpeH}_2)[\text{SbBr}_5]$.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Ib	SbCl_3	$228,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H_2O	3 mL HCl
IIa	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIb	SbCl_3	$228,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	46 mg	0,2 mmol	4 mL H_2O	7 mL HCl
IIIa	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
IIIb	SbCl_3	$228,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H_2O	3 mL HCl
IVa	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IVb	$\text{Sb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$397,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	40 mg	0,1 mmol	2 mL H_2O	3 mL HCl
Va	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	18 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Vb	$\text{Sb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$397,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	80 mg	0,2 mmol	10 mL H_2O	10 mL HCl
VIa	Dpe	$182,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	36 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
VIb	$\text{Sb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$397,8 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	40 mg	0,1 mmol	2 mL H_2O	3 mL HCl

4.4.4 Ansatzreihe von Bleiacetat mit HX sowie diversen Kationen

Tabelle 4.17: Ansatzreihe $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit HX (X = Cl, I) und 4,4'-Azpy, 4,4'-Hydpy und 4-Bphz.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	920 mg	5 mmol	20 mL EtOH 35 mL H ₂ O	
Ib	$\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	379,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1,90 g	5 mmol	30 mL H ₂ O	50 mL HCl(20%)
IIa	4,4'-Hydpy · 2 HCl	259,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1,279 g	4,94 mmol	20 mL H ₂ O	
IIb	$\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	379,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1,805 g	4,74 mmol	30 mL H ₂ O	50 mL HCl(20%)
IIIa	4-Bphz	210,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1,05 g	5 mmol	30 mL EtOH	
IIIb	$\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	379,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1,802 g	4,74 mmol	50 mL H ₂ O	20 mL HI
IVa	4-Bphz	210,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	42 mg	0,2 mmol	2 mL EtOH	
IVb	$\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	379,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	65 mg	0,17 mmol	3 mL H ₂ O	2,5 mL HI

4.4.5 Ansatzreihe von 4-Bphz mit HX und Cu(II)-Salzen

Tabelle 4.18: Ansatzreihe zur Synthese von $(4\text{-BphzH}_2)[\text{CuX}_4]$.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4-Bphz	210,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	21 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
Ib	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	170,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	17 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIa	4-Bphz	210,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	21 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIb	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HBr
IIIa	4-Bphz	210,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	21 mg	0,1 mmol	2 mL EtOH	
IIIb	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HI

Zu I bis III: Nach Vereinigen der Lösungen wurde der Ansatz für ca. 1,5 h auf 60 °C geheizt.

4.4.6 Ansätze mit N-Alkylierten Aminopyridinen

4.4.6.1 (NPrapy)₂[ZnI₄]Tabelle 4.19: Ansatzreihe zur Synthese von $(\text{NPrapy})_2[\text{ZnI}_4]$.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	NPrapyI	264,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	26mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
Ib	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	219,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	22 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HI
IIa	NPrapyI	264,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	26mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
IIb	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	219,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	44 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	6 mL HI
IIIa	NPrapyI	264,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	52mg	0,2 mmol	2mL H ₂ O	
IIIb	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	219,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	22 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HI

4.4.6.2 (NEtapy)₂[Bi₂Br₈] und (NEtapy)_∞[BiBr₄]Tabelle 4.20: Ansatzreihe zur Synthese von (NEtapy)₂[Bi₂Br₈] und (NEtapy)_∞[BiBr₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	NEtapyBr	203,1 $\frac{g}{mol}$	20mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
Ib	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	97 mg	0,2 mmol	2 mL H ₂ O	6 mL HBr
IIa	NEtapyBr	203,1 $\frac{g}{mol}$	20mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
IIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	48 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HBr
IIIa	NEtapyBr	203,1 $\frac{g}{mol}$	20mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
IIIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	97 mg	0,2 mmol	2 mL H ₂ O	7 mL HI
IVa	NEtapyBr	203,1 $\frac{g}{mol}$	20mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
IVb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	48 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	6 mL HI

Zu I bis IV: Nach Vereinigen der Lösungen wurde der Ansatz für 10 min auf 50 °C geheizt.

4.4.7 N-Alkylierte Bipyridine

4.4.7.1 (MV)₃[Bi₂Cl₉](ICl₂)₃, (MV)[BiCl₂I₃] und (MV)₃[BiCl₆]₂ · 2 H₂OTabelle 4.21: Ansatzreihe zur Synthese von (MV)₃[Bi₂Cl₉](ICl₂)₃, (MV)[BiCl₂I₃] und (MV)₃[BiCl₆]₂ · 2 H₂O.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	MVI ₂	440,0 $\frac{g}{mol}$	22 mg	0,05 mmol	2 mL H ₂ O	
Ib	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	24 mg	0,05 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIa	MVI ₂	440,0 $\frac{g}{mol}$	44 mg	0,1 mmol	4 mL H ₂ O	
IIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	24 mg	0,05 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIIa	MVI ₂	440,0 $\frac{g}{mol}$	22 mg	0,05 mmol	2 mL H ₂ O	
IIIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	48 mg	0,1 mmol	4 mL H ₂ O	6 mL HCl

4.4.7.2 (MV)[CdBr₂CII]Tabelle 4.22: Ansatzreihe zur Synthese von (MV)[CdBr₂CII].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	MVI ₂	440,0 $\frac{g}{mol}$	44mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
Ib	Cd(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	266,5 $\frac{g}{mol}$	26 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	je 3 mL HCl und HBr

4.4.7.3 (EV)[CoBr₄] und (DQ)[CoBr₄]Tabelle 4.23: Ansatzreihe zur Synthese von (EV)[CoBr₄] und (DQ)[CoBr₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	EVBr ₂	374,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	37mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
Ib	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	291,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	29 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HBr
IIa	EVBr ₂	374,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	74mg	0,2 mmol	5mL H ₂ O	
IIb	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	291,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	29 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HBr
IIIa	EVBr ₂	374,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	37mg	0,1 mmol	2,5mL H ₂ O	
IIIb	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	291,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	58 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HBr
VIa	DQBr ₂	344,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	35mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
VIb	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	291,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	29 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HBr
Va	DQBr ₂	344,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	69mg	0,2 mmol	5mL H ₂ O	
Vb	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	291,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	29 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HBr
VIa	DQBr ₂	344,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	34mg	0,1 mmol	3,5mL H ₂ O	
VIb	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	291,0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	58 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	5 mL HBr

Zu I bis IV: Nach Vereinigen der Lösungen wurde der Ansatz für 10 min auf 50 °C geheizt.

4.4.7.4 (NEtBipyH)[CdBr₄]Tabelle 4.24: Ansatzreihe zur Synthese von (EV)[CoBr₄] und (DQ)[CoBr₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	NEtBipyBr	265,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	26 mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
Ib	Cd(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	266,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	27 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HBr
IIa	NEtBipyBr	265,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	52 mg	0,2 mmol	5mL H ₂ O	
IIb	Cd(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	266,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	27 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	4 mL HBr
IIIa	NEtBipyBr	265,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	26 mg	0,1 mmol	2mL H ₂ O	
IIIb	Cd(OAc) ₂ · 2 H ₂ O	266,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	51 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	5 mL HBr

4.4.8 Bimetallische Ansätze

4.4.8.1 Bimetallische Ansatzreihe mit Cu, Bi und 4,4'-Azpy

Tabelle 4.25: Bimetallische Ansatzreihe mit Cu, Bi und 4,4'-Azpy.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1,47 g	8 mmol	2 mL EtOH	
Ib	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	0,96 g	4 mmol	20 mL H ₂ O	25 mL HCl
Ic	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	1,94 g	4 mmol	20 mL H ₂ O	

4.4.8.2 (4,4'-HydpyH₂)₂[MX₆](X₃) mit X = Br, I; M = Sb, BiTabelle 4.26: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-HydpyH₂)₂[BiI₆](I₃) (I), (4,4'-HydpyH₂)₂[BiI₆](IBr₂) (II) und (4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_{0,5}Sb_{0,5}Br₆](Br₃) (III).

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	37 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
Ib	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	97 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	4 mL HI
Nach Lösen und vereinigen der Edukte wurde der Ansatz für 15 min auf 60 °C erhitzt.						
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	37 mg	0,2 mmol	4 mL EtOH	
IIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	97 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	je 2 mL HI und HBr
IIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	74 mg	0,4 mmol	6 mL EtOH	
IIIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	97 mg	0,2 mmol	2 mL H ₂ O	6 mL HBr
IIIc	Sb (elementar)	121,7 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	24 mg	0,2 mmol		
Nach Lösen und Vereinigen der Edukte wurde der Ansatz für 15 min auf 60 °C erhitzt.						

4.4.8.3 (4,4'-HydpyH₂)₂[MBr₆][FeBr₄] mit M = Sb, BiTabelle 4.27: 1. Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-HydpyH₂)₂[BiBr₆][FeBr₄] und (4,4'-HydpyH₂)₂[SbBr₆][FeBr₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	736 mg	4 mmol	20 mL EtOH	
Ib	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	970 mg	2 mmol	20 mL H ₂ O	20 mL HBr
Ic	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	270,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	540 mg	2 mmol	10 mL H ₂ O	
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	736 mg	4 mmol	20 mL EtOH	
IIb	SbCl ₃	228,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	456 mg	2 mmol	20 mL H ₂ O	20 mL HBr
IIc	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	270,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	540 mg	2 mmol	10 mL H ₂ O	

Zu I und II: Nach Vereinigen der Lösungen a und b wurden diese auf 70 °C geheizt. Im Anschluss wurde Lösung c hinzugefügt. Der Ansatz wurde für weitere 10 min auf dieser Temperatur gehalten und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.4.8.4 (4,4'-HydpyH₂)₂[MCl₆][FeCl₄], M = Sb, BiTabelle 4.28: 2. Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-HydpyH₂)₂[BiCl₆][FeCl₄].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	37 mg	0,2 mmol		2 mL EtOH
Ib	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	270,3 $\frac{g}{mol}$	27 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	1 mL HCl
Ib	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	39 mg	0,08 mmol	2 mL H ₂ O	1,5 mL HNO ₃
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	37 mg	0,2 mmol		2 mL EtOH
IIb	Fe(SO ₄) · 7 H ₂ O	278,0 $\frac{g}{mol}$	27 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	
IIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	39 mg	0,08 mmol	5 mL H ₂ O	1 mL HCl
IIIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	37 mg	0,2 mmol		2 mL EtOH
IIIb	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	270,3 $\frac{g}{mol}$	27 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	1 mL HCl
IIIb	SbCl ₃	228,1 $\frac{g}{mol}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	1,5 mL HNO ₃
IVa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	37 mg	0,2 mmol		2 mL EtOH
IVb	Fe(SO ₄) · 7 H ₂ O	278,0 $\frac{g}{mol}$	27 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	
IVb	SbCl ₃	228,1 $\frac{g}{mol}$	23 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	1,5 mL HCl

4.4.8.5 (4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_xSb_{2-x}Br₁₀]Tabelle 4.29: Ansatzreihe zur Synthese von (4,4'-HydpyH₂)₂[Bi_xSb_{2-x}Br₁₀].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	74 mg	0,4 mmol		5 mL EtOH
Ib	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	80 mg	0,17 mmol	5 mL H ₂ O	10 mL HBr
Ic	SbCl ₃	228,1 $\frac{g}{mol}$	46 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	
IIa	4,4'-Azpy	184,2 $\frac{g}{mol}$	74 mg	0,4 mmol		5 mL EtOH
IIb	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	485,1 $\frac{g}{mol}$	80 mg	0,17 mmol	5 mL H ₂ O	10 mL HBr
IIc	SbCl ₃	228,1 $\frac{g}{mol}$	46 mg	0,2 mmol	5 mL H ₂ O	

Zu I: Nach Vereinen der Lösungen wurde der Ansatz für 5 min auf 60 °C geheizt. Zu II: Nach Vereinen der Lösungen wurde der Ansatz für 5 min auf 60 °C geheizt. Anschließend wurden in der Hitze 54 mg FeCl₃ · 6 H₂O (0,2 mmol) hinzugefügt.

4.4.9 Sonstige Kationen

4.4.9.1 (PyH)₃[CuCl₄]Cl

Tabelle 4.30: Ansatzreihe zur Synthese von (PyH)₃[CuCl₄]Cl.

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	Pyridin	79,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	8 mg	0,1 mmol		
Ib	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	170,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	17 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIa	Pyridin	79,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	16 mg	0,2 mmol		
IIb	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	170,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	17 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIIa	Pyridin	79,1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	8 mg	0,1 mmol		
IIIb	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	170,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	34 mg	0,2 mmol	4 mL H ₂ O	5 mL HCl

4.4.9.2 (NH₂Me₂)₃[Rh₂Cl₉]

Tabelle 4.31: Ansatzreihe zur Synthese von (NH₂Me₂)₃[Rh₂Cl₉].

Nr.	Edukte	Mol. Masse	Masse	Stoffmenge	Lösungsmittel	Säure
Ia	NHMe ₂ · HCl	81,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	8 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	
Ib	RhCl ₃ · H ₂ O	227,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	22 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIa	NHMe ₂ · HCl	81,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	4 mg	0,05 mmol	1 mL H ₂ O	
IIb	RhCl ₃ · H ₂ O	227,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	22 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl
IIIa	NHMe ₂ · HCl	81,5 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	16 mg	0,2 mmol	3 mL H ₂ O	
IIIb	RhCl ₃ · H ₂ O	227,3 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	22 mg	0,1 mmol	2 mL H ₂ O	3 mL HCl

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob sich durch Reaktionen von organischen Stickstoffbasen, Metallsalzen zwei- und dreiwertiger Metalle und Halogenwasserstoffsäuren (HX) neue 3D, 2D, oder 1D-Strukturen erzeugen lassen, die dem Konzept und Strukturtyp der anorganisch-organischen Hybrid-Perowskite entsprechen. Eine interessante Klasse an organischen Molekülen stellen dabei die drei symmetrischen Azopyridine 2,2'-, 3,3'- und vor allem 4,4'-Azopyridin (2,2'-, 3,3'-, 4,4'-Azpy) dar, da sie konzeptionell 2D-Perowskit-Strukturen erlauben sollten, und überdies sehr gute Chromophore mit intensiven Absorptionen im blauen Bereich des sichtbaren Lichtspektrums sind.

Im Verlauf dieser Arbeit gelang die Synthese dieser drei Azopyridin-Derivate. In früheren Arbeiten^[91,99] wurde bereits festgestellt, dass Reaktionen von Azopyridin-Molekülen und HX (mit X = Br und I) zur Hydrierung der zentralen N=N-Azobindung, und somit zur Reduktion der Azopyridine zu den entsprechenden Hydrazopyridinen (Hydpy) führten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die gezielte Reduktion von 4,4'-Azpy zu 4,4'-Hydpy durchgeführt und die Redoxsysteme der Azopyridine und Hydrazopyridine genauer untersucht. Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie zeigen, dass die ursprünglichen zwei ein-Elektronen Reduktionsschritte sich bereits in leicht protischen Medien zu einer konzentriert ablaufenden zwei-Elektronen Reduktion verändern. Weitere Untersuchungen per Spektroelektro-UV/Vis haben gezeigt, dass 4,4'-Azpy in protonenreichen wässrigen Lösungen in Gegenwart leicht oxidierbarer Spezies als Oxidationsmittel dienen kann.

Weiterhin gelang die Synthese des Azpy-Derivates *N,N'*-Bis(pyridin-4-ylmethyl)hydrazin (4-Bphz). Quantenchemische Berechnungen auf DFT-Level konnten zeigen, dass 4-Bphz eine gegenüber 4,4'-Azpy um 0,43 eV vergrößerte HOMO-LUMO-Lücke aufweist, welche erst beim erneuten Vergrößern des Moleküls zu 1,2-Bis(2-(pyridin-4-yl)vinyl)diazen (4-Bpvd, vgl. Abb. 5.1) wieder schrumpfen würde. Dies zeigt, dass von Azopyridin-Derivaten ab einer Länge von ca. 16 Å, HOMO-LUMO-Übergänge zu erwarten sind, die denen herkömmlicher Halbleiter nahekommen. Die Verwendung solcher organischer Kationen könnte zu einer Substanzklasse führen, bei der eine elektronische Interaktionen des organischen Kations mit dem anorganischen Gerüst wahrscheinlicher wird und so womöglich stärkere *Metal-to-Ligand / Cation Charge-Transfer*-Wechselwirkungen zu erwarten sind.

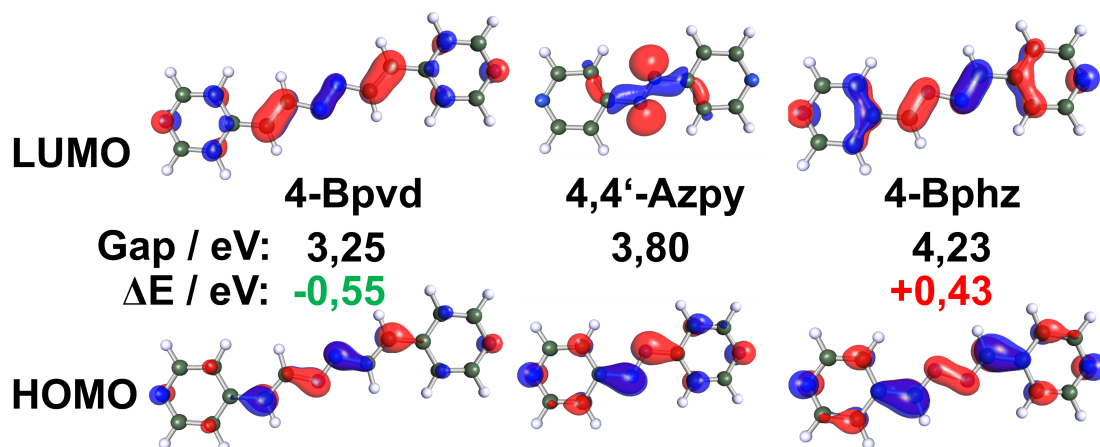


Abbildung 5.1: Per DFT berechnete HOMO- und LUMO-Niveaus von 4-Bpvd, 4,4'-Azpy und 4-Bphz.

Schließlich wurden mit 1,2-Dipyridylethen (Dpe) und Azobenzol (Azbe) zwei strukturell den Azpy-Derivaten sehr ähnliche Moleküle hergestellt, bei denen keine oxidative Wirkung auf Br^- und I^- zu erwarten war, da ihre Reduktionspotentiale deutlich negativer als die der Azpy-Derivate sind. Es gelang nicht die Moleküle Azbe und 4-Bphz in Kristallstrukturen zu integrieren, obwohl beide Verbindungen ähnliche Lösungseigenschaften wie 4,4'-Azpy aufweisen. Im Falle von Azbe kann dies drauf zurückzuführen sein, dass das Molekül durch starke Säuren nicht in ein Kation überführt werden kann. Für 4-Bphz wurde bei ca. 30 Ansätzen keine kristallinen Feststoffe erhalten. Da davon ausgegangen werden kann, dass das Molekül durch die verwendeten Säuren in ein Kation überführt worden ist, lässt sich lediglich vermuten warum keine Kristalle gewonnen werden konnten. Weitere Projekte sollten hier zeigen, inwiefern sich 4-Bphz zur Synthese anorganisch-organischer Halidometallaten oder perowskitartigen Verbindungen eignet.

Im Zuge dieser Arbeit wurden 41 Kristallstrukturen vorgestellt. Sortiert man diese nach Art des organischen Kations, sind darunter vier mit dem Dipyridylethen-Dikation $(\text{DpeH}_2)^{2+}$, drei mit *N*-alkylierten Aminopyridiniumsalzen (NRApy^+ , $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}$), acht mit den alkylierten *N,N'*-Bipyridin-Kationen $(\text{MV})^{2+}$, $(\text{EV})^{2+}$, $(\text{DQ})^{2+}$ und $(\text{NEtBipyH})^{2+}$, sieben mit dem Azodiaryl-Kation $(\text{AzpyH}_2)^{2+}$ und zehn mit dem Hydrazobispyridin-Kation $(\text{HydpyH}_2)^{2+}$ sowie zwei mit sonstigen Kationen, zwei Zersetzungsprodukte und fünf Salze. Auf diese unterschiedlichen Verbindungstypen wird im Folgenden näher eingegangen.

Salze organischer Verbindungen

Sämtliche erhaltenen Salze organischer Kationen stammen aus Ansätzen mit Iodiden. Unter den entstandenen Salzen ist nur eines $(\text{DpeH}_2)_2\text{I}_2$, bei dem keine Polyiodidbildung stattgefunden hat. Alle weiteren beinhalten Triiodid- oder Pentaiodidspezies. Da die orangenen, blockförmigen $(\text{DpeH}_2)_2\text{I}_2$ -Kristalle oft als kristalline Nebenspezies beobachtet wurden, lässt dies auf eine entsprechend hohe Neigung zur Kristallbildung schließen. Bei den methylierten 4-Aminopyridinsalzen $(\text{NApy})\text{I}_3$ und $(\text{NApy})\text{I}_5$ ist festzustellen, dass das NApy^+ -Kation lediglich eine positive Ladung trägt, die am Pyridinstickstoffatom. Die Amin-Funktion bleibt, trotz langem Kristallisationszeitraum, unprotoniert als NH_2 -Gruppe bestehen. Hier ist zu vermuten, dass die Größe des Moleküls nicht ausreicht, um zwei positive Ladungen zu tragen. Weiterhin wurden bei $(\text{NApy})\text{I}_3$ festgestellt, dass dieses in zwei polymorphen Strukturen (α/β - $(\text{NApy})\text{I}_3$) anfällt.

Verbindungen mit dem Dipyridylethen-Kation $(\text{DpeH}_2)^{2+}$

Die durch *Kumar*^[142] bekannte Struktur von $(\text{DpeH}_2)[\text{CuCl}_4]$ wurde um das Bromo-Analogon $(\text{DpeH}_2)[\text{CuBr}_4]$ erweitert. Beiden Verbindungen liegt eine quadratisch-planare Koordination des Cu^{2+} -Kations durch vier Halogenide zugrunde, die axial durch je eine Kante des Pyridinrings des DpeH_2^{2+} -Kations komplettiert wird. Dieses ungewöhnliche Strukturmerkmal wurde bereits durch *Wackerbarth* und *Klein*^[295] bei dem Cu(II)-Isonicotinamid (Ina)-Komplex $(\text{HIna})_2[\text{CuCl}_4]$ festgestellt. Die axiale Bindung des Cu^{2+} zum Zentroid der C=C-Bindung des Pyridins trägt mit einem Abstand von ca. 3,2 Å einen Teil zur Stabilisierung der d^9 -Konfiguration des Kupfers bei. Die ESR-Spektren beider Verbindungen zeigen für Cu(II)-typische Signale mit einer Linienbreite von 400 G für $(\text{DpeH}_2)[\text{CuBr}_4]$. Bei $(\text{DpeH}_2)[\text{CuCl}_4]$ beträgt diese jedoch nur knapp 30 G (Abb. 5.2), was auf eine größere Beteiligung des organischen Moleküls bei der Lokalisation des ungepaarten Elektrons hindeutet.

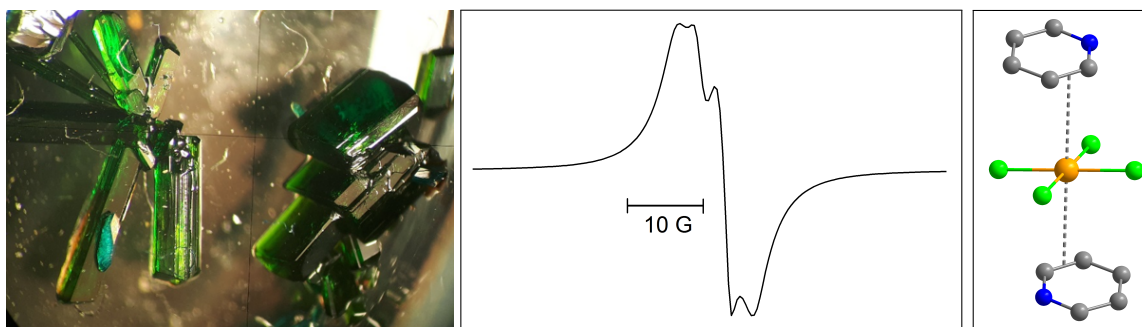


Abbildung 5.2: Studie von $(\text{DpeH}_2)[\text{CuCl}_4]$: Kristalle (links), ESR-Spektrum bei Raumtemperatur (Mitte) und Koordinationsumgebung von Cu^{2+} (rechts).

Die entsprechende Co(II)-Verbindung $(\text{DpeH}_2)[\text{CoBr}_4]$ weist eine tetraedrische Geometrie um Cobalt auf. Jedoch deuten die Verfeinerungsparameter mit einem wR_2 von ca. 40% an, dass die diskutierte Strukturlösung noch unvollständig ist. Da kein aussagekräftiges Signal erhalten wurde, trägt das ESR-Spektrum hier nicht weiter zur Aufklärung bei. Die Verbindung $(\text{DpeH}_2)[\text{SbBr}_5]$ enthält oktaedrische, über gemeinsame Kanten verbrückte $[\text{Sb}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Dimere. Die erhoffte Bildung eines eindimensionalen Netzwerks blieb hierbei aus, da das Metallkation eine für es typische "5 + 1"-Koordinationsumgebung einer, durch zweifach eckenverknüpften Oktaeder erhaltenen, "4 + 2"-Koordinationsumgebung vorzieht. Tabelle 5.1 zeigt alle Verbindungen dieser Klasse in einer Übersicht.

Tabelle 5.1: Übersicht aller in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen mit Dipyridylethen-Kationen mit Geometrie und Verknüpfungsgrad (Ecke = eckenverknüpft; Kante = kantenverknüpft; Fläche = flächenverknüpft) der Koordinationspolyeder sowie der Dimensionalität des resultierenden anorganischen Gitters.

Nr.	Verbindungen	Polyeder		Dimension	
		-geometrie	-verknüpfung	erwartet	real
1	$(\text{DpeH}_2)[\text{CuCl}_4]^a$	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
2	$(\text{DpeH}_2)[\text{CuBr}_4]$	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
3	$(\text{DpeH}_2)[\text{CoBr}_4]$	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
4	$(\text{DpeH}_2)[\text{SbBr}_5]$	Oktaeder	Kante (Dimer)	1D	0D

^a Kumar et al.^[142]

Verbindungen mit N-alkylierten Aminopyridiniumsalzen (NRapy^+)

Entgegen den Erwartungen, trägt das Aminopyridinium-Kation in den drei erhaltenen Verbindungen $(\text{NPrApy})_2[\text{ZnI}_4]$, $(\text{NEtApy})_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8]$ und $(\text{NEtApy})_2[\text{BiI}_4]$ keine zusätzliche Ladung, da die Halogenwasserstoffsäuren nicht ausreichten um die Amin-Funktion zu protonieren. Die Aminopyridinium-Spezies liegt somit lediglich als Monokation in der Kristallstruktur vor. Die erhoffte Eigenschaft der NRapy^+ -Kationen, in der Struktur als *spacer* zwischen anorganischen und organischem Teil zu fungieren kann nicht beobachtet werden. Vielmehr treten schon bei kurzen Kettenlängen der Alkylreste zum Teil starke Fehlorderungen auf. Wie in Abbildung 5.2 teilweise gezeigt, weisen beide Bi-Verbindungen außerdem kantenverknüpfte Oktaeder auf. Dadurch konnten nicht, wie erwartet, 2-dimensionale Strukturen erhalten werden. Es ist möglich, dass die beabsichtigte Ausstattung des Aminopyridinium-Kation mit drei unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Amino-Gruppe, Alkylrest und aromatisches System, vgl. Abb. 2.1 im Kap. 2.1) dazu führt, dass das Molekül keinen dieser Interaktionen zur Gänze nachgehen kann. Da lediglich drei Strukturen erhalten wurden (Tab. 5.2), reichen die Daten jedoch nicht aus um weiterführende Schlüsse zu ziehen.

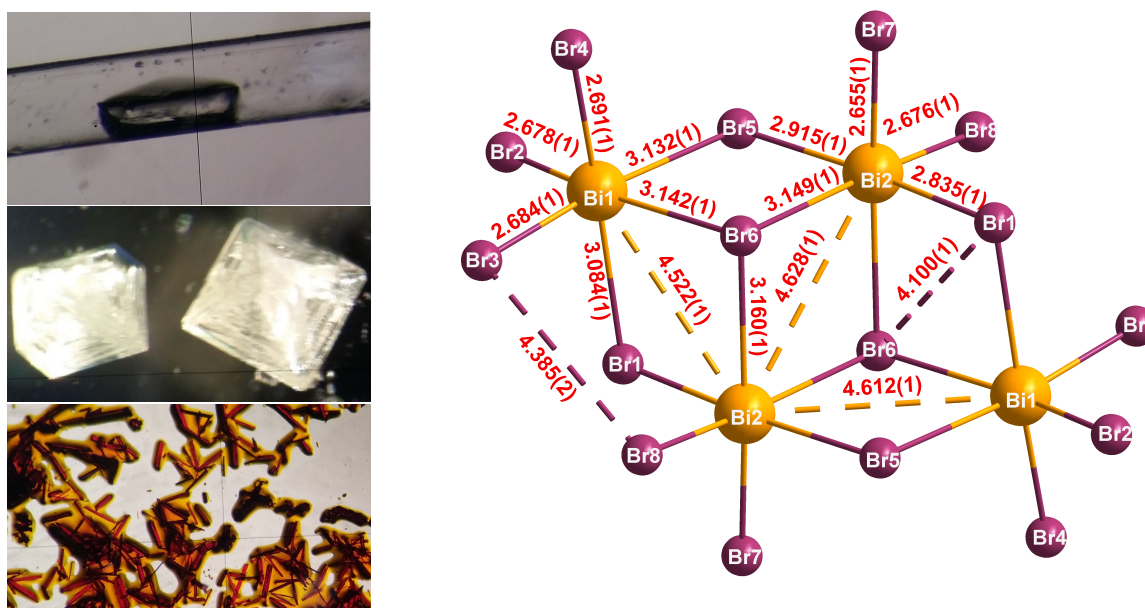


Abbildung 5.3: Links: Kristalle von $(NPrApy)_2[ZnI_4]$ (oben) $(NEtApy)_2[Bi_2Br_8]$ (Mitte) und $(NEtApy)_2[BiI_4]$ (unten). Rechts: Tetramere $[Bi_4Br_{12}]^{4-}$ -Einheit in $(NEtApy)_2[Bi_2Br_8]$.

Tabelle 5.2: Übersicht aller in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen mit alkylierten Pyridin-Kationen mit Geometrie und Verknüpfungsgrad (Ecke = eckenverknüpft; Kante = kantenverknüpft; Fläche = flächenverknüpft) der Koordinationspolyeder sowie der Dimensionalität des resultierenden anorganischen Gitters.

Nr.	Verbindungen	Polyeder		Dimension	
		-geometrie	-verknüpfung	erwartet	real
1	$(NPrApy)_2[ZnI_4]$	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
2	$(NEtApy)_2^a[Bi_4]$	Oktaeder	Kante	2D	1D
3	$(NEtApy)_2[Bi_2Br_8]$	Oktaeder	2-fach Kante	2D	0D

^a Tetramere $[Bi_4Br_{12}]^{4-}$ -Einheit.

Verbindungen mit den alkylierten Bipyridinium-Dikationen $(MV)^{2+}$, $(EV)^{2+}$, $(DQ)^{2+}$ und $(NEtBipyH)^+$

Bei der ursprünglich von *Pasquier et al.*^[221] bei Raumtemperatur in einer tetragonalen Zelle beschriebenen Verbindung $(MV)[Cl_2I_3]$ konnte gezeigt werden, dass diese bei 170 K im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P4/mnc$ kristallisiert. Das vorherrschende Strukturmotiv sind abwechselnd über gemeinsame Ecken verbrückte $[BiI_6]^{3-}$ und $[BiCl_4I_2]^{3-}$ -Oktaeder, die entlang einer Achse, eine lineare Kette bilden. Lässt man die roten Kristalle in der Mutterlösung, in der stöchiometrische Mengen an MVI_2 , $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ in HI und HCl vorhanden sind, mehrere Wochen reifen, bilden sich hellgelbe, oktaederförmige Kristalle (Abb. 5.4, links oben) der konkurrierenden Zusammensetzung $(MV)_3[Bi_2Cl_9]_2(ICl_2)_3$. Diese zeichnen sich durch flächenverknüpfte $[Bi_2Cl_9]^{3-}$ -Oktaeder aus, die isoliert neben dem Interhalogenid-Anion $(ICl_2)^-$ vorliegen. Da sich mit der Zeit sämtliche Kristalle umgewandelt haben wird davon ausgegangen, dass $(MV)_3[Bi_2Cl_9]_2(ICl_2)_3$ die in Lösung und Feststoff thermodynamisch stabilere Spezies ist. Die aus einem Ansatz mit mehreren Halogeniden stammende Verbindung $(MV)[CdBr_2ClI]$ weist eine tetraedrische tetrahalidocadmat(II)-Spezies auf, an der drei unterschiedliche Cd-Halogenid-Abstände festzustellen sind. Dies zeigt, dass es durch die gewählte Synthesemethode potentiell möglich ist, durch die Stöchiometrie der Edukte, Einfluss auf die resultierenden Halidometalate zu nehmen.

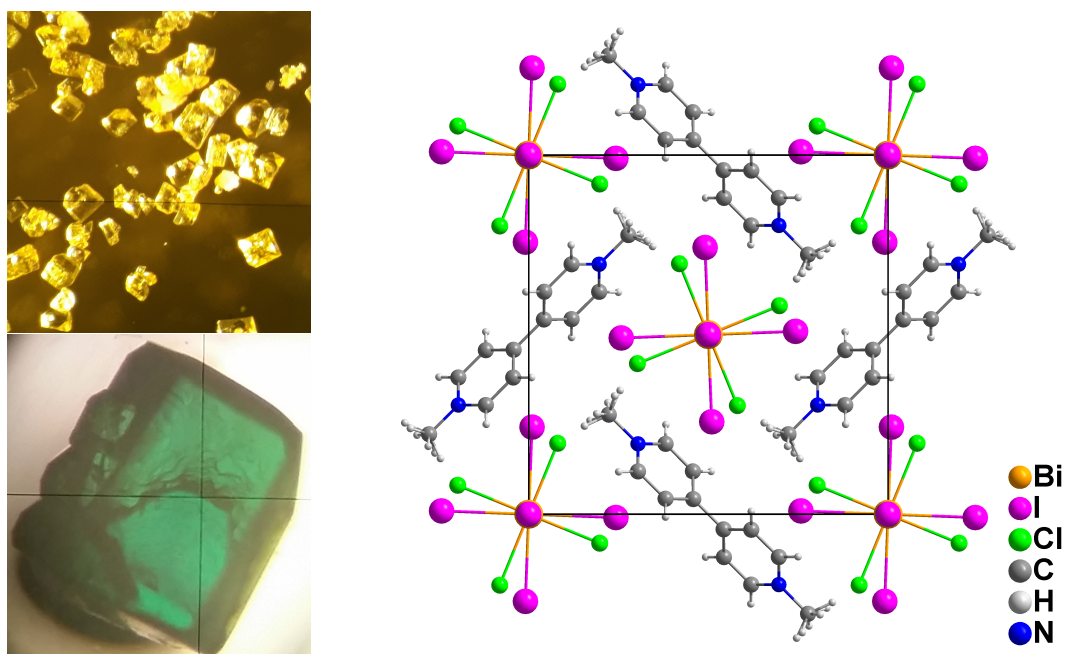


Abbildung 5.4: Links: Kristalle von Verbindungen mit dialkylierten Bipyridinium-Kationen: $(MV)_3[Bi_2Cl_9]_2(ICl_2)_3$ (oben) und $(DQ)[CoBr_4]$ (unten). Rechts: Kubische Elementarzelle von $(MV)[BiCl_2I_3]$.

Die zweiwertigen Verbindungen $(EV)[CoBr_4]$ und $(NEtBipyH)[CdBr_4]$ haben ein doppelt bzw. einfach *N*-ethyliertes 4,4'-Bipyridinium-Kation gemeinsam. In der Kristallstruktur ist jeweils einer der Bromo-Liganden des Tetrabromometallats mit 3,4 bis 3,6 Å lotrecht über einem alkylierten Pyridiniumstickstoffatom zu finden. Als weiteres Charakteristikum besitzt $(EV)[CoBr_4]$ eine asymmetrische Einheit, welche zwei Formeleinheiten umfasst. Die Verbindung $(DQ)[CoBr_4]$ mit dem Diquatium-Dikation DQ^{2+} zeigt, dass Chelatliganden durch Einführung einer Ethylenbrücke schnell in stabile, nicht-koordinierende und wasserlösliche Kationen zu überführen sind. Generell fällt auf, dass, abgesehen von der durch *Pasquier et al.* [221] bekannten Verbindung $(MV)_\infty^1[BiCl_2I_3]$, durchweg Strukturen mit unverknüpften Polyedern erhalten wurden. Die Kristallstrukturen mit Kationen dieses Typs zeichnen sich dadurch aus, dass zwischen dem anorganischen und dem organischen Teil größtenteils elektrostatische Wechselwirkungen vorherrschen. Es ist möglich, dass sich diese Kräfte während dem Kristallisationsprozess kontraproduktiv auf die Verknüpfung von Polyedern auswirken, und somit die Bildung von isolierten Polyedern bevorzugt wird. Dadurch stellt sich die Frage, inwiefern diese Kationen modifiziert werden müssen, um dem entgegenzuwirken. Durch weitere Modifikationen an dem Ethylenrest, könnten außerdem chirale Kationen entstehen, deren Einfluss auf resultierende Halidometallat-Strukturen bislang wenig beschrieben und erst in den letzten Jahren zunehmend erforscht wurden. [296,297] Tabelle 5.3 listet alle in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen mit mono- und dialkylierten *N,N'*-Bipyridinium Kationen auf.

Tabelle 5.3: Übersicht aller in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen mit Methyviologen (MV^{2+}), Ethylviologen (EV^{2+}) und Diquatium (DQ^{2+}) mit Geometrie und Verknüpfungsgrad (Ecke = eckenverknüpft; Kante = kantenverknüpft; Fläche = flächenverknüpft) der Koordinationspolyeder sowie der Dimensionalität des resultierenden anorganischen Gitters.

Nr.	Verbindungen	Polyeder		Dimension	
		-geometrie	-verknüpfung	erwartet	real
1	$(MV)[CdBr_2ClI]$	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
2	$(MV)_3[Bi_2Cl_9]_2(ICl_2)_3$	Oktaeder	Fläche (Dimer)	0D	0D
3	$(MV)_3[BiCl_6]_2 \cdot 2 H_2O^a$	Oktaeder	Isoliert	0D	0D
4	$(MV)_\infty[BiCl_2I_3]^b$	Oktaeder	Ecke	1D	1D
5	$(MV)[CoCl_4]^c$	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
6	$(EV)[CoBr_4]$	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
7	$(DQ)[CoBr_4]$	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
8	$(NEtBipyH)[CdBr_4]$	Tetraeder	Isoliert	0D	0D

^a Kastner et al. [210]

^b Pasquier et al. [221]

^c Prout et al. [191]

Verbindungen mit $(N,N'$ -AzpyH₂)²⁺ und $(N,N'$ -HydpyH₂)²⁺

Der Hauptteil dieser Arbeit befasste sich mit Verbindungen mit Azopyridinium und Hydrazobispyridinium-Kationen. In den 17 Kristallstrukturen, tritt das organische Kation ausschließlich als Dikation ($AzpyH_2$)²⁺ bzw. ($HydpyH_2$)²⁺ auf. Die einzige Ausnahme stellt der Cu(II)-Komplex [(2,2'-AzpyH)CuCl₃] dar. Dieser zeigt jedoch, dass der (2,2'-AzpyH)⁺-Ligand selbst als Monokation über genug Elektronendichte verfügt, um Cu²⁺ zu chelatisieren. Bei (3,3'-AzpyH₂)[FeCl₄]Cl bildet Fe(III) einen Tetrahalidoferrat-Tetraeder aus, obwohl ein Kation mit *d*⁵-Konfiguration mit schwachen Liganden gemäß der Ligandenfeldtheorie eigentlich eine oktaedrische Koordination bevorzugen sollte. Die für ein [FeX₅]²⁻-System erwartete eindimensionale Struktur ist daher in der tatsächlichen Kristallstruktur nicht wiederzufinden. Stattdessen liegt ein isolierter [FeCl₄]⁻-Tetraeder und ein nicht-koordinierendes Chlorid-Ion im Kristallgitter vor. Letzteres bildet mit 2,18 Å eine mittelstarke Wasserstoffbrücke, die gleichzeitig die kürzeste in dieser Dissertation berichtete Wasserstoffbrücken darstellt, zu dem Pyridin-Proton aus. Aus diesen Erkenntnissen ist für die *N,N*-Azopyridine mit *N* = 4 und 3 zu schließen, dass eine Reaktion mit starken Säuren ausreicht, um diese am Pyridin zu protonieren und so die Bildung von Koordinationspolymeren zu verhindern. Für *N* = 2 ist die Komplexbildungstendenz hingegen so stark, dass eine *N*-Alkylierung nötig ist, sofern keine Komplexbildung des Metallkations stattfinden soll.

Generell sind Strukturen mit einem Azopyridin-Kation ausschließlich bei Chlorid-Ansätzen angefallen, da Bromide und Iodide in Kombination mit Protonen in Lösung das Azpy zu Hydpy reduzieren. Die Cyclovoltammogramme von 4,4'-Azpy mit und ohne Zugabe von Essigsäure (vgl. Kap. 3.1 S. 18) legen nahe, dass die Protonierung zu (AzpyH₂)²⁺ direkt stattfindet, wohingegen die Reduktion sich über mindestens einige Stunden hinwegzieht. Eine Ausnahme war bei den aus einem Ansatz erhaltenen Verbindungen (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆] (rote Nadeln) und (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄] (gelbe Oktaeder) zu beobachten (Abb. 5.5). Wurde 4,4'-Azpy als Edukt verwendet, konnte (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆] als Hauptprodukt, zum Teil jedoch auch (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄] als Nebenprodukt erhalten werden. Da andere Reaktionspartner fehlen, kann davon ausgegangen werden, dass die Reduktion des (AzpyH₂)²⁺ zu (HydpyH₂)²⁺ mit der Oxidation von Cl⁻ zu Cl₂ oder Cl₃⁻ einhergeht.

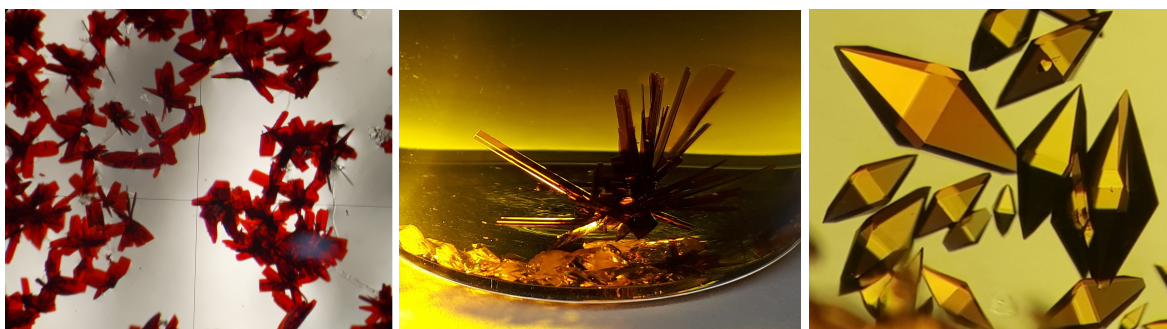


Abbildung 5.5: Kristalle einiger Verbindungen mit N,N' -Azopyridin- und N,N' -Hydrazobispyridin-Kationen. $(4,4'$ -HydpyH₂)₂[PbI₄], Mutterlösung von $(4,4'$ -AzpyH₂)[Cu₂Cl₆] und $(4,4'$ -HydpyH₂)[CuCl₄], $(4,4'$ -HydpyH₂)[CuCl₄].

Kristalle beider Verbindungen sind außerhalb der Mutterlösung mehrere Jahre stabil und weisen keine Tendenz zur Umwandlung in die jeweils andere Spezies auf. Da dies eine der Kernvoraussetzungen zur Anwendung in Solarzellen darstellt, wurden vier Substrate mit einer dünnen Schicht von $(4,4'$ -HydpyH₂)[CuCl₄] versehen und in eine Zellenapparatur eingebaut. Die Strom-Spannungs bzw. Stromdichte-Spannungs Kennlinien (Abb. 5.6) zeigen einen prinzipiell für eine Diode zu erwartenden Verlauf, mit exponentiell zunehmender Stromdichte. Obwohl die Effizienzen lediglich zwischen 0,6 bis $6 \cdot 10^{-4}$ % liegen, zeigen die Füllfaktoren der Zellen von bis zu 56%, dass im Bereich von Leerlaufspannung V_{oc} (*open circuit voltage*) bis Kurzschlussstromdichte J_{sc} (*short circuit current*) durchaus Potential zu Anwendung von kupferhaltigen Verbindungen besteht.

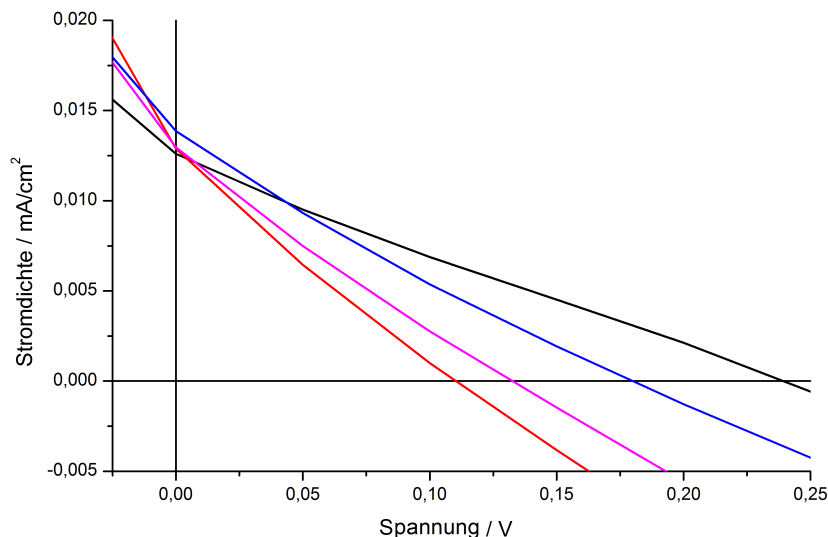


Abbildung 5.6: Signifikanter Bereich der Spannungs-Stromdichte Kennlinie der Rückmessung von vier Solarzellen mit $(4,4'$ -HydpyH₂)[CuCl₄].

Die Intention in der Verwendung des Uranylkatons UO_2^{2+} bestand darin zu ergründen, inwiefern das Uranyl-Teilchen von Halogeniden oder von $4,4'$ -Azopyridin koordiniert wird. Die erhaltene Struktur $(4,4'$ -AzpyH₂)[UO₂Cl₄] beinhaltet ein Tetrachlorodioxouranat-Ion, die über $H \cdots Cl$ -Wasserstoffbrücken eine lineare Kette mit den $(4,4'$ -AzpyH₂)²⁺-Dikation ausbilden. Kristalle dieser Uran(VI)-Verbindung sind dunkelrot bis braun und zeichnen sich dadurch aus, dass zum Teil sehr große, quaderförmige Einkristalle ohne weitere kristalline Nebenphasen erhalten wurden. Bei der Synthese von

$(4,4'\text{-AzpyH}_2)_\infty[\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ sollte ein mit Fe(III) isoelektronisches Metallkation benutzt werden. Das strukturbestimmende Motiv ist hierbei eine eindimensionale Kette aus über Cl^- kantenverknüpften $[\text{MnCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ -Oktaedern, bei denen die Wasser-Moleküle die axialen Liganden darstellen. Würden die zum Ladungsausgleich benötigten, nicht-koordinierenden Chloride dieser Verbindung diesen Platz einnehmen, würde die resultierende $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ -Spezies zu viele Ladungen tragen, welche auch durch eine Flächenverknüpfung der Polyeder nicht mehr zu kompensieren wäre. Eine entsprechende thermogravimetrische Untersuchung könnte zeigen, ob die Abspaltung der Wasser-Liganden möglich ist, und welche strukturellen Änderungen sich daraus ergeben.

Mit $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty[\text{PbI}_4]$ gelang die Synthese einer Blei(II)-Verbindung, welche die Charakteristiken eines zweidimensionalen Hybrid-Perowskits aufweist. Diese zeichnen sich durch alternierende Monolagen aus eckenverknüpften $[\text{PbI}_4]^{2-}$ -Oktaedern und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)^{2+}$ -Kationen aus (Abb. 5.7). Der Kristallhabitus entspricht roten, äußerst dünnen Plättchen die in der Mutterlösung zwar stabil bleiben, außerhalb dieser jedoch nach kurzer Zeit weiß anlaufen und sich zersetzen. Ein Grund hierfür könnte in der Deformierung der PbI-Oktaeder liegen. Diese sind in zwei Ebenen so verzerrt, dass die I-Pb-I Winkel bei 160° und 172° liegen. Dies hat nicht nur eine erhebliche Spannung des polyanionischen Gerüsts zur Folge, sondern auch, dass sich die Punktgruppensymmetrie des Oktaeders von O_h nach C_{2h} erniedrigt. Zugleich verhindert die Gerüstspannung, welche dem organischen Kation einen ausreichend großen Platz zwischen den Lagen ermöglicht, die Verknüpfung des Gerüsts in die dritte Raumrichtung.

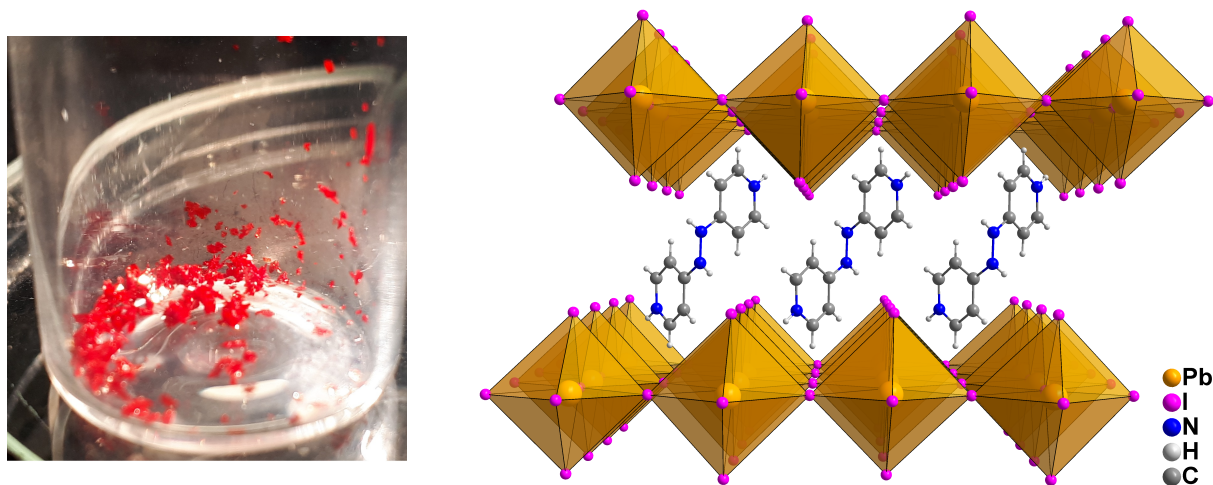


Abbildung 5.7: Feststoff von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty[\text{PbI}_4]$ (links) sowie Ausschnitt aus der Kristallstruktur (rechts).

Bei der Synthese von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty[\text{PbI}_4]$ fielen weitere, unerwünschte Nebenprodukte an, deren Bildung erst durch Filtration der Mutterlauge unterbunden werden konnten. Die Syntheseroute bedarf daher Überarbeitung, da Wasser nicht das geeignete Lösungsmittel für Kristallisationen dieser Verbindung zu sein scheint. Außerdem wäre eine Implementierung von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_\infty[\text{PbI}_4]$ in einer Solarzelle interessant, um zu überprüfen wie sich die Deformation des PbI-Gerüsts auf die Bandlücke und Ladungsträgerdiffusion des Exzitonenpaares auswirkt.

Die Substitution von Pb(II) durch Bi(III) scheint eine Veränderung der Stöchiometrie von organischem Kation zu Metallkation zu bewirken, da die meisten Bi-Verbindungen dieser Arbeit eine 2:1 Stöchiometrie aufweisen. Dies kann auch auf die Anwesenheit eines Poly- bzw. Interhalogenid-Anions im Kristallgitter zurückzuführen sein, welche jedoch ebenso ausschließlich bei Bi-Verbindungen zu

finden sind. Dieses Zusammenspiel aus co-kristallisiertem Polyhalogenid und darauf resultierender Änderung der Stöchiometrie zeigt sich am deutlichsten bei den Strukturen $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$, $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$. All diesen Strukturen liegt ein Hexahalidobismutat-Oktaeder zugrunde, der sich, entlang der kristallographischen *b*-Achse, mit einer nicht koordinierenden Trihalogenid-Spezies abwechselt (Abb. 5.8).

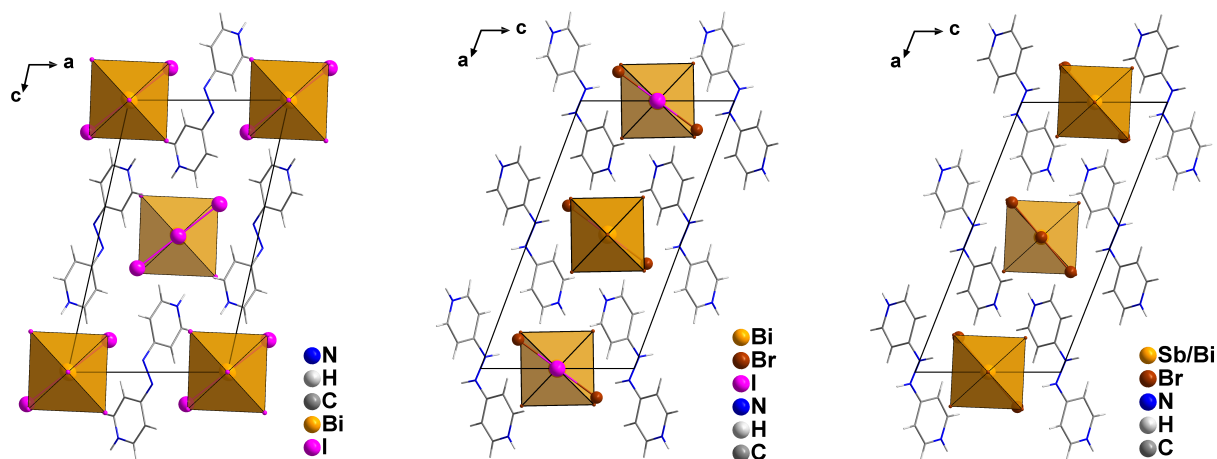


Abbildung 5.8: Elementarzellen der Strukturen von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ (links), $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ (Mitte) und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ (rechts) mit Blick entlang der kristallographischen Achse *c*, geordnet nach absteigender Größe der Halid-Spezies.

Bei $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ liegt außerdem eine gemischte Lagenbesetzung von Sb^{3+} und Bi^{3+} vor. Letztgenannte Verbindung und $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$ kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $C 2/m$, wohingegen $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$ eine innenzentrierte Elementarzelle besitzt und in der Raumgruppe $I 2/m$ kristallisiert. Dies zeigt, dass die Umstrukturierung der Kristallstruktur von einseitig flächenzentriert zu innenzentriert von der Größe der Halid-Spezies abhängt, und die Schwelle gerade beim Übergang von Bromid zu Iodid liegt. Ebenfalls allen Strukturen gemeinsam, ist eine pseudo-zweidimensionale Struktur. Da vier der sechs Halido-Liganden des Oktaeders in Richtung des zentralen Atoms der Trihalid-Spezies weisen, und die Halid...Halid-Abstände bei allen Verbindungen etwa 4 Å betragen, kann diese als schwache Wechselwirkung klassifiziert werden.

Außerdem steht die Verbindung $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$ in Konkurrenz zu der bimetallichen Verbindung $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_{2\infty}[\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Das Struktur bestimmende Element dieser, ist eine "S-förmige" lineare Kette aus eckenverknüpften $[\text{SbBr}_6]^{3-}$ - und $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -Oktaedern. Obwohl die Bi-Lagen teilweise auch mit Sb^{3+} -Kationen besetzt sind, ist den unterschiedlichen Koordinationspolyedern doch die Charakteristik des jeweiligen Metallkations anzusehen. Die Bi-Oktaeder sind relativ unverzerrt, wohingegen die Sb-Oktaeder zwei, gegenüber den restlichen Bindungen um bis zu 35% elongierte, Sb-Br-Bindung enthalten. Weiterhin scheint $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_{2\infty}[\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Br}_{10}] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ nicht die thermodynamisch stabile Phase zu sein. Wird die Verbindung Fe-Ionen ausgesetzt, bauen sich diese unter Verdrängung des Sb^{3+} -Kations in die Struktur ein. Die so entstehende Verbindung $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6][\text{FeBr}_4]$ weist sowohl $[\text{BiBr}_6]^{3-}$ -Oktaeder als auch $[\text{FeBr}_4]^-$ -Tetraeder auf. Diese liegen abwechselnd hintereinander angeordnet, sodass entlang der Bi-Br...Fe-Achse eine schwache Wechselwirkung der endständigen Br-Liganden des Oktaeders mit dem Fe-Kation festzustellen ist (Abb. 5.9).

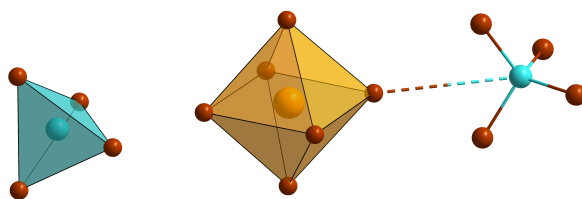


Abbildung 5.9: Wechselwirkung der [FeBr₄]⁻-Tetraeder und [BiBr₆]³⁻-Oktaeder in (4,4'-HydpyH₂)₂[BiBr₆][FeBr₄].

Durch spätere Synthesen konnte die entsprechende Sb-Verbindung (4,4'-HydpyH₂)₂[SbBr₆][FeBr₄] ebenfalls hergestellt werden. Diese kristallisiert isotyp zum Bi-Analogon, besitzt jedoch fast identische Gitterparameter und Metall-Bromid-Abstände, obgleich es nach der *Vegard'schen* Regel für Mischkristallreihen nicht zu erwarten wäre. Anhand dessen ist zu erkennen, dass die Kristallstruktur auf ein Bi³⁺-Kation "optimiert" ist, was auch die bevorzugte Bildung der Bi-Variante erklärt. Werden die Kristalle von (4,4'-HydpyH₂)₂[SbBr₆][FeBr₄] über lange Zeit der Mutterlauge ausgesetzt, führt die, durch die hohe Bromid-Konzentration herbeigeführte Bromierung von 4,4'-HypdyH₂²⁺, nach weiteren Reaktionsschritten zur Bildung des trizyklischen (TAPhenH₂Br₂)²⁺-Kations (TAPhenBr₂ = 1,8-Dibromo-3,6,9,10-tetraazaphenanthren). Anhand der zentralen N-N-Bindungslänge von 1,39 Å ist diese Bindung als Hydrazin-Bindung zu identifizieren. Abbildung 5.10 gibt einen Überblick über den Zusammenhang und die Übergänge der hergestellten bimetallischen Verbindungen. Des weiteren gibt Tabelle 5.4 eine Übersicht über alle der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen mit Azpy- und Hypdy-Kationen.

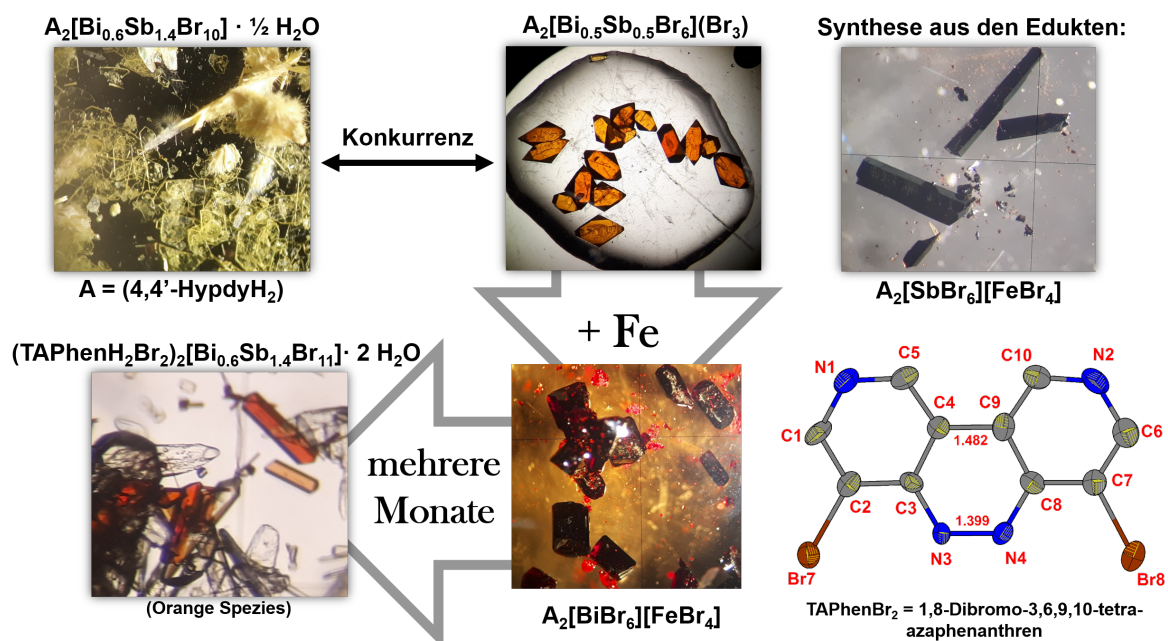


Abbildung 5.10: Übersichtsdiagramm zur Kategorisierung der Substanzfamilie der bimetallischen Halidometallate mit dem Hydrazobispyridinium-Dikation (HypdyH₂)²⁺.

Tabelle 5.4: Übersicht aller in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen mit *N,N'*-Azopyridinium- und *N,N'*-Hydrazobispyridinium-Kationen mit Geometrie und Verknüpfungsgrad (Ecke = eckenverknüpft; Kante = kantenverknüpft; Fläche = flächenverknüpft) der Koordinationspolyeder sowie der Dimensionalität des resultierenden anorganischen Gitters.

Nr.	Verbindungen	Polyeder		Dimension	
		-geometrie	-verknüpfung	erwartet	real
1	(4,4'-AzpyH ₂)[Cu ₂ Cl ₆]	Tetraeder	Kante (Dimer)	3D	0D
2	(4,4'-AzpyH ₂)[CoCl ₄]	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
3	(4,4'-AzpyH ₂) _∞ ¹ [MnCl ₂ (H ₂ O) ₂][Cl ₂]	Oktaeder	Kante	2D	1D
4	[(2,2'-AzpyH)CuCl ₃]	Tetraeder	Komplex	1D	0D
5	(4,4'-AzpyH ₂)[BiCl ₅]	Oktaeder	Kante (Dimer)	1D	0D
6	(3,3'-AzpyH ₂)[FeCl ₄][Cl]	Tetraeder ^a	Isoliert	1D	0D
7	(4,4'-AzpyH ₂)[UO ₂ Cl ₄]	Quadr. Plan. ^b	Isoliert	0D	0D
8	(4,4'-HydpyH ₂)[CuCl ₄]	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
9	(4,4'-HydpyH ₂)[CoCl ₄]	Tetraeder	Isoliert	0D	0D
10	(4,4'-HydpyH ₂) _∞ ² [PbI ₄]	Oktaeder	Ecke	2D	2D
11	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [BiBr ₆](IBr ₂)	Oktaeder	Isoliert	0D	0D ^c
12	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [Bi _{0.5} Sb _{0.5} Br ₆](Br ₃)	Oktaeder	Isoliert	0D	0D ^c
13	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [BiI ₆](I ₃)	Oktaeder	Isoliert	0D	0D ^c
14	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ _∞ ¹ [Bi _{0.6} Sb _{1.4} Br ₁₀] · 1/2 H ₂ O	Oktaeder	Ecke	1D	1D
15	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [BiBr ₆][FeBr ₄]	Okt. (Bi)/Tet. (Fe)	Isoliert	1D	0D
16	(4,4'-HydpyH ₂) ₂ [SbBr ₆][FeBr ₄]	Okt. (Bi)/Tet. (Fe)	Isoliert	1D	0D
17	(4,4'-HydpyH ₂)[SnBr ₆] · H ₂ O	Oktaeder	Isoliert	0D	0D

^a Oktaedrische Koordination erwartet

^b Gesamtgeometrie ist oktaedrisch

^c Pseudo-Struktur ist 2D

Fazit und Ausblick

Im Weiteren wird Bezug auf die im Kapitel "Zielstellung" (Kap. 2.4 auf S. 14) formulierten strukturchemischen Fragestellungen genommen. Die mit Abstand am häufigsten verwendeten Kationen dieser Arbeit stellen Dikationen dar. Werden diese mit zweiwertigen Metallkationen kombiniert, führt dies bei allen beobachteten Strukturen zu einer 1:1 Zusammensetzung von organischem Kation zu Metallkation. Damit einher geht in den meisten Fällen eine komplette Absättigung des Metallkations durch Halido-Liganden, welches zu isoliert im Kristallgitter vorliegenden Koordinationspolyedern führt. Die zweidimensionale Perowskit-Struktur (4,4'-HydpyH₂)_∞²[PbI₄] bildet hier die einzige Ausnahme. Für die in dieser Arbeit verwendete Synthesemethode ist generell festzustellen, dass sich die erwartete Polyedergeometrie sowie die Dimensionalität der Verknüpfung anhand der (potentiellen) Summenformel der Verbindung mit hoher Genauigkeit vorherbestimmen lässt. Die Art der Verknüpfung hingegen ist jedoch schwierig vorherzusagen, da Koordinationspolyeder mit hoher negativer Gesamtladung dazu neigen, diese Ladung durch Oligomerisierung zu stabilisieren.

Bei der Kombination von Dikationen und dreiwertigen Metallkationen entstehen sehr interessante Verbindungen, da ein Ladungsausgleich durch eine 1:1 Zusammensetzung nicht mehr stattfinden kann. Kompensiert wurde dies bei vielen erhaltenen Verbindungen durch das Einbauen von Polyhalogenid-Anionen, die, bedingt durch die Reduktion von Azpy zu Hydpy, in der Mutterlauge zugegen waren. Am Beispiel der Verbindung (DpeH₂)[SbCl₅] ist zu erkennen, dass eine Verknüpfung der Polyeder stattfinden muss, wenn die Ladungen der Kationen ungleich sind und keine weiteren anionischen Spezies zur

Kristallisation zur Verfügung stehen. In Hinblick auf die Synthese von Hybrid-Perowskiten mit zweidimensionaler Struktur sind weitergehende Arbeiten mit organischen Kationen wie 1,2-Dipyridylethen (Dpe) daher in naher Zukunft zu fokussieren. Bei den Metallkationen kann die Auswahl auf diejenigen reduziert werden, die mit Halido-Liganden eine oktaedrische Koordinationsumgebung bevorzugen. Obgleich die Verwendung von vorzugsweise tetraedrisch-koordinierenden $3d$ -Übergangsmetallkationen, wie Co^{2+} , in Hybrid-Perowskit Solarzellen aufgrund der geringen Materialkosten verlockend scheint, zeigt keiner der diesbezüglich beobachteten Koordinationspolyeder eine Verknüpfung. Dies wirft die allgemeine Frage auf, ob periodische polyanionische Gitterstrukturen überhaupt benötigt werden, um geeignete Verbindungen für Solarzellen zu sein. Einen Teil der Antwort hierauf liefern die Ergebnisse der Solarzellenversuche mit $(4,4'\text{-HydpyH}_2)\text{[CuCl}_4\text{]}$. Diese Struktur stellt zwar kein Perowskit dar, kristallisiert jedoch in der azentrischen, chiralen Raumgruppe $P 4_1$ und besitzt dennoch eine, für Solarzellenapparaturen geeignete Bandlücke. Um dahingehend weitere Informationen zu sammeln, wäre es in weiteren Projekten interessant, ebenfalls $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2\text{[PbI}_4\text{]}$ in eine Solarzellenapparatur zu integrieren.

Die Strukturen $(4,4'\text{-HydpyH}_2)\text{[MBr}_6\text{][FeBr}_4\text{]}$, mit $M = \text{Bi, Sb}$ stellen eine äußerst stabile bimetallische Phase dar, die jedoch zwei Metallkationen enthält, die besonders stabile Elektronenkonfigurationen besitzen. Hier muss geklärt werden, inwiefern eine Dotierung der Struktur mit Fe^{2+} -Kationen möglich ist, da sich hieraus interessante magnetische und optische Eigenschaften erhofft werden können. Mittlerweile wird in der Literatur sogenanntes "*machine-learning*", bei dem dutzende Kationen mit PbI_2 kombiniert werden, eingesetzt, um potentiell zweidimensionale Perowskit-Phasen zu erhalten. So berichten Chan und Kollegen^[298] von mehr als 8000 Synthesereaktionen mit 45 verschiedenen Kationen welche insgesamt zu zwei neuen Blei-Perowskiten führten. Dies unterstreicht die Bedeutung von "*screening*"-Verfahren für die Erschließung unbekannter Materialklassen in der heutigen Forschungsgemeinschaft.

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. Rose, "De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur", *scripsit. Ann. Phys.* Berlin **1839**, Band 48, S. 558.
- [2] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze der Krystallochemie", *Naturwissenschaften* **1926**, 14, 477–485.
- [3] V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente", *Naturwissenschaften* **1927**, 8, 738–743.
- [4] H. P. Rooksby, H. D. Megaw, *Nature* **1945**, 155, 484–485.
- [5] A. Okazaki, Y. Suemune, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1961**, 16, 671–675.
- [6] K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1932**, 7, 121–128.
- [7] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **1957**, 10, 538–539.
- [8] D. Balz, K. Plieth, *Z. Elektrochem.* **1955**, 59, 545–551.
- [9] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.* **1958**, 11, 54–55.
- [10] R. J. Nelmes, G. M. Meyer, J. Hutton, *Ferroelectrics* **1978**, 21, 461–462.
- [11] W. Jauch, A. Palmer, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 2961–2963.
- [12] M. M. Elcombe, E. H. Kisi, K. D. Hawkins, T. J. White, P. Goodman, S. Matheson, *Acta Cryst.* **1991**, B47, 305–314.
- [13] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **1954**, 37, 581–588.
- [14] J. Brous, I. Fankuchen, E. Banks, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 67–70.
- [15] G. Amow, J. E. Greedan, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1053–1055.
- [16] L. H. Brixner, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 165–166.
- [17] J.-H. Park, P. M. Woodward, J. B. Parise, R. J. Reeder, I. Lubomirsky, O. Stafsudd, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 177–183.
- [18] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 422–427.
- [19] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* **1998**, 395, 677–680.
- [20] D. Serrate, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 19, 023201.
- [21] C. Ritter, M. R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. García, J. M. De Teresa, *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, 12, 8295.
- [22] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **1986**, 64, 189–193.
- [23] D. Weber, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1144–1147.
- [24] D. Weber, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 862–865.

- [25] H. L. Wells, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1893**, 3, 195–210.
- [26] C. K. Møller, *Nature* **1958**, 182, 1436.
- [27] C. K. Møller, *Mat.-Fys. Medd. - Dan. Vid. Selsk.* **1959**, 32, 2.
- [28] V. Auger, T. Karantassis, *Compt. Rend.* **1925**, 181, 665–666.
- [29] R. Begum, X. Yu Chin, B. Damodaran, T. J. N. Hooper, S. Mhaisalkar, N. Mathews, *CS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 1766–1774.
- [30] N. Pradhan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 5847–5855.
- [31] S. Zou, Y. Liu, J. Li, C. Liu, R. Feng, F. Jiang, Y. Li, J. Song, H. Zeng, M. Hong, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 11443–11450.
- [32] V. K. Ravi, R. A. Scheidt, J. DuBose, P. V. Kamat *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 8887–8894.
- [33] B. Wang, A. Navrotsky, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 8639–8642.
- [34] P. Nandi, C. Giri, D. Swain, U. Manju, D. Topwal, *CrystEngComm*, **2019**, 21, 656–661.
- [35] T. Oku, "Solar Cells - New Approaches and Reviews", *Intech - Open Access*, **2015**.
- [36] Q. A. Akkerman, L. Manna, *ACS Energy Lett.* **2020**, 5, 604–610.
- [37] L. Mao, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 1171–1190.
- [38] D. B. Mitzi, *Prog. Inorg. Chem* **1999**, 48.
- [39] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi, S. Sanvito, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7026.
- [40] S. Wang, D. B. Mitzi, G. A. Landrum, H. Genin, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 724–732.
- [41] J. Feng, B. Xiao, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1278–1282.
- [42] J.-S. Park, S. Choi, Y. Yan, Y. Yang, J. M. Luther, S.-H. Wei, P. Parilla, K. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 4304–4308.
- [43] H.-Y. Zhang, Z.-Xu Zhang, X.-J. Song, X.-G. Chen, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 20208–20215.
- [44] Z.-X. Zhang, H.-Y. Zhang, W. Zhang, X.-G. Chen, H. Wang, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 17787–17794.
- [45] J. Lin, M. Lai, L. Dou, C. S. Kley, H. Chen, F. Peng, J. Sun, D. Lu, S. A. Hawks, C. Xie, F. Cui, A. P. Alivisatos, D. T. Limmer, P. Yang, *Nat. Comm.* **2018**, 17, 261–267.
- [46] C. Muthu, S. R. Nagamma, V. C. Nair, *RSC Adv.* **2014**, 4, 55908–55911.
- [47] J. Albero, H. Garcíá, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 4098–4110.
- [48] M. A. Derbel, M. M. Turnbull, H. Naïli, W. Rekik, *Polyhedron* **2020**, 175, 114220.
- [49] P. Vishnoi, J. L. Zuo, T. A. Strom, G. Wu, S. D. Wilson, R. Seshadri, A. K. Cheetham, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 9059–9066.

- [50] D. Bi, C. Yi, J. Luo, J.-D. Décoppet, F. Zhang, S. M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16142.
- [51] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Nature* **2015**, *517*, 476–480.
- [52] Z. Chen, B. Turedi, A. Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. AlSaggaf, O. F. Mohammed, O. M. Bakr *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1258–1259.
- [53] F. Li, X. Deng, F. Qi, Z. Li, D. Liu, D. Shen, M. Qin, S. Wu, F. Lin, S.-H. Jang, J. Zhang, X. Lu, D. Lei, C.-S. Lee, Z. Zhu, A. K.-Y. Jen *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20134–20142.
- [54] T.-S. Su, F. T. Eickemeyer, M. A. Hope, F. Jahanbakhshi, M. Mladenović, J. Li, Z. Zhou, A. Mishra, J.-H. Yum, D. Ren, A. Krishna, O. Ouellette, T.-C. Wei, H. Zhou, H.-H. Huang, M. D. Mensi, K. Sivula, S. M. Zakeeruddin, J. V. Milić, A. Hagfeldt, U. Rothlisberger, L. Emsley, H. Zhang, M. Grätzel *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19980–19991.
- [55] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- [56] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200708.pdf>
(Zugriff: Januar 2021).
- [57] M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 838–842.
- [58] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9019–9038.
- [59] D. B. Mitzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *1*, 1–12.
- [60] H. Min, M. Kim, S.-U. Lee, H. Kim, G. Kim, K. Choi, Jun H. Lee, S. I. Seok, *Science* **2019**, *366*, 749–753.
- [61] F. Fu, S. Pisoni, Q. Jeangros, J. Sastre-Pellicer, M. Kawecki, A. Paracchino, T. Moser, J. Werner, C. Andres, L. Duchêne, Peter Fiala, M. Rawlence, S. Nicolay, C. Ballif, A. N. Tiwari, S. Buecheler, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 3074–3088.
- [62] Y. Zhao, H. Tan, H. Yuan, Z. Yang, J. Z. Fan, J. Kim, O. Voznyy, X. Gong, L. N. Quan, C. S. Tan, J. Hofkens, D. Yu, Q. Zhao, E. H. Sargent *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1607.
- [63] S. Aharon, A. Dymshits, A. Rotem L. Etgar, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9171–9178.
- [64] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis, R. Mosca, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4613–4618.
- [65] P. Docampo, F. C. Hanusch, S. D. Stranks, M. Döblinger, J. M. Feckl, M. Ehrensperger, N. K. Minar, M. B. Johnston, H. J. Snaith, T. Bein, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400355.
- [66] S. Mahesh, J. M. Ball, R. D. J. Oliver, D. P. McMeekin, P. K. Nayak, M. B. Johnston, H. J. Snaith *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 258–267.
- [67] X. Li, F. Zhang, H. He, J. J. Berry, K. Zhu, T. Xu, *Nature* **2020**, *578*, 555–558.
- [68] E. Buitrago, A. M. Novello, T. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2020**, *103*, e2000074.
- [69] G. Schileo, G. Grancini, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 67–76.

- [70] D. Cortecchia, H. A. Dewi, J. Yin, A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P. P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci, N. Mathews, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1044–1052.
- [71] P. C. Harikesh, H. K. Mulmudi, B. Ghosh, T. W. Goh, Y. T. Teng, K. Thirumal, M. Lockrey, K. Weber, T. M. Koh, S. Li, S. Mhaisalkar, N. Mathews, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7496–7504.
- [72] P. Li, X. Liu, Y. Zhang, C. Liang, G. Chen, F. Li, M. Su, G. Xing, X. Tao, Y. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6909–6914.
- [73] R. Ali, Z.-G. Zhu, Q.-B. Yan, Q.-R. Zheng, G. Su, A. Laref, C. S. Saraj, C. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 49636–49647.
- [74] Y. Lei, S. Wang, J. Xing, H. Xu, J. Han, W. Liu, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4349–4356.
- [75] Y. Li, T. Yang, X. Liu, S. Han, J. Wang, Y. Ma, W. Guo, J. Luo, Z. Sun, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2770–2777.
- [76] M. S. Ozório, W. X. C. Oliveira, J. F. R. V. Silveira, A. F. Nogueira, J. L. F. Da Silva, *Mater. Adv.* **2020**, *1*, 3439–3448.
- [77] R. Nishikubo, H. Kanda, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria, G. Pozzi, A. M. Asiri, M. K. Nazeeruddin, A. Saeki, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 6416–6424.
- [78] Y. Yang, C. Liu, M. Cai, Y. Liao, Y. Ding, S. Ma, X. Liu, M. Guli, S. Dai, M. K. Nazeeruddin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 17062–17069.
- [79] X. Wang, N. Ali, G. Bi, Y. Wang, Q. Shen, A. Rahimi-Iman, H. Wu, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15289–15294.
- [80] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1004–1011.
- [81] F. Hao, C. C. Stoumpos, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8094–8099.
- [82] E. Mosconi, B. Merabet, D. Meggiolaro, Ali Zaoui, F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14107–14112.
- [83] M. Vigneshwaran, T. Ohta, S. Iikubo, G. Kapil, T. S. Ripolles, Y. Ogomi, T. Ma, S. S. Pandey, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, T. Minemoto, S. Hayase, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6436–6440.
- [84] H. Davy, *J. Phys.* **1813**, *77*, 456.
- [85] J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim.* **1814**, *45*, 91.
- [86] E. H. Wiebenga, E. E. Havinga, K. H. Boswijk, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1961**, *3*, 133–169.
- [87] K. Sonnenberg, L. Mann, F. A. Redeker, B. Schmidt, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5464–5493.
- [88] F. H. Herbstein, M. Kapon, W. Schwotzer, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 35–43.
- [89] Y.-J. Cheng, Z.-M. Wang, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1360–1364.
- [90] M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, S. Rizzato, G. Verani, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3803–3809.

- [91] C. Wallerius, *Bachelorarbeit*, Universität zu Köln, 2017.
- [92] B. Pelletier, J. B. Caventou, *Ann. Chim. Phys.* **1819**, 10, 164.
- [93] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1649–1684.
- [94] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 22392–22403.
- [95] A. J. Bard, B. Parsons, J. Jordon, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Dekker Verlag, New York, 1985.
- [96] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–740.
- [97] B. Saparov, D. B. Mitzi *Chem. Rev.* **2016**, 116, 4558–4596.
- [98] N. Lock, Yue Wu, M. Christensen, L. J. Cameron, V. K. Peterson, A. J. Bridgeman, C. J. Kepert, B. Iversen *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 16181–16186.
- [99] S. Schmitz, *Masterarbeit*, Universität zu Köln, 2016.
- [100] B. Febriansyah, T. M. Koh, Y. Lekina, N. F. Jamaludin, A. Bruno, R. Ganguly, Z. Xiang S., Subodh G. Mhaisalkar, J. England, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 890–898.
- [101] W. Paritmongkol, N. S. Dahod, A. Stollmann, N. Mao, C. Settens, S.-L. Zheng, W. A. Tisdale, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 5592–5607.
- [102] S. Schönfeld, C. Lochenie, P. Thoma, B. Weber, *CrystEngComm* **2015**, 17, 5389–5395.
- [103] K. Mitsuru, S. Mariko, N. Shin-ichiro, Y. Tomomichi, M. Seika, K. Susumu, *Chem. Lett.* **1999**, 28, 285–286.
- [104] C. He, B.-G. Zhang, C.-Y. Duan, J.-H. Li, Q.-J. Meng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2549–2554.
- [105] B. Penga, H. Lia, Y. Lia, Z. Lvb, M. Wua, C. Zhao, *Chem. Eng. J.* **2020**, 395, 125079.
- [106] D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 107–115.
- [107] M. Camalli, F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 170, 225–231.
- [108] J.-P. Launay, M. Tourrel-Pagis, J.-F. Lipskier, V. Marvaud, C. Joachim *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1033–1038.
- [109] J. Haladian, R. Pilard, P. Bianco, L. Asso, *Electrochim. Acta* **1985**, 5, 695–699.
- [110] X.-M. Liu, L.-H. Xie, J.-B. Lin, R.-B. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8549–8554.
- [111] A. R. Kennedy, K. G. Brown, D. Graham, J. B. Kirkhouse, M. Kittner, C. Major, C. J. McHugh, P. Murdoch, W. E. Smith *New J. Chem.* **2005**, 29, 826–832.
- [112] M. Ghaedi, E. Alam barakat, A. Asfaram, B. Mirtamizdoust, A. A. Bazrafshan, S. Hajati *RSC Adv.* **2015**, 5, 42376–42387.
- [113] F. Luzardo, N. Álvarez, C. Kremer, A. S. S. de Camargo, Jorge S. Gandcheff, *Spectrochim. Acta, Part A* **2017**, 183, 45–52.

- [114] L. Striepe, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16924–16940.
- [115] J. Ding, C. Zheng, L. Wang, C. Lu, B. Zhang, Y. Chen, M. Li, G. Zhai, X. Zhuang, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 23337–23360.
- [116] M. Kervégante, L. Merigot, M. Glaizal, C. Schmitt, L. Tichadou, L. de Haro, *J. Med. Toxicol.* **2013**, *9*(2), 144–147.
- [117] L. Pescatori, A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, C. Massera, F. Ugozzoli, *Org. Biomol Chem.* **2009**, *7*, 3698 – 3708.
- [118] Y. Xiao, L. Chu, Y. Sanakis, P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9931–9933.
- [119] P. M. S. Monk, *The Viologens, Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4, 4'-Bipyridine*, Wiley Verlag, **1998**.
- [120] Cambridge Structural Database, Version 5.42, November 2020, Zugriff: Januar 2021.
- [121] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures Vol. 1*, pp. 7–83, Wiley Verlag **1963**.
- [122] A. A. Yakovenko, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, H.-C. Zhou, *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 346–353.
- [123] B. Assadollahzadeh, P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Letters* **2008**, *462* 222–228.
- [124] I. Diaz, V. Fernandez, J. L. Martinez, L. Beyer, A. Pilz, U. Müller, *Z. Naturforsch. B.* **1998**, *53*, 933.
- [125] A. V. Virovets, D. A. Piryazev, E. V. Lider, A. I. Smolentsev, S. F. Vasilevsky, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem* **2010**, *51*, 98.
- [126] P. C. Burns, F. C. Hawthorne, *Am. Mineral.* **1993**, *78*, 187–189.
- [127] M. Wei, R. D. Willett, C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4534–4536.
- [128] I. Boldog, J.-C. Daran, A. N. Chernega, E. B. Rusanov, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2895–2905.
- [129] A. Abouserie, U. Schilde, A. Taubert, *Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2018**, *233*, 743–746.
- [130] R. Kapoor, A. Kataria, P. Kapoor, A. P. S. Pannu, M. S. Hundal, M. Corbella, *Polyhedron* **2007**, *26*, 5131–5138.
- [131] F. Zordan, G. M. Espallargas, L. Brammer, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 425–431.
- [132] A. Kelley, S. Akkina, G. K. Devarapally, S. Nalla, D. Pasam, S. Madhabushi, M. R. Bond, *Acta Cryst.* **2011**, *C67*, m22–m34.
- [133] K. E. Halvorson, T. Grigereit, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1716–1720.
- [134] G. H. Clever, S. J. Reitmeier, T. Carell, O. Schiemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4927–4929.
- [135] A. Datta, K. Das, S. B. Mane, S. Mendiratta, M. S. El Fallah, E. Garribba, A. Bauza, A. Frontera, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 54856–54865.
- [136] J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 307–313.

- [137] L. J. Barbour, L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 167–169.
- [138] J. J. Campos-Gaxiola, S. P. Arredondo Rea, R. Corral Higuera, H. Höpfl, A. Cruz Enríquez, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 48–52.
- [139] Z.-S. Yao, H. Guan, Y. Shiota, C.-T. He, X.-L. Wang, S.-Q. Wu, X. Zheng, S.-Q. Su, K. Yoshizawa, X. Kong, O. Sato, J. Tao, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4805.
- [140] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**.
- [141] G. J. Reiss *Z. Naturforsch.* **2015**, *70(10)b*, 735–739.
- [142] D. K. Kumar, A. Ballabh, D. A. Jose, P. Dastidar, A. Das, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 651–660
- [143] L. Vegard, *Zeitschrift. für Physik* **1921**, *5*, 17–26.
- [144] M. Vujovi, M. Huynh, S. Steiner, P. Garcia-Fernandez, M. Elstner, Q. Cui, M. Gruden, *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 400–413.
- [145] A. Kelley, S. Nalla, M. R. Bond, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2014**, *B71*, 48–60.
- [146] R. D. Willett, J. A. Haugen, J. Lebsack, J. Morrey, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2106–2111.
- [147] R. L. Harlow, W. J. Wells III, G. W. Watts, S. H. Simonsen, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2510–2513.
- [148] G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani, *J. Coord. Chem.* **1979**, *9*, 141–149.
- [149] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc Perkin Trans. 2* **1987**, *12*, S1–S19.
- [150] L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1952**, *2*, 155–169.
- [151] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367–1400.
- [152] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [153] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 7384.
- [154] R. E. Caputo, R. D. Willett, J. A. Muir, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 2639–2642.
- [155] J. Qian, X.-F. Ma, H.-Z. Xu, J.-L. Tian, J. Shang, Y. Zhang, S.-P. Yan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3109–3116.
- [156] B. Morosin, E. J. Graeber, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 898–901.
- [157] D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1968**, *8*, 107–115.
- [158] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171–179.
- [159] A. Dogan, C. Kavakli, M. Sieger, M. Niemeyer, B. Sarkar, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2527–2531.
- [160] D. Oyama, S. Kainuma, K. Akatsuka, R. Abe, T. Takase, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *900*, 120883.
- [161] C. S. Campos-Fernandez, J. R. Galan-Mascaros, B. W. Smucker, K. R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *5*, 988–994.

- [162] M. Bardaji, M. Barrio, P. Espinet *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2570–2577.
- [163] A. Das, T. M. Scherer, A. D. Chowdhury, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1675–1684.
- [164] A. Dogan, B. Sarkar, A. Klein, F. Lissner, T. Schleid, J. Fiedler, S. Zalis, V. K. Jain, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5973–5980.
- [165] H. Tsurugi, H. Tanahashi, H. Nishiyama, W. Fegler, T. Saito, A. Sauer, J. Okuda, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5986–5989.
- [166] I. Ucar, F. Arslan, A. Bulut, H. Icbudak, H. Olmez, O. Buyukgungor, *Acta Cryst.* **2004** C60, m523–m525.
- [167] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435.
- [168] A. Pfitzner, H. D. Lutz, *Z. Kristallogr.* **1993**, 205, 165–175.
- [169] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [170] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy, *Nature* **1994** 467–469.
- [171] A. Möllmann, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2019**.
- [172] M. Szafranski, A. Katrusiak, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, 61, 1026–1035.
- [173] Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J. Tokita, T. Inabe, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 6312–6316.
- [174] I. P. Swainson, R.P. Hammond, O. Knop, W. Massa, *J. Solid State Chem.* **2003**, 176, 97–104.
- [175] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Grätzel, T. J. White, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5628–5641.
- [176] H. Lu, C. Xiao, R. Song, T. Li, A. E. Maughan, A. Levin, R. Brunecky, J. J. Berry, D. B. Mitzi, V. Blum, M. C. Beard, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 13030–13040.
- [177] R. P. Sharma, A. Singh, P. Brandao, V. Felix, P. Venugopalan, *Polyhedron* **2011**, 30, 2759–2767.
- [178] C.-R. Huang, X. Luo, W.-Q. Liao, Y.-Y. Tang, R.-G. Xiong, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 829–836.
- [179] B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 68–83.
- [180] B. W. Skelton, V. N. Kokozay, O. Y. Vassilyeva, E. A. Buvaylo CCDC 1959563: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc23s2qq.
- [181] B. W. Skelton, V. N. Kokozay, O. Y. Vassilyeva, E. A. Buvaylo CCDC 1959563: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc23s2qq.
- [182] B. W. Skelton, V. N. Kokozay, O. Y. Vassilyeva, E. A. Buvaylo CCDC 1960327: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc23swc5.
- [183] W.-J. Wang, J.-M. Yue, Y.-Y. Niu, S. W. Ng *Acta Cryst.* **2011**, E67, m158.

- [184] X.-C. Liu, X.-C. Liao, C.-L. Ran, Y.-Y. Niu and S. W. Ng *Acta Cryst.* **2007**, E63, m1780.
- [185] W.-Z. Fu, H.-Q. Wang, B. Wang, H.-J. Duan, X.-X. Cui, W.-J. Wang, Z.-G. Wang, Z.-H. Zhang, X.-C. Liu, Y.-Y. Niu, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2011**, 41, 272–278.
- [186] S. Jin, D. Wang, *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 3042–3059.
- [187] M. Bond, CCDC 1937858: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc231hk7.
- [188] L. Dobrzycki, K. Woźniak, *J. Mol. Struct.* **2009**, 921, 18–33.
- [189] X.-G. Yi, X.-N. Fang, P.-H. Li, X.-B. Huang, *Asian J. Chem.* **2015**, 27, 2345–2346.
- [190] W. Yanling, Z. Linlu, Z. Duntao, *Guangdong Huagong* **2014**, 41, 36–37.
- [191] C. K. Prout, P. Murray-Rust, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1520–1525.
- [192] J. K. Badenhop, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 5422–5432.
- [193] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, 37, 871–885.
- [194] S. Yongbing, CCDC 1956307: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc23npp5.
- [195] J.-Y. Li, X. Chen, Q.-Q. Jia, H.-F. Lu, S.-J. Zheng, L.-Z. Chen, *Chin. J. Struct. Chem.* **2020**, 39, 889.
- [196] T. Peppel, M. Kockerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2439–2446.
- [197] L. Dobrzycki, K. Wozniak, *J. Mol. Struct.* **2009**, 921, 18–33.
- [198] Z. Glavcheva, H. Nakanishi, S. Okada, H. Umezawa, *Mater. Lett.* **2004**, 58, 2466–2471.
- [199] H. Ishihara, K. Horiuchi, I. Svoboda, H. Fuess, T. M. Gesing, J.-C. Buhl, H. Terao, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2006**, 61, 69.
- [200] Z.-P. Zhang, Q.-A. Feng, Y.-L. Wei, Z.-Y. Gao, Z.-W. Wang, Y.-M. Wang, *J. Cluster Sci.* **2018**, 29, 725–735
- [201] V. Yu. Kotov, A. B. Ilyukhin, A. A. Korlyukov, A. F. Smol'yakov, S. A. Kozyukhin, *New J. Chem.* **2018**, 42, 6354–6363.
- [202] P. Wang, Z.-R. Chen, H.-H. Li, *J. Cluster Sci.* **2020**, 31, 943–950
- [203] A. L. Rheingold, A. D. Uhler, A. G. Landers, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3255–3258.
- [204] V. Y. Kotov, A. B. Ilyukhin, P. A. Buikin, N. P. Simonenko, A. A. Korlyukov, A. F. Smol'yakov, K. E. Yorov, A. V. Gavrikov, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 7602–7611.
- [205] I. A. Ahmed, R. Blachnik, G. Kastner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2261–2268.
- [206] K. Wójcik, A. M. Preda, L. Mertens P. Ecorchard, T. Rüffer, H. Lang, M. Mehring, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3905–3912.
- [207] Z. Wang, Q. Dan, R.-Y. Zhao, R.-D. Xu, G.-N. Liu, C. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, 111, 107632.

- [208] S. Pandey, A. Nair, A. P. Andrews, A. Venugopal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 798–804.
- [209] Slawomir J. Grabowski, *Struct. Chem.* **2019**, *30*, 1141–1152.
- [210] R. Blachnik, B. Jaschinski, H. Reuter, G. Kastner, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 874–877.
- [211] T. P. Trofimova, M. A. Orlova, V. A. Tafeenko, A. N. Proshin, I. S. Glazkova, D. A. Pankratova, *Mendeleev Commun.* **2020**, *30*, 202–204.
- [212] X.-F. Yin, B.-D. Ge, L. Wei, X.-X. Zheng, Y.-l. Wang, Q. Wei, G.-M. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *108*, 107516.
- [213] K. Kahouli, R. Hajji, M. S. M. Abdelbaky, S. García-Granda, S. Chaabouni, *J. Mol. Struct.*, **2019**, *1195*, 641–652.
- [214] D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90. Auflage.*, **2010**, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, S. 9-98.
- [215] A. Maleckis, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6618–6625.
- [216] M. Luo, C. Zhu, L. Chen, H. Zhang, H. Xia, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1815–1818.
- [217] D. Canseco-Gonzalez, A. Petronilho, H. Mueller-Bunz, K. Ohmatsu, T. Ooi, M. Albrecht *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13193–13203.
- [218] S. A. Adonin, I. D. Gorokh, D. G. Samsonenko, O. V. Antonova, I. V. Korolkov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *469*, 32–37.
- [219] Y.-Lin Wang, X.-H. Chen, W. Shu, H.-G. Qin, J.-D. Lin, R.-G. Lin, *J. Coord. Chem.* **2019**, *72*, 573–583.
- [220] P. Szklarz, R. Jakubas, A. Piecha-Bisiorek, G. Bator, M. Chański, W. Medycki, J. Wuttke, *Polyhedron* **2018**, *139*, 249–256.
- [221] N. Leblanc, N. Mercier, L. Zorina, S. Simonov, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14924–14927.
- [222] K. Kahouli, R. Hajji, M. S.M. Abdelbaky, S. García-Granda, S. Chaabouni, *J. Mol. Struct* **2019**, *1195*, 641–652.
- [223] S. K. Abdel-Aal, A. S. Abdel-Rahman, W. M. Gamal, M. Abdel-Kader, H. S. Ayoub, A. F. El-Sherif, M. F. Kandeel, S. Bozhko, E. E. Yakimov, E. B. Yakimov, *Acta Cryst.* **2019**, *B75*, 880–886.
- [224] H.-H. Li, C.-F. Wang, Y.-X. Wu, F. Jiang, C. Shi, H.-Y. Ye, Y. Zhang, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1697–1700.
- [225] I. W. H. Oswald, H. Ahn, J. R. Neilson, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16340–16349.
- [226] W. Zhang, Z. Sun, J. Zhang, S. Han, C. Ji, L. Li, M. Hong, J. Luo, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 9967–9971.
- [227] B. Kulicka, Ryszard Jakubas, Tadeusz Lis, CCDC 1895124: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc21m11s.
- [228] N. Dehnhardt, M. Axt, J. Zimmermann, M. Yang, G. Mette, J. Heine, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 4801–4807.

- [229] J. A. Kim, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 5172–5175.
- [230] I. Abrahams, D. Z. Demetriou, *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 28–32.
- [231] A.-V. Mudring, F. Rieger, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6240–6243.
- [232] K. Tolborg, C. Gatti, B. B. Iversen, *IUCrJ* **2020**, *7*, 480–489.
- [233] K. M. McCall, V. Morad, B. M. Benin, M. V. Kovalenko, *ACS Materials Lett.* **2020**, *2*, 1218–1232.
- [234] D. H. Fabini, R. Seshadri, M. G. Kanatzidis, *MRS Bull.* **2020**, *45*, 467–477.
- [235] W.-Y. Yin, Y.-G. Weng, M. Jiang, S.-K. Yu, Q.-Y. Zhu, J. Dai *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 5161–5169.
- [236] T. P. Trofimova, M. A. Orlova, V. A. Tafeenko, A. N. Proshin, I. S. Glazkova, D. A. Pankratov, *Mendeleev Commun.* **2020**, *30*, 202–204.
- [237] Q. Bua, G.-E. Wang, G. Xu, X. Long, Y. Xia, *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *116*, 107909.
- [238] J. Howatson, D. M. Grev, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 1933–1935.
- [239] A. Yao, F. Qu, Y. Liu, G. Qu, H. Lin, S. Hu, X. Wang, T. Chu, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16249–16257.
- [240] M. B. Andrews, C. L. Cahill, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3911–3917.
- [241] F. Qu, Q.-Q. Zhu, C.-L. Liu, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 6421–6432.
- [242] M. E Light, CCDC 1947505: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc23cjrj.
- [243] B. Lim, CCDC 1864199: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc20kvgx.
- [244] B. W. Skelton, V. N. Kokozay, O. Yu. Vassilyeva, E. A. Buvaylo, CCDC 1959050: Experimental Crystal Structure Determination, **2019**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc23rk5m.
- [245] X. You, J. Yaob, Z. Wei, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7252–7257.
- [246] A. Mhiri, F. Krichen, A. Oueslati, J. Lhoste, F. Goutenoire, M. Gargouri, *A. Bulou, J. Alloys Compd.* **2019**, *772*, 546–556.
- [247] K. Ramalingam, T. Rajaraman, *J. Mol. Struct.* **2020**, *1218*, 128489.
- [248] H.-H. Li, C.-F. Wang, Y.-X. Wu, F. Jiang, C. Shi, H.-Y. Ye, Y. Zhang, *Chem. Comm.* **2020**, *56*, 1697–1700.
- [249] I. D. Gorokh, S. A. Adonin, A. N. Usoltsev, A. S. Novikov, D. G. Samsonenko, S. V. Zakharov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *J. Mol. Struct.* **2020**, *1199*, 126955.
- [250] D. Chen, F. Dai, S. Hao, G. Zhou, Q. Liu, C. Wolverton, J. Zhao, Z. Xia, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 7322–7329.
- [251] R. Babu, G. Bhargavi, M. V. Rajasekharan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4689–4698.
- [252] A. Maleckis, J. W. Kampf, M. S. Sanford *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6618–6625.
- [253] R. Babu, G. Bhargavi, M. V. Rajasekharan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2155–2162.

- [254] S. Scheiner, M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *405*, 213136.
- [255] S. A. Adonin, M. A. Bondarenko, A. S. Novikov, P. A. Abramov, P. E. Plyusnin, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 1141–1145.
- [256] S. A. Adonin, M. A. Bondarenko, A. S. Novikov, P. A. Abramov, P. E. Plyusnin, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *CrystEngComm* **2019**, *21*, 850–856.
- [257] F. Lin, H. Wang, W. Liu, J. Li, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 7300–7303.
- [258] D. Schneider, A. Schier, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2004**, 1995–2005.
- [259] A. V. Tikhomirov, E. V. Peresyphkina, A. V. Virovets, T. G. Cherkasova, *Zh. Neorg. Khim.* **2013**, *58*, 607.
- [260] R. Tatikonda, M. Cametti, E. Kalenius, A. Famulari, K. Rissanen, M. Haukka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4463–4470.
- [261] W. Zhang, B. Kou, Y. Peng, Z. Wu, Y. Yao, D. Dey, L. Li, J. Luo, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 12170–12174.
- [262] V. Yu. Kotov, E. S. Safiullina, A. B. Ilyukhin, P. A. Buikin, K. P. Birin, K. E. Yorov, *J. Mol. Struct.* **2019**, *1195*, 944–948.
- [263] H.-H. Li, C.-F. Wang, Y.-X. Wu, F. Jiang, C. Shi, H.-Y. Ye, Y. Zhang, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1697–1700.
- [264] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, *8*, 800–802.
- [265] C. Ni, G. Hedley, J. Payne, V. Svrcek, C. McDonald, L. K. Jagadamma, P. Edwards, R. Martin, G. Jain, D. Carolan, D. Mariotti, P. Maguire, I. Samuel, J. Irvine, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 170.
- [266] J. K. Pious, M. L. Lekshmi, C. Muthu, R. B. Rakhi, V. C. Nair *ACS Omega* **2017**, *2*, 5798–5802.
- [267] C. Brosset, *Nature* **1935**, *135*, 874.
- [268] A. F. Hollemann, E. & N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. stark umgearb. u. verb. Aufl. Berlin: de Gruyter, **2007**.
- [269] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 4. Auflage, Vieweg & Teubner, **2009**.
- [270] F. A. Cotton, D. A. Ucko, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 161–172.
- [271] Y. Yoshida, M. Maesato, G. Saito, H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14068–14074.
- [272] B. Lu, F. Zhu, D. Wang, H. Sun, Q. Shen, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2490–2494.
- [273] S. Yadav, S. T. Manjare, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12015–12027.
- [274] P. Politzer, J. S. Murray *Crystals* **2017**, *7*, 212.
- [275] I. Alkorta, José Elguero, A. Frontera *Crystals* **2020**, *10*, 180.
- [276] C. C. Price, C. E. Arntzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2835–2837.
- [277] M. B. Shah, J. Liu, Q. Zhang, C. D. Stout, J. R. Halpert, *ACS Chem. Biol.* **2017**, *12*, 1204–1210.

- [278] M. D. Prasanna, T. N. Guru Row, *Cryst. Eng.* **2000**, *3*, 135–154.
- [279] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849–854.
- [280] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [281] M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzoneb, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **2015** *48*, 306–309.
- [282] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [283] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [284] *Stoe & Cie*. X-RED32 V1.31 (2005) and X-SHAPE V1.06 (1999) Software, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [285] Bruker (2001). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [286] K. Brandenburg, 1997-2020 Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [287] TURBOMOLE V7.0 ed., TURBOMOLE GmbH, **2015**, p. a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.
- [288] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967–2970.
- [289] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [290] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [291] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [292] N. Noureldin, J. W. Bellegarde *Synthesis* **1999**, *6*, 939–942.
- [293] Y. Xiao, L. Chu, Y. Sanakis, P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9931–9933.
- [294] Y.-Z. Qiao, J.-M. Yue, X.-C. Liu, Y.-Y. Niu *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6885–6892. 16083–16090.
- [295] I. Wackerbarth, N. N. A. T. Widhyadnyani, Simon Schmitz, K. Stirnat, K. Butsch, I. Pantenburg, G. Meyer, A. Klein, *Inorganics* **2020**, *8*, 65.
- [296] B. Sun, X.-F. Liu, X.-Y. Li, Y. Zhang, X. Shao, D. Yang, H.-L. Zhang, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 8914–8920.
- [297] C. Chen, L. Gao, W. Gao, C. Ge, X. Du, Z. Li, Y. Yang, G. Niu, J. Tang, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1927.
- [298] Z. Li, M. A. Najeeb, L. Alves, A. Z. Sherman, V. Shekar, P. C. Parrilla, I. M. Pendleton, W. Wang, P. W. Nega, M. Zeller, J. Schrier, A. J. Norquist, E. M. Chan, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 5650–5663.

7 Anhang

7.1 Kristallographische Daten

7.1.1 (DpeH₂)I₂

Tabelle 7.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (DpeH₂)I₂. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	10707.1(6)	1764.7(4)	3364.8(4)	28.4(2)
N1	6282(9)	2241(6)	6700(6)	31.3(10)
C4	2906(11)	2500(7)	8611(7)	31.0(11)
C2	4342(10)	4797(7)	7453(6)	26.3(9)
C3	2695(10)	4135(7)	8501(6)	26.6(9)
C1	6154(11)	3817(7)	6551(7)	30.9(11)
C5	4751(12)	1564(7)	7699(8)	34.5(12)
C6	854(10)	5230(6)	9448(6)	23.5(9)

Tabelle 7.2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (DpeH₂)I₂.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I1	29.3(3)	24.8(3)	32.4(3)	8.23(15)	8.90(14)	4.58(14)
N1	31(2)	28(2)	32(2)	1.7(18)	9.8(18)	7.9(18)
C4	27(3)	29(2)	36(3)	4(2)	8(2)	2.4(19)
C2	21(2)	31(2)	27(2)	6.1(19)	4.1(17)	2.4(18)
C3	26(2)	27(2)	26(2)	3.1(18)	2.8(17)	3.1(18)
C1	28(2)	36(3)	29(2)	7(2)	9.6(19)	3(2)
C5	37(3)	22(2)	44(3)	5(2)	11(2)	5(2)
C6	22(2)	25(2)	23(2)	3.5(17)	2.6(17)	1.2(17)

7.1.2 (NMeApy)I₃

Tabelle 7.3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von α -(NMeApy)I₃. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	9906.4(11)	2001.8(8)	7071.6(6)	64.9(4)
I2	10259.9(13)	1004.4(10)	5694.6(7)	81.5(4)
I3	9519.7(15)	2947.6(11)	8475.4(8)	97.3(5)
N2	8766(14)	4520(10)	6411(8)	73(4)
C1	8303(17)	3975(11)	5857(8)	60(4)
C3	10624(18)	3905(13)	5348(10)	71(5)
C2	9107(18)	3694(13)	5344(10)	75(5)
N1	11509(16)	3586(12)	4820(9)	112(6)
C6	7830(20)	4808(15)	6992(10)	105(7)
C4	11051(17)	4429(14)	5924(11)	83(6)
C5	10217(18)	4733(12)	6459(12)	79(5)

Tabelle 7.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $\alpha\text{-(NMeApy)I}_3$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I1	63.0(6)	60.9(6)	70.7(7)	13.7(6)	-5.0(5)	-2.6(5)
I2	73.7(8)	88.6(9)	82.2(9)	-4.5(7)	8.6(6)	16.1(7)
I3	96.6(10)	116.4(12)	79.0(9)	-14.9(8)	-2.5(7)	-7.6(8)
N2	63(9)	76(10)	80(11)	3(9)	-12(8)	8(8)
C1	51(9)	67(11)	63(11)	-19(9)	-6(8)	-10(8)
C3	63(11)	72(12)	80(12)	14(10)	-38(10)	-1(10)
C2	61(10)	71(12)	92(14)	38(11)	-12(10)	-18(10)
N1	71(11)	126(15)	138(16)	30(12)	40(11)	12(11)
C6	87(15)	150(19)	79(13)	-2(14)	6(11)	28(14)
C4	36(9)	105(15)	107(16)	29(13)	-23(10)	-18(10)
C5	61(11)	54(10)	122(17)	-1(11)	-6(11)	-15(9)

Tabelle 7.5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $\beta\text{-(NMeApy)I}_3$. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	7087.4(5)	9550.2(4)	6097.1(4)	51.99(13)
I2	7184.4(6)	12924.4(5)	5035.3(5)	66.52(16)
I3	6952.1(7)	6112.3(5)	7297.2(6)	70.80(17)
N1	11264(7)	18101(6)	606(6)	56.3(12)
N2	6920(8)	16394(7)	1167(7)	73.4(15)
C6	12848(9)	18683(9)	408(9)	71.4(18)
C3	8315(8)	16919(7)	1013(7)	57.5(14)
C4	8402(8)	17250(8)	2320(7)	64.4(16)
C1	11231(9)	17768(8)	-655(7)	62.7(16)
C2	9815(9)	17213(8)	-501(7)	62.5(16)
C5	9837(9)	17815(9)	2093(7)	66.0(17)

Tabelle 7.6: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $\beta\text{-(NMeApy)I}_3$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I1	52.5(2)	60.8(2)	42.5(2)	-19.34(16)	-14.09(15)	-8.64(16)
I2	80.3(3)	54.1(2)	48.9(2)	-13.67(18)	-14.2(2)	-5.2(2)
I3	94.2(4)	57.8(3)	67.8(3)	-17.5(2)	-31.8(2)	-21.4(2)
N1	56(3)	62(3)	40(2)	-14(2)	-15(2)	0(2)
N2	72(4)	89(4)	65(3)	-25(3)	-28(3)	-12(3)
C6	64(4)	79(5)	67(4)	-23(4)	-21(3)	-10(3)
C3	62(4)	59(3)	42(3)	-15(3)	-20(3)	6(3)
C4	55(3)	91(5)	38(3)	-20(3)	-12(2)	-4(3)
C1	62(4)	72(4)	36(3)	-17(3)	-8(3)	0(3)
C2	69(4)	73(4)	42(3)	-22(3)	-21(3)	2(3)
C5	66(4)	88(5)	40(3)	-24(3)	-18(3)	0(3)

7.1.3 (NMeApy)I₅Tabelle 7.7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (NMeApy)I₅. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	6711.4(10)	5689.1(5)	3449(3)	59.6(3)
I2	5000	4161.3(11)	0	75.2(5)
I3	8348.5(10)	7027.9(9)	6676(3)	72.0(4)
C4	9588(13)	2970(11)	3670(40)	57(4)
C5	9166(10)	3854(13)	2370(30)	54(3)
N6	8287(11)	3851(16)	-410(30)	81(4)
C7	9589(16)	4723(12)	3690(50)	65(5)

Tabelle 7.8: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (NMeApy)I₅.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I1	58.7(6)	57.4(6)	58.2(5)	-0.2(5)	11.1(4)	8.0(5)
I2	59.9(8)	51.1(8)	92.4(10)	0	-10.1(7)	0
I3	65.0(7)	69.8(7)	73.0(8)	-14.0(7)	8.2(6)	-3.2(6)
C4	58(9)	41(8)	80(11)	1(7)	34(8)	-1(6)
C5	54(6)	52(6)	63(6)	-3(8)	30(5)	2(8)
N6	72(8)	91(10)	81(8)	-4(10)	23(6)	7(10)
C7	66(12)	55(10)	85(13)	7(8)	37(9)	5(7)

7.1.4 (NMeCh)I₃Tabelle 7.9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (NMeCh)I₃ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	3616(15)	7500	2830(20)	57(7)
C3	5330(18)	7500	2980(20)	53(8)
C9	3952(19)	7500	3810(20)	43(7)
C5	5240(30)	7500	4940(40)	92(14)
C8	3500(20)	7500	4720(30)	76(11)
C1	4030(30)	7500	2000(30)	75(11)
C7	4000(30)	7500	5710(30)	80(11)
C10	2630(30)	7500	2740(40)	112(16)
C4	4839(18)	7500	3800(20)	49(8)
C6	4750(20)	7500	5750(20)	63(10)
C2	4900(40)	7500	2060(30)	107(18)
I1	531.9(13)	2500	3961.4(14)	49.4(7)
I3	-1290.8(15)	2500	3673(2)	76.5(9)
I2	2362.1(14)	2500	4257(2)	76.0(9)

Tabelle 7.10: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(N\text{MeCh})\text{I}_3$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N1	41(14)	46(14)	80(20)	0	-26(14)	0
C3	45(17)	90(30)	20(14)	0	-18(12)	0
C9	65(19)	29(14)	33(15)	0	-23(14)	0
C5	90(30)	26(17)	160(40)	0	-10(30)	0
C8	60(20)	70(20)	100(30)	0	20(20)	0
C1	80(30)	120(30)	28(17)	0	-12(17)	0
C7	100(30)	60(20)	70(30)	0	-20(20)	0
C10	90(30)	120(40)	120(40)	0	-70(30)	0
C4	41(15)	80(20)	30(16)	0	-20(13)	0
C6	42(17)	110(30)	35(17)	0	-18(14)	0
C2	190(50)	50(20)	90(30)	0	90(30)	0
I1	63.1(12)	51.2(12)	34.0(10)	0	-0.3(8)	0
I3	56.3(14)	75.0(17)	98.1(19)	0	-4.3(12)	0
I2	50.9(13)	88.4(19)	88.7(19)	0	6.8(12)	0

7.1.5 $MV(I_5)_2$ Tabelle 7.11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $MV(I_5)_2$. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
I14	-2568.3(13)	4557.6(5)	3168.9(5)	25.1(3)
I7	4614.2(15)	6799.0(6)	1194.1(5)	27.6(3)
I9	8072.9(14)	6360.7(5)	2741.9(5)	25.4(3)
I17	2743.0(14)	3880.4(5)	2520.5(5)	26.2(3)
I15	-2096.8(14)	4475.9(6)	2176.6(5)	27.2(3)
I4	2542.8(14)	7006.2(5)	3410.8(5)	27.2(3)
I19	-923.9(16)	4210.3(6)	924.0(5)	30.4(3)
I8	7932.9(15)	6413.3(6)	1616.8(5)	30.0(3)
I2	2811.9(14)	8180.3(6)	4927.8(5)	27.7(3)
I12	360.9(16)	4141.3(6)	4659.7(5)	30.5(3)
I16	3032.1(15)	3791.3(6)	3548.0(5)	31.7(3)
I5	2887.9(15)	6989.8(6)	2410.8(5)	30.4(3)
I18	2481.0(15)	3961.1(6)	1395.4(5)	29.9(3)
I20	-4032.2(16)	4336.3(6)	484.5(6)	33.3(3)
I10	8228.3(16)	6300.2(6)	3767.1(5)	31.7(3)
I11	3372.9(16)	3706.7(6)	4949.9(5)	33.1(3)
I13	-2912.0(16)	4630.3(6)	4277.5(5)	31.6(3)
I1	2963.4(19)	9265.6(6)	5261.1(5)	36.7(3)
I6	1516.3(15)	7043.3(6)	813.6(5)	34.2(3)
I3	2545.1(18)	6972.9(6)	4547.7(5)	36.0(3)
N3	2832(18)	5418(7)	3858(6)	24(3)
N2	7650(20)	7988(6)	1496(6)	25(3)
N4	2810(20)	5442(7)	1293(6)	28(3)
N1	7724(19)	7840(7)	4049(7)	30(4)
C10	7590(20)	7953(8)	2490(6)	24(4)
C7	7670(20)	7996(9)	945(8)	32(4)
C4	7600(20)	7928(8)	3034(7)	24(4)
C23	1407(19)	5522(8)	1996(7)	21(4)
C22	2830(20)	5438(7)	2319(8)	24(4)
C12	6340(20)	8140(8)	1689(8)	31(4)
C9	8930(20)	7815(9)	2278(7)	28(4)
C11	6270(20)	8115(7)	2190(7)	22(4)
C16	2820(20)	5447(8)	2853(7)	24(4)
C19	2770(30)	5435(10)	759(7)	36(5)
C1	7780(30)	7787(9)	4567(8)	34(5)
C13	2860(20)	5372(9)	4390(8)	30(4)
C2	9040(30)	7965(8)	3845(7)	28(4)
C8	8930(20)	7817(8)	1780(7)	25(4)
C14	4080(20)	5592(7)	3668(7)	24(4)
C24	1450(20)	5517(8)	1497(7)	27(4)
C3	9050(20)	8015(8)	3340(9)	31(5)
C15	4120(20)	5614(8)	3157(8)	27(4)
C6	6390(20)	7757(11)	3737(8)	37(5)
C21	4200(20)	5376(8)	2111(7)	24(4)
C5	6300(20)	78048(11)	3253(9)	39(5)
C18	1570(20)	5247(9)	3561(7)	30(4)
C20	4160(20)	5380(8)	1600(7)	26(4)
C17	1520(20)	5262(9)	3054(8)	30(4)

Tabelle 7.12: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von MV(I₅)₂.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I14	16.8(5)	25.5(7)	33.3(7)	-0.1(5)	4.5(4)	0.1(4)
I7	25.4(6)	28.3(7)	29.7(7)	-0.7(5)	5.2(5)	-4.2(5)
I9	18.6(5)	24.7(7)	33.1(7)	-0.5(5)	3.8(5)	-2.5(4)
I17	17.8(5)	24.5(7)	36.6(7)	1.1(5)	5.0(5)	1.2(4)
I15	23.1(6)	28.4(7)	30.5(7)	-0.4(5)	4.7(5)	1.9(5)
I4	18.7(5)	25.5(7)	37.8(7)	-3.0(5)	4.9(5)	-0.8(4)
I19	31.8(7)	29.4(7)	31.4(7)	0.8(5)	9.3(5)	-1.1(5)
I8	23.1(6)	34.3(8)	31.9(7)	-1.0(5)	1.1(5)	2.3(5)
I2	23.8(6)	29.6(7)	28.2(6)	3.6(5)	-2.3(5)	-1.0(5)
I12	30.9(7)	31.2(8)	30.8(7)	-2.8(5)	9.2(5)	-10.2(5)
I16	26.0(6)	37.0(8)	33.0(7)	2.4(5)	7.4(5)	3.0(5)
I5	27.5(6)	28.8(7)	35.3(7)	-2.1(5)	5.4(5)	-0.2(5)
I18	28.0(6)	31.0(8)	30.2(7)	-0.3(5)	1.4(5)	4.4(5)
I20	26.9(6)	32.9(8)	41.5(8)	7.3(6)	9.9(5)	3.9(5)
I10	30.9(7)	33.3(8)	31.6(7)	-1.6(5)	7.0(5)	-9.3(5)
I11	31.0(7)	34.2(8)	34.5(7)	-1.8(5)	6.1(5)	-6.5(5)
I13	28.8(6)	36.9(8)	29.5(7)	1.0(5)	5.6(5)	3.1(5)
I1	46.3(8)	28.4(8)	33.0(7)	2.4(5)	-3.8(6)	-0.7(6)
I6	23.2(6)	40.9(9)	39.6(8)	2.8(6)	7.7(5)	5.8(5)
I3	44.6(8)	30.3(8)	32.8(7)	-1.9(5)	3.8(6)	-2.4(6)
N3	23(7)	25(9)	26(8)	2(6)	4(6)	-5(6)
N2	36(9)	10(8)	29(8)	-2(6)	5(7)	5(6)
N4	34(9)	23(9)	27(8)	4(6)	5(7)	6(7)
N1	24(8)	13(8)	52(11)	-2(7)	0(7)	-7(6)
C10	29(9)	29(11)	15(8)	-1(7)	10(7)	-1(7)
C7	25(9)	27(11)	45(12)	3(8)	13(8)	15(8)
C4	25(9)	18(10)	30(10)	2(7)	9(7)	10(7)
C23	14(7)	24(10)	27(9)	-3(7)	6(6)	4(6)
C22	19(8)	11(9)	44(11)	-1(7)	4(7)	4(6)
C12	30(10)	13(10)	46(12)	-3(8)	-5(8)	-2(7)
C9	15(8)	41(12)	28(10)	5(8)	5(7)	-5(7)
C11	18(8)	2(8)	46(11)	-2(6)	10(7)	-2(5)
C16	23(8)	24(10)	25(9)	7(7)	3(7)	9(7)
C19	34(11)	53(15)	22(10)	1(9)	4(8)	24(10)
C1	36(11)	31(12)	36(11)	0(8)	7(9)	-23(9)
C13	26(9)	22(11)	43(12)	0(8)	3(8)	-8(7)
C2	40(11)	13(10)	32(10)	-2(7)	2(8)	7(7)
C8	18(8)	26(10)	31(10)	-2(7)	5(7)	-2(7)
C14	25(9)	9(9)	36(10)	0(7)	-6(7)	-1(6)
C24	17(8)	30(11)	33(10)	-3(8)	-4(7)	-4(7)
C3	16(8)	17(10)	62(14)	-10(9)	10(8)	5(7)
C15	28(9)	20(10)	38(11)	4(8)	18(8)	2(7)
C6	18(9)	61(16)	32(11)	0(10)	7(8)	-1(9)
C21	14(8)	31(11)	29(10)	6(7)	5(7)	2(7)
C5	19(9)	53(15)	43(13)	-19(10)	0(8)	-3(9)
C18	13(8)	49(13)	28(10)	1(9)	4(7)	2(8)
C20	17(8)	29(11)	33(10)	-6(8)	7(7)	-3(7)
C17	17(8)	41(13)	31(10)	5(8)	-2(7)	0(8)

7.1.6 (DpeH₂)[CuCl₄]Tabelle 7.13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (DpeH₂)[CuCl₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	10000	5000	5000	17.54(16)
Cl1	10534.4(8)	5707.2(8)	7333.5(7)	23.52(17)
Cl2	7137.5(8)	7322.9(9)	5317.1(7)	26.27(18)
N1	4644(3)	2767(3)	7664(2)	19.9(4)
C3	7605(3)	1334(3)	9313(3)	18.8(4)
C1	4254(3)	3053(3)	9303(3)	22.1(4)
C2	5710(3)	2347(3)	10149(3)	21.1(4)
C5	6434(3)	1791(3)	6806(3)	20.3(4)
C4	7946(3)	1053(3)	7599(3)	20.6(4)
C6	9109(3)	587(3)	10272(3)	21.3(4)

Tabelle 7.14: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (DpeH₂)[CuCl₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu1	16.6(2)	18.9(2)	17.0(2)	-6.56(14)	-4.82(14)	0.33(13)
Cl1	23.1(3)	27.4(3)	22.4(3)	-12.1(2)	-9.5(2)	4.30(19)
Cl2	22.8(3)	31.8(3)	27.7(3)	-16.6(2)	-11.7(2)	8.4(2)
N1	17.5(8)	20.1(8)	21.6(8)	-1.2(6)	-9.0(7)	-1.5(6)
C3	19.7(9)	16.7(8)	20.1(9)	-4.4(7)	-5.8(7)	-3.1(7)
C1	18.9(9)	20.4(9)	24.4(10)	-7.2(7)	-2.4(8)	-2.3(7)
C2	22.2(9)	20.5(9)	19.8(9)	-6.9(7)	-3.2(8)	-3.7(7)
C5	20.8(9)	22.6(9)	18.4(9)	-3.1(7)	-7.6(7)	-3.8(7)
C4	18.6(8)	20.9(9)	19.5(9)	-5.1(7)	-4.1(7)	0.3(7)
C6	22.5(10)	23.6(9)	20.2(9)	-7.2(7)	-9.5(8)	-0.3(8)

7.1.7 (DpeH₂)[CuBr₄]Tabelle 7.15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (DpeH₂)[CuBr₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	5749.0(8)	5582.9(8)	7408.4(7)	29.06(16)
Br2	7450.4(9)	2107.6(8)	5262.8(7)	30.66(17)
Cu1	5000	5000	5000	24.1(2)
N1	7211(7)	10258(6)	2217(6)	27.8(9)
C2	7743(8)	9165(8)	-223(7)	26.9(10)
C5	8134(9)	8560(7)	3079(7)	27.5(10)
C6	9518(8)	5883(8)	-318(7)	27.8(10)
C3	8728(8)	7343(7)	615(6)	24.0(10)
C4	8914(8)	7088(7)	2290(7)	27.0(10)
C1	6988(8)	10603(8)	611(7)	28.1(10)

Tabelle 7.16: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{DpeH}_2)[\text{CuBr}_4]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br1	34.4(3)	28.0(3)	27.8(3)	-12.18(19)	-13.1(2)	4.7(2)
Br2	37.1(3)	26.6(3)	31.3(3)	-12.6(2)	-15.8(2)	7.4(2)
Cu1	27.1(5)	21.8(4)	23.5(4)	-7.2(3)	-8.2(3)	0.6(3)
N1	27(2)	25(2)	29(2)	-9.6(17)	-2.2(17)	-2.4(17)
C2	30(3)	27(2)	24(2)	-6.9(19)	-9(2)	-1(2)
C5	33(3)	25(2)	25(2)	-10.1(19)	-6(2)	-1(2)
C6	29(3)	32(3)	23(2)	-10(2)	-6(2)	-4(2)
C3	25(3)	26(2)	24(2)	-11.3(19)	-5.0(19)	-1.4(19)
C4	27(3)	25(2)	29(2)	-7.8(19)	-9(2)	0.8(19)
C1	25(3)	29(2)	29(3)	-8(2)	-7(2)	-2(2)

7.1.8 $(\text{DpeH}_2)[\text{CoBr}_4]$

Tabelle 7.17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{DpeH}_2)[\text{CoBr}_4]$. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	$U(eq)$
Br1	1586.8(15)	12733.2(15)	10789.3(15)	28.1(5)
Br2	484.4(15)	8866.1(16)	11955.6(15)	27.0(5)
Br3	2405.1(17)	10284.7(17)	14614.8(16)	31.0(5)
Br4	4800.1(15)	8477.6(15)	11885.9(17)	30.7(5)
Co1	2340(2)	10104(2)	12282(2)	25.2(5)
N1	9505(14)	3964(17)	3248(15)	36(3)
C1	2707(16)	6311(18)	9436(15)	29(3)
C2	8770(16)	3153(17)	4183(16)	27(3)
C3	7361(15)	5450(16)	4859(15)	25(2)
C4	7690(16)	3868(13)	4972(14)	23(2)
C5	5718(18)	5567(15)	6860(16)	29(3)
C6	9226(16)	5476(18)	3112(15)	29(3)
C7	4421(14)	7892(15)	7710(16)	26(3)
C8	3743(15)	5564(15)	8635(15)	26(3)
C9	8194(15)	6238(18)	3894(18)	32(3)
C10	4602(15)	6347(17)	7736(16)	27(3)
C11	3353(16)	8564(15)	8607(16)	28(3)
C12	6319(15)	6248(16)	5740(16)	29(3)
N2	2524(15)	7769(16)	9381(14)	33(3)

Tabelle 7.18: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{DpeH}_2)[\text{CoBr}_4]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br01	28.7(8)	25.0(7)	29.5(8)	-4.5(5)	5.3(6)	-9.7(5)
Br02	23.9(7)	31.2(8)	28.8(8)	-6.1(6)	2.0(5)	-14.4(6)
Br03	35.0(8)	31.7(8)	29.9(8)	-9.4(6)	0.9(6)	-14.2(6)
Br04	22.5(7)	26.2(7)	44.0(9)	-11.4(6)	4.4(6)	-7.2(5)
Co1	23.0(9)	24.5(9)	29.2(10)	-7.6(7)	2.4(7)	-8.7(7)
N1	21(5)	48(7)	40(7)	-23(6)	4(5)	-4(5)
C1	28(6)	34(7)	21(6)	-7(5)	8(5)	-9(5)
C2	23(6)	32(6)	30(7)	-14(5)	0(5)	-9(5)
C3	24(5)	28(6)	30(6)	-7(5)	0(5)	-18(5)
C4	34(6)	14(5)	21(6)	-7(4)	5(5)	-6(4)
C5	36(7)	19(5)	29(7)	-5(5)	11(6)	-5(5)
C6	28(6)	40(7)	25(6)	-12(6)	8(5)	-17(6)
C7	15(5)	26(6)	37(7)	-5(5)	3(5)	-11(4)
C8	27(6)	23(5)	33(7)	-13(5)	3(5)	-10(5)
C9	19(5)	34(7)	49(9)	-12(6)	1(6)	-14(5)
C10	24(6)	34(6)	27(6)	-12(5)	0(5)	-10(5)
C11	30(6)	22(5)	35(7)	-17(5)	-1(5)	-7(5)
C12	21(6)	27(6)	37(8)	-2(5)	7(5)	-10(5)
N2	30(6)	44(7)	34(7)	-30(6)	8(5)	-11(5)

7.1.9 $(4,4'$ -AzpyH₂)[Cu₂Cl₆]

Tabelle 7.19: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von $(4,4'$ -AzpyH₂)[Cu₂Cl₆]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	11159(5)	4264.6(18)	2183.7(18)	34.0(4)
N3	6116(5)	216.0(19)	-212.7(18)	34.8(4)
C2	9263(6)	2377(2)	71(2)	33.2(4)
C1	10939(6)	3727(2)	862(2)	36.4(5)
C5	9780(6)	3551(2)	2788(2)	37.6(5)
C3	7778(5)	1622(2)	670(2)	29.3(4)
C4	8046(6)	2194(2)	2048(2)	36.0(4)
Cu1	7637.9(6)	-1655.5(2)	4190.0(2)	30.59(11)
Cl3	4230.5(16)	-2973.2(6)	4835.3(5)	40.48(15)
Cl1	11106.2(15)	-150.8(5)	3692.0(5)	35.01(14)
Cl2	6465.2(14)	-3264.6(5)	2065.5(5)	33.36(14)

Tabelle 7.20: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N1	37.7(9)	22.5(7)	34.2(9)	6.0(6)	4.1(7)	-0.2(7)
N3	42.6(9)	26.0(8)	31.2(8)	7.2(6)	10.1(7)	-1.2(7)
C2	40.3(11)	28.0(9)	27.8(9)	8.7(7)	6.7(8)	1.2(8)
C1	42.8(12)	27.0(9)	37.7(11)	13.1(8)	7.4(9)	-0.8(9)
C5	47.6(12)	32.0(10)	26.9(9)	7.0(8)	6.3(8)	0.9(9)
C3	31.0(9)	22.2(8)	29.9(9)	7.0(7)	4.7(7)	2.1(7)
C4	45.2(12)	29.8(10)	30.3(10)	10.9(8)	7.8(8)	-0.9(9)
Cu1	38.95(18)	22.79(15)	23.61(15)	4.35(11)	7.46(11)	-7.00(12)
Cl3	53.2(3)	33.3(3)	28.2(2)	8.24(19)	9.6(2)	-14.2(2)
Cl1	46.8(3)	25.5(2)	26.1(2)	4.69(17)	10.4(2)	-7.2(2)
Cl2	39.7(3)	27.2(2)	25.2(2)	3.68(17)	7.64(18)	-4.6(2)

Tabelle 7.21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Synchrotron Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij}.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	8444.6(7)	1658.1(3)	4197.2(3)	16.05(14)
Cl2	9388.5(13)	3271.0(6)	2066.4(5)	16.81(15)
Cl1	4280.1(14)	2962.3(6)	4842.9(5)	18.95(16)
Cl3	7579.6(14)	-153.6(6)	6316.4(5)	17.50(15)
N2	1376(5)	9784(2)	-219.0(19)	17.7(3)
N1	3991(5)	5724(2)	2188(2)	18.1(3)
C3	2157(5)	8381(2)	662(2)	15.9(3)
C5	5141(6)	6270(3)	850(2)	18.8(4)
C2	1023(6)	7812(2)	2048(2)	18.3(4)
C1	2007(6)	6455(3)	2798(2)	19.0(4)
C4	4260(6)	7620(2)	53(2)	17.7(4)

Tabelle 7.22: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Synchrotron Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[Cu₂Cl₆].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu01	17.1(2)	15.0(2)	12.60(19)	-3.57(13)	-0.38(12)	5.25(12)
Cl2	16.8(2)	16.7(3)	13.4(2)	-3.58(18)	-0.99(16)	4.35(17)
Cl1	20.9(3)	18.4(3)	14.4(2)	-5.19(18)	-0.88(17)	7.83(19)
Cl3	18.5(3)	16.1(3)	14.1(3)	-3.78(19)	-0.44(18)	5.21(19)
N2	16.8(7)	16.2(8)	16.7(7)	-4.0(6)	-2.8(6)	4.8(6)
N1	19.1(8)	15.1(8)	17.7(8)	-4.6(6)	-3.3(6)	3.0(6)
C3	14.1(7)	16.0(9)	15.0(8)	-4.2(7)	-1.8(6)	2.8(6)
C5	19.1(8)	17.9(9)	18.0(9)	-6.6(7)	-2.6(7)	5.5(7)
C2	20.2(9)	17.3(9)	15.1(8)	-5.3(7)	-1.6(6)	3.4(7)
C1	21.8(9)	19.4(10)	13.5(8)	-5.1(7)	-1.5(6)	2.4(7)
C4	18.5(8)	18.1(9)	14.8(8)	-5.9(6)	-2.3(6)	4.9(7)

7.1.10 (4,4'-AzpyH₂)[CoCl₄]Tabelle 7.23: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[CoCl₄]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Co1	5456.4(6)	1352.4(3)	6640.9(4)	50.37(16)
C1	10191(5)	-71(2)	13420(4)	63.2(11)
Cl2	2395.6(13)	1530.5(6)	6258.2(10)	68.9(3)
C2	8458(5)	106(2)	12723(3)	57.6(10)
Cl3	5968.7(13)	921.0(5)	4784.9(9)	58.5(3)
C3	8186(5)	750(2)	12221(3)	52.4(9)
Cl4	6587.5(13)	610.8(5)	8263.3(9)	62.3(3)
C4	9638(5)	1195(2)	12430(4)	63.6(11)
Cl5	7011.8(13)	2340.6(5)	7225.1(10)	64.9(3)
C5	11340(5)	985(2)	13138(4)	64.8(11)
N2	11558(4)	364(2)	13601(3)	61.7(9)
C6	1111(6)	1325(3)	9418(4)	74.7(12)
N1	879(5)	1937(2)	8924(3)	73.8(10)
C7	2843(6)	1123(2)	10124(4)	67.3(11)
N3	6136(4)	1442.3(19)	11040(4)	71.8(10)
C8	4264(5)	1570(2)	10281(3)	57.1(10)
N4	6338(4)	889(2)	11465(3)	65.5(9)
C9	3992(6)	2208(2)	9728(4)	70.0(12)
C10	2231(7)	2367(3)	9039(4)	75.0(13)

Tabelle 7.24: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[CoCl₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Co1	44.4(3)	52.0(3)	51.6(3)	-2.1(2)	7.4(2)	3.9(2)
C1	59(2)	67(3)	63(2)	2(2)	14.7(19)	11(2)
Cl2	47.7(5)	83.3(8)	73.4(6)	-0.3(5)	11.9(4)	10.9(5)
C2	50(2)	59(3)	61(2)	0(2)	10.0(18)	-1.9(19)
Cl3	53.5(5)	65.4(7)	53.8(5)	-4.3(4)	9.4(4)	8.4(5)
C3	40.3(18)	66(3)	48.1(19)	-1.4(18)	6.4(15)	3.2(19)
Cl4	63.6(6)	62.6(6)	58.4(5)	9.2(5)	12.0(4)	3.1(5)
C4	57(2)	68(3)	62(2)	6(2)	9.4(19)	-6(2)
Cl5	58.0(5)	49.2(6)	76.0(6)	0.4(5)	-1.8(4)	1.6(5)
C5	49(2)	77(3)	62(2)	-5(2)	4.0(18)	-5(2)
N2	43.6(17)	80(3)	54.8(19)	-4.3(17)	1.6(14)	11.7(18)
C6	57(2)	86(4)	74(3)	-13(3)	7(2)	-11(3)
N1	56(2)	92(3)	63(2)	-9(2)	-2.2(16)	20(2)
C7	57(2)	63(3)	73(3)	3(2)	3(2)	3(2)
N3	51.9(19)	59(2)	92(2)	-1(2)	-2.3(17)	2.3(17)
C8	47(2)	61(3)	56(2)	-5.1(19)	0.9(16)	5.4(19)
N4	54.2(19)	68(3)	69(2)	12.9(18)	6.9(16)	-1.5(18)
C9	63(3)	72(3)	65(2)	-4(2)	0(2)	5(2)
C10	84(3)	71(3)	60(3)	0(2)	2(2)	17(3)

7.1.11 (4,4'-AzpyH₂)_∞¹[MnCl₂(H₂O)₂]Cl₂Tabelle 7.25: Atomkoordinaten (x10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å²x10³) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)_∞¹[MnCl₂(H₂O)₂]Cl₂. U_{eq} ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten Tensors U_{ij}.

Atom	x	y	z	U(eq)
Mn	5000	5000	5000	32.79(19)
Cl1	134.3(18)	3950.7(5)	5376.9(6)	37.4(2)
Cl2	8715.5(18)	3421.9(5)	2298.7(6)	39.7(2)
O1	4227(5)	4602.3(16)	3418.7(17)	41.6(5)
N1	4977(7)	2186.6(18)	3604(2)	43.5(7)
N2	-490(7)	138.0(18)	4570(2)	42.7(6)
C3	1582(7)	855.5(19)	4298(3)	36.6(7)
C4	3118(8)	1440(2)	5001(3)	39.2(7)
C2	1732(8)	956(2)	3240(3)	43.9(8)
C5	4812(8)	2114(2)	4627(3)	42.2(7)
C1	3488(9)	1629(2)	2919(3)	47.1(8)

Tabelle 7.26: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å²x10³) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)_∞¹[MnCl₂(H₂O)₂]Cl₂.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mn	29.9(3)	33.9(3)	34.4(4)	-2.3(3)	2.9(2)	-1.1(3)
Cl1	33.5(4)	30.9(4)	47.6(4)	3.5(3)	3.8(3)	-1.5(3)
Cl2	34.6(4)	44.9(4)	40.3(4)	-2.4(3)	7.1(3)	-3.5(3)
O1	36.6(11)	46.3(13)	41.8(13)	-5.7(10)	3.5(9)	-3.8(10)
N1	38.8(14)	34.7(14)	58.5(18)	10.6(13)	11.8(13)	2.2(12)
N2	41.0(15)	42.6(16)	44.1(15)	-2.1(12)	3.3(12)	3.7(12)
C3	32.5(14)	28.8(14)	49.6(18)	3.7(13)	10.3(13)	4.2(12)
C4	37.4(16)	42.3(17)	38.6(17)	-1.0(14)	7.9(12)	3.3(13)
C2	44.3(17)	43.2(18)	44.1(19)	-7.4(14)	4.0(14)	-2.3(15)
C5	35.2(15)	37.5(17)	53(2)	-9.1(14)	2.5(13)	-0.6(13)
C1	49.1(18)	53(2)	39.8(18)	7.7(15)	7.0(15)	5.7(17)

7.1.12 [(2,2'-AzpyH)CuCl₃]Tabelle 7.27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (2,2'-AzpyH)[CuCl₃]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu01	9204(4)	1193(3)	7341(2)	23.1(7)
Cl02	10432(7)	2191(7)	8657(4)	33.1(13)
Cl03	12127(8)	-793(7)	6848(5)	36.7(14)
Cl04	7887(8)	-780(8)	7435(4)	37.5(14)
N005	6470(20)	3480(20)	7518(12)	22(3)
N006	5770(20)	5050(20)	6782(12)	23(3)
N007	8380(20)	3290(20)	5706(13)	26(4)
N008	3660(20)	5120(20)	8482(12)	22(3)
C009	6130(30)	6660(30)	4928(15)	24(4)
C00A	5400(20)	3490(20)	8475(13)	10(3)
C00B	8670(30)	4870(30)	3823(15)	21(4)
C00C	7130(30)	6610(30)	3927(16)	28(4)
C00D	6810(20)	4990(20)	5759(13)	14(4)
C00E	2570(30)	5330(30)	9353(15)	25(4)
C00F	9240(30)	3220(30)	4749(15)	24(4)
C00G	3120(30)	3760(30)	10296(16)	25(4)
C00H	4860(30)	2070(30)	10357(15)	22(4)
C00I	5950(30)	2010(30)	9441(14)	19(4)

Tabelle 7.28: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (2,2'-AzpyH)[CuCl₃].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu01	23.2(14)	9.6(11)	27.2(13)	-4.5(9)	6.2(10)	-1.1(9)
Cl02	29(3)	41(3)	27(3)	-12(2)	-4(2)	-13(2)
Cl03	31(3)	24(3)	43(3)	-8(2)	13(2)	-5(2)
Cl04	45(4)	37(3)	42(3)	-17(2)	20(3)	-27(3)

7.1.13 (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄]Tabelle 7.29: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	2575.0(14)	6874.6(13)	8367.3(7)	45.2(3)
Cl1	2833(3)	9462(3)	8747.1(10)	56.2(7)
Cl2	2114(4)	4227(3)	8688.1(11)	61.1(8)
Cl3	202(3)	7281(3)	7883.1(10)	56.6(7)
Cl4	5342(3)	6502(4)	8069.8(10)	58.7(8)
N4	8694(10)	812(9)	8543(3)	50(2)
N3	7533(10)	393(9)	8124(3)	48.9(19)
N1	7262(11)	3280(13)	6758(4)	57(3)
C8	8050(13)	1538(12)	9008(4)	42(2)
C7	9154(13)	1685(13)	9449(4)	50(3)
C9	6381(13)	2164(13)	9050(4)	46(3)
N2	6866(14)	2863(12)	9954(4)	65(3)
C1	8038(13)	3968(14)	7190(4)	51(3)
C5	6622(14)	1675(15)	6764(5)	56(3)
C3	7532(12)	1389(14)	7682(4)	43(3)
C2	8191(11)	3071(13)	7662(4)	42(3)
C4	6715(13)	691(14)	7211(4)	52(3)
C10	5799(15)	2790(14)	9527(5)	59(3)
C6	8514(17)	2322(14)	9918(5)	58(3)

Tabelle 7.30: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu1	43.1(7)	40.8(7)	51.7(6)	-2.1(6)	-3.0(6)	0.0(7)
Cl1	58.8(16)	47.1(15)	62.9(19)	-12.3(13)	-13.5(13)	2.1(13)
Cl2	78.0(19)	45.7(15)	59.5(18)	7.4(13)	7.7(14)	1.0(13)
Cl3	50.4(15)	58.1(16)	61.4(18)	-8.0(13)	-14.1(13)	0.9(13)
Cl4	43.4(14)	73.0(18)	59.7(19)	-16.1(15)	4.3(12)	-1.6(13)
N4	62(5)	47(4)	42(5)	-1(4)	0(4)	1(4)
N3	66(5)	47(5)	34(4)	0(4)	-1(4)	0(4)
N1	62(6)	71(7)	38(6)	3(5)	7(4)	12(5)
C8	45(6)	41(6)	39(6)	9(5)	5(5)	-1(5)
C7	45(6)	60(7)	43(7)	14(5)	3(5)	0(5)
C9	41(6)	52(6)	46(7)	-2(5)	-1(5)	-2(5)
N2	68(6)	77(7)	51(7)	-15(5)	15(5)	-17(6)
C1	50(6)	51(6)	52(8)	4(5)	10(5)	1(5)
C5	54(7)	58(7)	57(8)	-16(6)	3(6)	0(6)
C3	49(6)	45(6)	34(6)	-7(5)	4(5)	7(5)
C2	44(5)	43(6)	40(6)	-3(5)	1(4)	-6(5)
C4	55(6)	55(7)	48(8)	-4(6)	-2(5)	-5(6)
C10	52(7)	68(8)	58(9)	-8(6)	6(6)	-7(6)
C6	76(8)	58(7)	41(7)	7(6)	-14(6)	-19(7)

Tabelle 7.31: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Cu-Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	2567.7(4)	3156.3(4)	6803.1(2)	9.30(10)
Cl1	178.0(7)	2707.6(7)	7294.1(2)	14.38(13)
Cl2	2847.0(7)	536.2(7)	6424.2(2)	12.84(13)
Cl3	5370.8(7)	3562.4(8)	7101.0(2)	13.50(13)
Cl4	2068.2(8)	5830.6(7)	6479.5(2)	14.48(13)
N1	6708(3)	2707(3)	5919.2(9)	14.8(5)
N2	9612(3)	2514(3)	4541.2(9)	11.7(4)
N3	9218(3)	1359(3)	4127.4(8)	12.7(4)
N4	7116(3)	3103(3)	2711.8(9)	18.0(5)
C1	8650(3)	2517(3)	4998.1(10)	10.4(4)
C2	6960(3)	1779(3)	5018.7(10)	10.9(5)
C3	6021(3)	1913(3)	5485.3(10)	13.6(5)
C4	8327(3)	3408(3)	5916.2(11)	15.3(5)
C5	9329(3)	3338(3)	5461.0(10)	13.3(5)
C6	8479(3)	1952(3)	3666.4(10)	10.1(4)
C7	8372(3)	813(3)	3218.6(10)	12.9(5)
C8	7703(3)	1441(4)	2747.9(10)	16.1(5)
C9	7147(3)	4194(3)	3136.4(11)	16.4(5)
C10	7804(3)	3656(3)	3621.1(10)	12.5(5)

Tabelle 7.32: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Cu-Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)[CuCl₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu1	7.49(17)	6.61(17)	13.80(18)	-1.02(13)	0.72(13)	0.12(13)
Cl1	10.7(3)	14.8(3)	17.7(3)	-2.5(2)	5.1(2)	-1.1(2)
Cl2	13.9(3)	8.4(2)	16.2(3)	-4.1(2)	4.3(2)	-0.40(19)
Cl3	7.7(2)	17.5(3)	15.3(3)	-5.8(2)	-1.3(2)	0.3(2)
Cl4	19.8(3)	8.5(2)	15.1(3)	2.0(2)	-2.9(2)	0.3(2)
N1	16.4(11)	17.9(11)	10.1(11)	0.7(8)	2.3(9)	4.7(8)
N2	8.4(10)	14.9(10)	11.7(10)	0.4(8)	-0.6(8)	-1.4(8)
N3	14.9(10)	12.0(10)	11.2(10)	0.0(7)	-1.7(8)	2.6(8)
N4	20.3(11)	21.3(11)	12.3(11)	6.7(9)	-4.2(9)	-7.1(9)
C1	11.0(11)	7.6(10)	12.8(12)	3.6(9)	-1.1(9)	2.8(8)
C2	10.9(11)	10.1(11)	11.6(11)	1.3(9)	-2.0(9)	1.0(8)
C3	12.2(11)	13.2(12)	15.3(12)	2.6(9)	0.9(9)	1.6(9)
C4	18.7(12)	14.0(12)	13.2(12)	-0.1(9)	-4.1(10)	3.0(10)
C5	12.0(12)	12.8(12)	15.1(13)	1.4(10)	-2.6(9)	0.5(9)
C6	7.2(10)	12.4(11)	10.6(11)	0.7(9)	3.3(9)	-3.7(9)
C7	13.6(12)	12.0(11)	12.9(12)	-3.4(9)	4.1(9)	-2.7(9)
C8	17.7(12)	19.8(12)	10.9(12)	-0.9(10)	2.6(10)	-7.2(10)
C9	15.9(12)	14.2(12)	19.2(13)	4.7(10)	-2.8(10)	-4.5(10)
C10	12.1(11)	11.5(11)	13.7(12)	0.5(9)	0.6(9)	-2.6(9)

7.1.14 (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄]Tabelle 7.33: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Co1	12243.2(4)	2088.0(2)	7529.6(2)	44.80(10)
Cl2	9965.1(10)	2472.6(6)	8378.7(5)	63.71(19)
Cl3	14741.8(9)	2596.2(5)	8271.2(4)	55.61(17)
Cl4	12270.8(10)	379.8(5)	7560.9(4)	57.08(17)
Cl1	11971.9(13)	2676.1(6)	6130.3(5)	77.2(3)
N4	6612(3)	230.0(17)	7782.3(12)	52.8(5)
N2	8471(3)	-831.8(17)	10191.4(14)	53.2(5)
N3	6720(3)	-339.8(16)	7017.4(13)	53.9(5)
N1	8165(3)	819(2)	4662.3(15)	62.9(6)
C3	7236(3)	70.8(19)	6257.3(14)	43.4(5)
C6	7487(3)	-13(2)	10153.5(15)	51.6(6)
C9	8399(3)	-962.0(19)	8624.5(16)	48.0(5)
C8	7296(3)	-128.4(18)	8564.4(14)	40.4(5)
C4	7864(4)	1045.2(19)	6203.7(18)	52.6(6)
C7	6896(3)	364.1(19)	9356.4(15)	47.8(5)
C5	8308(4)	1399(2)	5389(2)	66.1(8)
C2	7152(4)	-519(2)	5480.3(16)	56.1(7)
C10	8957(4)	-1292(2)	9450.3(19)	55.8(6)
C1	7606(4)	-123(3)	4701.8(17)	63.5(7)

Tabelle 7.34: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)[CoCl₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Co1	56.1(2)	43.94(18)	34.31(15)	2.63(12)	1.97(13)	3.10(15)
Cl2	64.7(4)	63.9(4)	63.8(4)	8.1(3)	15.2(3)	24.3(3)
Cl3	55.8(4)	58.5(4)	51.9(3)	-4.8(3)	-3.4(3)	2.1(3)
Cl4	91.5(5)	42.7(3)	37.1(3)	2.5(2)	3.8(3)	2.3(3)
Cl1	111.1(6)	70.5(5)	47.8(4)	21.7(3)	-15.4(4)	-33.5(4)
N4	69.4(13)	58.2(12)	30.7(9)	-1.6(8)	2.1(9)	14.3(11)
N2	56.0(12)	59.8(13)	43.2(10)	14.9(10)	-2.1(9)	-3.9(11)
N3	76.4(14)	53.9(12)	31.7(9)	-2.4(8)	4.9(9)	-15.5(11)
N1	63.1(14)	83.3(17)	43.0(11)	21.0(11)	10.6(10)	8.5(13)
C3	48.3(12)	50.0(13)	31.6(10)	1.0(9)	-0.9(9)	-0.5(10)
C6	60.7(15)	59.5(15)	34.9(11)	-0.2(10)	6.2(10)	-0.6(13)
C9	54.3(14)	44.4(12)	46.2(12)	-2.7(10)	9.6(10)	3.4(10)
C8	44.4(11)	46.1(12)	31.1(9)	0.3(8)	5.1(8)	-1.0(10)
C4	60.7(16)	47.5(14)	49.3(13)	2.8(10)	-0.3(11)	-3.5(11)
C7	56.8(14)	52.6(14)	34.6(10)	0.0(9)	7.6(10)	10.4(11)
C5	65.8(18)	57.5(17)	75(2)	24.8(15)	-1.6(15)	-4.7(14)
C2	76.0(18)	59.0(16)	33.4(11)	-4.8(10)	2.7(11)	-6.5(13)
C10	53.0(14)	48.7(14)	65.5(16)	10.1(12)	0.7(12)	7.3(12)
C1	80.6(19)	76(2)	33.8(12)	-1.1(12)	4.2(12)	5.6(16)

7.1.15 (4,4'-HydpyH₂)_∞²[PbI₄]Tabelle 7.35: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Cu-Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)_∞²[PbI₄]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb1	5000	5883(3)	7500	34.8(10)
N1	9406(18)	2720(70)	7280(20)	48(7)
I002	5000	5000	5000	37.6(10)
N2	7670(30)	-1740(70)	5130(30)	59(10)
I003	5000	10729(4)	7500	38.1(11)
I004	7768.1(17)	6233(4)	8383.2(19)	42.0(10)
C006	7650(40)	1250(70)	6230(30)	48(8)
C008	7030(20)	-210(70)	5540(30)	44(8)
C009	8830(30)	1300(70)	6540(30)	46(8)
C00A	9420(30)	-610(50)	6168(18)	33(6)
C00C	8850(30)	-1850(70)	5400(30)	46(9)

Tabelle 7.36: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Cu-Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)_∞²[PbI₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Pb1	31.3(13)	34.9(14)	38.8(13)	0	11.0(8)	0
N1	18(12)	80(20)	46(13)	24(16)	5(9)	13(12)
I002	33.7(17)	40.2(19)	39.5(15)	0.7(11)	11.3(11)	-0.4(9)
N2	39(15)	90(30)	43(15)	17(16)	9(12)	8(15)
I003	38.4(16)	35(2)	41.8(17)	0	12.3(12)	0
I004	33.1(14)	45.4(15)	48.9(15)	0.0(9)	13.8(10)	-0.2(7)
C006	60(20)	70(20)	19(13)	12(13)	11(13)	-2(18)
C008	8(10)	70(20)	49(14)	-25(18)	1(9)	-10(11)
C009	42(16)	54(18)	39(16)	28(14)	6(13)	-8(14)
C00A	44(14)	54(18)	8(9)	8(10)	19(9)	-1(13)
C00C	32(14)	70(30)	32(13)	-21(14)	3(11)	0(14)

Tabelle 7.37: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)_∞²[PbI₄]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Pb1	5000	4126.8(16)	2500	22.0(4)
I1	5000	5000	5000	27.7(5)
I3	5000	-717(3)	2500	27.8(5)
I2	2234.7(13)	3782(3)	1632.7(14)	31.8(4)
N1	2380(20)	1680(40)	4870(20)	41(5)
C1	580(20)	470(40)	3850(17)	29(4)
C3	2370(20)	-1270(40)	3780(20)	32(5)
C2	1160(20)	-1220(40)	3434(19)	31(5)
N2	587(17)	-2650(40)	2676(19)	36(5)
C4	2960(30)	250(50)	4490(20)	42(6)
C5	1200(20)	1800(50)	4570(20)	42(6)

Tabelle 7.38: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)_∞²[PbI₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Pb1	29.6(6)	19.9(6)	18.6(5)	0	9.9(4)	0
I1	32.6(10)	28.8(10)	23.9(9)	3.1(7)	11.5(7)	1.0(7)
I3	39.0(11)	17.7(9)	28.6(10)	0	12.4(8)	0
I2	29.6(7)	28.8(8)	38.4(9)	0.1(6)	12.2(6)	-0.7(5)
N1	41(12)	49(14)	34(11)	-11(10)	11(9)	-1(10)
C1	33(11)	43(12)	14(8)	8(8)	13(8)	0(9)
C3	30(11)	35(12)	31(11)	1(9)	9(9)	6(9)
C2	39(12)	31(11)	22(10)	15(9)	9(9)	0(9)
N2	27(10)	37(11)	40(11)	3(9)	4(8)	5(8)
C4	39(13)	41(14)	44(14)	1(12)	10(11)	2(11)
C5	31(12)	54(17)	33(13)	-2(12)	-2(10)	3(11)

7.1.16 (NEtBipyH)[CdBr₄]Tabelle 7.39: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (NEtBipyH)[CdBr₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij}.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cd1	2681.4(3)	-1390.5(2)	7761.5(3)	50.06(8)
Br1	2819.1(5)	-2349.3(2)	6396.0(5)	61.33(12)
Br3	4983.7(5)	-1340.9(2)	10267.6(5)	53.03(10)
Br4	3418.1(5)	-562.6(2)	6171.0(5)	58.43(11)
Br2	-237.8(5)	-1295.2(2)	8090.9(6)	65.08(13)
N2	1589(4)	-558.9(14)	2406(4)	53.5(8)
N1	-3931(4)	-2295.3(16)	4793(4)	62.3(9)
C3	-1835(4)	-1614.9(16)	3782(4)	45.2(8)
C8	-669(4)	-1242.8(15)	3246(4)	44.3(8)
C6	374(5)	-322.8(17)	2878(5)	60.3(10)
C11	2896(5)	-189(2)	2073(5)	68.2(12)
C7	-762(5)	-654.0(16)	3295(5)	58.0(10)
C10	1669(5)	-1126.6(18)	2284(5)	60.5(10)
C9	570(5)	-1475.8(17)	2709(5)	57.0(10)
C4	-3123(5)	-1385.3(18)	4263(5)	58.5(10)
C5	-4159(5)	-1739(2)	4772(5)	64.2(11)
C2	-1641(5)	-2200.2(18)	3852(5)	64.8(11)
C1	-2723(6)	-2537(2)	4349(6)	72.2(13)
C12	2432(6)	33.8(18)	495(5)	66.6(11)

Tabelle 7.40: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (NEtBipyH)[CdBr₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cd1	49.94(16)	46.74(15)	56.56(17)	-3.67(13)	19.39(12)	0.06(12)
Br1	70.4(3)	47.3(2)	77.1(3)	-11.6(2)	38.5(2)	-6.66(18)
Br3	53.3(2)	50.5(2)	56.0(2)	1.75(17)	15.67(17)	0.69(17)
Br4	63.5(2)	53.3(2)	58.0(2)	5.92(19)	14.83(18)	-3.24(18)
Br2	50.9(2)	60.6(2)	89.6(3)	-3.6(2)	28.7(2)	-0.62(18)
N2	51.8(18)	59.3(19)	48.8(18)	6.0(16)	12.2(14)	-11.7(16)
N1	49.2(19)	72(2)	70(2)	6.8(19)	23.0(17)	-11.0(17)
C3	42.9(19)	52(2)	41.5(19)	0.0(16)	11.7(15)	-1.3(16)
C8	42.1(18)	47.7(19)	44(2)	0.3(16)	12.8(15)	0.1(15)
C6	60(2)	46(2)	76(3)	5(2)	19(2)	-1.0(19)
C11	59(3)	74(3)	72(3)	7(2)	19(2)	-21(2)
C7	53(2)	51(2)	77(3)	7(2)	29(2)	9.6(18)
C10	62(2)	62(2)	66(3)	-3(2)	33(2)	-1(2)
C9	60(2)	49(2)	70(3)	-5.5(19)	32(2)	-3.5(18)
C4	57(2)	57(2)	67(3)	-2(2)	25(2)	4.0(19)
C5	53(2)	78(3)	69(3)	-2(2)	29(2)	1(2)
C2	56(2)	53(2)	96(3)	1(2)	39(2)	-0.8(19)
C1	69(3)	56(2)	101(4)	3(2)	38(3)	-5(2)
C12	71(3)	57(2)	81(3)	4(2)	36(2)	-12(2)

7.1.17 (MV)[CdBr₂ClI]Tabelle 7.41: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes I von (MV)[CdBr₂ClI]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij}.

Atom	x	y	z	U(eq)
I4	15758.9(8)	6532.3(2)	-29.9(6)	34.94(16)
Cd1	13417.6(9)	6336.8(2)	1750.4(7)	31.45(17)
Br2	11473.9(13)	5511.2(4)	632.5(10)	37.4(3)
Br3	11524.8(16)	7151.1(5)	2242.9(13)	37.8(4)
N2	7403(9)	5121(3)	3580(7)	31.2(12)
N1	11541(11)	7239(3)	7928(9)	39.2(15)
C9	9270(10)	5911(3)	5364(8)	27.3(12)
C8	8559(10)	5483(3)	6032(9)	31.0(14)
C3	10095(11)	6364(3)	6276(8)	29.9(13)
C11	8129(11)	5509(3)	2911(8)	31.4(14)
C12	6248(13)	4732(3)	2618(10)	40.3(18)
C7	7642(11)	5093(3)	5122(9)	33.3(15)
C1	12237(13)	7046(4)	6828(9)	38.5(17)
C10	9086(11)	5903(3)	3781(8)	31.7(14)
C4	9395(12)	6570(4)	7438(10)	40.7(18)
C5	10149(14)	7012(4)	8241(10)	43(2)
C2	11549(12)	6611(4)	5967(10)	37.4(16)
C6	12337(17)	7700(4)	8820(12)	52(2)
Cl1	14880(3)	6109.0(9)	4430(2)	36.4(4)

Tabelle 7.42: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes I von (MV)[CdBr₂ClI].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I4	48.0(3)	35.5(3)	25.8(2)	5.98(18)	17.8(2)	4.8(2)
Cd1	41.6(3)	30.4(3)	25.9(3)	3.5(2)	15.2(2)	6.2(2)
Br2	47.2(5)	35.9(4)	34.8(4) -0.9(3)	21.2(4)	-4.6(3)	
Br3	40.8(7)	46.7(7)	28.1(5)	4.9(4)	12.4(4)	9.6(5)
N2	43(3)	28(3)	26(3)	4(2)	13(2)	8(2)
N1	53(4)	28(3)	34(3)	5(3)	2(3)	3(3)
C9	35(3)	27(3)	23(3)	5(2)	13(2)	9(2)
C8	34(3)	32(3)	30(3)	11(3)	13(3)	7(3)
C3	40(4)	27(3)	25(3)	6(2)	10(3)	10(3)
C11	44(4)	28(3)	25(3)	7(2)	16(3)	10(3)
C12	59(5)	29(3)	34(4)	3(3)	12(4)	2(3)
C7	39(4)	34(3)	31(3)	10(3)	16(3)	8(3)
C1	51(5)	37(4)	30(3)	9(3)	15(3)	-1(3)
C10	44(4)	30(3)	26(3)	9(2)	16(3)	11(3)
C4	41(4)	51(5)	32(4)	-8(3)	14(3)	8(4)
C5	55(5)	46(5)	32(4)	-4(3)	15(4)	12(4)
C2	43(4)	42(4)	31(3)	5(3)	16(3)	2(3)
C6	80(8)	33(4)	43(5)	4(4)	11(5)	4(4)
Cl1	40.7(10)	41.4(9)	30.8(8)	12.4(7)	15.7(7)	13.1(8)

Tabelle 7.43: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes II von (MV)[CdBr₂ClI]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij}.

Atom	x	y	z	U(eq)
I001	5827.9(8)	6511.9(2)	-92.1(6)	35.90(16)
Cd02	3557.9(8)	6354.1(3)	1731.8(7)	32.44(17)
Br03	1550.8(10)	5517.0(3)	649.5(8)	29.96(17)
Br04	1641.8(13)	7190.9(4)	2185.1(11)	43.8(2)
Cl05	4998(3)	6145.1(9)	4435(2)	38.3(4)
N006	7351(10)	5100(3)	3585(8)	34.9(13)
N007	11684(11)	7218(3)	7778(9)	41.6(16)
C008	8077(12)	5477(3)	2892(9)	35.4(16)
C009	10135(11)	6342(3)	6180(8)	34.2(15)
C00A	9045(11)	5868(3)	3714(9)	34.2(15)
C00B	8533(11)	5471(3)	6001(9)	34.1(15)
C00C	7595(11)	5086(3)	5137(10)	36.5(16)
C00D	6173(14)	4717(4)	2657(11)	43.9(19)
C00E	9242(10)	5886(3)	5292(8)	32.3(14)
C00F	11560(13)	6565(4)	5843(11)	41.1(18)
C00G	10307(14)	7019(5)	8131(12)	52(2)
C00H	12300(14)	6991(4)	6672(11)	46(2)
C00I	12527(18)	7681(4)	8640(14)	61(3)
C00J	9501(13)	6572(5)	7357(11)	48(2)

Tabelle 7.44: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes II von (MV)[CdBr₂ClI].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I001	49.1(3)	35.3(3)	26.1(2)	5.48(16)	14.3(2)	3.00(19)
Cd02	40.9(3)	32.4(3)	25.5(3)	3.00(19)	10.5(2)	5.4(2)
Br03	39.4(4)	27.2(3)	26.8(3)	-0.8(2)	14.9(3)	-5.2(2)
Br04	52.2(5)	44.8(5)	35.1(4)	2.1(3)	11.0(4)	11.9(4)
Cl05	36.1(9)	47.6(11)	33.8(9)	18.2(7)	13.3(7)	11.6(7)
N006	47(4)	31(3)	29(3)	3(2)	12(3)	11(2)
N007	56(4)	30(3)	35(3)	4(2)	2(3)	9(3)
C008	53(5)	30(3)	24(3)	2(2)	12(3)	11(3)
C009	44(4)	36(4)	23(3)	6(2)	9(3)	14(3)
C00A	45(4)	35(4)	27(3)	8(2)	17(3)	10(3)
C00B	42(4)	38(4)	25(3)	13(3)	12(3)	7(3)
C00C	46(4)	31(4)	33(4)	9(3)	10(3)	8(3)
C00D	64(6)	30(4)	36(4)	2(3)	10(4)	3(3)
C00E	37(4)	36(4)	25(3)	6(2)	10(3)	10(3)
C00F	54(5)	39(4)	36(4)	3(3)	23(4)	-1(3)
C00G	50(5)	66(7)	43(5)	-15(4)	17(4)	6(5)
C00H	61(6)	40(4)	37(4)	9(3)	12(4)	-7(4)
C00I	85(8)	33(5)	55(6)	11(4)	-1(6)	1(5)
C00J	44(5)	67(6)	36(4)	-13(4)	18(4)	2(4)

7.1.18 (EV)[CoBr₄]Tabelle 7.45: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (EV)[CoBr₄]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Br8	2359.5(7)	5500.1(4)	8408.1(5)	68.39(19)
Br2	395.9(7)	2826.4(4)	8577.8(5)	73.2(2)
Br3	-3170.7(7)	1688.1(5)	6918.3(5)	74.0(2)
Br7	1394.4(8)	6862.9(5)	6354.2(5)	79.9(2)
Br5	5049.7(8)	5915.3(5)	6722.0(5)	83.1(2)
Br1	231.4(8)	451.9(5)	6823.6(6)	87.5(2)
Br6	4368.4(8)	8137.8(5)	8453.5(5)	86.7(2)
Co2	3327.7(9)	6635.4(5)	7489.2(6)	62.7(2)
Br4	-1841.1(9)	313.7(5)	8871.6(6)	95.4(3)
Co1	-1063.3(9)	1312.7(5)	7831.2(6)	63.1(2)
C25	3682(9)	1108(5)	3640(5)	82(2)
N3	5075(7)	1342(3)	3966(4)	69.5(14)
C5	6905(8)	6540(5)	9128(5)	81(2)
N4	245(5)	3619(4)	6144(3)	65.0(13)
N1	8252(7)	6714(4)	9021(4)	77.0(15)
N2	4724(7)	1978(4)	8726(4)	81.5(16)
C24	2724(7)	1565(4)	4023(5)	74.0(19)
C29	2379(7)	3755(4)	5535(5)	69.7(17)
C30	1420(7)	4168(4)	5980(4)	71.3(18)
C8	6149(7)	3854(4)	8924(4)	66.5(17)
C23	3159(6)	2297(4)	4762(4)	55.0(14)
C6	6039(9)	2211(5)	9196(5)	81(2)
C26	-19(7)	2667(5)	5848(5)	72.5(18)
C4	6209(7)	5635(5)	9121(5)	74.4(18)
C22	4602(7)	2566(4)	5061(4)	66.8(17)
C28	2139(6)	2771(4)	5227(4)	58.5(15)
C27	902(7)	2239(4)	5380(5)	71.3(18)
C2	8335(7)	5042(5)	8927(5)	75.6(19)
C33	-755(7)	4091(5)	6653(5)	83(2)
C31	6126(8)	773(5)	3613(5)	86(2)
C21	5528(7)	2077(4)	4663(4)	70.3(17)
C3	6907(6)	4849(4)	9010(4)	58.2(15)
C13	3989(9)	941(5)	8571(6)	108(3)
C7	6791(7)	3142(4)	9300(4)	70.6(18)
C10	4085(8)	2648(5)	8385(6)	93(2)
C1	8965(7)	5961(5)	8920(5)	85(2)
C11	8972(11)	7712(5)	8989(7)	117(3)
C9	4750(7)	3583(5)	8472(5)	80(2)
C34	-1742(8)	4535(5)	6048(5)	102(3)
C32	6611(8)	136(5)	4274(5)	91(2)
C14	3019(10)	754(5)	9201(6)	116(3)
C12	9420(19)	7858(7)	8218(10)	248(9)

Tabelle 7.46: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (EV)[CoBr₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Br8	58.2(4)	75.5(4)	75.0(5)	18.7(3)	15.2(3)	13.0(3)
Br2	65.7(4)	64.6(4)	84.0(5)	9.5(3)	2.0(3)	6.6(3)
Br3	59.2(4)	93.7(5)	68.9(4)	15.5(3)	7.5(3)	12.9(3)
Br7	79.4(5)	79.9(4)	75.8(5)	10.6(4)	-6.6(4)	20.4(3)
Br5	78.3(5)	92.7(5)	84.9(5)	13.1(4)	28.6(4)	22.3(4)
Br1	84.0(5)	84.2(5)	100.6(6)	9.0(4)	36.3(4)	19.3(4)
Br6	103.1(6)	62.6(4)	83.1(5)	3.1(3)	-10.7(4)	12.1(3)
Co2	63.6(6)	59.7(5)	63.4(5)	8.1(4)	6.8(4)	12.0(4)
Br4	118.0(7)	80.5(5)	105.5(6)	42.1(4)	43.8(5)	24.3(4)
Co1	60.2(5)	62.5(5)	66.9(6)	13.9(4)	11.8(4)	7.1(4)
C25	99(6)	69(4)	66(5)	-5(3)	-5(4)	4(4)
N3	96(5)	61(3)	52(3)	11(3)	12(3)	14(3)
C5	75(5)	86(5)	81(5)	4(4)	5(4)	32(4)
N4	57(4)	85(4)	57(3)	21(3)	10(3)	17(3)
N1	76(4)	73(4)	83(4)	9(3)	16(3)	17(3)
N2	75(4)	78(4)	92(5)	-4(3)	31(4)	13(3)
C24	70(5)	57(4)	86(5)	1(3)	-2(4)	9(3)
C29	55(4)	61(4)	89(5)	7(3)	14(4)	-4(3)
C30	74(5)	60(4)	78(5)	7(3)	16(4)	6(3)
C8	66(5)	77(4)	59(4)	5(3)	14(3)	24(3)
C23	60(4)	45(3)	58(4)	12(3)	4(3)	5(3)
C6	105(6)	73(5)	73(5)	10(4)	22(4)	35(4)
C26	59(4)	67(4)	92(5)	24(4)	6(4)	8(3)
C4	57(4)	78(4)	90(5)	6(4)	19(4)	21(3)
C22	63(5)	69(4)	61(4)	-4(3)	7(3)	5(3)
C28	58(4)	57(4)	59(4)	15(3)	1(3)	8(3)
C27	68(5)	55(4)	89(5)	20(3)	2(4)	5(3)
C2	63(5)	70(4)	101(6)	14(4)	16(4)	30(3)
C33	79(5)	99(5)	74(5)	8(4)	18(4)	23(4)
C31	114(6)	79(4)	81(5)	13(4)	51(5)	30(4)
C21	65(4)	81(4)	63(4)	8(4)	13(3)	8(3)
C3	56(4)	70(4)	50(4)	7(3)	8(3)	17(3)
C13	126(7)	71(5)	123(7)	-12(4)	46(6)	5(4)
C7	70(5)	71(4)	69(4)	8(3)	2(3)	22(4)
C10	69(5)	80(5)	130(7)	5(5)	11(5)	25(4)
C1	55(4)	85(5)	122(7)	16(4)	28(4)	17(4)
C11	146(8)	77(5)	138(8)	29(5)	43(7)	17(5)
C9	64(5)	77(5)	102(6)	11(4)	12(4)	23(4)
C34	96(6)	119(6)	98(6)	13(5)	7(5)	51(5)
C32	95(6)	97(5)	98(6)	25(4)	38(5)	39(4)
C14	139(8)	100(6)	112(7)	27(5)	36(6)	8(5)
C12	440(30)	123(9)	261(17)	69(10)	259(18)	66(11)

7.1.19 (DQ)[CoBr₄]Tabelle 7.47: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (DQ)[CoBr₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	2640.1(6)	6097.1(12)	4799.0(8)	55.6(2)
Br2	1171.1(5)	4751.2(11)	1543.0(7)	52.9(2)
Br3	3936.2(5)	6121.2(11)	3568.7(7)	53.8(2)
Br4	3112.5(7)	1651.0(11)	3959.8(9)	62.9(3)
Co	2760.4(7)	4653.6(13)	3487.6(8)	40.9(2)
N1	81(4)	7692(8)	2289(5)	38.6(13)
C6	880(5)	9386(9)	4093(6)	37.5(15)
N2	880(4)	10767(8)	3562(5)	39.9(14)
C5	287(5)	7894(9)	3329(6)	37.3(15)
C11	329(6)	10714(11)	2261(7)	49.2(19)
C12	459(6)	8965(11)	1970(8)	47.1(18)
C9	1858(6)	12280(12)	5379(8)	54(2)
C2	-794(6)	5183(11)	1871(8)	54(2)
C8	1902(6)	10871(12)	5947(8)	53(2)
C1	-457(5)	6378(11)	1557(7)	48.2(19)
C10	1351(5)	12207(10)	4187(8)	48.7(19)
C7	1410(5)	9392(11)	5310(7)	46.3(18)
C3	-616(6)	5372(11)	2894(9)	55(2)
C4	-70(6)	6756(10)	3637(8)	46.8(19)

Tabelle 7.48: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (DQ)[CoBr₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Br1	55.0(5)	59.9(5)	56.6(5)	-17.1(4)	39.4(4)	-12.0(4)
Br2	41.1(4)	60.4(5)	43.0(5)	-3.6(4)	22.4(4)	1.9(4)
Br3	45.3(4)	58.1(5)	59.5(5)	8.0(4)	35.8(4)	-2.1(4)
Br4	77.2(7)	49.5(5)	77.0(7)	19.5(5)	57.9(6)	18.0(4)
Co	37.2(5)	42.1(5)	40.3(6)	1.9(4)	24.8(5)	0.0(4)
N1	40(3)	41(3)	37(3)	0(3)	27(3)	3(2)
C6	38(4)	36(4)	39(4)	-2(3)	26(3)	0(3)
N2	42(3)	39(3)	41(4)	1(3)	29(3)	-2(3)
C5	36(3)	36(4)	40(4)	1(3)	26(3)	3(3)
C11	53(5)	46(4)	46(5)	5(4)	32(4)	-4(4)
C12	52(5)	55(5)	41(4)	-3(3)	34(4)	-9(4)
C9	47(4)	52(5)	60(6)	-20(4)	34(4)	-15(4)
C2	47(4)	43(4)	58(6)	-10(4)	30(4)	-5(4)
C8	46(4)	68(6)	46(5)	-17(4)	31(4)	-12(4)
C1	42(4)	54(4)	45(4)	-12(4)	27(4)	0(3)
C10	46(4)	43(4)	66(6)	-6(4)	41(4)	-7(3)
C7	44(4)	56(5)	40(4)	-2(3)	29(4)	-2(3)
C3	53(5)	44(4)	67(6)	1(4)	40(4)	-5(4)
C4	49(4)	40(4)	53(5)	2(3)	35(4)	-4(3)

7.1.20 (NPrApy)₂[ZnI₄]Tabelle 7.49: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (NPrApy)₂[ZnI₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
I1	7338.6(7)	7658.0(4)	9205.9(3)	73.49(18)
I2	4377.2(7)	7929.3(4)	7308.3(3)	77.25(19)
I3	7032.7(9)	5612.7(4)	8289.2(4)	90.6(2)
I8	7469.4(8)	7791.6(5)	1432.4(3)	96.1(2)
I5	5901.8(10)	7846.4(4)	3624.8(4)	106.1(3)
I6	10663.2(10)	6977.4(6)	3162.4(4)	113.6(3)
I4	9289.4(9)	7594.5(5)	7089.0(4)	104.5(3)
I7	8998.1(11)	9508.9(5)	2605.0(4)	108.2(3)
Zn1	7002.8(11)	7198.9(6)	7955.3(5)	66.9(2)
Zn2	8207.7(13)	8078.0(7)	2709.5(5)	75.8(3)
N4	1781(11)	9165(6)	4900(5)	101(3)
C25	3513(15)	8914(9)	101(7)	118(4)
N7	3685(12)	6922(6)	1718(6)	114(3)
C35	3783(14)	6546(7)	-127(7)	98(3)
C23	1535(10)	8673(5)	-662(5)	70(2)
C22	539(10)	8749(5)	-61(5)	75(2)
C24	3064(13)	8811(8)	-560(6)	103(3)
N8	2337(10)	6465(5)	-249(5)	89(2)
N3	3672(14)	11318(7)	4641(5)	122(3)
C34	4268(13)	6697(7)	499(7)	102(3)
C12	2867(15)	10240(8)	4139(5)	105(4)
N2	5103(10)	5179(5)	6542(4)	88(2)
C13	3107(14)	10626(8)	4733(5)	96(3)
N6	2527(11)	8975(6)	663(5)	95(2)
C1	4190(16)	5795(6)	6767(6)	99(3)
C18	1650(20)	6878(11)	5242(7)	162(7)
C17	2368(18)	7676(9)	5168(7)	134(5)
C4	3067(14)	4387(7)	6783(6)	100(3)
C36	1883(19)	6289(10)	-959(8)	138(5)
C32	1700(11)	6705(6)	958(6)	87(3)
C2	2735(16)	5734(7)	6993(6)	107(4)
C3	2110(14)	5025(8)	7013(6)	104(3)
C26	3114(15)	9091(7)	1420(7)	112(4)
N5	1100(10)	8486(5)	-1279(4)	96(2)
C16	1092(17)	8401(10)	5001(7)	129(5)
C15	2028(14)	9502(9)	5509(6)	106(4)
C21	1011(11)	8913(6)	567(5)	82(2)
C28	3771(18)	10043(8)	2134(7)	130(5)
C31	1294(13)	6558(6)	297(7)	94(3)
C27	3190(20)	9926(8)	1377(7)	156(7)
C7	6710(20)	5618(15)	5445(9)	191(9)
C6	6663(16)	5266(8)	6279(7)	118(4)
N1	671(15)	4949(9)	7206(7)	161(5)
C33	3207(12)	6784(6)	1072(6)	86(3)
C8	8310(20)	5730(20)	5193(11)	275(17)
C5	4537(14)	4471(6)	6573(6)	96(3)
C14	2666(15)	10205(8)	5428(5)	110(4)
C11	2248(16)	9534(8)	4245(6)	112(4)
C38	2360(40)	4826(12)	-717(15)	248(15)
C37	1740(50)	5451(17)	-928(14)	310(20)

Tabelle 7.50: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{NPrApy})_2[\text{ZnI}_4]$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I1	72.8(4)	94.0(4)	60.7(3)	-24.6(3)	1.0(2)	-22.1(3)
I2	73.3(4)	79.2(3)	79.2(3)	-21.4(3)	-15.1(3)	-0.6(3)
I3	112.4(5)	67.3(3)	89.0(4)	-13.0(3)	-12.2(4)	-5.0(3)
I8	70.9(4)	154.8(6)	75.5(4)	-51.0(4)	3.2(3)	-20.3(4)
I5	118.5(6)	99.9(5)	110.7(5)	-41.9(4)	58.2(4)	-32.7(4)
I6	97.4(5)	154.3(7)	78.5(4)	-20.4(4)	-5.2(4)	12.3(5)
I4	87.6(5)	128.1(6)	79.4(4)	2.0(4)	24.0(3)	7.4(4)
I7	134.2(7)	104.5(5)	100.8(5)	-36.5(4)	36.9(4)	-49.7(5)
Zn1	69.7(6)	72.6(5)	57.9(5)	-16.4(4)	-0.6(4)	-4.5(4)
Zn2	78.3(7)	92.5(7)	62.4(5)	-25.5(5)	12.2(5)	-19.0(5)
N4	116(7)	105(6)	73(5)	-11(5)	4(5)	-1(5)
C25	95(8)	168(12)	109(8)	-50(8)	12(7)	-45(8)
N7	95(7)	130(8)	122(7)	-30(6)	29(6)	-33(6)
C35	87(8)	111(8)	98(7)	-22(6)	24(6)	-25(6)
C23	74(5)	65(4)	71(5)	-11(4)	8(4)	-13(4)
C22	62(5)	83(5)	88(6)	-29(5)	9(4)	-21(4)
C24	82(7)	140(9)	95(7)	-39(7)	31(6)	-27(6)
N8	85(6)	81(5)	93(6)	0(4)	-2(5)	-7(4)
N3	166(10)	121(8)	76(5)	-24(5)	18(6)	-13(7)
C34	70(6)	119(8)	118(8)	-26(7)	30(6)	-25(6)
C12	134(10)	125(9)	50(5)	-13(5)	-3(5)	-1(8)
N2	87(6)	92(5)	81(5)	-16(4)	-7(4)	0(4)
C13	110(8)	108(8)	61(5)	-17(5)	3(5)	16(6)
N6	97(6)	115(6)	83(5)	-38(5)	7(5)	-30(5)
C1	122(10)	82(6)	98(7)	-36(5)	-28(7)	-2(6)
C18	230(20)	173(14)	91(8)	-21(9)	-15(10)	-68(14)
C17	146(13)	161(13)	90(8)	-17(8)	8(8)	-13(11)
C4	104(9)	94(7)	106(7)	-37(6)	-3(6)	-3(6)
C36	155(14)	147(12)	108(9)	-12(9)	-21(9)	-26(10)
C32	58(5)	82(6)	111(8)	0(5)	18(5)	-4(4)
C2	112(9)	103(8)	102(7)	-48(6)	-29(7)	34(7)
C3	83(8)	139(10)	99(7)	-53(7)	-3(6)	-4(7)
C26	107(9)	111(8)	112(8)	-13(7)	2(7)	-14(7)
N5	93(6)	120(6)	85(5)	-31(5)	7(4)	-32(5)
C16	119(11)	166(13)	88(8)	-3(8)	16(7)	-13(10)
C15	104(9)	136(10)	62(5)	-4(6)	24(5)	9(7)
C21	70(6)	90(6)	94(6)	-38(5)	16(5)	-19(5)
C28	166(13)	132(10)	102(8)	-33(8)	-27(8)	-41(9)
C31	77(7)	82(6)	112(8)	5(6)	-6(6)	-5(5)
C27	280(20)	92(8)	109(9)	-26(7)	6(11)	-60(11)
C7	157(16)	300(30)	112(11)	12(14)	1(10)	-95(16)
C6	117(10)	125(9)	113(9)	-25(8)	0(7)	-20(8)
N1	115(10)	225(15)	164(11)	-98(11)	19(8)	-14(9)
C33	90(7)	75(5)	84(6)	2(5)	14(5)	-12(5)
C8	170(20)	510(50)	149(16)	0(20)	26(15)	-140(30)
C5	98(8)	73(6)	113(8)	-29(5)	3(6)	9(5)
C14	129(10)	130(10)	60(5)	-23(6)	-2(6)	19(8)
C11	142(11)	118(9)	70(6)	-13(6)	-3(6)	-3(8)
C38	380(40)	110(13)	220(20)	-11(15)	-20(20)	54(19)
C37	600(70)	210(30)	170(20)	-60(20)	-70(30)	-170(40)

7.1.21 (PyH)₃[CuCl₄]ClTabelle 7.51: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (PyH)₃[CuCl₄]Cl. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu01	5000	743.5(6)	2500	47.7(3)
Cl02	3754.2(10)	-503.8(11)	1975.5(10)	59.9(4)
Cl03	6156.5(10)	2010.2(11)	1840.0(10)	62.4(4)
Cl04	5000	5000	0	69.4(6)
N005	0	-568(5)	2500	60.9(17)
N006	2206(4)	1093(5)	-13(3)	76.0(15)
C007	907(5)	-63	(6)2566(4)	70.3(16)
C008	2256(5)	2070(6)	459(4)	73.6(16)
C009	0	1709(7)	2500	72(2)
C00A	934(6)	1128(7)	2581(4)	77.7(19)
C00B	3038(7)	636(6)	-438(4)	83.6(19)
C00C	3978(5)	1158(7)	-403(5)	87(2)
C00D	3177(7)	2598(6)	529(5)	89(2)
C00E	4045(5)	2156(7)	90(5)	91(2)

Tabelle 7.52: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (PyH)₃[CuCl₄]Cl.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu01	41.2(5)	38.5(5)	63.4(6)	0	2.5(3)	0
Cl02	45.9(7)	51.6(7)	82.1(9)	-10.2(6)	-1.4(6)	-6.5(5)
Cl03	54.8(8)	46.4(7)	85.9(10)	8.0(6)	14.9(6)	-3.6(5)
Cl04	53.4(11)	66.8(12)	88.1(15)	-6.0(10)	-5.6(9)	8.2(9)
N005	71(5)	47(3)	65(4)	0	9(3)	0
N006	56(3)	89(4)	82(3)	18(3)	-11(3)	-23(3)
C007	60(4)	76(4)	75(4)	-1(3)	8(3)	19(3)
C008	64(4)	78(4)	79(4)	0(3)	7(3)	10(3)
C009	96(7)	45(4)	75(6)	0	8(5)	0
C00A	73(4)	90(5)	69(4)	-2(3)	4(3)	-38(4)
C00B	106(6)	71(4)	73(4)	-15(3)	-2(4)	5(4)
C00C	62(4)	118(6)	82(4)	-10(4)	19(3)	6(4)
C00D	111(6)	77(4)	78(4)	-7(3)	-7(4)	-1(4)
C00E	61(4)	109(6)	102(5)	12(5)	-3(4)	-32(4)

7.1.22 $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ Tabelle 7.53: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_3[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Rh1	5000	1456.2(2)	6646.6(2)	34.39(11)
Cl4	5000	66.9(10)	7500	42.6(3)
Cl2	3390.7(9)	2142.2(7)	7500	38.9(2)
Cl1	5000	2914.2(8)	5931.1(6)	47.6(2)
Cl3	3352.6(8)	737.2(6)	5905.7(4)	49.3(2)
N1	5000	1502(3)	4361(2)	48.9(8)
N2	0	-600(5)	7500	73.0(18)
C1	3753(4)	1936(3)	4057(3)	78.2(12)
C2	1233(8)	-90(6)	7500	130(3)

Tabelle 7.54: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{NEtAPy})[\text{BiI}_4]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Rh1	37.49(17)	32.78(17)	32.90(17)	-1.50(12)	0	0
Cl4	51.8(7)	32.4(6)	43.7(7)	0	0	0
Cl2	37.6(4)	40.1(5)	39.0(4)	0	0	3.8(4)
Cl1	57.6(6)	41.4(5)	43.7(5)	6.6(4)	0	0
Cl3	50.4(4)	50.8(4)	46.7(4)	-7.7(3)	-7.8(3)	-4.5(3)
N1	52(2)	50(2)	45.2(19)	3.1(16)	0	0
N2	60(4)	54(4)	104(5)	0	0	0
C1	65(2)	76(3)	93(3)	7(2)	-20(2)	16(2)
C2	73(4)	84(5)	234(11)	0	0	-20(4)

7.1.23 $(\text{NEtAPy})_\infty[\text{BiI}_4]$ Tabelle 7.55: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{NEtAPy})_\infty[\text{BiI}_4]$. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	2472.6(5)	8247.7(3)	7241.2(7)	38.32(18)
I1	1210.8(9)	8333.7(7)	3545.1(13)	47.9(3)
I2	818.5(9)	9319.5(7)	8301.0(15)	53.1(3)
I3	3963.8(9)	9494.9(7)	6501.9(16)	54.5(3)
I4	3933.4(9)	8127.5(6)	10885.9(13)	47.2(3)
N1	8373(14)	9005(8)	4640(20)	62(4)
N2	7237(11)	6680(8)	4679(18)	48(3)
C1	6594(14)	7312(10)	4000(20)	54(4)
C6	6859(19)	5825(11)	4580(30)	71(6)
C2	6937(13)	8065(10)	3970(20)	50(4)
C7	7097(16)	5439(11)	3080(20)	60(5)
C3	8017(14)	8271(9)	4690(20)	47(4)
C5	8302(13)	6878(10)	5440(20)	48(4)
C4	8655(12)	7648(9)	5360(20)	49(4)

Tabelle 7.56: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{NEtApy})_\infty^1[\text{Bi}_4]$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi1	39(1)	41(1)	34(1)	1(1)	5(1)	0(1)
I1	46(1)	57(1)	38(1)	-3(1)	0(1)	10(1)
I2	47(1)	55(1)	58(1)	-12(1)	11(1)	4(1)
I3	49(1)	52(1)	63(1)	14(1)	9(1)	-6(1)
I4	45(1)	57(1)	38(1)	6(1)	1(1)	-7(1)
N1	65(10)	50(8)	69(10)	5(7)	7(8)	-7(7)
N2	40(8)	56(8)	44(8)	12(6)	-6(6)	-15(6)
C1	36(9)	60(10)	60(11)	-9(8)	-3(8)	14(8)
C12	92(16)	60(11)	65(12)	6(9)	28(12)	-10(10)
C2	36(9)	51(9)	57(10)	14(8)	-8(8)	-1(7)
C18	60(12)	61(11)	59(11)	-3(9)	8(9)	-14(9)
C3	45(9)	50(9)	45(9)	-3(7)	9(7)	-8(7)
C23	32(8)	54(9)	56(10)	6(7)	6(7)	13(7)
C4	24(7)	48(9)	70(11)	16(8)	-2(7)	-1(6)

7.1.24 (4,4'-AzpyH₂)[UO₂Cl₄]

Tabelle 7.57: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
U1	0	0	5000	30.69(10)
Cl2	-2376(2)	-390(2)	7975.9(16)	45.8(3)
Cl3	-1482(3)	-2136(2)	4010.7(19)	55.2(4)
O1	2231(6)	-1997(5)	5312(5)	44.9(9)
C2	4120(9)	4586(7)	7650(7)	41.7(12)
C1	5615(9)	5390(8)	6939(7)	41.4(12)
N1	5350(7)	6956(7)	7498(6)	39.9(10)
C3	2362(8)	5450(7)	8909(6)	36.4(10)
C5	3695(10)	7811(8)	8731(7)	45.1(13)
N2	825(8)	4552(7)	9536(6)	48.6(12)
C4	2151(9)	7069(8)	9477(7)	42.9(12)

Tabelle 7.58: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von $(4,4'\text{-AzpyH}_2)[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
U1	28.60(14)	30.35(14)	33.03(15)	-13.87(10)	-4.37(9)	-1.50(9)
Cl2	51.2(7)	59.4(8)	32.8(6)	-34.4(7)	0.9(5)	-5.9(5)
Cl3	65.4(9)	71.9(10)	47.5(8)	-49.8(8)	-2.6(7)	-14.4(7)
O1	38.4(19)	40(2)	50(2)	-8.6(16)	-10.6(17)	-2.2(17)
C2	38(3)	34(2)	50(3)	-17(2)	-3(2)	-2(2)
C1	35(2)	41(3)	45(3)	-16(2)	0(2)	7(2)
N1	35(2)	48(2)	42(2)	-28(2)	-1.9(18)	-0.7(19)
C3	33(2)	42(3)	37(3)	-21(2)	-6(2)	5(2)
C5	48(3)	50(3)	44(3)	-30(3)	0(2)	-13(2)
N2	46(3)	48(3)	50(3)	-28(2)	4(2)	-5(2)
C4	39(3)	54(3)	36(3)	-25(2)	3(2)	-9(2)

Tabelle 7.59: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Synchrotron-Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[UO₂Cl₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
U1	5000	5000	5000	12.43(7)
Cl2	2624.7(14)	4595.5(12)	7996.3(9)	23.67(13)
Cl1	6492.4(15)	7147.8(13)	6009.7(10)	26.92(14)
O1	7252(4)	2994(4)	5338(3)	23.6(4)
N2	5883(5)	-498(4)	9555(4)	23.7(5)
C3	7400(5)	407(4)	8907(4)	20.0(5)
C4	9185(5)	-470(4)	7635(4)	22.3(5)
N1	10395(5)	1952(4)	7471(4)	22.5(4)
C1	8713(6)	2817(5)	8721(4)	24.5(5)
C5	10684(5)	357(5)	6912(4)	22.4(5)
C2	7159(5)	2052(5)	9480(4)	22.9(5)

Tabelle 7.60: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Synchrotron-Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[UO₂Cl₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
U1	11.42(8)	12.72(9)	13.20(8)	-0.48(4)	-2.14(4)	-5.43(5)
Cl2	24.8(3)	29.8(3)	19.4(3)	-2.5(2)	-2.1(2)	-15.3(3)
Cl1	30.2(3)	32.8(4)	24.5(3)	-5.1(3)	-3.0(3)	-20.1(3)
O1	22.5(9)	21.6(10)	25.8(10)	-0.6(8)	-8.2(8)	-6.2(8)
N2	22.4(11)	24.9(12)	26.3(11)	-0.6(10)	-2.8(10)	-13.9(11)
C3	16.8(10)	21.1(12)	22.2(11)	0.4(9)	-3.5(9)	-9.0(10)
C4	19.1(11)	20.4(12)	27.3(13)	-1.7(10)	-3.1(10)	-9.2(10)
N1	20.3(10)	26.4(12)	24.1(11)	-1.7(9)	-4.2(9)	-13.0(10)
C1	24.0(13)	29.3(14)	23.7(12)	-4.5(11)	-2.4(10)	-14.8(12)
C5	18.4(11)	23.2(13)	25.2(12)	-1.2(10)	-2.9(9)	-9.5(10)
C2	21.5(12)	27.0(14)	21.6(12)	-3.4(10)	-1.3(9)	-12.6(11)

7.1.25 (NEtApy)₂[Bi₂Br₈]Tabelle 7.61: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (NEtApy)₂[Bi₂Br₈]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	773.7(2)	9194.2(3)	7912.3(2)	46.18(11)
Bi2	1397.9(2)	10207.0(3)	10733.5(2)	43.32(11)
Br6	301.6(6)	8348.3(8)	9603.8(6)	50.4(2)
Br5	1853.3(6)	10930.6(9)	9156.9(7)	58.5(3)
Br1	-854.5(6)	10627.4(9)	7817.3(7)	57.0(3)
Br7	2726.9(6)	8819.1(10)	11112.4(8)	71.2(3)
Br3	-302.4(7)	7831.0(10)	6867.9(8)	69.7(3)
Br8	2218.9(7)	11984.6(9)	11544.7(7)	66.1(3)
Br2	1290.9(8)	10425.0(12)	6719.5(8)	87.3(4)
Br4	2050.8(7)	7689.2(11)	8005.2(10)	87.8(4)
C4	4013(7)	8834(10)	9292(7)	65(3)
C13	377(12)	5347(12)	8500(9)	104(5)
N4	3868(6)	10572(9)	8562(7)	94(3)
C2	5198(6)	9606(10)	8817(7)	70(3)
N1	-951(7)	4591(9)	8482(7)	85(3)
C5	4514(7)	7936(11)	9600(7)	76(3)
N3	5325(7)	7876(10)	9542(8)	96(4)
C3	4341(6)	9693(9)	8880(6)	58(3)
C14	-450(10)	5470(11)	8527(10)	98(5)
N2	1584(8)	4124(14)	8351(9)	137(5)
C1	5662(8)	8707(13)	9150(9)	92(4)
C11	180(9)	3372(11)	8392(9)	92(4)
C12	750(11)	4291(13)	8418(9)	99(5)
C15	-1886(10)	4710(14)	8531(11)	117(6)
C10	-624(9)	3544(11)	8432(9)	88(4)
C16	-2009(13)	4480(20)	9402(15)	186(10)
C6	6020(13)	7023(17)	10113(13)	150(2)
C7	5958(12)	6270(17)	9490(12)	158(2)

Tabelle 7.62: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{NEtApy})_2[\text{Bi}_2\text{Br}_8]$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi1	40.54(18)	44.9(2)	53.6(2)	-6.88(17)	10.86(15)	-3.89(15)
Bi2	34.76(17)	44.0(2)	51.1(2)	-2.54(16)	8.77(14)	0.53(15)
Br6	47.6(5)	42.1(5)	60.2(6)	1.2(4)	8.0(4)	-0.6(4)
Br5	56.6(6)	60.2(6)	59.1(6)	-3.9(5)	13.1(5)	-11.3(5)
Br1	58.2(5)	53.3(6)	62.2(6)	5.5(5)	18.9(5)	8.3(5)
Br7	47.8(5)	73.2(7)	93.6(8)	11.3(6)	16.8(5)	19.9(5)
Br3	54.7(6)	67.4(7)	83.2(8)	-26.2(6)	5.3(5)	-10.9(5)
Br8	62.1(6)	57.4(6)	77.0(7)	-15.4(6)	10.2(5)	-12.1(5)
Br2	89.5(8)	99.7(10)	77.6(8)	13.2(7)	28.4(7)	-26.4(7)
Br4	49.5(6)	74.0(8)	132.9(12)	-26.4(8)	2.6(7)	13.9(6)
C4	50(6)	79(8)	66(7)	1(6)	13(5)	-20(6)
C13	135(13)	61(9)	108(12)	8(8)	7(10)	-34(9)
N4	82(7)	86(8)	119(9)	18(7)	33(7)	18(6)
C2	53(6)	85(9)	82(8)	11(7)	33(6)	-10(6)
N1	101(8)	67(7)	80(7)	-11(6)	4(6)	4(6)
C5	74(8)	90(9)	66(7)	12(7)	18(6)	-26(7)
N3	71(7)	92(8)	129(10)	34(7)	31(7)	24(6)
C3	52(5)	62(7)	58(6)	-1(5)	9(5)	1(5)
C14	115(12)	48(8)	125(13)	2(7)	11(10)	-2(8)
N2	82(8)	167(14)	160(14)	34(11)	21(9)	3(9)
C1	63(7)	107(11)	114(11)	21(9)	33(7)	15(8)
C11	107(11)	50(7)	114(11)	7(7)	9(9)	13(7)
C12	119(12)	86(11)	81(10)	15(8)	-7(8)	4(10)
C15	100(11)	118(13)	120(13)	-44(11)	-9(10)	30(10)
C10	97(10)	54(8)	107(11)	-1(7)	8(8)	7(7)
C16	160(19)	230(30)	190(20)	10(20)	68(18)	44(18)
C6	150	150	150	-16(15)	31(14)	-43(13)
C7	150	150	150	20(15)	-23(14)	-43(13)

7.1.26 (MV)₃[BiBr₆]₂·2(H₂O)Tabelle 7.63: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (MV)₃[BiBr₆]₂ · 2 H₂O. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	0	0	5000	35.00(6)
Bi2	5000	5000	0	36.09(6)
Cl3	-2224.5(16)	1242.7(11)	6535.0(9)	56.2(3)
Cl2	-715.2(18)	1776.6(10)	3693.6(10)	56.5(3)
Cl4	7532.5(17)	3423.5(10)	879.6(10)	57.8(3)
Cl6	2743.8(17)	3841.1(10)	850.7(9)	53.3(3)
Cl1	2547.1(17)	751.4(12)	5659.4(10)	61.4(3)
Cl5	5729(2)	3641.7(10)	-1685.3(9)	63.0(3)
N2	4622(5)	2620(4)	3710(3)	53.2(9)
N3	9152(5)	26(3)	8829(3)	42.6(8)
N1	519(6)	4074(4)	7523(3)	55.5(10)
C23	5881(5)	6(3)	9752(3)	35.9(8)
C3	112(6)	4800(3)	5530(3)	43.0(9)
C22	7137(6)	-992(4)	9417(4)	49.6(11)
C13	4935(6)	4482(4)	4730(4)	50.5(11)
C1	734(8)	5087(4)	7230(4)	62.5(14)
C15	4464(9)	3600(5)	3225(4)	73.3(16)
C2	536(8)	5461(4)	6253(4)	58.9(13)
C25	7982(6)	992(4)	9141(4)	49.7(11)
C24	6344(6)	1016(4)	9607(4)	47.8(10)
C4	-101(7)	3753(4)	5862(4)	55.7(12)
C26	10885(6)	41(5)	8312(4)	59.0(13)
C6	735(9)	3689(5)	8601(4)	73.3(16)
C12	5104(7)	3451(4)	5205(4)	56.3(12)
C11	4969(7)	2532(5)	4686(4)	60.7(13)
C21	8755(6)	-964(4)	8951(4)	51.1(11)
C5	89(8)	3418(4)	6850(4)	60.8(13)
C14	4627(9)	4533(5)	3714(4)	72.6(17)
C16	4427(9)	1631(5)	3167(5)	75.9(16)
O1	3825(6)	1349(5)	7767(4)	98.6(16)

Tabelle 7.64: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{MV})_3[\text{BiBr}_6]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi1	38.42(12)	34.90(11)	32.18(11)	-3.16(8)	-3.63(8)	-10.98(9)
Bi2	47.50(13)	26.16(10)	32.46(11)	0.95(8)	-7.84(9)	-5.43(9)
Cl3	52.0(6)	64.7(7)	41.5(6)	-9.4(5)	-1.5(5)	0.1(5)
Cl2	77.0(8)	41.2(5)	52.7(6)	6.4(5)	-11.4(6)	-17.8(5)
Cl4	61.0(7)	48.5(6)	58.2(7)	2.8(5)	-22.5(5)	1.0(5)
Cl6	65.5(7)	46.7(6)	52.4(6)	5.1(5)	-8.4(5)	-23.0(5)
Cl1	54.2(7)	78.3(8)	62.7(7)	-1.7(6)	-13.9(5)	-33.2(6)
Cl5	104.7(11)	39.1(5)	37.8(6)	-2.1(4)	-3.5(6)	-10.0(6)
N2	43(2)	66(3)	48(2)	7.2(19)	-10.0(17)	-9.3(18)
N3	41.4(19)	52(2)	36.2(18)	3.9(15)	-8.3(14)	-14.4(16)
N1	62(3)	54(2)	48(2)	-2.0(18)	-2.9(18)	-13.1(19)
C23	39(2)	31.0(18)	38(2)	3.0(15)	-12.0(16)	-6.8(15)
C3	46(2)	38(2)	45(2)	-7.3(17)	-2.1(18)	-11.2(17)
C22	53(3)	31.6(19)	64(3)	-6.0(19)	-3(2)	-13.3(18)
C13	43(2)	62(3)	45(2)	17(2)	-7.6(19)	-13(2)
C1	87(4)	60(3)	49(3)	-8(2)	-10(3)	-34(3)
C15	92(5)	81(4)	45(3)	16(3)	-17(3)	-18(3)
C2	87(4)	49(3)	49(3)	-4(2)	-5(2)	-34(3)
C25	53(3)	41(2)	55(3)	7.1(19)	-2(2)	-16(2)
C24	48(2)	34(2)	59(3)	2.7(19)	-5(2)	-8.7(18)
C4	74(3)	43(2)	56(3)	-1(2)	-12(2)	-24(2)
C26	47(3)	83(4)	49(3)	1(2)	-4(2)	-22(3)
C6	93(4)	74(4)	44(3)	9(3)	-4(3)	-9(3)
C12	59(3)	65(3)	47(3)	22(2)	-16(2)	-18(2)
C11	65(3)	58(3)	60(3)	18(2)	-12(2)	-19(3)
C21	48(3)	44(2)	59(3)	-7(2)	-3(2)	-9(2)
C5	85(4)	45(2)	58(3)	2(2)	-17(3)	-22(3)
C14	108(5)	62(3)	48(3)	22(3)	-21(3)	-22(3)
C16	86(4)	76(4)	67(4)	-4(3)	-13(3)	-24(3)
O1	71(3)	151(5)	84(3)	-10(3)	-5(2)	-48(3)

7.1.27 (MV)₃[Bi₂Cl₉]₂(ICl₂)₃Tabelle 7.65: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (MV)₃[Bi₂Cl₉]₂(ICl₂)₃. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	6522.1(2)	3443.3(2)	2524.7(2)	6.87(4)
Cl1	4721.2(6)	4155.5(4)	1957.4(7)	13.84(16)
Cl2	7859.6(7)	4076.6(5)	1226.2(7)	16.34(17)
Cl3	7117.9(7)	4126.4(4)	4313.8(7)	13.84(16)
Cl4	8322.0(9)	2500	3081.3(9)	10.4(2)
Cl5	5201.1(9)	2500	3858.7(9)	13.0(2)
Cl6	5967.3(9)	2500	738.3(9)	11.4(2)
I1	2890.0(2)	2500	6188.3(2)	8.46(6)
I2	9755.8(2)	5767.8(2)	1102.5(2)	8.91(5)
Cl7	11269.2(7)	5781.8(4)	2756.8(7)	14.26(16)
Cl8	8147.3(7)	5803.0(4)	-372.8(7)	14.94(16)
Cl9	4371.3(9)	2500	7818.2(10)	14.0(2)
Cl10	1275.3(10)	2500	4673.6(9)	13.5(2)
N1	5270(2)	4203.2(14)	8116(2)	10.5(6)
N2	965(2)	4178.4(14)	3835(2)	10.0(6)
N3	2126(3)	2500	11223(3)	8.7(8)
N4	-2170(3)	2500	6923(3)	8.0(7)
C1	1013(4)	2500	11508(4)	14.9(10)
C2	150(4)	2500	10681(4)	14.4(10)
C3	434(4)	2500	9542(4)	8.8(9)
C4	-476(4)	2500	8630(4)	9.4(9)
C5	-1644(4)	2500	8880(4)	16.5(11)
C6	-2466(4)	2500	8020(4)	15.3(10)
C7	-1045(4)	2500	6656(4)	13.6(10)
C8	-191(4)	2500	7482(4)	15.4(10)
C9	1598(4)	2500	9275(4)	15.2(10)
C10	2429(4)	2500	10126(4)	14.7(10)
C11	3051(4)	2500	12105(4)	15.0(10)
C12	-3032(4)	2500	5995(4)	13.2(10)
C13	4165(3)	4308.3(18)	8388(3)	13.7(7)
C14	3305(3)	4335.1(19)	7557(3)	15.0(7)
C15	3581(3)	4243.8(16)	6419(3)	9.3(6)
C16	2668(3)	4237.7(16)	5511(3)	9.0(6)
C17	1502(3)	4196.0(18)	5785(3)	11.9(7)
C18	672(3)	4163.8(18)	4939(3)	12.5(7)
C19	2078(3)	4222.4(18)	3542(3)	12.1(7)
C20	2946(3)	4248.0(18)	4361(3)	13.2(7)
C21	4743(3)	4140.0(19)	6168(3)	15.2(7)
C22	5564(3)	4128.8(19)	7027(3)	13.8(7)
C23	44(3)	4127.1(18)	2952(3)	13.1(7)
C24	6168(3)	4178.1(19)	9036(3)	15.9(7)

Tabelle 7.66: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{MV})_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]_2(\text{ICl}_2)_3$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi1	5.26(6)	8.74(7)	6.59(7)	0.12(4)	-0.07(4)	0.15(4)
Cl1	8.7(3)	14.2(4)	18.7(4)	2.8(3)	0.2(3)	3.5(3)
Cl2	10.1(3)	27.7(4)	11.1(4)	6.6(3)	-2.8(3)	-6.6(3)
Cl3	16.6(4)	13.4(4)	11.6(4)	-3.1(3)	0.2(3)	-2.1(3)
Cl4	5.6(4)	12.8(5)	12.7(5)	0	0.3(4)	0
Cl5	5.8(5)	25.9(6)	7.4(5)	0	0.0(4)	0
Cl6	10.4(5)	15.8(5)	8.0(5)	0	-0.3(4)	0
I1	6.86(12)	10.29(13)	8.31(13)		0 2.08(10)	0
I2	8.00(9)	10.53(10)	8.22(10)	0.19(7)	0.83(7)	-0.25(7)
Cl7	10.3(3)	18.3(4)	14.1(4)	1.1(3)	-2.3(3)	0.3(3)
Cl8	13.4(4)	20.6(4)	10.8(4)	-0.2(3)	-2.0(3)	0.0(3)
Cl9	8.4(5)	19.9(6)	13.7(5)	0	-1.5(4)	0
Cl10	14.0(5)	17.1(5)	9.4(5)	0	-1.5(4)	0
N1	11.0(13)	11.3(14)	9.2(13)	-1.1(11)	-2.2(11)	-1.2(11)
N2	8.3(13)	11.4(14)	10.1(14)	1.5(11)	-4.1(11)	-0.5(10)
N3	5.0(17)	9.8(19)	11.3(19)	0	-2.6(15)	0
N4	6.6(17)	9.9(18)	7.4(18)	0	-3.6(14)	0
C1	9(2)	27(3)	8(2)	0	3.4(18)	0
C2	6(2)	29(3)	9(2)	0	0.0(17)	0
C3	10(2)	12(2)	4(2)	0	-1.8(17)	0
C4	6(2)	14(2)	8(2)	0	-1.0(17)	0
C5	5(2)	34(3)	10(2)	0	2.1(18)	0
C6	5(2)	29(3)	12(2)	0	2.2(18)	0
C7	9(2)	25(3)	7(2)	0	2.7(18)	0
C8	7(2)	28(3)	12(2)	0	0.9(18)	0
C9	10(2)	26(3)	10(2)	0	-0.3(18)	0
C10	8(2)	25(3)	11(2)	0	1.1(18)	0
C11	11(2)	25(3)	9(2)	0	-4.0(18)	0
C12	8(2)	19(2)	13(2)	0	-4.2(18)	0
C13	9.0(15)	20.7(18)	11.3(16)	-1.7(14)	0.5(13)	-2.7(13)
C14	8.2(15)	24.3(19)	12.6(17)	-4.9(15)	2.4(13)	-1.4(14)
C15	7.7(15)	10.3(15)	9.8(16)	0.2(13)	-1.6(12)	0.1(12)
C16	8.4(15)	9.9(15)	8.8(15)	0.1(12)	-1.7(12)	1.0(12)
C17	11.3(15)	15.9(17)	8.5(16)	-0.5(13)	0.8(13)	-0.1(13)
C18	9.4(15)	16.2(17)	12.0(16)	0.8(14)	0.6(13)	1.5(13)
C19	10.9(15)	16.9(17)	8.7(16)	2.3(13)	0.6(13)	-1.9(13)
C20	8.4(15)	19.5(18)	11.9(16)	-0.4(14)	3.1(13)	-1.1(13)
C21	10.3(16)	26(2)	9.8(16)	-1.8(14)	0.6(13)	2.6(14)
C22	8.4(15)	21.1(18)	12.1(17)	0.3(14)	2.2(13)	2.8(13)
C23	11.7(15)	16.8(18)	10.6(16)	3.0(14)	-5.6(13)	-2.2(13)
C24	13.4(16)	22.9(19)	11.1(17)	2.0(14)	-6.4(13)	2.4(14)

7.1.28 (MV) $_{\infty}^1$ [BiCl₂I₃]Tabelle 7.67: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (MV) $_{\infty}^1$ [BiCl₂I₃]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi2	0	0	0	56.0(3)
Bi1	0	0	5000	67.8(4)
I1	92.1(12)	2426.3(10)	5000	93.7(5)
I2	0	0	2458.2(15)	113.2(8)
Cl1	805(3)	1974(3)	0	65.2(9)
N1	3030(9)	1970(9)	2500	65(3)
C1	3040(10)	1198(9)	1755(9)	73(3)
C2	3812(9)	433(10)	1729(9)	70(3)
C3	4599(10)	401(10)	2500	56(3)
C6	2252(10)	2748(10)	2500	79(5)

Tabelle 7.68: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (MV) $_{\infty}^1$ [BiCl₂I₃].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi2	57.7(4)	57.7(4)	52.6(5)	0	0	0
Bi1	65.8(5)	65.8(5)	71.9(7)	0	0	0
I1	114.7(11)	70.1(7)	96.3(9)	0	0	3.6(7)
I2	128.3(12)	128.3(12)	82.9(12)	0	0	0
Cl1	72(2)	60(2)	64.2(18)	0	0	-2.0(16)
N1	74(5)	74(5)	45(5)	-1(4)	-1(4)	-8(6)
C1	75(7)	78(7)	66(6)	-15(5)	-8(6)	-9(6)
C2	72(7)	72(6)	66(6)	-12(5)	-13(5)	-8(5)
C3	65(4)	65(4)	40(5)	4(3)	4(3)	-18(6)
C6	92(8)	92(8)	53(8)	-7(6)	-7(6)	23(10)

7.1.29 (DpeH₂)[SbBr₅]Tabelle 7.69: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (DpeH₂)[SbBr₅]. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Sb1	7100.8(2)	11004.2(3)	5164.1(3)	25.43(11)
Br2	7781.4(3)	11055.4(5)	7001.3(4)	31.36(15)
Br4	6525.5(4)	10849.1(5)	3294.4(5)	33.41(16)
Br5	5847.5(3)	10509.1(5)	5850.4(5)	32.51(16)
Br3	8391.8(3)	11645.5(6)	4481.8(5)	33.78(17)
Br1	7397.7(3)	9053.1(5)	5109.7(5)	32.58(16)
N1	10841(3)	12998(4)	6120(4)	29.2(12)
N2	8647(3)	6799(4)	6885(4)	31.0(12)
C10	9416(3)	8485(5)	6470(4)	25.8(13)
C6	9642(3)	10338(5)	6306(4)	29.5(14)
C11	8772(3)	8580(5)	6873(4)	29.9(14)
C7	9851(3)	9365(5)	6273(4)	27.1(13)
C2	10794(3)	11208(5)	6099(4)	29.1(14)
C9	9647(4)	7497(5)	6288(5)	32.2(15)
C3	10075(3)	11245(5)	6208(4)	26.7(14)
C4	9762(3)	12198(5)	6273(5)	31.8(15)
C12	8401(3)	7720(5)	7074(5)	31.2(15)
C8	9262(4)	6675(5)	6495(5)	36.1(16)
C1	11170(4)	12099(5)	6061(5)	32.0(14)
C5	10156(3)	13069(5)	6218(5)	35.6(16)

Tabelle 7.70: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (DpeH₂)[SbBr₅].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Sb1	24.4(2)	23.5(2)	28.9(2)	-0.89(17)	5.28(16)	-0.07(17)
Br2	29.6(3)	34.0(4)	30.9(3)	-4.1(3)	5.3(3)	4.0(3)
Br4	39.7(4)	29.0(4)	31.4(3)	-0.7(3)	1.7(3)	2.9(3)
Br5	26.1(3)	27.4(4)	45.1(4)	1.9(3)	9.9(3)	-0.3(3)
Br3	27.4(3)	39.6(4)	35.4(3)	2.3(3)	8.9(3)	-0.1(3)
Br1	34.4(3)	26.6(3)	36.9(3)	-2.6(3)	3.1(3)	4.1(3)
N1	31(3)	26(3)	31(3)	-1(2)	2(2)	-5(2)
N2	34(3)	31(3)	28(3)	5(2)	5(2)	-4(2)
C10	25(3)	28(3)	25(3)	6(2)	4(2)	-3(3)
C6	29(3)	29(4)	31(3)	-2(3)	1(3)	4(3)
C11	37(4)	24(3)	29(3)	1(3)	3(3)	2(3)
C7	23(3)	32(3)	28(3)	3(3)	7(3)	2(3)
C2	35(4)	21(3)	31(3)	3(3)	2(3)	1(3)
C9	33(4)	28(3)	36(4)	-1(3)	7(3)	3(3)
C3	30(3)	29(4)	22(3)	0(2)	1(3)	-3(3)
C4	32(4)	24(3)	40(4)	-1(3)	7(3)	4(3)
C12	29(3)	35(4)	30(3)	-1(3)	7(3)	-1(3)
C8	49(4)	21(3)	39(4)	4(3)	7(3)	3(3)
C1	32(3)	33(4)	32(3)	3(3)	5(3)	-3(3)
C5	37(4)	26(4)	44(4)	5(3)	3(3)	8(3)

7.1.30 (4,4'-AzpyH₂)[BiCl₅]Tabelle 7.71: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[BiCl₅]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	9125(4)	7938(6)	3870(5)	54.8(17)
N4	10118(5)	4492(9)	3821(6)	86(3)
N3	10349(5)	5159(9)	3519(6)	85(3)
N2	11317(4)	1783(5)	3096(5)	54.9(17)
C7	10335(5)	2580(8)	3729(6)	58(2)
C1	9851(6)	6102(7)	3759(6)	66(3)
C5	9134(6)	6082(7)	3873(6)	62(2)
C2	10192(4)	7046(8)	3713(6)	60(2)
C8	10716(6)	1698(7)	3499(6)	61(2)
C6	10625(6)	3565(7)	3513(6)	61(2)
C10	11249(6)	3636(7)	3106(7)	61(2)
C9	11587(5)	2711(7)	2890(6)	60(2)
C3	9824(6)	7977(7)	3768(6)	61(2)
C4	8764(5)	7025(8)	3920(6)	57(2)
Bi1	2064.9(2)	997.3(2)	172.8(2)	40.73(10)
Cl5	836.9(12)	500.4(17)	832.5(17)	60.1(5)
Cl2	2727.2(13)	1037(2)	1948.1(15)	63.8(5)
Cl4	1455.2(14)	852.7(18)	-1678.9(15)	62.8(6)
Cl1	2348.1(12)	-1028.4(16)	108.4(15)	57.3(5)
Cl3	3350.4(11)	1768.8(16)	-463.3(15)	55.4(5)

Tabelle 7.72: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-AzpyH₂)[BiCl₅].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
N1	63(5)	37(3)	62(4)	-6(3)	-2(3)	15(3)
N4	74(6)	120(8)	64(5)	12(5)	14(4)	-47(6)
N3	72(6)	109(8)	73(5)	15(5)	0(5)	-32(6)
N2	61(4)	44(4)	59(4)	-7(3)	-2(3)	14(3)
C7	46(5)	72(6)	55(5)	0(4)	2(4)	4(4)
C1	96(8)	45(5)	50(4)	-18(4)	-25(5)	33(5)
C5	88(7)	35(4)	61(5)	-3(4)	-12(5)	2(4)
C2	38(4)	76(6)	66(5)	-18(5)	7(4)	11(4)
C8	77(7)	40(5)	64(5)	0(4)	3(5)	2(4)
C6	73(6)	52(5)	51(4)	-16(4)	-21(4)	24(5)
C10	77(6)	37(4)	65(5)	-2(4)	-13(5)	-2(4)
C9	60(5)	62(6)	58(5)	-3(4)	5(4)	5(4)
C3	81(7)	46(5)	56(5)	2(4)	-3(4)	-3(5)
C4	53(5)	58(5)	60(5)	-6(4)	-2(4)	0(4)
Bi1	41.23(15)	32.48(14)	48.37(15)	-1.77(14)	3.76(10)	-1.87(13)
Cl5	49.6(12)	46.0(11)	86.4(14)	6.6(11)	15.9(11)	-3.2(9)
Cl2	63.4(13)	66.4(13)	59.4(11)	-9.3(11)	-5.6(10)	16.0(11)
Cl4	81.3(16)	50.3(13)	54.6(11)	-2.4(9)	-4.3(10)	3.2(11)
Cl1	62.5(12)	38.9(9)	69.6(12)	-4.5(10)	1.8(10)	5.1(9)
Cl3	48.6(11)	50.1(11)	69.2(12)	-0.8(9)	13.8(9)	-0.3(9)

7.1.31 (3,3'-AzpyH₂)[FeCl₄]ClTabelle 7.73: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (3,3'-AzpyH₂)[FeCl₄]Cl. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Fe1	5226.8(3)	7500	5110.1(2)	15.60(6)
Cl1	6273.1(3)	6171.4(2)	4114.9(3)	22.07(6)
Cl2	1830.5(5)	7500	4838.2(4)	21.61(7)
Cl3	6460.3(6)	7500	7472.3(4)	24.21(8)
Cl4	13111.3(5)	7500	731.5(4)	22.38(7)
N1	10687.4(12)	5901.1(6)	1858.0(9)	18.90(14)
N2	5726.3(11)	5256.4(6)	-150.9(9)	18.02(13)
C1	8934.9(14)	5918.2(7)	903.3(10)	18.23(15)
C2	7514.1(13)	5178.9(6)	933.1(10)	16.53(14)
C3	7929.1(13)	4410.7(7)	1933.3(10)	18.07(14)
C4	9775.9(14)	4420.0(7)	2895.7(10)	19.55(15)
C5	11144.0(14)	5183.2(7)	2841.9(10)	19.94(15)

Tabelle 7.74: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (3,3'-AzpyH₂)[FeCl₄]Cl.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe1	15.56(8)	15.04(8)	16.22(9)	0	2.39(6)	0
Cl1	21.90(10)	21.04(10)	22.62(11)	-4.59(7)	1.07(7)	4.84(7)
Cl2	16.39(12)	22.68(14)	26.34(15)	0	5.04(10)	0
Cl3	29.73(15)	25.63(15)	16.56(14)	0	1.03(11)	0
Cl4	26.87(14)	17.56(12)	24.07(15)	0	8.21(11)	0
N1	18.3(3)	17.8(3)	20.3(3)	-1.5(2)	1.9(2)	-2.2(3)
N2	17.2(3)	18.2(3)	18.3(3)	-0.2(2)	1.2(2)	0.8(3)
C1	19.2(3)	17.3(3)	17.9(4)	-0.3(3)	1.7(3)	0.6(3)
C2	15.6(3)	17.0(3)	16.7(3)	-1.7(3)	1.2(3)	1.1(3)
C3	16.7(3)	17.1(3)	20.3(4)	-0.3(3)	2.2(3)	-0.2(3)
C4	18.3(3)	19.2(3)	20.4(4)	2.0(3)	0.6(3)	0.5(3)
C5	17.6(3)	21.4(4)	19.9(4)	-0.7(3)	-0.3(3)	-0.6(3)

7.1.32 (4,4'-HydpyH₂)[SnBr₆] · H₂O

Tabelle 7.75: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)[SnBr₆] · H₂O. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn01	5000	10000	10000	17.22(16)
Sn02	5000	5000	5000	17.60(16)
Br3	3433.7(4)	9650.3(4)	9253.6(5)	22.44(17)
Br4	4178.4(4)	4718.3(4)	5822.0(5)	26.72(18)
Br5	4768.1(4)	6595.7(4)	4973.4(5)	25.51(18)
Br6	3598.2(4)	4875.1(4)	3127.0(5)	25.33(18)
Br2	5488.0(4)	8805.9(4)	11328.0(5)	30.86(19)
Br1	4928.0(4)	8984.9(5)	8655.3(5)	30.99(19)
N2	1391(3)	6825(4)	9077(4)	24.3(11)
N3	3045(4)	7812(4)	7753(5)	28.4(12)
N4	2318(3)	8064(3)	7648(4)	21.5(10)
C2	3753(4)	7164(4)	7084(5)	23.2(13)
C8	2046(4)	7661(4)	8164(5)	21.7(13)
N1	2951(4)	6387(4)	5524(5)	27.1(12)
C3	2992(4)	7365(4)	7003(5)	19.9(12)
C9	1344(4)	7980(4)	8125(5)	20.8(12)
C7	2428(4)	6919(4)	8718(5)	21.0(12)
C5	2226(5)	6573(4)	5421(5)	27.4(14)
C6	2085(4)	6514(4)	9152(5)	26.4(14)
C4	2225(4)	7056(4)	6138(5)	26.1(14)
C10	1043(4)	7550(4)	8592(5)	23.0(13)
C1	3711(5)	6684(4)	6342(6)	29.6(14)
O1	2155(4)	5525(4)	3592(4)	42.8(14)

Tabelle 7.76: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{SnBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Sn01	14.6(3)	20.5(3)	10.4(3)	0.38(18)	3.6(2)	-0.84(19)
Sn02	14.6(3)	19.4(3)	14.3(3)	1.14(19)	5.7(2)	1.71(19)
Br3	15.1(3)	27.4(3)	17.0(3)	-0.5(2)	4.7(2)	-2.2(2)
Br4	26.8(3)	30.2(3)	26.9(3)	3.1(2)	17.7(3)	1.7(2)
Br5	28.2(3)	19.4(3)	24.3(3)	1.4(2)	12.5(3)	4.5(2)
Br6	19.7(3)	28.2(3)	15.9(3)	-0.1(2)	3.1(2)	1.4(2)
Br2	23.1(3)	36.0(4)	28.8(4)	16.9(3)	12.2(3)	7.2(3)
Br1	23.1(3)	40.6(4)	25.8(3)	-15.2(3)	12.1(3)	-6.0(3)
N2	18(2)	40(3)	19(3)	0(2)	13(2)	-4(2)
N3	22(3)	32(3)	23(3)	-2(2)	8(2)	-2(2)
N4	21(2)	26(2)	23(3)	-2(2)	15(2)	1(2)
C2	14(3)	32(3)	27(3)	-2(3)	13(2)	-1(2)
C8	19(3)	19(3)	18(3)	-5(2)	5(2)	-3(2)
N1	30(3)	27(3)	28(3)	-3(2)	19(2)	-4(2)
C3	19(3)	20(3)	18(3)	2(2)	10(2)	-1(2)
C9	15(3)	27(3)	18(3)	1(2)	8(2)	3(2)
C7	12(2)	29(3)	19(3)	-1(2)	8(2)	1(2)
C5	29(3)	25(3)	20(3)	-3(2)	10(3)	-6(3)
C6	28(3)	21(3)	17(3)	2(2)	6(3)	1(2)
C4	22(3)	26(3)	21(3)	-5(2)	7(3)	-5(3)
C10	16(3)	33(3)	19(3)	-2(2)	10(2)	0(2)
C1	32(4)	28(3)	30(4)	-1(3)	18(3)	-1(3)
O1	36(3)	51(3)	22(3)	-10(2)	5(2)	6(3)

Tabelle 7.77: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes (Rigaku) von (4,4'-HydpyH₂)[SnBr₆] · H₂O. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn01	5000	10000	5000	5.63(11)
Sn02	0	5000	5000	5.74(11)
Br03	1642.5(3)	4715.1(3)	5823.5(3)	11.81(12)
Br04	5820.3(3)	9652.2(3)	6567.9(3)	9.31(11)
Br05	-207.4(3)	3400.4(3)	4767.6(3)	11.33(12)
Br06	3724.2(3)	8985.3(3)	5079.2(3)	14.92(12)
Br07	4161.2(3)	11201.1(3)	5487.9(3)	14.74(12)
Br08	476.0(3)	5125.6(3)	3596.5(3)	11.10(11)
O009	1423(3)	5522(3)	7842(2)	24.1(9)
N00A	2571(3)	6389(3)	7048(3)	13.4(9)
N00B	7685(3)	6827(3)	8609(3)	11.8(9)
N00C	4714(2)	7813(3)	6956(2)	8.7(8)
N00D	5338(3)	8062(3)	7682(3)	10.2(8)
C00F	3189(3)	6567(3)	7772(3)	13.3(10)
C00G	3334(3)	7167(3)	6246(3)	10.0(10)
C00H	2638(3)	6672(3)	6295(3)	14.0(10)
C00I	3904(3)	7053(3)	7774(3)	9.3(9)
C00J	3996(3)	7357(3)	7003(3)	9.8(10)
C00K	6787(3)	7986(3)	8655(3)	11.4(10)
C00L	7552(3)	7551(3)	8956(3)	10.1(9)
C00M	6298(3)	6914(3)	7582(3)	8.5(9)
C00N	7078(3)	6510(3)	7924(3)	14.0(10)
C1	6119(3)	7663(3)	7953(3)	8.7(9)

Tabelle 7.78: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Mo-Datensatzes (Rigaku) von $(4,4'$ -HydpyH₂)[SnBr₆] · H₂O.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Sn01	8.7(2)	5.7(2)	3.4(2)	0.94(16)	3.14(16)	0.86(16)
Sn02	9.2(2)	4.6(2)	3.5(2)	-1.04(16)	1.88(16)	0.15(16)
Br03	9.8(2)	12.0(3)	11.5(2)	-1.37(19)	-0.66(17)	1.44(17)
Br04	13.3(2)	10.9(2)	3.6(2)	1.35(17)	2.22(16)	1.16(17)
Br05	16.1(2)	5.2(2)	13.1(2)	-2.95(18)	4.57(18)	-1.68(17)
Br06	14.7(2)	19.1(3)	10.1(2)	4.2(2)	1.90(19)	-7.80(19)
Br07	17.6(2)	15.8(3)	9.7(2)	-5.08(19)	1.85(19)	8.74(19)
Br08	17.5(2)	10.8(2)	7.1(2)	-0.74(18)	6.75(18)	-1.09(18)
O009	30(2)	30(2)	17(2)	-2.7(18)	13.9(17)	-12.2(18)
N00A	10(2)	11(2)	18(2)	-0.1(18)	2.0(17)	-3.8(16)
N00B	8.7(19)	17(2)	9(2)	3.3(17)	1.3(16)	1.4(16)
N00C	9.8(19)	12(2)	3.7(19)	1.1(16)	0.5(15)	-1.7(15)
N00D	11.2(19)	9(2)	8(2)	-4.0(16)	-1.1(15)	-1.6(15)
C00F	18(2)	9(2)	12(3)	0(2)	3(2)	5.9(19)
C00G	17(2)	10(2)	4(2)	0.6(18)	3.0(18)	0.9(18)
C00H	14(2)	14(3)	13(3)	3(2)	0.5(19)	1.8(19)
C00I	13(2)	10(2)	6(2)	3.6(18)	4.0(18)	4.5(18)
C00J	10(2)	6(2)	12(2)	-0.5(19)	0.2(18)	4.5(17)
C00K	12(2)	13(3)	10(2)	0.1(19)	2.4(19)	-4.7(19)
C00L	14(2)	10(2)	7(2)	2.8(19)	4.0(18)	-2.9(18)
C00M	12(2)	9(2)	3(2)	3.7(18)	-1.8(17)	-4.7(18)
C00N	18(2)	11(3)	15(3)	1(2)	7(2)	-1(2)
C1	13(2)	11(2)	4(2)	3.5(18)	6.6(18)	-2.2(18)

Tabelle 7.79: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Ag-Datensatzes (Rigaku) von (4,4'-HydpyH₂)[SnBr₆] · H₂O. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Sn2	0	5000	5000	9.11(8)
Sn1	5000	0	5000	8.90(8)
Br6	-1642.6(2)	4715.0(2)	4176.5(2)	15.40(8)
Br3	5820.6(2)	348.2(2)	6567.8(2)	12.77(8)
Br4	-207.4(2)	6600.0(2)	4768.1(2)	14.79(8)
Br2	3723.8(2)	1013.9(2)	5079.1(2)	18.13(9)
Br5	-476.3(2)	5124.9(2)	6403.3(2)	14.35(8)
Br1	5838.2(2)	1201.3(2)	4511.6(2)	18.19(9)
N1	2570.3(18)	3609(2)	7044.8(18)	16.1(6)
O1	1428.0(18)	4478(2)	7838.1(17)	26.6(6)
N3	4711.3(17)	2185(2)	6953.3(17)	13.5(6)
C5	3188(2)	3430(2)	7776(2)	16.3(7)
N2	7684.6(18)	3179(2)	8606.3(17)	14.5(6)
N4	5338.4(18)	1932.3(19)	7684.3(17)	13.2(6)
C9	6781(2)	2014(2)	8660(2)	14.0(7)
C8	6118(2)	2340(2)	7962(2)	11.7(6)
C2	3333(2)	2837(2)	6252(2)	15.4(7)
C10	7557(2)	2453(2)	8962(2)	15.3(7)
C4	3905(2)	2945(2)	7776(2)	14.9(7)
C7	6298(2)	3082(2)	7576(2)	12.9(7)
C1	2641(2)	3327(2)	6292(2)	17.6(7)
C6	7076(2)	3490(2)	7922(2)	15.0(7)
C3	3993(2)	2640(2)	7005(2)	13.0(7)

Tabelle 7.80: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Ag-Datensatzes (Rigaku) von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)[\text{SnBr}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Sn2	10.96(14)	7.60(17)	8.39(14)	1.18(11)	2.02(11)	0.06(12)
Sn1	10.50(14)	8.55(17)	8.19(14)	-0.55(11)	3.45(11)	-0.91(12)
Br6	11.93(14)	14.92(19)	16.82(15)	1.26(13)	-0.35(12)	-1.47(12)
Br3	15.39(14)	13.80(18)	8.70(14)	-1.48(11)	2.60(11)	-1.10(13)
Br4	18.43(15)	8.20(17)	17.81(16)	2.97(12)	5.07(12)	1.85(13)
Br2	16.76(15)	22.3(2)	14.18(15)	-4.03(13)	2.33(12)	7.87(14)
Br5	19.69(15)	13.54(18)	11.56(14)	0.79(12)	7.24(12)	0.91(13)
Br1	19.84(16)	18.8(2)	14.25(15)	4.77(13)	1.77(13)	-8.84(14)
N1	13.1(13)	14.5(17)	21.0(14)	1.2(12)	5.4(11)	5.0(12)
O1	30.9(14)	30.8(18)	21.5(13)	6.5(12)	13.1(11)	12.4(13)
N3	14.6(13)	16.6(17)	9.1(12)	-1.7(11)	2.7(10)	1.3(12)
C5	19.6(16)	13.8(19)	17.3(16)	-1.8(14)	8.0(13)	-3.7(14)
N2	11.3(12)	18.1(17)	13.7(13)	-3.3(12)	2.6(11)	-3.4(12)
N4	13.0(12)	11.1(16)	14.2(13)	2.5(11)	1.3(11)	0.2(12)
C9	15.4(15)	12.8(18)	14.2(15)	1.0(13)	4.8(13)	2.1(14)
C8	13.0(14)	8.9(18)	13.2(15)	-4.4(12)	3.7(12)	2.5(13)
C2	17.5(15)	13.6(19)	11.3(15)	-2.5(13)	-2.7(13)	-3.4(14)
C10	13.3(14)	18(2)	13.5(15)	0.2(13)	0.9(12)	2.2(14)
C4	17.5(15)	11.0(18)	13.2(15)	-1.3(13)	-0.8(13)	-5.1(14)
C7	15.8(15)	10.3(18)	12.9(15)	-0.6(13)	4.4(13)	2.7(13)
C1	15.7(15)	15.4(19)	18.2(16)	-0.6(14)	-1.2(13)	-1.3(14)
C6	20.5(16)	11.6(18)	15.0(15)	-0.8(13)	8.2(13)	0.1(14)
C3	13.0(14)	7.0(17)	16.8(16)	1.4(13)	0.2(13)	-1.6(13)

7.1.33 $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$

Tabelle 7.81: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 1. Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi01	10000	5000	5000	32.12(18)
Br02	8648.1(7)	5000	1731.2(12)	32.2(2)
I03	5000	5000	5000	90.1(7)
Br04	8624.8(7)	5000	6437.8(14)	36.6(2)
Br05	10000	2939.7(7)	5000	43.8(3)
Br06	6106.3(17)	5000	8266(4)	105.8(8)
N007	7550(6)	3251(6)	3491(10)	52.9(19)
N008	5435(5)	1846(7)	-40(10)	52.2(18)
C009	7018(5)	2044(7)	1416(10)	40.8(17)
C00A	6118(6)	2327(7)	1156(10)	44.9(18)
C00B	7720(6)	2512(7)	2579(11)	48(2)
C00C	5958(7)	3048(7)	2141(14)	54(2)
C00D	6702(8)	3511(8)	3271(15)	62(3)

Tabelle 7.82: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 1. Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi01	31.7(3)	25.7(3)	36.3(3)	0	8.9(2)	0
Br02	32.5(5)	31.7(5)	27.1(4)	0	3.9(4)	0
I03	84.8(11)	25.7(5)	202(2)	0	102.6(14)	0
Br04	40.7(6)	35.4(5)	40.3(5)	0	22.5(4)	0
Br05	31.6(5)	22.9(5)	67.2(7)	0	5.6(5)	0
Br06	86.9(14)	67.3(12)	181(3)	0	69.1(16)	0
N007	58(5)	53(4)	52(4)	-12(3)	24(4)	-31(4)
N008	35(4)	64(5)	53(4)	-16(4)	10(3)	2(3)
C009	32(4)	53(5)	40(4)	-5(3)	16(3)	-11(3)
C00A	39(4)	57(5)	36(4)	5(3)	10(3)	-2(4)
C00B	34(4)	64(6)	47(4)	-12(4)	16(3)	-16(4)
C00C	49(5)	43(5)	70(6)	3(4)	22(4)	1(4)
C00D	76(7)	43(5)	77(7)	-4(5)	39(6)	1(5)

Tabelle 7.83: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 2. Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi01	5018(3)	5000	136(5)	50.4(3)
I02	5027(9)	10000	10110(20)	140.0(14)
Br03	6425(5)	5000	-1178(8)	67.5(19)
Br04	3679(4)	5000	-3147(7)	63.4(19)
Br05	6366(4)	5000	3373(7)	61.6(19)
Br06	5017(6)	7055.2(12)	156(12)	74.1(6)
Br07	3611(4)	5000	1524(8)	67.6(19)
Br08	6114(11)	10000	13290(30)	187(8)
Br09	3968(12)	10000	6840(20)	160(6)
N00B	4590(20)	6793(19)	5130(40)	76(9)
N00C	2590(30)	8290(30)	1800(50)	106(16)
C00D	6180(30)	7340(40)	6270(50)	81(14)
C00E	2990(20)	7060(30)	3710(50)	64(9)
C00F	6790(40)	8500(40)	8280(70)	101(16)
N00G	5494(16)	6920(40)	5030(50)	129(19)
N00H	7590(30)	8190(40)	8580(60)	100(14)
C00I	2290(30)	7480(40)	2550(50)	79(15)
C00J	6990(30)	7020(30)	6560(50)	91(15)
C00K	7690(40)	7480(30)	7640(70)	97(18)
C00N	3430(40)	8450(40)	1880(60)	91(14)
C9	5970(30)	8000(20)	7210(60)	84(13)
C12	3940(30)	7290(30)	4000(50)	64(10)
C13	4070(40)	8100(40)	3090(60)	107(18)

Tabelle 7.84: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 2. Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi01	49.3(5)	41.5(4)	54.3(5)	0	11.3(3)	0
I02	135(2)	50.7(10)	291(4)	0	146(3)	0
Br03	76(5)	64(4)	71(4)	0	38(4)	0
Br04	74(4)	53(4)	52(3)	0	10(3)	0
Br05	51(3)	68(5)	53(3)	0	2(3)	0
Br06	57.6(10)	42.0(8)	107.4(14)	0(4)	11.3(9)	-2(4)
Br07	71(5)	64(4)	76(5)	0	36(4)	0
Br08	133(11)	138(13)	290(20)	0	73(13)	0
Br09	165(13)	115(10)	243(16)	0	124(12)	0
N00B	110(20)	52(11)	87(18)	14(12)	60(17)	16(13)
N00C	130(40)	110(30)	80(20)	30(20)	40(20)	80(30)
C00D	49(18)	120(30)	60(20)	3(19)	-3(14)	29(19)
C00E	33(12)	90(30)	70(20)	-3(18)	26(12)	4(14)
C00F	110(30)	60(20)	150(40)	0(20)	60(30)	-20(20)
N00G	27(11)	220(50)	110(20)	-70(30)	-13(12)	37(17)
N00H	57(16)	120(30)	110(30)	10(20)	9(16)	-30(20)
C00I	44(16)	130(40)	56(16)	12(19)	13(13)	10(20)
C00J	110(30)	80(30)	70(20)	-30(20)	10(20)	-40(20)
C00K	70(30)	90(30)	150(40)	-20(30)	50(30)	-40(20)
C00N	100(30)	100(30)	90(20)	30(20)	60(20)	30(20)
C9	100(30)	34(11)	110(30)	23(15)	30(20)	5(14)
C12	61(19)	63(17)	70(20)	-17(15)	30(15)	19(16)
C13	90(30)	150(40)	90(30)	40(30)	40(20)	-10(30)

Tabelle 7.85: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 3. Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	10000	5000	5000	34.2(2)
Br2	8649.9(8)	5000	1735.4(15)	40.1(3)
I1	5000	5000	5000	106.8(9)
Br1	8602.6(9)	5000	6407.3(17)	44.7(3)
Br3	10000	2929.1(9)	5000	52.4(4)
Br4	6083.5(19)	5000	8254(5)	121.4(11)
N2	5438(6)	1840(8)	-38(13)	65(3)
C4	7025(6)	2031(8)	1412(13)	50(2)
N1	7538(7)	3240(8)	3460(12)	65(3)
C5	7712(7)	2487(9)	2582(14)	60(3)
C3	6129(7)	2311(8)	1159(13)	53(2)
C1	6690(9)	3516(9)	3246(17)	68(3)
C2	5964(9)	3035(9)	2110(16)	64(3)

Tabelle 7.86: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 3. Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6](\text{IBr}_2)$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Bi1	33.2(3)	28.4(3)	37.4(4)	0	7.8(3)	0
Br2	39.6(6)	39.5(6)	34.0(7)	0	3.8(5)	0
I1	97.2(13)	30.8(7)	239(3)	0	117.1(17)	0
Br1	48.2(7)	43.3(6)	48.7(8)	0	24.6(6)	0
Br3	37.4(6)	29.4(6)	78.1(10)	0	4.7(6)	0
Br4	96.8(17)	72.9(14)	215(3)	0	80(2)	0
N2	41(4)	87(7)	65(6)	-13(5)	16(4)	7(4)
C4	40(5)	58(6)	50(6)	-10(5)	16(4)	-11(4)
N1	65(6)	71(6)	60(6)	-12(5)	25(5)	-36(5)
C5	36(4)	81(8)	62(7)	-7(6)	16(4)	-16(5)
C3	41(5)	65(7)	45(5)	4(5)	7(4)	-4(5)
C1	86(8)	48(6)	78(8)	-14(6)	41(7)	-13(6)
C2	67(7)	59(7)	66(7)	6(6)	23(6)	11(6)

7.1.34 $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$

Tabelle 7.87: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Br}_6](\text{Br}_3)$. U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	5000	5000	5000	23.59(14)
Sb1	5000	5000	5000	23.59(14)
Br2	6377.5(3)	5000	8339.7(7)	27.74(15)
Br1	3730.9(4)	5000	6645.8(7)	29.70(16)
Br3	5000	2952.8(4)	5000	37.36(18)
Br4	0	5000	5000	62.8(5)
Br5	-1288.7(9)	5000	2046(2)	94.1(4)
N1	428(2)	1898(3)	-16(5)	37.4(8)
N2	2480(3)	3379(4)	3596(6)	52.6(12)
C1	1096(3)	2395(3)	1212(5)	33.9(9)
C5	1974(3)	2157(4)	1435(6)	35.9(9)
C2	937(4)	3130(4)	2259(7)	43.8(10)
C4	2652(3)	2668(4)	2630(6)	45.2(11)
C3	1647(4)	3603(4)	3439(7)	52.4(13)

Tabelle 7.88: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi1	22.06(19)	21.25(19)	25.58(19)	0	6.58(13)	0
Sb1	22.06(19)	21.25(19)	25.58(19)	0	6.58(13)	0
Br2	26.1(3)	28.7(3)	24.5(2)	0	4.72(19)	0
Br1	32.6(3)	29.3(3)	30.6(3)	0	15.6(2)	0
Br3	29.3(3)	24.7(3)	52.4(4)	0	8.4(2)	0
Br4	58.3(8)	34.2(6)	118.5(12)	0	59.0(8)	0
Br5	71.9(7)	79.2(8)	121.5(11)	0	24.3(7)	0
N1	30.2(17)	44(2)	35.2(17)	-6.7(15)	8.6(14)	-0.6(15)
N2	61(3)	56(3)	43(2)	-13(2)	21(2)	-35(2)
C1	35(2)	35(2)	28.1(17)	3.8(15)	8.3(15)	-4.0(17)
C5	33(2)	43(2)	32.3(19)	-2.7(17)	13.1(16)	-7.1(18)
C2	48(3)	37(2)	49(3)	0(2)	22(2)	-1(2)
C4	34(2)	63(3)	38(2)	-1(2)	12.7(18)	-18(2)
C3	68(3)	39(3)	56(3)	-12(2)	30(3)	-19(3)

7.1.35 $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$

Tabelle 7.89: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	916(9)	1764(6)	2575(6)	97(2)
N2	-460(9)	3056(7)	4559(5)	101(2)
C1	6(10)	2602(6)	3906(6)	80(2)
C2	1104(12)	1916(7)	4078(7)	101(3)
C3	1502(12)	1494(8)	3384(8)	108(3)
C4	-121(11)	2442(7)	2382(6)	89(3)
C5	-600(9)	2867(6)	3039(5)	79(2)
Bi1	0	0	0	54.05(15)
I1	1978.6(8)	0	-1369.3(5)	67.5(2)
I2	2904.7(8)	0	1493.1(5)	73.2(2)
I3	0	2128.1(4)	0	79.9(2)
I4	7877.1(15)	5000	1179.4(8)	118.3(4)
I5	10000	5000	0	93.3(4)

Tabelle 7.90: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiI}_6](\text{I}_3)$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N1	95(5)	111(6)	86(5)	-35(5)	18(5)	-2(5)
N2	108(6)	123(7)	69(4)	4(4)	17(4)	19(5)
C1	79(5)	96(6)	70(5)	-10(4)	26(4)	-14(4)
C2	106(7)	102(7)	90(7)	5(6)	10(6)	10(6)
C3	108(8)	92(7)	120(9)	-21(6)	16(7)	12(5)
C4	90(6)	110(7)	60(5)	-22(5)	0(4)	9(5)
C5	81(5)	79(5)	73(5)	-14(4)	10(4)	6(4)
Bi1	61.2(3)	43.8(2)	61.6(3)	0	23.1(2)	0
I1	73.1(4)	62.1(4)	77.9(4)	0	39.6(4)	0
I2	57.7(4)	74.1(4)	83.7(5)	0	6.6(3)	0
I3	129.6(7)	43.9(3)	70.2(4)	0	30.6(4)	0
I4	145.1(10)	106.1(7)	100.6(7)	0	20.3(7)	0
I5	124.2(9)	48.1(5)	88.5(8)	0	-17.8(7)	0

7.1.36 (4,4'-HydpyH₂)_{2∞}¹[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br₁₀] · 1/2 (H₂O)Tabelle 7.91: Atomkoordinaten (x10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å²x10³) mit Standardabweichung des 1. Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)_{2∞}¹[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br₁₀]^{1/2}(H₂O). U_{eq} ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten Tensors U_{ij}.

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	6877.9(6)	7409.8(7)	3788.4(4)	51.8(3)
Sb1	6877.9(6)	7409.8(7)	3788.4(4)	51.8(3)
Sb2	1105.4(9)	7393.9(9)	3940.3(5)	49.1(4)
Br1	6902(2)	8945.8(13)	3816.6(14)	67.5(9)
Br9	1091(3)	5883.2(13)	3953.7(13)	68.9(9)
Br10	1141(3)	8924.0(13)	3925.7(13)	70.6(10)
Br4	6977(2)	5833.5(14)	3860.1(14)	68.5(9)
Br5	6585.8(14)	7480.6(19)	4883.7(8)	66.3(6)
Br8	2722.3(15)	7355.7(17)	3738.8(11)	77.6(8)
Br7	672.4(16)	7423.5(17)	3013.3(8)	71.2(7)
Br3	7158.7(18)	7426(2)	2782.1(9)	78.1(8)
Br2	5145.5(17)	7317.3(18)	3625.7(12)	85.5(9)
Br6	8831.1(14)	7481.2(18)	3970.1(8)	71.0(6)
C1	3590(30)	4280(20)	2393(13)	81(13)
C3	4010(20)	4738(12)	3207(11)	56(7)
C2	3760(20)	4162(16)	2886(12)	67(10)
C8	4230(20)	5559(15)	4307(12)	63(8)
N3	4185(15)	4647(12)	3683(7)	70(6)
C10	4380(40)	6410(20)	4957(13)	93(12)
C17	4110(30)	10371(14)	3216(15)	82(12)
C13	4300(30)	9118(18)	4249(17)	92(12)
N4	4632(16)	5186(15)	3943(10)	94(8)
C7	3310(20)	5526(13)	4396(13)	66(9)
N7	4712(16)	9210(14)	3802(12)	92(8)
C20	3490(20)	10120(20)	2279(15)	81(12)
N6	3580(30)	10796(17)	2453(16)	98(12)
C19	3720(20)	9546(19)	2561(16)	78(10)
C12	3410(20)	9138(16)	4269(12)	74(9)
C5	3770(30)	5535(17)	2468(19)	84(12)
N5	3500(20)	8910(20)	5122(14)	126(15)
C18	4070(20)	9688(14)	3035(13)	59(8)
C11	3030(30)	9040(20)	4725(19)	99(15)
C4	3950(30)	5454(16)	2969(18)	97(12)
C14	4780(40)	9040(20)	4680(17)	99(15)
N1	3576(18)	4933(16)	2211(14)	84(10)
C9	4780(30)	6005(17)	4617(13)	69(9)
C16	3890(30)	10926(18)	2900(20)	96(14)
C6	3020(30)	5967(17)	4741(18)	83(13)
N8	4274(18)	9097(13)	3324(10)	91(9)
C15	4360(30)	8890(20)	5116(17)	104(14)
N2	3530(20)	6376(14)	5042(12)	80(10)
O1	5000	8091(19)	2500	146(14)

Tabelle 7.92: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 1. Datensatzes von $(4,4'$ -HydpyH₂)₂∞¹[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br₁₀]_{1/2}(H₂O).

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi1	53.9(5)	50.9(6)	50.6(5)	-1.5(6)	2.6(5)	-2.5(6)
Sb1	53.9(5)	50.9(6)	50.6(5)	-1.5(6)	2.6(5)	-2.5(6)
Sb2	50.0(7)	48.8(8)	48.3(8)	-0.6(8)	0.0(7)	2.5(9)
Br1	70.9(19)	48.9(13)	83(2)	2.0(15)	10(2)	-0.4(13)
Br9	74(2)	54.0(14)	79(2)	-4.7(13)	-11(2)	2.7(16)
Br10	80(2)	49.4(13)	82(3)	2.7(13)	-10(2)	5.0(14)
Br4	81(2)	50.4(14)	74(2)	-5.0(14)	0(2)	-1.4(14)
Br5	73.2(14)	72.7(15)	52.9(12)	4.2(16)	3.2(11)	-8.7(16)
Br8	55.5(13)	83.8(19)	93.4(18)	3(2)	12.6(14)	5.0(15)
Br7	85.0(16)	80.4(16)	48.1(12)	1.3(16)	-5.7(12)	-1.4(17)
Br3	101.2(19)	78.4(18)	54.5(13)	0.5(16)	11.5(12)	0(2)
Br2	55.0(14)	95(2)	106(2)	10.5(18)	-7.7(15)	-5.2(16)
Br6	60.8(13)	87.0(16)	65.1(14)	-7.0(17)	2.5(11)	-0.4(18)
C1	110(40)	100(20)	40(20)	-8(16)	-10(20)	10(20)
C3	53(17)	60(14)	60(20)	-6(13)	-8(17)	9(14)
C2	80(30)	79(17)	40(20)	2(14)	-4(18)	13(16)
C8	54(19)	87(18)	46(17)	-1(15)	-28(15)	-4(13)
N3	91(18)	100(15)	20(11)	9(10)	-11(11)	13(13)
C10	110(40)	120(30)	50(20)	-15(19)	-20(20)	-30(20)
C17	80(30)	61(16)	100(30)	-12(17)	20(20)	19(17)
C13	80(30)	90(20)	100(30)	30(20)	30(30)	-6(19)
N4	57(14)	150(20)	78(19)	-46(18)	-14(14)	8(15)
C7	70(20)	48(14)	80(20)	4(14)	-21(18)	-2(14)
N7	45(13)	120(20)	110(20)	28(19)	-3(17)	-7(14)
C20	60(20)	150(30)	40(20)	20(20)	-19(16)	-20(20)
N6	120(30)	90(20)	90(30)	-3(18)	0(20)	-18(19)
C19	50(20)	130(20)	50(20)	-15(19)	-3(18)	19(18)
C12	100(30)	80(19)	45(17)	25(15)	11(18)	12(19)
C5	90(30)	80(20)	90(30)	20(20)	0(20)	25(19)
N5	80(30)	220(40)	80(20)	50(30)	-30(20)	-30(20)
C18	42(17)	75(17)	60(20)	8(14)	8(15)	-11(14)
C11	90(30)	100(30)	110(40)	10(20)	-40(30)	-30(20)
C4	100(30)	80(20)	120(40)	0(20)	-10(30)	-10(20)
C14	110(40)	120(30)	70(30)	20(20)	-50(30)	0(20)
N1	90(20)	100(20)	60(20)	12(16)	13(17)	7(17)
C9	60(20)	100(20)	50(20)	1(16)	0(20)	-9(18)
C16	70(30)	80(20)	140(40)	-10(20)	-10(30)	-20(20)
C6	50(20)	70(20)	130(40)	-20(20)	10(20)	-1(16)
N8	130(30)	65(15)	74(18)	-19(14)	23(18)	1(15)
C15	60(30)	170(40)	80(30)	50(30)	-10(20)	10(30)
N2	100(30)	54(15)	80(20)	-14(12)	10(20)	5(14)
O1	180(40)	130(30)	130(30)	0	-50(30)	0

Tabelle 7.93: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 2. Datensatzes von $(4,4'$ -HydpyH₂)₂ ∞ ¹[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₀]^{1/2}(H₂O). U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Sb2	8892.4(4)	7359.1(4)	3946.5(2)	12.59(14)
Br6	8398.6(7)	7532.8(6)	5115.3(4)	18.1(2)
Bi1	8110.5(3)	7621.4(3)	6212.4(2)	14.32(12)
Sb1	8110.5(3)	7621.4(3)	6212.4(2)	14.32(12)
O1	5000	8074(8)	2500	38(3)
Br10	9322.7(7)	7382.7(7)	3009.6(4)	20.2(2)
Br3	6145.4(7)	7555.0(7)	6036.8(4)	21.8(2)
Br8	8897.0(9)	5839.5(6)	3963.5(5)	21.0(2)
Br1	8003.7(8)	9211.2(6)	6126.4(5)	20.5(3)
Br2	9861.4(8)	7721.6(8)	6367.1(5)	28.5(3)
Br4	7856.8(8)	7602.2(7)	7227.1(4)	23.9(2)
Br7	8865.1(9)	8894.7(6)	3915.8(5)	22.4(3)
Br9	7254.6(7)	7324.7(7)	3746.5(5)	24.6(2)
N1	6443(7)	4885(7)	2197(4)	24(2)
N4	6464(7)	6404(6)	5056(4)	23(2)
C6	6991(9)	5958(7)	4777(5)	21(3)
N6	5690(8)	9067(7)	3316(5)	32(3)
C17	5860(9)	10367(8)	3205(6)	26(3)
C2	6014(10)	5433(7)	2961(6)	26(3)
N3	5350(7)	5188(7)	3940(4)	30(3)
C10	5592(9)	6428(7)	4984(5)	25(3)
N2	5811(7)	4628(6)	3688(4)	24(2)
C9	5211(10)	6002(9)	4622(5)	28(3)
C5	6458(9)	4205(7)	2406(5)	23(3)
N8	6537(9)	8995(9)	5133(5)	38(3)
N5	6431(10)	10781(7)	2432(5)	37(3)
C16	6116(10)	10920(7)	2900(5)	27(3)
C3	6022(9)	4721(7)	3189(5)	20(2)
N7	5276(8)	9168(7)	3781(5)	32(3)
C8	5738(10)	5547(7)	4324(5)	24(3)
C12	6615(9)	9098(7)	4241(6)	26(3)
C11	7010(10)	9037(7)	4695(5)	27(3)
C19	6293(10)	9510(9)	2549(6)	33(3)
C20	6527(11)	10091(10)	2263(6)	36(4)
C14	5221(8)	9017(8)	4671(5)	24(3)
C13	5715(9)	9098(7)	4216(5)	23(3)
C15	5649(12)	8965(9)	5099(6)	38(4)
C7	6652(9)	5533(7)	4412(4)	20(2)
C4	6251(9)	4097(7)	2896(5)	23(3)
C18	5942(10)	9628(9)	3037(6)	32(3)
C1	6230(11)	5482(8)	2474(6)	29(3)
Br5	8060.5(8)	6081.1(6)	6177.2(5)	21.2(3)

Tabelle 7.94: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 2. Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)₂∞¹[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br₁₀]^{1/2}(H₂O).

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Sb2	12.8(3)	14.6(3)	10.4(3)	-1.2(3)	-0.1(2)	-1.4(3)
Br6	21.6(5)	16.5(5)	16.3(4)	-0.8(4)	0.7(4)	-2.5(4)
Bi1	14.6(2)	13.9(2)	14.4(2)	-1.60(18)	1.74(16)	-0.94(18)
Sb1	14.6(2)	13.9(2)	14.4(2)	-1.60(18)	1.74(16)	-0.94(18)
O1	45(9)	29(8)	42(8)	0	9(7)	0
Br10	25.3(5)	21.9(5)	13.3(4)	-0.9(4)	1.1(4)	-0.9(5)
Br3	16.2(5)	26.8(6)	22.4(5)	-4.5(5)	1.3(4)	1.2(5)
Br8	21.7(6)	16.8(5)	24.5(6)	-2.6(4)	2.3(5)	-1.4(4)
Br1	22.9(6)	16.3(5)	22.3(6)	-3.0(4)	0.4(5)	-1.0(4)
Br2	16.3(5)	31.6(7)	37.6(6)	3.5(5)	-1.5(5)	-0.8(5)
Br4	32.4(6)	21.2(5)	18.2(5)	-0.7(5)	6.0(4)	-0.3(5)
Br7	29.3(7)	16.0(5)	22.0(6)	1.4(4)	4.5(5)	-2.0(5)
Br9	16.3(5)	26.0(6)	31.4(6)	2.0(6)	-4.7(4)	-2.0(5)
N1	24(6)	38(7)	11(5)	2(4)	2(4)	-4(5)
N4	20(6)	28(6)	20(5)	-5(4)	1(4)	-1(4)
C6	17(6)	15(5)	30(7)	-3(5)	-9(5)	2(4)
N6	17(5)	30(6)	49(8)	-6(6)	7(5)	2(5)
C17	17(7)	35(7)	25(7)	-3(5)	5(5)	3(5)
C2	22(7)	22(6)	34(8)	-5(5)	-7(6)	1(5)
N3	17(5)	46(7)	26(6)	-16(5)	1(4)	0(5)
C10	24(7)	15(5)	35(7)	0(5)	-1(6)	5(5)
N2	27(6)	26(5)	18(5)	-5(4)	2(4)	-5(4)
C9	21(7)	49(9)	14(6)	5(5)	-2(5)	11(6)
C5	19(7)	23(6)	28(8)	-5(5)	-1(5)	6(5)
N8	29(7)	60(9)	25(6)	0(6)	-4(5)	8(6)
N5	47(9)	29(6)	36(8)	16(5)	2(6)	5(6)
C16	27(7)	19(6)	35(8)	-5(5)	5(6)	10(6)
C3	13(5)	31(6)	15(6)	3(5)	-3(4)	-12(5)
N7	22(6)	37(7)	38(7)	0(6)	-1(5)	-5(5)
C8	28(7)	28(6)	17(6)	4(5)	5(5)	-10(5)
C12	18(6)	25(6)	36(8)	7(5)	13(6)	4(5)
C11	33(8)	18(6)	29(7)	1(5)	-3(6)	5(5)
C19	22(7)	44(9)	34(8)	-4(7)	-7(6)	-2(6)
C20	39(9)	56(10)	13(7)	0(6)	-15(6)	11(7)
C14	7(6)	32(7)	33(7)	6(5)	-3(5)	-2(5)
C13	28(7)	14(5)	27(7)	1(5)	11(6)	-4(5)
C15	44(9)	37(8)	33(8)	3(7)	14(7)	-6(7)
C7	22(6)	23(6)	14(6)	-4(4)	0(5)	-4(5)
C4	20(7)	23(6)	25(7)	-9(5)	-9(5)	-5(5)
C18	16(7)	55(9)	26(8)	1(7)	-10(5)	1(6)
C1	34(8)	32(7)	23(6)	10(6)	-6(6)	-7(6)
Br5	23.0(6)	15.3(5)	25.4(6)	1.4(4)	3.5(5)	-0.1(4)

Tabelle 7.95: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 3. Datensatzes von $(4,4'-HydpyH₂)₂ ∞ ¹[Bi_{0,6}Sb_{1,4}Br₁₀]^{1/2}(H₂O). U_{eq} ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .$

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	6888.7(4)	7622.6(4)	6212.1(2)	19.38(15)
Sb1	6106.9(6)	7358.6(5)	3946.5(3)	11.23(18)
Br8	5677.6(10)	7381.6(9)	3009.9(5)	16.4(3)
Br5	6600.6(9)	7533.1(7)	5115.4(5)	14.1(3)
Br7	6133.4(11)	8894.2(8)	3915.5(6)	18.1(3)
Br3	6994.3(11)	9211.3(8)	6127.4(6)	16.5(3)
Br10	6101.2(11)	5839.3(8)	3963.2(6)	17.1(3)
Br2	8853.3(9)	7555.2(9)	6037.5(5)	17.7(3)
Br4	6938.4(10)	6081.4(8)	6177.4(6)	17.1(3)
Br9	7742.6(9)	7325.5(9)	3746.1(6)	20.8(3)
Br6	7141.7(10)	7602.9(9)	7227.1(5)	19.5(3)
Br1	5137.6(10)	7722.7(10)	6366.8(6)	24.5(3)
N8	8565(9)	4887(9)	2203(6)	21(3)
N5	8535(10)	6409(8)	5053(6)	21(3)
C11	8004(11)	5962(8)	4775(7)	19(3)
C15	9410(11)	6424(8)	4986(6)	17(3)
N7	9197(10)	4629(8)	3689(5)	21(3)
N4	3461(12)	6005(11)	4869(7)	34(4)
C16	8981(11)	4723(9)	3188(6)	17(3)
N6	9649(9)	5180(10)	3943(6)	27(3)
N2	4321(10)	5929(9)	6678(6)	27(3)
C20	8989(12)	5423(9)	2965(7)	22(3)
N1	3570(12)	4213(9)	7563(7)	31(4)
C14	9785(11)	5998(12)	4626(6)	25(4)
C1	3891(13)	4080(9)	7104(7)	22(4)
C18	8544(11)	4202(8)	2407(6)	18(3)
C2	4127(11)	4621(11)	6797(7)	24(4)
C6	3404(12)	5901(10)	5759(7)	24(4)
C4	3707(12)	5499(12)	7448(8)	29(4)
C7	2990(13)	5965(9)	5304(7)	24(4)
C3	4058(13)	5361(12)	6968(8)	30(4)
C19	8771(12)	5471(10)	2469(7)	25(4)
C13	9263(12)	5552(9)	4321(6)	20(3)
C5	3466(14)	4902(12)	7736(7)	31(4)
N3	4721(11)	5835(9)	6225(6)	28(3)
C12	8346(10)	5535(9)	4412(5)	15(3)
C9	4790(14)	5981(11)	5331(7)	28(3)
C8	4346(14)	6017(10)	4896(7)	29(4)
C10	4265(13)	5912(9)	5783(7)	21(3)
C17	8758(11)	4095(9)	2895(7)	19(3)
O1	5000	6914(11)	7500	33(4)

Tabelle 7.96: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 3. Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)₂ ∞ ¹[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br₁₀] \cdot 1/2(H₂O).

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi1	19.0(3)	19.2(3)	20.0(3)	-1.4(2)	-1.8(2)	1.0(2)
Sb1	10.5(4)	14.0(4)	9.2(4)	-1.0(3)	0.2(3)	1.6(4)
Br8	21.0(6)	18.8(6)	9.4(5)	-1.4(5)	-1.3(5)	1.3(6)
Br5	16.5(6)	13.0(6)	13.0(6)	-0.4(5)	-0.7(4)	2.4(5)
Br7	23.1(8)	12.6(6)	18.7(7)	1.5(5)	-3.6(6)	1.9(6)
Br3	17.8(7)	12.7(6)	19.0(7)	-3.5(5)	-0.5(6)	1.3(5)
Br10	17.0(7)	13.5(6)	20.9(7)	-2.5(5)	-2.7(6)	1.3(5)
Br2	11.6(6)	23.0(7)	18.6(6)	-4.1(6)	-1.0(5)	-1.7(6)
Br4	18.5(7)	11.7(6)	21.2(7)	1.7(5)	-3.7(6)	0.1(5)
Br9	11.7(6)	22.3(7)	28.5(7)	3.1(7)	4.3(5)	2.5(6)
Br6	27.0(7)	17.8(7)	13.6(6)	-1.1(6)	-5.5(5)	0.1(6)
Br1	11.6(6)	28.5(8)	33.3(8)	3.5(7)	1.4(6)	0.5(6)
N8	16(7)	36(9)	12(6)	3(6)	-2(5)	3(6)
N5	20(7)	25(7)	19(7)	-3(5)	-2(5)	2(5)
C11	16(8)	10(7)	30(9)	-2(6)	8(7)	0(5)
C15	18(8)	13(7)	22(8)	0(6)	-1(6)	-2(6)
N7	27(7)	24(7)	12(6)	-1(5)	-3(5)	7(6)
N4	27(9)	52(11)	23(8)	-5(8)	-6(7)	8(8)
C16	9(7)	31(8)	11(7)	-1(6)	-1(5)	7(6)
N6	8(6)	51(10)	21(7)	-20(7)	-1(5)	5(6)
N2	15(7)	28(8)	38(9)	-3(7)	6(6)	6(6)
C20	18(8)	17(7)	32(9)	-5(6)	11(7)	2(6)
N1	37(10)	22(8)	35(9)	14(7)	1(7)	4(7)
C14	7(7)	53(12)	15(7)	6(7)	-4(6)	-6(7)
C1	27(9)	10(7)	30(9)	-4(6)	5(7)	13(7)
C18	20(8)	8(7)	27(9)	-1(6)	2(7)	1(6)
C2	11(8)	36(10)	25(9)	-3(7)	2(6)	1(6)
C6	25(9)	23(8)	23(8)	4(7)	7(7)	3(7)
C4	15(9)	43(11)	29(10)	-2(8)	-6(7)	0(7)
C7	28(9)	15(8)	28(9)	1(6)	3(7)	8(7)
C3	15(8)	51(12)	25(10)	0(8)	-11(7)	-2(8)
C19	21(9)	31(9)	21(8)	11(7)	9(7)	12(7)
C13	21(8)	24(8)	15(7)	3(6)	-6(6)	13(6)
C5	30(10)	48(12)	15(8)	3(8)	-9(7)	3(9)
N3	25(8)	29(8)	31(8)	-4(7)	0(7)	0(6)
C12	11(7)	22(7)	10(7)	-4(5)	0(5)	4(6)
C9	30	27(9)	26(9)	8(7)	-1(8)	-3(8)
C8	34(10)	28(9)	25(9)	0(7)	12(8)	-7(8)
C10	31(9)	8(6)	24(8)	4(6)	13(7)	1(6)
C17	15(8)	12(7)	30(9)	-10(6)	10(6)	0(6)
O1	36(11)	30(10)	33(10)	0	6(8)	0

7.1.37 (4,4'-HydpyH₂)₂[BiBr₆][FeBr₄]Tabelle 7.97: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)₂[BiBr₆][FeBr₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	12500	7500	2500	29.16(16)
Br1	12500	7500	668.7(6)	36.1(2)
Br2	9984.9(10)	6141.8(5)	2532.1(6)	42.0(2)
C3	7357(10)	6413(5)	264(5)	34.3(15)
C1	7613(13)	4873(6)	-164(6)	45.3(19)
C4	6254(11)	6550(6)	-425(5)	39.4(17)
C2	8024(12)	5545(5)	386(6)	42.0(19)
N2	7885(8)	7078(4)	792(4)	33.7(15)
N1	6590(10)	5031(5)	-832(6)	48.4(19)
C5	5903(12)	5847(6)	-963(6)	44.1(19)
Br3	10814.3(16)	6558.7(6)	-1660.7(6)	55.0(3)
Fe1	12500	7500	-2500	43.8(6)

Tabelle 7.98: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)₂[BiBr₆][FeBr₄].

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi1	37.4(3)	23.4(2)	26.7(3)	0	0	0
Br1	53.5(6)	28.2(4)	26.6(5)	0	0	2.4(5)
Br2	49.4(5)	36.0(4)	40.6(4)	12.4(4)	-14.3(4)	-12.8(3)
C3	36(4)	28(3)	39(4)	1(3)	-5(3)	-4(3)
C1	57(5)	31(3)	48(5)	-10(3)	-10(5)	5(4)
C4	44(5)	38(4)	36(4)	-6(3)	-1(3)	4(4)
C2	52(5)	31(4)	43(5)	-1(3)	-5(4)	2(3)
N2	45(4)	22(3)	34(3)	1(2)	-8(3)	0(2)
N1	51(5)	46(4)	48(4)	-23(3)	-3(3)	-7(3)
C5	47(5)	47(4)	39(5)	-4(3)	-10(4)	5(4)
Br3	86.3(7)	35.4(4)	43.1(5)	2.9(4)	12.9(5)	-2.1(5)
Fe1	74.4(17)	25.6(9)	31.4(11)	0	0	0

Tabelle 7.99: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 2. Datensatzes von (4,4'-HydpyH₂)₂[BiBr₆][FeBr₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi1	7500	2500	7500	25.87(12)
Br1	7500	2500	5669.1(5)	32.70(18)
Br2	10015.4(7)	1142.0(4)	7468.5(4)	39.49(16)
Br3	15818.6(12)	1558.2(5)	3339.1(5)	55.8(2)
Fe1	17500	2500	2500	44.3(5)
N2	12871(6)	2085(3)	5790(3)	28.5(11)
C5	12610(11)	-124(4)	4832(5)	46.5(16)
N1	11590(8)	30(4)	4170(4)	45.2(14)
C4	13024(8)	541(4)	5392(4)	37.4(14)
C2	11253(7)	1553(4)	4574(4)	34.7(13)
C1	10907(9)	845(5)	4034(4)	44.1(15)
C3	12352(8)	1418(4)	5263(4)	29.1(11)

Tabelle 7.100: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des 2. Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{BiBr}_6][\text{FeBr}_4]$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Bi1	28.6(2)	25.00(19)	24.04(18)	0	0	0
Br1	45.1(4)	29.5(4)	23.5(3)	0	0	3.2(4)
Br2	41.7(3)	37.8(3)	39.0(3)	-12.5(3)	-15.7(3)	13.3(2)
Br3	87.8(6)	37.4(3)	42.1(3)	2.8(3)	14.4(4)	-2.2(4)
Fe1	75.4(13)	27.0(8)	30.7(8)	0	0	0
N2	32(3)	22(2)	32(2)	-0.9(18)	-6.6(19)	1.5(18)
C5	53(4)	29(3)	57(4)	-10(3)	-9(4)	6(3)
N1	44(3)	44(3)	48(3)	-19(2)	-2(3)	-4(3)
C4	41(3)	28(3)	43(3)	-2(2)	-8(3)	0(3)
C2	30(3)	40(3)	34(3)	0(3)	-4(2)	2(3)
C1	38(3)	56(4)	37(3)	-5(3)	-7(3)	-1(3)
C3	28(3)	28(2)	31(2)	-1(2)	-1(2)	-1(2)

7.1.38 (4,4'-HydpyH₂)₂[SbBr₆][FeBr₄]Tabelle 7.101: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{SbBr}_6][\text{FeBr}_4]$. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Sb01	2500	2500	7500	22.03(12)
Br2	2500	2500	5697.4(3)	28.60(13)
Br1	4983.3(4)	3835.8(2)	7528.8(2)	34.30(13)
Fe1	2500	2500	2500	32.7(2)
N2	7882(3)	2081.9(16)	5789.7(17)	26.8(5)
N1	6593(4)	24(2)	4161(2)	39.7(7)
C3	7368(3)	1408(2)	5260(2)	24.8(6)
C4	8041(4)	540.5(19)	5394(2)	32.1(6)
Br3	4195.8(6)	3443.7(2)	3341.2(2)	44.18(14)
C5	7623(4)	-131(2)	4832(3)	39.5(8)
C2	6263(4)	1545(2)	4566(2)	30.4(6)
C1	5912(4)	839(3)	4029(2)	38.8(7)

Tabelle 7.102: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(4,4'\text{-HydpyH}_2)_2[\text{SbBr}_6][\text{FeBr}_4]$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Sb01	25.9(2)	21.0(2)	19.1(2)	0	0	0
Br2	40.8(3)	26.0(2)	19.0(2)	0	0	1.89(15)
Br1	38.6(2)	32.6(2)	31.7(2)	-10.94(11)	13.34(12)	-11.10(12)
Fe1	53.5(6)	22.4(4)	22.2(5)	0	0	0
N2	33.5(12)	21.2(12)	25.8(13)	-0.1(9)	-5.9(10)	2.8(10)
N1	42.9(15)	36.1(14)	40.0(16)	-17.1(12)	-0.9(13)	-4.4(13)
C3	27.9(13)	23.2(13)	23.2(14)	-0.4(11)	-0.7(10)	0.7(9)
C4	38.3(15)	24.9(14)	33.3(17)	-1.3(12)	-8.3(14)	3.5(12)
Br3	68.1(3)	31.10(19)	33.4(2)	-3.59(12)	-12.09(16)	-1.09(15)
C5	45.2(19)	28.0(16)	45(2)	-9.1(15)	-3.1(15)	2.1(12)
C2	30.3(14)	31.4(14)	29.7(16)	-2.9(12)	-5.1(12)	2.9(11)
C1	37.7(17)	48.8(19)	29.7(17)	-6.8(14)	-6.3(13)	-0.9(14)

7.1.39 (TAPhenH₂Br₂)₂[Bi_{0.6}Sb_{1.4}Br₁₁] · H₂OTabelle 7.103: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (TAPhenH₂Br₂)[Sb_{0.7}Bi_{0.3}Br₅]·H₂O. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
Sb1	-123.8(7)	7868.4(7)	1945.8(4)	28.0(2)
Bi1	-123.8(7)	7868.4(7)	1945.8(4)	28.0(2)
Br3	-20.8(12)	5951.8(12)	3685.3(8)	30.3(3)
Br4	-2486.5(14)	6999.9(16)	1321.0(9)	40.8(3)
Br5	2679.4(13)	5676.6(14)	737.3(9)	38.2(3)
Br1	1957.1(15)	8646.3(14)	2601.4(9)	37.8(3)
Br2	-2533.9(15)	9967.6(14)	2955.0(10)	42.9(3)
Br6	0	10000	0	56.9(5)
N3	7804(10)	2597(11)	4833(7)	30.9(19)
N1	4685(11)	4423(11)	2727(8)	34(2)
N2	11229(12)	2807(12)	1302(8)	42(2)
N4	9422(10)	2149(12)	4476(7)	33(2)
C6	12231(15)	2280(13)	2023(10)	39(3)
C1	4169(13)	4140(13)	3770(9)	35(2)
C8	10000(12)	2383(11)	3424(8)	26.2(19)
C4	7310(12)	3416(12)	3007(8)	29(2)
C7	11623(12)	2045(12)	3072(9)	30(2)
C3	6822(11)	3143(11)	4116(8)	27(2)
C2	5184(12)	3459(12)	4493(9)	29(2)
C10	9698(14)	3152(13)	1567(9)	34(2)
C9	9021(12)	2996(12)	2618(9)	29(2)
C5	6219(13)	4074(13)	2336(9)	35(2)
Br7	4430.0(12)	2999.0(13)	5941.9(9)	34.1(3)
Br8	12945.8(13)	1211.6(14)	4122.1(10)	40.4(3)
O1	15886(14)	1609(14)	435(13)	87(4)

Tabelle 7.104: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{TAPhenH}_2\text{Br}_2)[\text{Sb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Br}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Sb1	28.4(3)	29.1(3)	24.5(3)	1.8(2)	-6.3(2)	-9.5(2)
Bi1	28.4(3)	29.1(3)	24.5(3)	1.8(2)	-6.3(2)	-9.5(2)
Br3	29.6(5)	27.9(5)	29.9(5)	2.3(4)	-7.0(4)	-8.0(4)
Br4	42.1(6)	58.8(8)	29.9(5)	-6.4(5)	-4.1(5)	-27.6(6)
Br5	36.7(6)	42.6(7)	28.8(5)	-6.6(5)	-10.5(4)	-3.9(5)
Br1	48.5(7)	42.6(7)	32.4(5)	4.6(5)	-15.2(5)	-26.3(6)
Br2	45.0(7)	32.0(6)	42.8(6)	-6.6(5)	1.8(5)	-8.5(5)
Br6	70.2(13)	64.8(14)	39.3(9)	24.0(9)	-20.7(9)	-34.4(12)
N3	21(4)	45(6)	25(4)	-1(4)	-3(3)	-13(4)
N1	31(4)	32(5)	43(5)	7(4)	-18(4)	-14(4)
N2	43(5)	39(6)	32(5)	4(4)	5(4)	-13(5)
N4	22(4)	44(6)	31(4)	5(4)	-8(3)	-14(4)
C6	41(6)	27(6)	46(6)	-5(5)	-5(5)	-10(5)
C1	31(5)	30(6)	42(6)	12(5)	-21(5)	-10(5)
C8	35(5)	17(5)	27(4)	-1(4)	-4(4)	-12(4)
C4	26(5)	29(5)	30(5)	0(4)	-6(4)	-10(4)
C7	30(5)	21(5)	35(5)	-1(4)	-5(4)	-7(4)
C3	27(5)	23(5)	24(4)	-5(4)	-1(4)	-2(4)
C2	28(5)	25(5)	35(5)	-9(4)	-8(4)	-6(4)
C10	45(6)	31(6)	28(5)	-4(4)	-7(4)	-14(5)
C9	27(5)	23(5)	42(6)	-5(4)	-6(4)	-13(4)
C5	39(6)	28(6)	37(6)	4(4)	-17(5)	-10(5)
Br7	27.1(5)	36.0(6)	36.6(5)	-1.1(4)	-2.0(4)	-11.5(5)
Br8	27.1(5)	39.8(7)	53.7(7)	-6.7(5)	-11.1(5)	-8.3(5)
O1	52(7)	57(8)	140(12)	-17(8)	14(7)	-19(6)

7.1.40 (PyNEtBr)₂[UO₂Br₄]Tabelle 7.105: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von (PyNEtBr)₂[UO₂Br₄]. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Atom	x	y	z	U(eq)
U1	5002.0(4)	7498.8(3)	4999.7(6)	11.91(4)
Br3	5227.8(10)	7932.5(8)	3363.6(6)	15.93(19)
Br4	3470.2(10)	9317.6(7)	5185.1(5)	16.8(2)
Br1	4761.7(11)	7062.1(8)	6641.9(6)	16.07(18)
Br6	3512.8(10)	10317.5(8)	1964.8(6)	17.06(19)
Br5	6479.0(11)	4679.5(8)	8026.0(6)	19.6(2)
Br2	6505.4(10)	5706.4(7)	4831.0(5)	16.6(2)
O1	6434(6)	8230(6)	5165(5)	13.7(12)
C7	7677(11)	5705(8)	7689(6)	20(2)
C1	10004(10)	6054(8)	6234(6)	19(2)
N2	1166(9)	8597(7)	3484(5)	15.9(14)
C4	9345(9)	8055(6)	6111(5)	12.6(13)
C2	10858(10)	6813(11)	5961(7)	29(2)
C10	-508(11)	7122(7)	4084(6)	18.0(18)
C11	-872(10)	8259(7)	4053(6)	17.2(18)
C3	10547(9)	7750(8)	5929(7)	18.0(17)
C13	2109(8)	9434(7)	3181(6)	12.0(15)
C12	34(9)	8945(8)	3768(6)	18(2)
C8	1539(9)	7599(7)	3580(7)	17.7(19)
C6	7881(11)	5618(7)	6761(6)	18.2(18)
C9	732(10)	6817(7)	3789(5)	14.6(14)
C5	8465(10)	7354(7)	6462(6)	15.8(18)
N1	8801(8)	6340(5)	6446(4)	8.1(11)
C14	2300(10)	9234(8)	2350(6)	20.2(19)
O2	3596(8)	6780(6)	4805(5)	20.5(15)

Tabelle 7.106: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichung des Datensatzes von $(\text{PyNEtBr})_2[\text{UO}_2\text{Br}_4]$.

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
U1	12.61(7)	12.18(7)	10.93(7)	-0.79(4)	0.86(3)	-1.36(4)
Br3	16.4(4)	17.7(4)	13.7(5)	1.5(4)	5.8(3)	2.6(3)
Br4	20.1(5)	14.6(4)	15.8(5)	-4.7(3)	0.7(3)	3.0(3)
Br1	21.1(5)	16.9(4)	10.2(4)	0.3(4)	-0.8(3)	0.2(3)
Br6	17.1(5)	18.3(4)	15.7(4)	3.4(4)	-2.2(3)	-4.1(3)
Br5	19.1(5)	19.9(5)	19.9(5)	6.1(4)	2.5(3)	-3.1(3)
Br2	22.0(5)	15.2(4)	12.7(5)	3.0(3)	5.3(3)	3.8(3)
O1	8(3)	19(3)	14(3)	2(2)	3.5(19)	-2.4(19)
C7	27(5)	20(4)	12(4)	-8(3)	2(3)	-13(3)
C1	21(4)	19(5)	16(5)	-3(4)	-7(3)	12(3)
N2	16(3)	23(4)	8(3)	-6(2)	-1(2)	0(2)
C4	27(3)	2(3)	9(3)	-4(2)	0(2)	2(2)
C2	6(4)	60(7)	21(5)	-5(5)	6(3)	-2(3)
C10	35(5)	12(3)	7(3)	4(3)	4(3)	-2(3)
C11	26(5)	7(3)	19(4)	7(3)	3(3)	3(2)
C3	9(3)	20(4)	25(4)	-3(3)	0(3)	-8(2)
C13	5(3)	12(3)	20(4)	3(3)	4(2)	-2(2)
C12	17(4)	17(4)	22(5)	-1(4)	12(3)	-5(3)
C8	13(4)	19(4)	21(5)	-2(3)	-3(3)	12(3)
C6	32(5)	15(4)	8(3)	0(3)	-4(3)	-5(3)
C9	25(3)	9(3)	10(3)	-10(2)	6(2)	0(2)
C5	23(4)	12(3)	13(4)	8(3)	4(3)	-11(3)
N1	15(3)	4(2)	5(2)	0.0(19)	-1.2(18)	-1.5(17)
C14	18(4)	24(4)	19(4)	17(3)	0(3)	-6(3)
O2	24(4)	16(3)	21(4)	-3(3)	-4(3)	-4(2)

7.2 Ausgewählte NMR-Spektren

7.2.1 Azbe

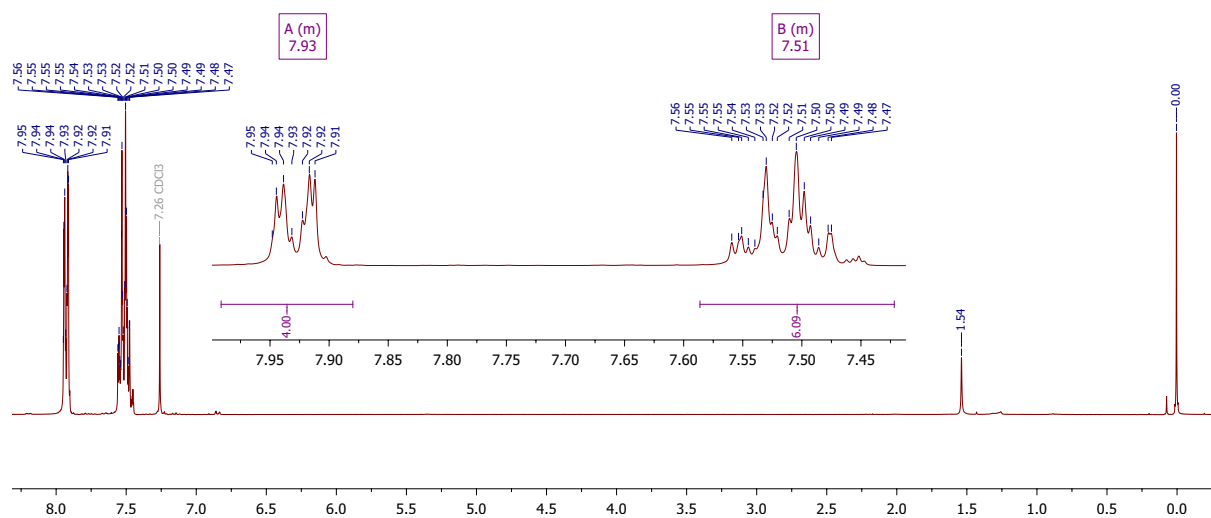


Abbildung 7.1: ^1H -NMR Spektrum von Azobenzol aufgenommen in CDCl_3 .

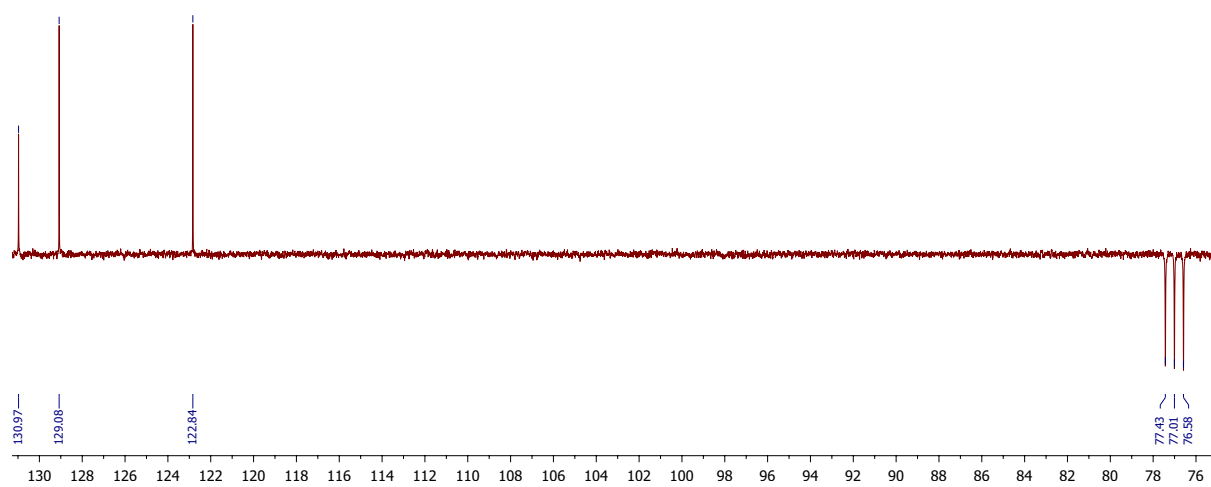
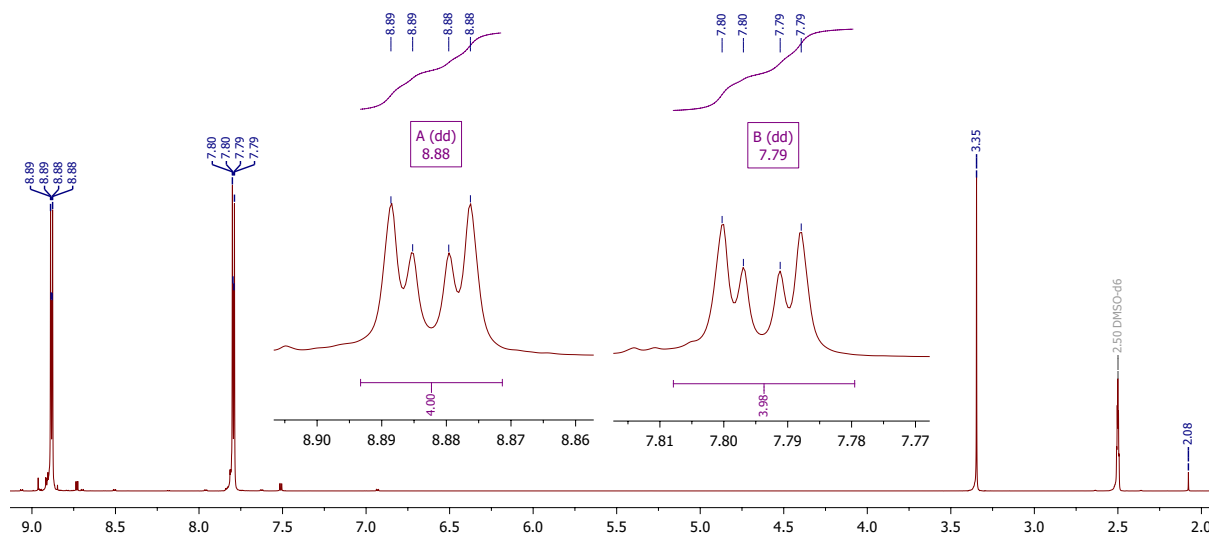
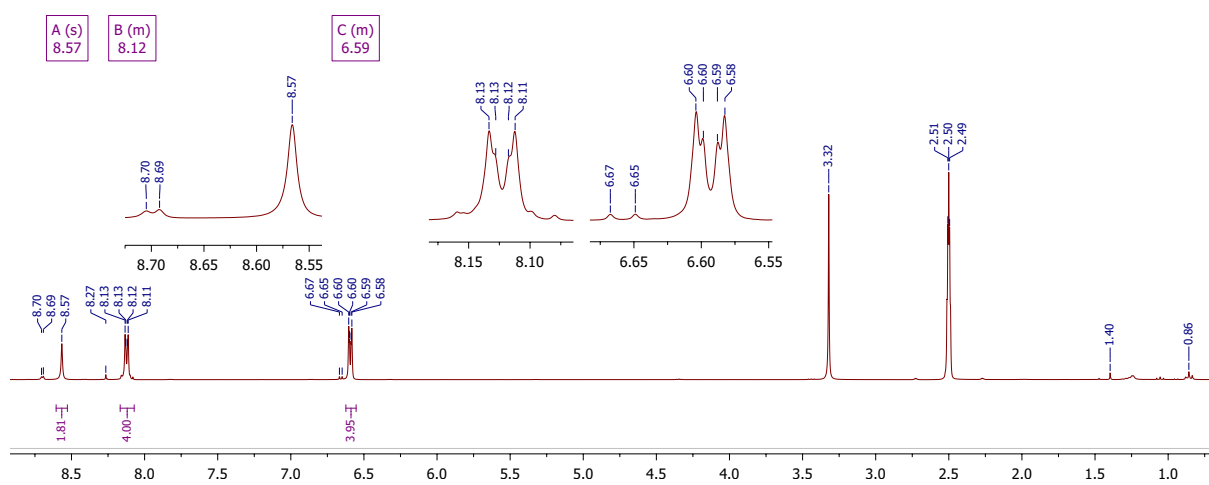


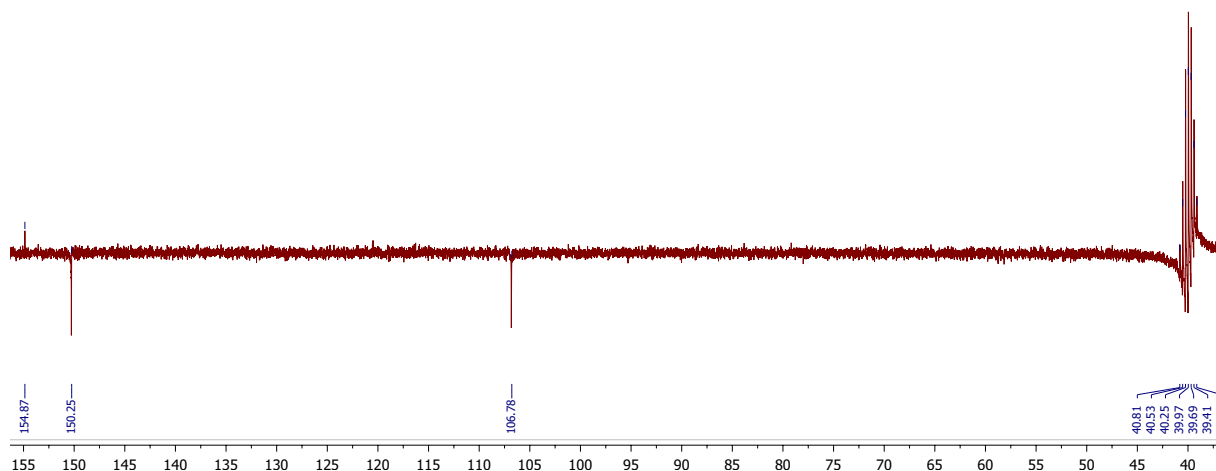
Abbildung 7.2: ^{13}C -NMR Spektrum von Azobenzol aufgenommen in CDCl_3 .

7.2.2 4,4'-Azpy

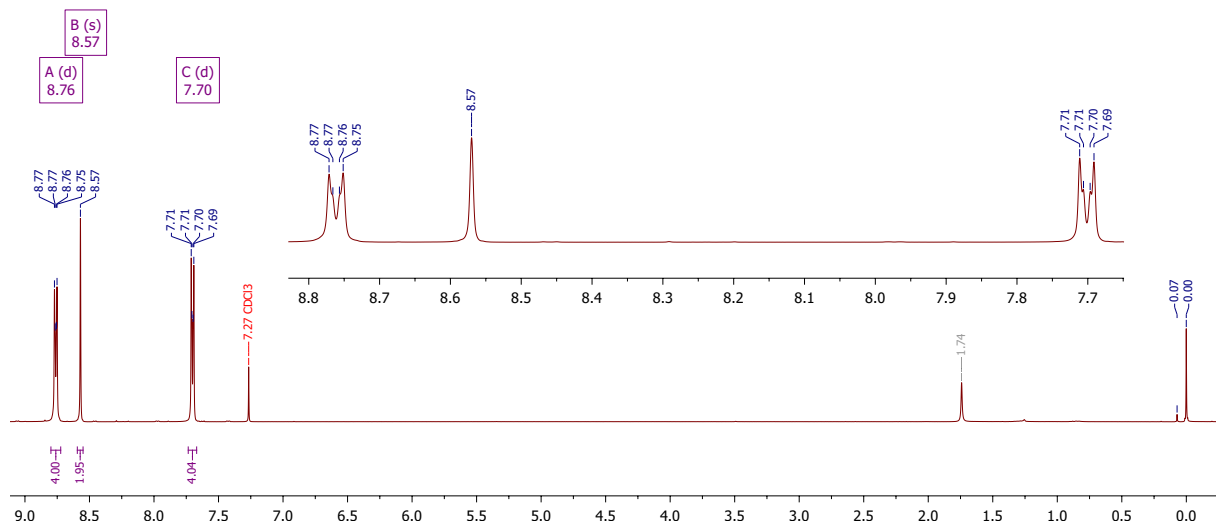
Abbildung 7.3: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von *E*-4,4'-Azopyridin aufgenommen in CDCl_3 .

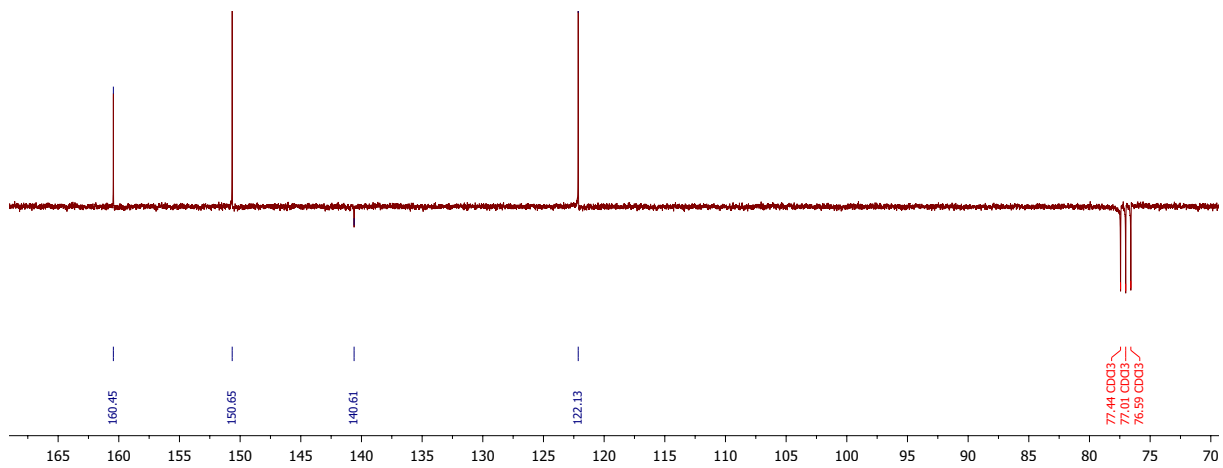
7.2.3 4,4'-Hydpy

Abbildung 7.4: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von 4,4'-Hydpy aufgenommen in DMSO.

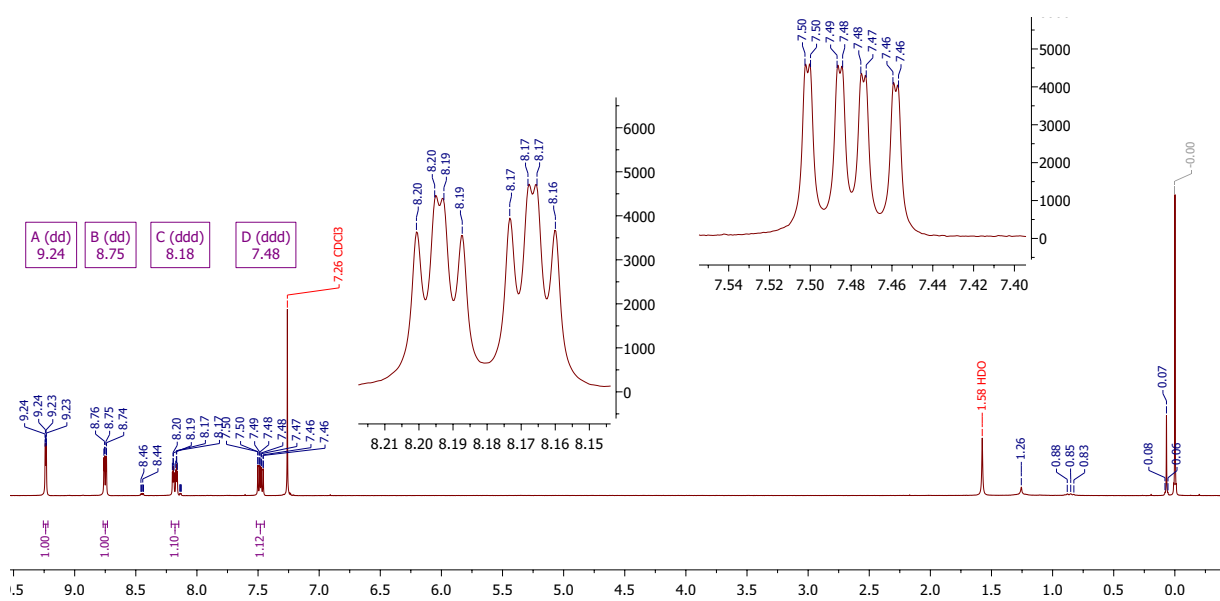
Abbildung 7.5: ^{13}C -NMR Spektrum von 4,4'-Hydpy aufgenommen in DMSO.

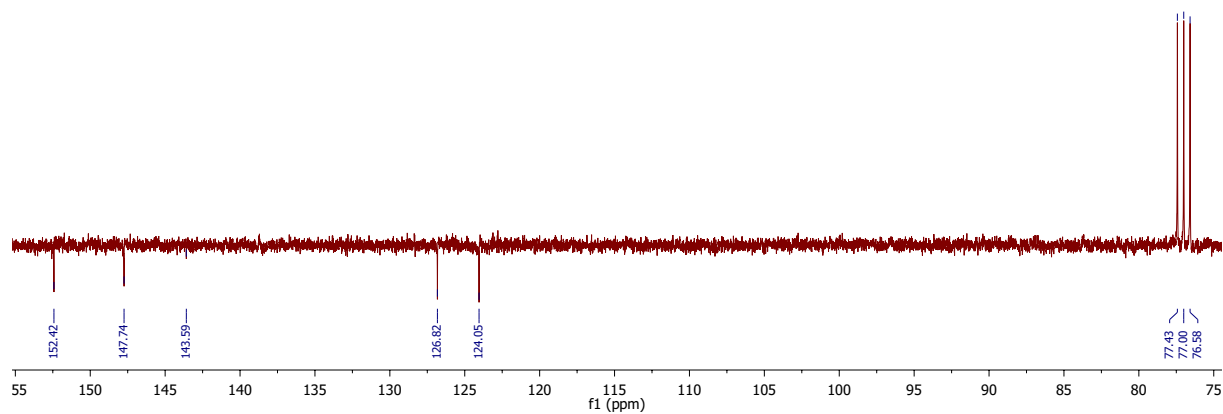
7.2.4 4-Bphz

Abbildung 7.6: ^1H -NMR Spektrum von 4-Bphz aufgenommen in CDCl_3 .

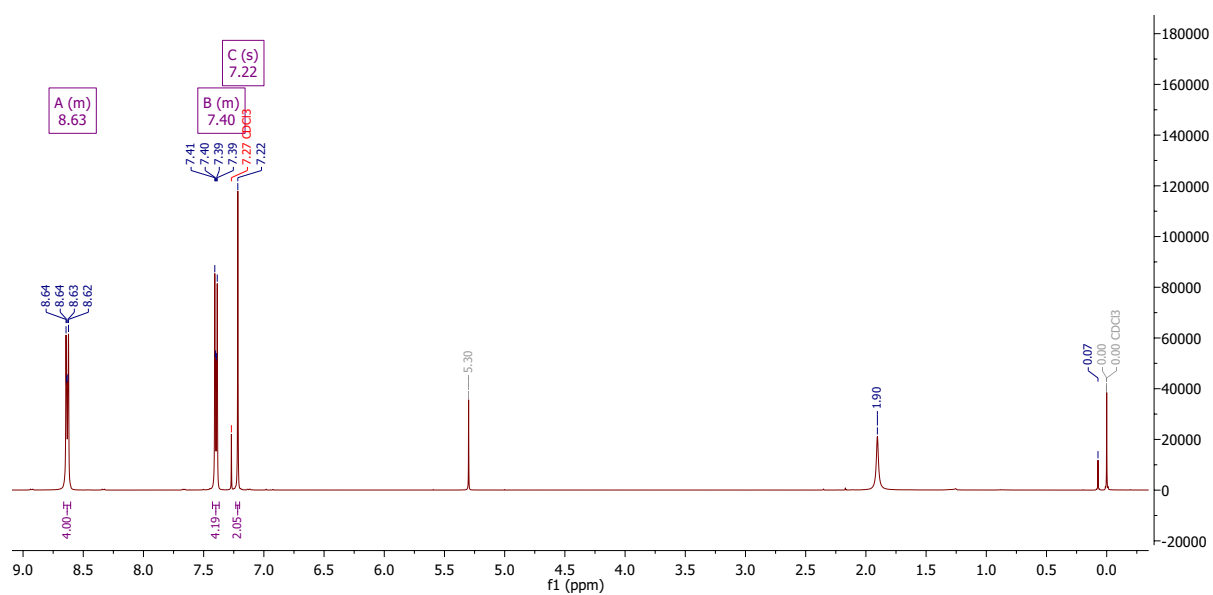
Abbildung 7.7: ¹³C-NMR Spektrum von 4-Bphz aufgenommen in CDCl₃.

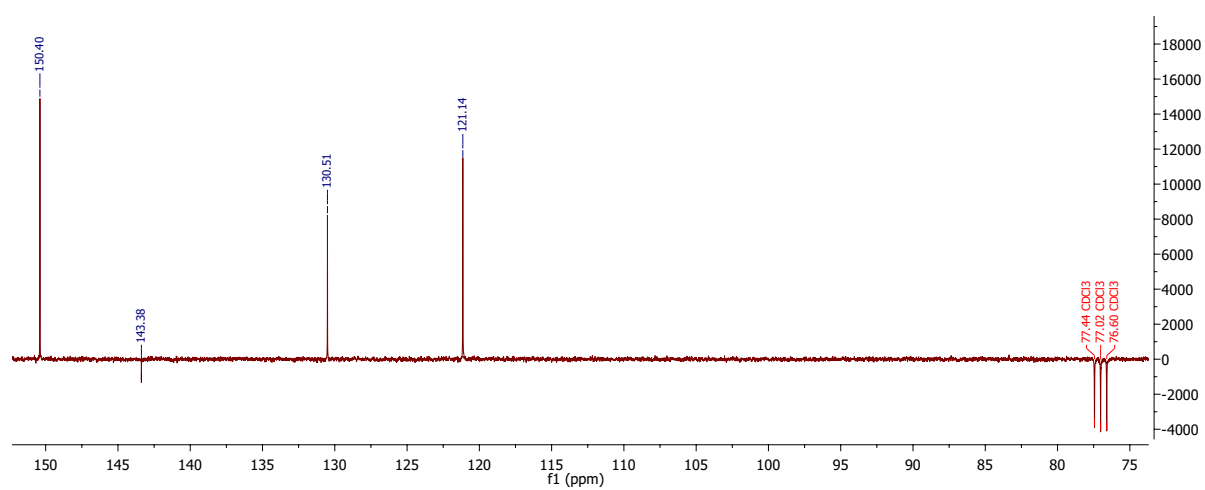
7.2.5 3,3'-Azpy

Abbildung 7.8: ¹H-NMR Spektrum von 3,3'-Azopyridin aufgenommen in CDCl₃.

Abbildung 7.9: ^{13}C -NMR Spektrum von 3,3'-Azopyridin aufgenommen in CDCl_3 .

7.2.6 Dpe

Abbildung 7.10: ^1H -NMR Spektrum von 1,2-Dipyridylethen aufgenommen in CDCl_3 .

Abbildung 7.11: ^{13}C -NMR Spektrum von 1,2-Dipyridylethen aufgenommen in CDCl_3 .

Erklärung

Erklärung zur Dissertation

gemäß der Promotionsordnung vom 2. Februar 2006 mit den Änderungsordnungen vom 10. Mai 2012, 16. Januar 2013 und 21. Februar 2014.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben 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 Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Axel Klein betreut worden.

Teilpublikationen liegen nicht vor.

Die kristallographischen Daten wurden im *Cambridge Crystallographic Data Centre* als "*CSD Communication*" hinterlegt und können auf "<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>" abgerufen werden.

Datum

Unterschrift

Lebenslauf

Zur Person

Name	Simon Martin Schmitz.
Geboren am	24. Juni 1989, in Brühl (Rheinland).
Familienstand	Ledig, keine Kinder.
Staatsangehörigkeit	Deutsch.

Studium

2017–2021	Promotion , Universität zu Köln, Anorganische Chemie, AG Prof. Dr. A. Klein. Schwerpunkte: Festkörperchemie und Koordinationschemie.
2012–2016	Chemie, Master of Science , Universität zu Köln. Masterarbeit: <i>"Stickstoffhaltige Liganden zur Synthese von Anorganisch-Organischen Perowskiten"</i> .
2008–2012	Chemie, Bachelor of Science , Universität zu Köln. Bachelorarbeit: <i>"Synthese und Charakterisierung neuer Koordinationspolymere mit perfluorierten Dicarboxylaten als Linker"</i> .

Schulischer Werdegang

1999–2008	Abitur , Max-Ernst-Gymnasium, Brühl.
1995–1999	Grundschule , Astrid-Lindgren Schule, Brühl.

Berufserfahrung

seit 2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter. am Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln.
2015–2017	Wissenschaftliche Hilfskraft. am Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln.
2013–2015	Musiklehrer , Ev. Kirchengemeinde, Bornheim-Hemmerich.
2007–2015	Studentische Aushilfskraft , Fa. Remex, Köln-Gremberghoven.

Konferenzbeiträge

Posterbeitrag	Wöhler Tagung 2020 (online): "New Mono and Bimetallic Halides – Looking for Hybrid Perovskites", S. Schmitz & A. Klein.
Posterbeitrag	Annual Meeting of the German Crystallographic Society, Essen, 2018: "Paving the Way to New Organic-Inorganic Hybrid Perovskites Containing Azobispyridine", S. Schmitz & A. Klein.

Publikationen

- K. Butsch, A. Haseloer, S. Schmitz, I. Ott, J. Schur, A. Klein, *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 3976.
- G. Mohammadnezhad, N. Ahfad, S. Meghdadi, H. Farokhpour, S. Schmitz, A. Haseloer, A. Buchholz, W. Plass, A. Klein *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *accepted article*.
- A. Fiorentino, P. Panariti, L. van Turnhout, M. Spronck, A. Klein, S. Schmitz, S. Rastogi, B. Blom, D. Romano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 12710–12718.
- I. Wackerbarth, N. N. A. T. Widhyadnyani, S. Schmitz, K. Stirnat, K. Butsch, I. Pantenburg, G. Meyer, A. Klein, *Inorganics* **2020**, *8*, 65.
- M. Neugebauer, S. Schmitz, D. Brünink, N. L. Doltsinis, A. Klein, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 19238–19249.
- S. Nitsche, S. Schmitz, K. Stirnat, A. Sandleben, A. Klein *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1805–1815.
- C. Cullinane, G. B. Deacon, P. R. Drago, A. P. Erven, P. C. Junk, J. Luu, G. Meyer, S. Schmitz, I. Ott, J. Schur, L. K. Webster, A. Klein, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1918–1932.