

Betrachtungen zur vergleichenden Kristallchemie, zum *Crystal Engineering* und zum Hybridmaterialcharakter ausgewählter Klassen von Alkylammonium-chloridometallaten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Thomas Hahn

aus Paderborn

Dezember 2008

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. W. Frank

Korreferent: Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2009

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2006 bis Oktober 2008 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Frank für die interessante Aufgabenstellung und den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

Thomas Hahn, Walter Frank

The inorganic-organic hybrid material triethylene tetrammonium hexachloridorhodate(III) chloride

Acta Crystallographica, **2008**, E64, m257.

Thomas Hahn, Guido J. Reiß, Walter Frank

Neue Struktur motive beim *crystal engineering* von Hybridmaterialien mit komplexen anorganischen Anionen und stickstoffhaltigen organischen Kationen
Z. Anorg. Allg. Chem. **2006** 632, 2156.

Thomas Hahn, Walter Frank

Crystal Engineering of new Alkyammonium Hexachloridoferrates

Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, 634, 2037.

Thomas Hahn, Walter Frank

Temperature dependent alkylene chain-order/disorder phase transition in the inorganic organic hybrid material $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{FeCl}_6]\text{Cl}_2$

Z. Krist. Suppl. **2009**, 29.

Thomas Hahn, Walter Frank

Crystal engineering of new inorganic-organic hybrid materials with oligoammonium cations and octahedral hexachloridometallate(III) anions: cations with threefold symmetry

Posterbeitrag DGK-Tagung 2008, Erlangen

Thomas Hahn, Walter Frank

Crystal engineering of new inorganic-organic hybrid materials with oligoammonium cations and octahedral hexachloridometallate(III) anions: chain-like cations

Posterbeitrag DGK-Tagung 2008, Erlangen

Thomas Hahn, Walter Frank

New inorganic organic hybrid materials with alkylammonium cations and octahedral hexachloridoferrate(III) anions

Posterbeitrag Inorganic Materials 2008, Dresden

„Die Ideen sind nicht verantwortlich für das, was die Menschen aus ihnen machen.“

Werner Heisenberg

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
1.1 SUPRAMOLEKULARE CHEMIE	1
1.2 PORÖSE FESTKÖRPER	4
1.3 ALKYLAMMONIUMHEXACHLORIDORHODATE(III)	6
1.4 SUPRAMOLEKULARE RETROSYNTHESE	13
2 PROBLEMSTELLUNG	16
3 ERGEBNISSE	17
3.1 STRUKTURCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG VON ANORGANISCH-ORGANISCHEN HYBRIDMATERIALIEN MIT ORGANISCHEN KATIONEN DREIZÄHLIGER SYMMETRIE	17
3.1.1 <i>Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-tetrahydrat,</i> <i>[HN((CH₂)₂NH₃)₃][FeCl₆]Cl·4H₂O (1), und Tris(2-ammonioethyl)ammonium-</i> <i>hexachloridorhodat(III)-chlorid-tetrahydrat, [HN((CH₂)₂NH₃)₃][RhCl₆]Cl·4H₂O (2)</i>	17
3.1.2 <i>Tris(2-ammonioethyl)ammonium-tetrachloridozinkat(II)-dichlorid,</i> <i>[HN((CH₂)₂NH₃)₃][ZnCl₄]Cl₂ (3)</i>	29
3.2 SYNTHESE UND STRUKTURCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG VON ALKYLAMMONIUMHEXACHLORIDOMETALLATEN(III) MIT KETTENFÖRMIGEN OLIGOAMMONIUM-KATIONEN	36
3.2.1 <i>Dipropylentriammonium-hexachloridoferrat(III)-monohydrat,</i> <i>[H₃N(CH₂)₃NH₂(CH₂)₃NH₃][FeCl₆]·H₂O (4), und Dipropylentriammonium-</i> <i>hexachloridorhodat(III)-monohydrat, [H₃N(CH₂)₃NH₂(CH₂)₃NH₃][RhCl₆]·H₂O (5)</i>	36
3.2.2 <i>Triethylentetraammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid,</i> <i>[H₃N(CH₂)₂NH₂(CH₂)₂NH₂(CH₂)₂NH₃][RhCl₆]Cl (6)</i>	46
3.2.3 <i>Triethylentetraammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-dihydrat,</i> <i>[H₃N(CH₂)₂NH₂(CH₂)₂NH₂(CH₂)₂NH₃][FeCl₆]Cl·2H₂O (7)</i>	54
3.3 SYNTHESE UND STRUKTURCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG NEUER VERBINDUNGEN MIT BIFUNKTIONALEN ALKYLAMMONIUMKATIONEN	62
3.3.1 <i>Bis(1,3-diammoniopropan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid</i> <i>[H₃N(CH₂)₃NH₃]₂[H₅O₂][FeCl₆]Cl₂ (8)</i>	63
3.3.2 <i>Tris(1,5-diammoniopentan)-hexachloridoferrat(III)-trichlorid,</i> <i>[H₃N(CH₂)₅NH₃]₃[FeCl₆]Cl₃ (9)</i>	71

3.3.3 Tieftemperaturphase und Raumtemperaturphase von Bis(1,5-diammoniopentan)- diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid, $(H_3N(CH_2)_5NH_3)_2(H_5O_2)[FeCl_6]Cl_2$, (10a) & (10b)	80
3.3.4 Tetrakis(1,7-diammonioheptan)-hexachloridoferrat(III)-tetrachloridoferrat(III)- tetrachlorid, $[H_3N(CH_2)_7NH_3]_4[FeCl_6][FeCl_4]Cl_4$, (11)	95
3.3.5 Piperazinium-triaquatrichloridoferrat(III)-dichlorid, $[H_2N((CH_2)_2)_2NH_2]Cl_2[Fe(H_2O)_3Cl_3]$ (12)	103
4 DISKUSSION	110
4.1 ELEKTROSTATISCH UNTERSTÜTZTE WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNGSSYSTEME IN ANORGANISCH-ORGANISCHEN HYBRIDMATERIALIEN	110
4.1.1 Wasserstoffbrückenbindungen zu anorganischen Komplexionen und Chloridionen	111
4.1.2 Konkurrenz innerhalb der Wasserstoffbrückenbindungssysteme	114
4.2 DIE UMGEBUNG DER OKTAEDRISCHEN KOMPLEXIONEN	116
4.3 EINIGE PACKUNGSMOTIVE DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN IM VERGLEICH	122
4.3.1 Crystal Engineering von Alkylammoniumhexachloridorhodaten(III)	122
4.3.2 Supramolekulare Retrosynthese und Crystal Engineering	125
5 EXPERIMENTELLER TEIL	127
5.1 ANALYTISCHE METHODEN	127
5.2 KRISTALLISATIONSMETHODEN	129
5.3 SYNTHESVORSCHRIFTEN	130
5.3.1 Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-tetrahydrat (1)	130
5.3.2 Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid-tetrahydrat (2)	130
5.3.3 Tris(2-ammonioethyl)ammonium-tetrachloridozinkat(II)-dichlorid (3)	131
5.3.4 Dipropylentriammonium-hexachloridoferrat(III)-hydrat (4)	131
5.3.5 Dipropylentriammonium-hexachloridorhodat(III)-hydrat (5)	132
5.3.6 Triethylentetraammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid (6)	132
5.3.7 Triethylentetraammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-dihydrat (7)	133
5.3.8 Bis(1,3-diammoniopropan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid (8)	134
5.3.9 Tris(1,5-Diammoniopentan)-hexachloridoferrat(III)-trichlorid (9)	134

<i>5.3.10 Bis(1,5-diammoniopentan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid(10)</i>	<i>135</i>
<i>5.3.11 Tetrakis(1,7-diammonioheptan)-hexachloridoferrat(III)-tetrachloridoferrat(III) tetrachlorid (11)</i>	<i>135</i>
<i>5.3.12 Piperazinium-dichlorid-triaqua-trichloridoferrat(III) (12)</i>	<i>136</i>
5.4 VERWENDETE CHEMIKALIEN	136
6 ZUSAMMENFASSUNG	137
7 SUMMARY	139
8 LITERATURVERZEICHNIS	141
9 ANHANG	145
ATOMKOORDINATEN, ÄQUIVALENTE ISOTROPE UND ANISOTROPE AUSLENKUNGSPARAMETER DER VERBINDUNGEN 1 BIS 12	145

1 Einleitung

1.1 Supramolekulare Chemie

Die Supramolekulare Chemie ist eine integrative Teildisziplin, die im Grenzbereich von Chemie und angrenzenden Naturwissenschaften wie Physik und Biologie angesiedelt ist. Im Mittelpunkt dieser Forschungsrichtung stehen Phänomene, die auf nicht-kovalente Bindungsinteraktionen zurückgehen. Jean-Marie Lehn erhielt für seine fundamentalen Arbeiten zum Thema „selektive Wirt-Gast Komplexe“ auf diesem Gebiet zusammen mit Donald J. Cram und Charles J. Pedersen 1987 den Nobel-Preis.^[1] Lehn prägte die Formulierung „Chemistry beyond the molecule“ und bringt damit die Abgrenzung zu den verwandten Teildisziplinen auf den Punkt. Nicht-kovalente Wechselwirkungen in der Supramolekularen Chemie entsprechen in ihrer Bedeutung den kovalenten Bindungen in der klassischen organischen oder molekularen Chemie. Forschungsschwerpunkte der Supramolekularen Chemie sind die molekulare Selbstorganisation, molekulare Erkennung und die schon erwähnte Wirt-Gast Chemie. Die Ergebnisse zahlloser Untersuchungen in diesem Forschungsgebiet zeigen das Potential der nicht-kovalenten Wechselwirkungen für den Aufbau komplexer Strukturen.^[2]

Dem Begriff der Selbstorganisation kommt hier eine tragende Rolle zu. Im Bezug auf die Synthese supramolekularer Festkörperverbände, bei der man oft von Bottom-Up-Synthese^[3] aus Einzelbausteinen spricht, stellt sie ein wichtiges Prinzip dar. Um den Begriff in seiner allgemeinsten Bedeutung definieren zu können, ist aus einem wissenschaftstheoretischen Ansatz heraus die Komplexitätstheorie heranzuziehen. Von diesem Blickwinkel aus bezeichnet Mainzer^[4] Selbstorganisation als grundsätzliches Phänomen, bei dem verschiedene Attraktoren auf einander einwirken. Die Anwesenheit vieler gleichartiger Einzelteile mit definierten attraktiven Wechselwirkungen erzeugt nicht-lineare Interaktionen und bewirkt letztendlich den Aufbau von Systemen mit größerer Komplexität, als durch die Bestandteile für sich betrachtet gegeben wäre. Die Interaktion der Attraktoren beruht darauf, dass deren Wechselwirkung wahrscheinlicher ist als eine Wechselwirkung zwischen anderen Bestandteilen des Systems. Dies wird oft als molekulare Erkennung bezeichnet.^[5] Die so entstehende nicht lineare Dynamik erzeugt letztlich hierarchisch geordnete Strukturen mit neuer, höherer Ordnung oder Komplexität und zwar spontan und ohne zentrale Steuerung.

Die im Fokus der supramolekularen Chemie stehenden Bindungstypen, welche sich im Sinne der vorangegangenen Definition aus der Interaktion von Attraktoren ergeben, sind ionische Wechselwirkungen, σ - und π -Ladungstransfer, van-der-Waals-Wechselwirkungen und

Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Interaktionen sind reversibel und ermöglichen so ein hohes Maß an Flexibilität und Funktionalität für die jeweiligen Systeme. Dies kann auf die zum Teil deutlich geringere Bindungsenergie im Vergleich zur „klassischen“ kovalenten Bindung der Molekülchemie zurückgeführt werden. Die Natur liefert zahllose Beispiele für Funktionen, die erst durch nicht-kovalente Bindungstypen ermöglicht werden. Die Reversibilität der Wasserstoffbrückenbindungen der Desoxyribonucleinsäure ist die Grundlage von Replikation und Transkription und somit entscheidend für sämtliche Stoffwechselprozesse in biologischen Systemen. Die Doppelhelix ergibt sich als charakteristisches Strukturmotiv aus dem Nucleotid-Polymer, welches aus kovalent gebundenen Monomeren aufgebaut ist und dem über Wasserstoffbrückenbindungen damit verknüpften gleichartig gebauten Komplementärstrang.

Nicht-kovalente Bindungen bewirken außerdem die Faltung von Aminosäurepolymeren zu funktionstragenden Proteinen, die als Enzyme katabol oder als Strukturproteine anabol an Stoffwechselprozessen beteiligt sind.^[6] Aus den bloßen Polypeptidketten entstehen Sekundär- und Tertiärstrukturen mit neuen strukturell bedingten Funktionen wie z.B. Enzyme mit komplex gebundenen Metallkationen in den aktiven Zentren oder Membranproteine.

1.1.1 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen sind mit Blick auf die in der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindungsklassen unter den nicht-kovalenten Bindungstypen besonders hervorzuheben. Dieser Bindungstyp basiert trotz eines gewissen Ladungstransfers letztlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen.^[7, 8] Als strukturelle Merkmale sind eine Donorgruppe D mit kovalent gebundenem Wasserstoffatom, deren Bindung D-H Polarität ($D^{\delta-} - H^{\delta+}$) aufweist, und eine Akzeptorgruppe A, die als Elektronenpaardonor fungiert (Lewis-Basen), vorhanden. Aufgrund der Säure-Base-Eigenschaften dieser Gruppen handelt es sich hierbei um die Situation einer beginnenden Protonentransfer-Reaktion.^[9]

Es ergibt sich eine Bindungssituation $D-H \cdots A$, die als unsymmetrische vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindung zu beschreiben ist. Diese Bindungen zeichnen sich zudem durch Richtungsspezifität und Selektivität aus. Die Bindungsstärke ist dabei u. a. von der Polarität der Donorgruppe abhängig und korreliert mit dem Donor-Akzeptor-Abstand.^[10] Die Ladung eines oder beider Bindungspartner wirkt zusätzlich verstärkend.

Eine Beurteilung der Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Ergebnissen von Kristallstrukturbestimmungen, denen Röntgenbeugungsexperimente zu Grunde liegen, erfolgt oft auf Basis der Donor-Akzeptor-Abstände. Eine der ersten

dahingehend untersuchten Verbindungen ist Ammoniumchlorid.^[11] Die Ortskoordinaten von Nicht-Wasserstoff-Atomen sind aus physikalischen Gründen mit größerer Genauigkeit und Zuverlässigkeit als die der Wasserstoffatome zu bestimmen.

Allgemein gilt, dass bei Donor-Akzeptor-Abständen, die kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien^[12] der jeweiligen Atome sind, Wasserstoffbrückenbindungen angenommen werden können. Für starke Bindungen dieser Art findet man Donor-Akzeptor-Abstände, die etwa um 0.3 Å kleiner als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien sind. Schwache Wasserstoffbrücken liegen vor, wenn die Donor-Akzeptor-Abstände nur noch geringfügig kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind (Tabelle 1.1.1). Entsprechende Bindungsstärken liegen je nach Art der Wasserstoffbrückenbindung im Bereich von 4 kJ mol⁻¹ bis 120 kJ mol⁻¹. Sie umfassen also hinsichtlich ihrer Stärke den Bereich von van-der-Waals-Kräften bis zu kovalenten Bindungen. Wasserstoffbrücken können somit die stärksten intermolekularen Kräfte sein.^[13]

Eine weitere wichtige Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen zu charakterisieren, bietet die Infrarot-Spektroskopie. Die Bildung einer derartigen Bindung verursacht im Spektrum eine deutliche Rot-Verschiebung ($\geq 100 \text{ cm}^{-1}$) der D-H Streckschwingung. Damit geht eine Steigerung der Intensitäten der entsprechenden Banden einher. Die Stärke der Rot-Verschiebung korreliert linear mit der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung.^[14]

Tabelle 1.1.1: Eigenschaften von Wasserstoffbrückenbindungen^[15]

	stark	mittel	schwach
D – H ··· A	eher kovalent	eher elektrostatisch	elektrostatisch
Bindungsenergie (kJ mol ⁻¹)	60 -120	16 – 60	< 12
Bindungsabstände (Å)			
H ··· A	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	2.2 – 3.2
D ··· A	2.4 – 2.5	2.5 – 3.2	3.2 – 4.0
Bindungswinkel D – H – A (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 150
Beispiele	Gasphasendimere starker Säuren/Basen	Säuren, Alkohole, biologische Moleküle	C – H – Brückenbindungen O – H ··· π - Brückenbindung

1.2 Poröse Festkörper

Technologisch von großer Bedeutung sind poröse Festkörper aus der Substanzklasse der Zeolithe. Dabei handelt es sich um nanoporöse Festkörper, d.h. dass der Porendurchmesser im Nanometerbereich liegt. Zeolithe sind kristalline hydrolysierte Alkali- oder Erdalkalialumosilicate der allgemeinen Zusammensetzung $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-w}(H_2O)$.^[16-18] Erste strukturelle Charakterisierungen sind in den 1930er Jahren durchgeführt worden.^[19]

Exemplarisch für diese Verbindungsklasse sind Linde Typ A und Faujasit (Abb. 1.2.1). Dieses Mineral besteht aus einer Gerüststruktur von über die Sauerstoffatome verknüpften AlO_4 - bzw. SiO_4 -Tetraedern, aus deren spezifischer Anordnung sich große durch Kanäle verknüpfte Hohlräume ergeben. In diesen sind zum Ladungsausgleich Alkali- bzw. Erdalkalimetall-Kationen (vorzugsweise Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) eingelagert. Die durch die Anordnung der Gerüstsubstanz gegebene Porenstruktur besteht aus zwölfgliedrigen Ringen mit einem Durchmesser von 0.7 nm, die von O^{2-} -Ionen gebildet werden. Die große innere Oberfläche der Zeolithe begünstigt zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten wie Ionenaustausch, Adsorption, den Einsatz als formselektiver Katalysator oder als Molekularsieb.

Die Struktur und die damit einhergehende Funktionalität der Zeolithe „inspirierte“ zur Nachahmung des strukturellen Aufbaus unter Abwandlung der Bausteine. Durch Erhöhung des Abstraktionsgrades lassen sich poröse kristalline Festkörper als aus verbrückenden und verbindenden Bereichen aufgebaute Strukturen betrachten (Abbildung 1.2.2).

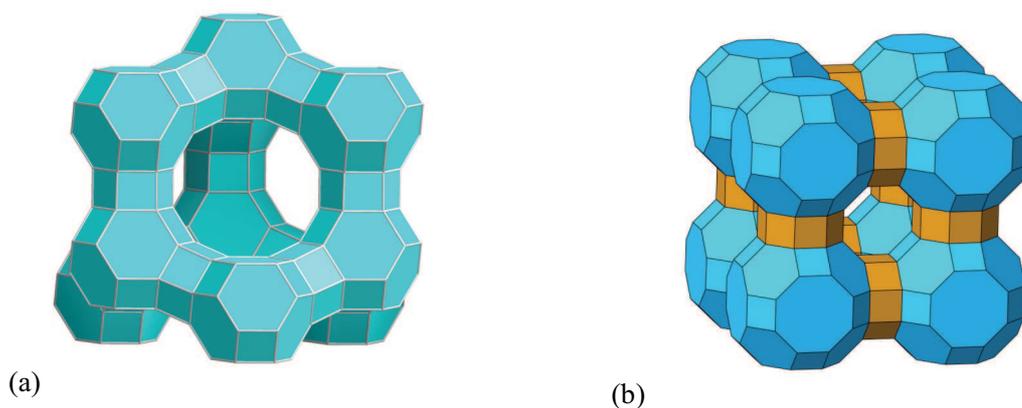


Abb.1.2.1: (a) Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Faujasit.^[20] Das dreidimensionale Netzwerk aus verknüpften $[SiO_4]$ - und $[AlO_4]$ -Tetraedern ergibt zwölffache Ringe von Sauerstoffatomen mit einem Porendurchmesser von 0.7 nm. Ladungskompensierende Alkalimetallkationen sind nicht gezeichnet.

(b) Zeolith A (Linde Typ A) ist ein Beispiel für synthetische Zeolithe.^[21]

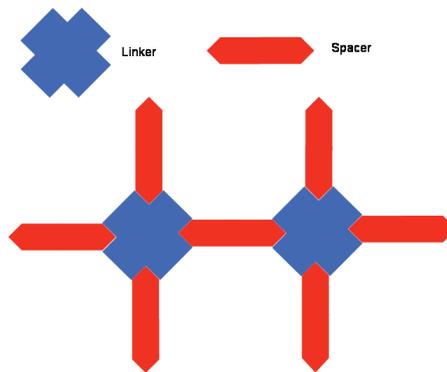
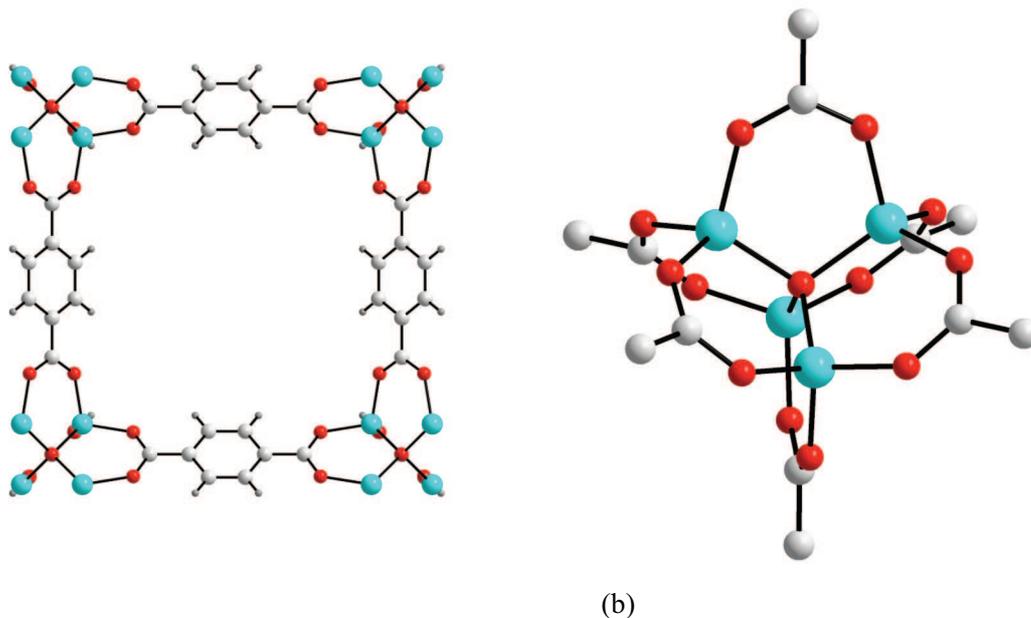


Abbildung 1.2.2: Mit erhöhtem Abstraktionsgrad lassen sich poröse Festkörper als Kombination von Linker- und räumlich/sterisch anspruchsvollen Spacergruppen betrachten.

Koordinationspolymere

Der in den 1960er Jahren eingeführte Begriff der Koordinationspolymere bezeichnet Verbindungsklassen, deren Festkörper hinsichtlich ihres Aufbaus durch kontinuierliche, über koordinative Bindungen verknüpfte, monomere Baueinheiten geprägt sind.^[22] Die Synthesen folgen meist dem Bottom-Up-Ansatz, ausgehend von diskreten molekularen Bausteinen und unter milden Bedingungen. Dabei erfolgt im Prinzip immer die koordinative Verknüpfung von vernetzenden Bausteinen (Linker) wie Übergangsmetallkationen mit verbindenden Bausteinen (Spacer). Je nach geometrischer Ausrichtung und Anzahl der spezifischen Bindungsstellen ergeben sich aus der Kombination vielfältige Struktur motive.^[23-25]



(a)

(b)

Abbildung 1.2.3: (a) Ausschnitt aus dem Festkörper von MOF-5^[26] in [100]-Richtung, (b) Anordnung der Carboxylgruppen um das Zn_4O -Zentrum. Die Richtionalität und Selektivität der Bindung ermöglicht den Aufbau kubischer Netzwerke mit definierter Porengröße.

Auf diesem allgemeinen Prinzip basieren strukturelle Eigenschaften einiger interessanter Verbindungsklassen. Durch Einsatz ausgewählter Precursoren gelang Yaghi und Mitarbeitern die Synthese einer ganzen Reihe von als Metal-Organic-Frameworks (MOFs) bezeichneten porösen Festkörpern.^[26] Diese sind zusammengesetzt aus „formalen“ $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ -Kationen und bifunktionalen Carbonsäurederivaten -(OOC)-R-(COO)- als Brückenliganden. Die zuvor genannte verbindende Funktion wird durch die kationische anorganische Baueinheit gewährleistet. Diese wird von jeweils sechs Carboxylatliganden derart koordiniert, dass sich eine orthogonale Ausrichtung der sechs gebundenen Liganden um das anorganische Zentrum herum ergibt. Diese Anordnung ist das strukturbestimmende topologische Muster (Abbildung 1.2.3) dieser Verbindungsklasse. Die gezielte Variation der organischen Abschnitte der eingesetzten Säure-Anionen ermöglicht den Aufbau poröser anorganisch-organischer Hybridmaterialien mit von der Länge des verbrückenden Bausteins abhängiger Porengröße. Die Porengröße und der große Anteil organischer Komponenten bewirkt darüber hinaus eine generell geringe Dichte dieser Verbindungsklasse. Das grundlegende Prinzip zum Aufbau von porösen Festkörpern durch gezielten Einsatz von Precursoren mit Linker- und Spacerfunktionen lässt sich auch auf andere Verbindungsklassen übertragen. Dabei wird die prinzipielle Funktionalität trotz Einsatz von Bausteinen mit deutlich verschiedenen chemischen Eigenschaften beibehalten.

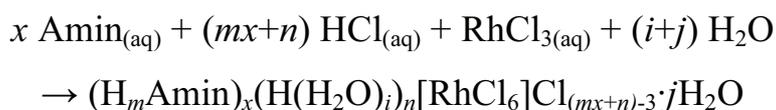
Alternativ zu klassischen Koordinationspolymeren lassen sich so auch poröse Festkörper herstellen, deren Gerüststrukturen durch Wasserstoffbrücken aufgebaut sind.^[23]

1.3 Alkylammoniumhexachloridorhodate(III)

Festkörperstrukturen durch gerichtete, selektive Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, ist in Bezug zum zuvor genannten Prinzip eine Herangehensweise, die auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen beruht. Die Verbindungsklasse der Alkylammoniumhexachloridorhodate(III) zeichnet sich durch das Vorhandensein komplexer Systeme von elektrostatisch unterstützten Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{N-H}\cdots\text{Cl-Rh}$ aus. Diese bewirken selektive Bindungen von ausgewählten anorganischen und organischen Bausteinen und ermöglichen den Aufbau nanoporöser Festkörper.

Der Archetyp der Verbindungsklasse ist das von Wollaston 1804 entdeckte „anorganische“ Triammoniumhexachloridorhodat(III)-monohydrat $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[27, 28], bei dem es sich um die erste beschriebene Rhodiumverbindung überhaupt handelt.

Erste eingehende Untersuchungen an der Substanzklasse wurden im Zuge der Platinmetallraffination durchgeführt. Rhodium ist neben Ruthenium das seltenste Platinmetall. Es ist aufgrund der geringen Verfügbarkeit auf spezielle Anwendungen beschränkt. Als Bestandteil von Katalysatoren bewirkt es die Verminderung der Stickstoffoxidemission durch Zersetzung der entsprechenden Verbindungen zu Sauerstoff und Stickstoff. Ein effizientes Recycling ist schon aufgrund des seltenen Vorkommens sinnvoll. Deshalb wurde gerade in dieser Richtung bzgl. der Verbindungsklasse vorrangig geforscht. Als Ergebnis dieser Untersuchungen stellte sich heraus, dass bi- oder oligofunktionale alkylsubstituierte Ammoniumkationen Hexachloridorhodat(III)-Anionen quantitativ aus salzsauren Lösungen fällen^[29] und somit aus platinmetallhaltigen Lösungen im Zuge des Trennungsgangs entfernen. Weitere Untersuchungen zeigten, dass α,ω -Diammonioalkankationen in salzsauren Lösungen dazu neigen, mit Hexachloridorhodat(III)-Ionen in Form von nanoporösen Festkörpern zu kristallisieren, die potentiell Assoziate der salzsauren Reaktionslösungen einschließen können. Der generelle Aufbau derartiger Festkörper ist von anorganisch bzw. organisch dominierten Teilbereichen geprägt, die zusammen ein poröses Wirtsgitter mit definierten Hohlräumen ergeben. Sie unterscheiden sich jedoch von klassischen Koordinationspolymeren, da alle stabilisierenden Wechselwirkungen der jeweiligen Festkörper auf elektrostatisch unterstützten Wasserstoffbrücken zurückgehen. Die Synthese der entsprechenden Verbindungen erfolgt ausgehend von den jeweiligen Aminen und konzentriert salzsaurem Rhodium(III)-chlorid-Lösung und lässt sich durch die folgende allgemeine Gleichung näherungsweise beschreiben:



Alkylammoniumhexachloridorhodate sind anorganisch-organische Hybridmaterialien, da sie sich aus zwei verschiedenen Typen von Bausteinen zusammensetzen: Oligoammoniumkationen (alkyl- oder arylsubstituierte Derivate des NH_4^+ -Ions) mit verschiedenen Molekülgeometrien und oktaedrischen Hexachloridorhodat(III)-Anionen.

Die organischen Kationen übernehmen die Spacerfunktion, während die anorganischen Komplexionen mit ihren Bindungsmöglichkeiten in alle Raumrichtungen die Linker-Funktion übernehmen. Die Selbstorganisation bei der Kristallisation erfolgt durch die schwachen elektrostatisch unterstützten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammoniogruppen und den Komplexionen.

Die Kombination der Bausteine ergibt Festkörperstrukturen mit größerer Komplexität im Vergleich zu den Strukturen der Einzelkomponenten. Je nachdem, welche geometrischen Eigenschaften die eingesetzten organischen Kationen aufweisen, lassen sich Festkörper mit verschiedenen strukturellen Eigenschaften synthetisieren. Kristallisationsreaktionen mit kettenförmigen α,ω -Diammonioalkan-Kationen und Hexachloridorhodat(III)-Anionen liefern Festkörper mit grundsätzlich ähnlichem Aufbau. Dieser ist durch Schichten der Hexachloridorhodat(III)-Anionen geprägt, welche durch organische stickstoffhaltige Kationen verknüpft sind. Diese definieren ihrerseits Kanäle mit mehr oder weniger verzerrt tetragonaler Pseudosymmetrie (Abbildung 1.3.2).^[30] Die Kationen sind dabei mehr oder weniger parallel zur Stapelrichtung angeordnet. Diese Kanäle können je nach Synthesebedingungen Assoziate der salzsauren Lösung einschließen. Variationen der Länge der Kohlenstoffketten bewirken korrelierende Variationen der Abstände der Hexachloridorhodat(III)-Schichten, wobei in einigen Fällen ein direkter Zusammenhang von Kettenlänge und Länge der Gitterparameter beobachtbar ist. Da sich das Kristallisationsverhalten mit zunehmender Kettenlänge verschlechtert, sind keine Verbindungen bisher strukturell charakterisiert worden, die Kationen mit Kettenlängen von mehr als neun Kohlenstoffatomen enthalten.^[31]

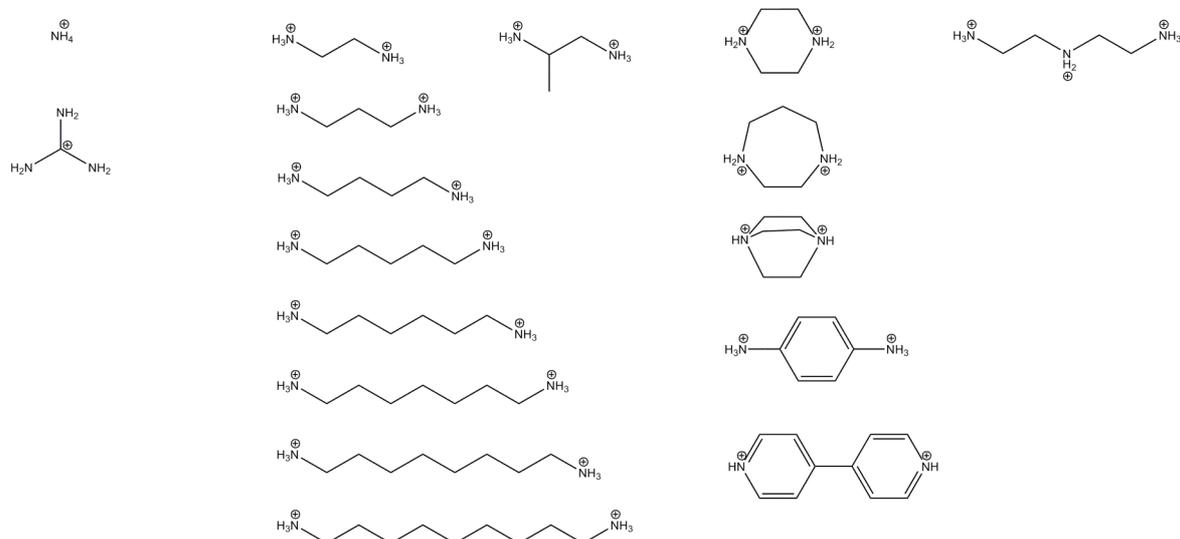


Abbildung 1.3.1: Übersicht der stickstoffhaltigen organischen Kationen, die in den bisher strukturell charakterisierten Alkylammoniumhexachloridorhodaten(III) enthalten sind.^[28-37]

Die eingesetzten α,ω -Diammonioalkan-Kationen lassen sich durch die allgemeine Formel $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3)^{2+}$ ($n = 2$ bis 9)^[30-32, 34] beschreiben und sind aufgrund ihrer konformativen Variabilität als flexible Bausteine zu bezeichnen. Die Verbindungen weisen als gemeinsames Merkmal auf, dass sich zwischen den Kationen Hohlräume bilden, in denen diskrete

Lösemittelspezies eingelagert sein können. Abgesehen davon wurden Untersuchungen an Verbindungen mit zyklischen stickstoffhaltigen organischen Kationen durchgeführt, die im Vergleich geringere konformative Flexibilität zeigen und somit als semiflexible Bausteine zu klassifizieren sind. Neben solchen mit Piperazinium- und Homopiperazinium-Ionen sind auch Festkörperstrukturen charakterisiert worden, die stickstoffhaltige Aryl- bzw. heteroaromatische Kationen (z.B. p-1,4-Diammoniobenzol oder 4,4'-Bipyridinium) als quasi starre Bausteinen enthalten (Abbildung 1.3.1).^[31, 33] Der Vergleich all dieser Festkörper zeigt, dass mit zunehmender Kationengröße und abnehmender konformativer Flexibilität die entsprechenden Festkörper größere Hohlräume aufweisen. In diesen sind meist Lösemittelmoleküle eingelagert.

Die Ergebnisse bei der Verwendung von verwandten Oligoammonium-Kationen mit zusätzlichen Ammonio- bzw. Azonium-Gruppen unterstreicht die Bindungsspezifität bzw. den Einfluss dieser funktionalen Gruppen auf das Kristallisationsverhalten. Diethylentriammonium-hexachloridorhodat(III), $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)[\text{RhCl}_6]$,^[29] besitzt sehr geringe Löslichkeit. Aufgrund der zusätzlichen funktionalen Gruppe hat die Verbindung eine Festkörperstruktur ohne nennenswerte Hohlräume (Abbildung 1.3.2).

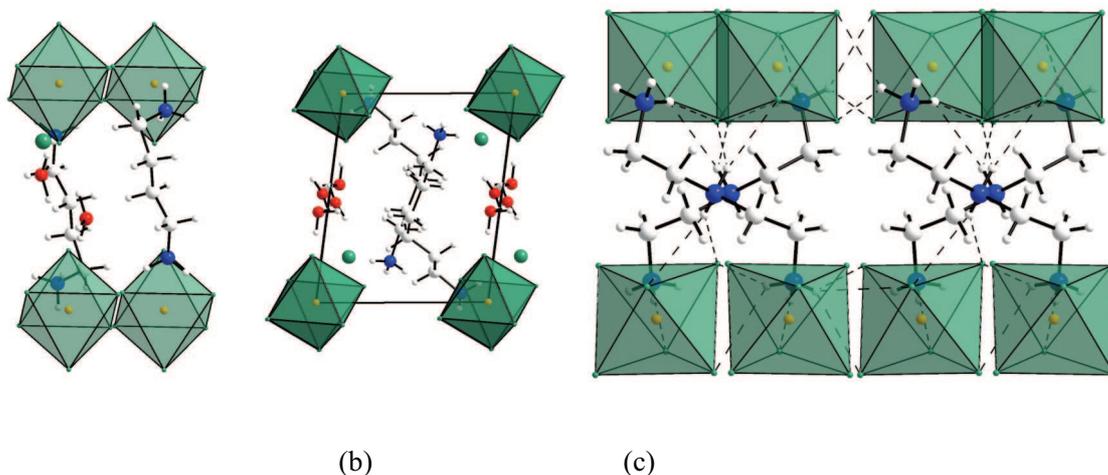


Abbildung 1.3.2: In α,ω -Diammonioalkanhexachloridorhodaten sind die anorganischen Komplexionen zu Schichten arrangiert, die durch die organischen stickstoffhaltigen Kationen separiert sind. Dies zeigen die Beispiele:

(a) Bis(1,4-diammoniobutan)-diaqua-hydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid^[34] und

(b) Bis(1,6-diammoniohexan)-tetraqua-hydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid^[36].

(c) Diethylentriammonium-hexachloridorhodat(III)^[29] zeigt im Gegensatz zu den α,ω -Diammonioalkan-Hexachloridorhodaten zusätzliche Vernetzungspunkte zwischen Kationen und Anionen. Der Festkörper besitzt keine nennenswerten Hohlräume.

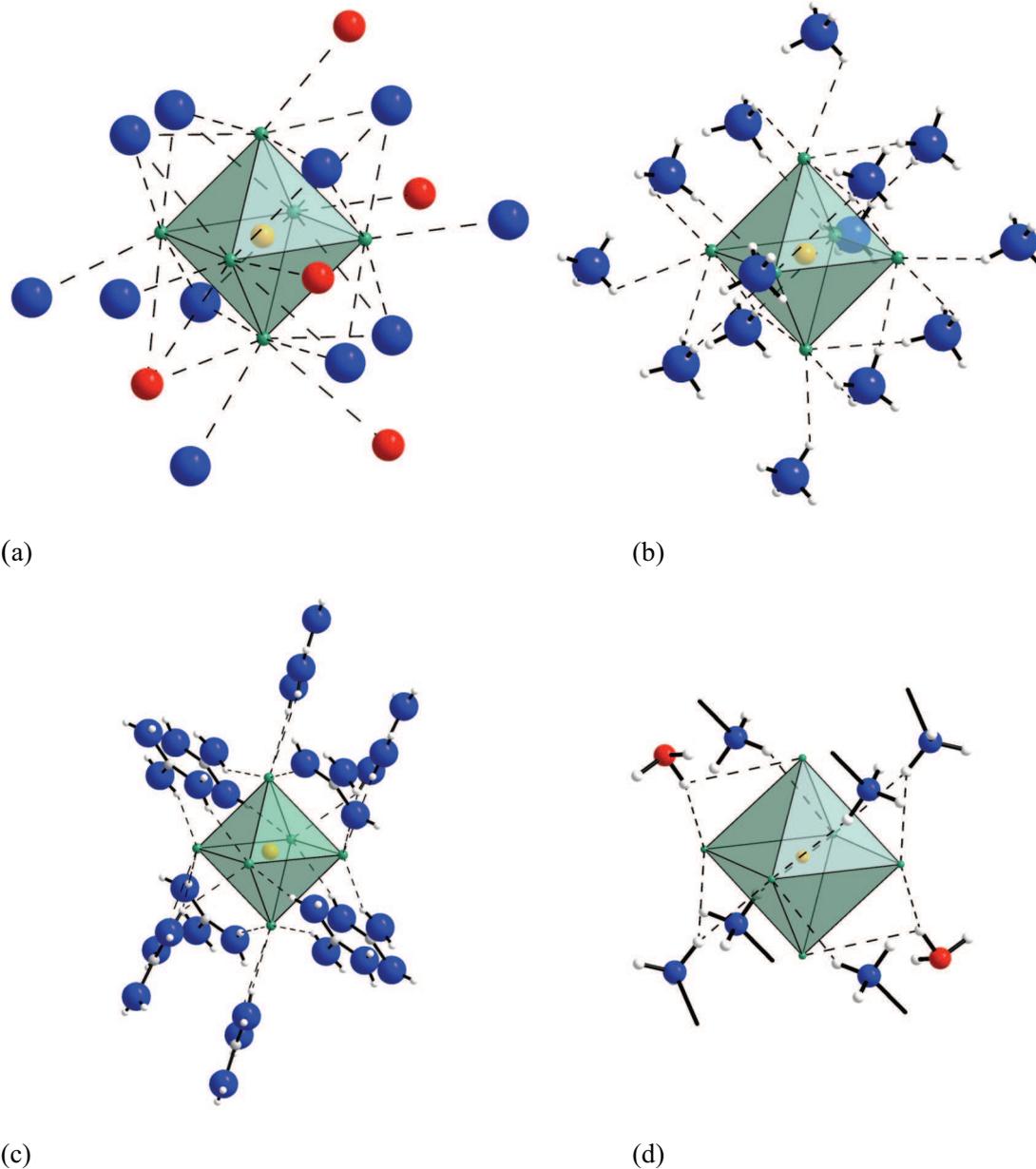


Abbildung 1.3.3: Umgebungen der Hexachloridorhodat(III)-Anionen im:
 (a) Triammoniumhexachloridorhodat(III)-monohydrat^[28], (b) Wilm'schen Salz $[\text{NH}_4]_4[\text{RhCl}_6]\text{NO}_3$ ^[37],
 (c) Tris(guanidinium)-hexachloridorhodat(III)-monohydrat^[35], (d) Bis(1,6-diammoniohexan)-
 tetraaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid^[36]. In Verbindungen mit sterisch weniger
 anspruchsvollen Kationen befinden sich mehr als die in der ersten „Interaktionssphäre“ vorhandenen
 Donorgruppen nahe genug am Anion, um Wasserstoffbrücken zu bilden.

Das Zusammenspiel der Ammoniogruppen mit den Hexachloridorhodat(III)-Anionen ergibt ein für die Verbindungsklasse typisches topologisches Motiv. Das Komplexion wird von acht Wasserstoffbrückenbindungsdonorgruppen in etwa gleichem Abstand umgeben, so dass jede dieser Gruppen die ihr zugewandte Fläche des Koordinationsoktaeders überkappt. Bei den Donorgruppen handelt es sich um Ammoniogruppen, Kristallwasser oder Hydroniumionen.

Die hier beschriebene Anordnung findet man in den anorganischen Verbindungen Triammonium-hexachloridorhodat(III)-monohydrat^[28], im Wilm'schen Salz $[\text{NH}_4]_4[\text{RhCl}_6]\text{NO}_3$ ^[37] und auch in davon abgeleiteten Hybridmaterialien mit alkyl- oder arylsubstituierten Ammonium-Kationen (Abbildung 1.3.3). In abstrahierter Betrachtung besetzen die Donorgruppen somit die Ecken eines Würfels in dessen Zentrum sich das Zentralatom des Komplexions befindet und auf dessen Flächen sich die zugehörigen Liganden befinden (Abbildung 1.3.4). Die Hexachloridorhodat(III)-Ionen besitzen also prinzipiell acht „Bindungsstellen“ für Wasserstoffbrückenbindungsdonorgruppen. Der Begriff „Bindungsstelle“ ist in dem Zusammenhang allerdings im Sinn einer bevorzugten Position in Relation zum Komplexion zu verstehen.

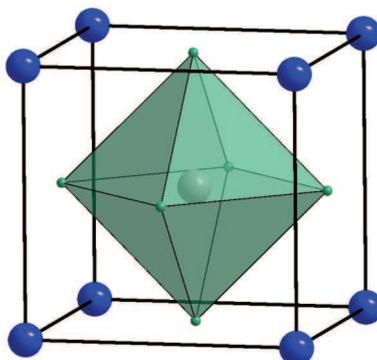
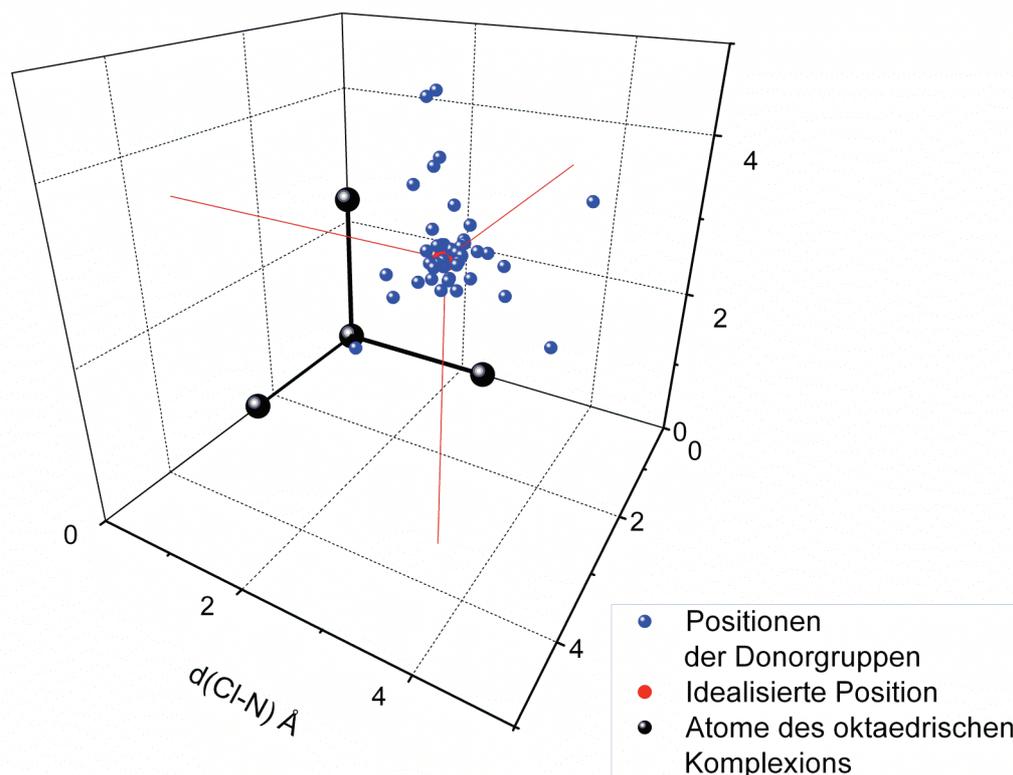


Abbildung 1.3.4: Schematische Darstellung des idealisierten Falles für die Anordnung der Wasserstoffbrückendonorgruppen um das Hexachloridorhodat(III)-Anion mit acht gleich weit entfernten nächsten Donorgruppen. Diese umgeben das Komplexion in einer kubischen Anordnung.

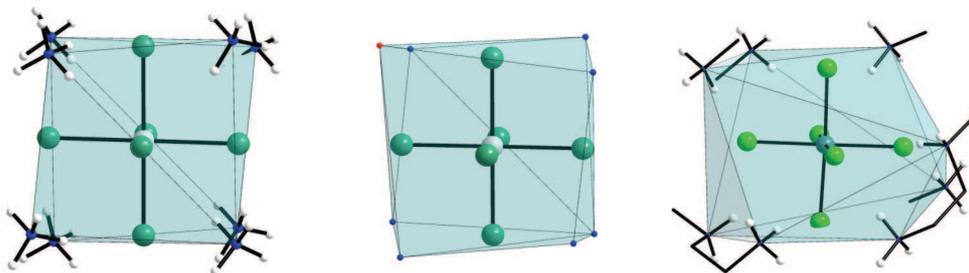
Durch Einführung des definierten Idealtyps für dieses Strukturmotiv wird ein Vergleich der untersuchten Verbindungen möglich. Für eine systematische Beschreibung, basierend auf den Ergebnissen von Kristallstrukturanalysen, eignen sich hier die Abstände D-L (Donor-Ligand) der jeweiligen Donorgruppe zu den drei nächsten Chloridoliganden des Komplexes. Diese Abstände beschreiben die relative Position einer Donorgruppe zum Komplex. Der Vergleich einer solchen Wertegruppe mit den entsprechenden Werten der anderen Donorgruppen ermöglicht direkte Aussagen über den Grad der Verzerrung. Im Idealfall sollten die Abweichungen der D-L-Abstände unter einander und zwischen den Donorgruppen gering sein. Das in Abbildung 1.3.5 dargestellte Streudiagramm lässt eine Regelmäßigkeit mit erklärbaren Ausnahmen erkennen.

Verbindungen mit Ammonium-Kationen oder α,ω -Diammonioalkan-Kationen weisen eine relativ geringe Abweichung von der Idealposition auf. Bei Verbindungen mit sekundären Ammoniogruppen sind größere Abweichungen erkennbar. Dies ist auf die sterische Hinderung der funktionalen Gruppen oder die geringe konformative Flexibilität der organischen Kationen zurückzuführen.

Die Verzerrung nimmt in der Reihe $\text{NH}_4^+ < \text{R-NH}_3^+ < \text{R-NH}_2^+-\text{R}'$ zu.



(a)



(b)

(c)

(d)

Abbildung 1.3.5: (a) Im Streudiagramm sind die Positionen der Donorgruppen relativ zum Komplexion dargestellt. Es visualisiert die Abweichung der Donorgruppenpositionen von der Idealposition im Bezug auf die Komplexionen und ermöglicht einen Vergleich der Alkylammoniumhexachloridorhodate(III) unter einander. (b), (c) Verbindungen mit Ammoniumkationen oder α,ω -Diammonioalkan-Kationen bzw. primären Ammoniogruppen zeigen geringe Verzerrungen. (d) Verbindungen mit zusätzlichen sekundären Ammoniogruppen zeigen deutliche Verzerrungen (hier: Diethylentriammonium-hexachloridorhodat(III))^[29].

Supramolekulare Komplexe

Das beschriebene topologische Motiv, bestehend aus oktaedrischen Komplexionen und umgebenden Wasserstoffbrückendonoren, ist als supramolekularer Komplex im weiteren Sinne zu bezeichnen. Nach der in der Literatur gebräuchlichen Anwendung des Begriffs handelt es sich um supramolekulare Aggregate, bei denen Teile des Komplexes als Wirt oder als Gast zu betrachten sind. Synonym verwendet wird der Terminus ‚supercomplex‘, welcher nach Steed und Atwood^[15] den Komplex eines Metallkomplexes beschreibt. Als Beispiel wird dabei ein von Bencini und Mitarbeitern beschriebener supramolekularer Verband von $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ mit einem cyclischen Oligoazonia-Koranden aufgeführt.^[38] Auf die Verbindungsklasse der Alkylammoniumhexachloridorhodate(III) lässt sich der Begriff somit nur in einer allgemeineren Form anwenden, da hier nicht davon ausgegangen wird, dass die Bestandteile stets als Wirt und Gast unterscheidbar sind, sondern vielmehr gemeinsam zum Aufbau des Wirtsgitters beitragen. Es wird daher die am weitesten gefasste Definition herangezogen.

Nach dieser entsteht ein solcher Komplex durch Assoziation zweier oder mehrerer molekularer Spezies, die durch nicht-kovalente Kräfte zusammengehalten werden. Die so verknüpften Einheiten ergeben als supramolekulare Aggregate definierte dreidimensionale Raumnetzstrukturen. Die hier verwendete Definition supramolekularer Komplexe ist dabei weiter gefasst als die oft in der Literatur gebräuchliche und wird der beschriebenen Situation eher gerecht.^[15, 39]

1.4 Supramolekulare Retrosynthese

Ein Grundkonzept des Crystal Engineering^[40] ist die Betrachtung von Festkörperkomponenten als Bausteine. Ausgehend davon stellt sich die Frage, ob es möglich ist, durch den gezielten formalen Austausch gegen ähnliche Bausteine isotype Festkörper zu generieren. Synthesen, bei denen ein solcher Baustein durch einen anderen mit vergleichbaren Eigenschaften ersetzt wird, sind als supramolekulare Retrosynthese zu bezeichnen,^[5] wenn sie zu neuen Materialien mit gewünschten strukturellen Eigenschaften führen. Bei derartigen Planungsansätzen für Synthesen wird das erhoffte Zielprodukt formal in Einzelteile zerlegt, welche die Wahl passender Edukte für die Synthese bestimmen. Für die gezielte Festkörpersynthese ist es daher entscheidend, genaue Informationen zum Kristallisationsverhalten dieser Precursor-Bausteine zu erhalten. Besonders aussagekräftig sind dabei Kenntnisse zur Strukturchemie von nahe verwandten Verbindungen, in denen ähnliche Interaktionsmuster wie in der jeweiligen geplanten Verbindung zu finden sind. Dabei rücken topologische Gegebenheiten, wie in 1.3 beschrieben, in den Blickpunkt.

Erfolgreiche Versuche der Synthese von Festkörpern mit zu den entsprechenden Hexachloridorhodaten isotypen Strukturen sind für hexabromidorhodat(III)-haltige Verbindungen bekannt.^[32, 41] Neben der Möglichkeit bei Komplexionen einen „formalen“ Ligandenaustausch durchzuführen, lassen sich für derartig geplante Synthesen Komplexionen mit „ausgetauschtem“ Zentralatom verwenden. Beispielsweise berichten Borchers und Weiss über Verbindungen bestehend aus Ethylendiammonium-Kationen und $[M^{IV}Cl_6]^{2-}$ -Anionen ($M^{IV} = Sn, Te, Pb, Pt$), die isotype Kristallstrukturen aufweisen.^[42]

Der einfache Vergleich von Bindungslängen in Komplexanionen mit gleichem geometrischem Aufbau bietet bei der Auswahl geeigneter Bausteine einen ersten sinnvollen Ansatzpunkt. Die durchschnittlichen Bindungslängen von Zentralatom zu Halogenidoliganden (basierend auf CSD-Daten^[43]) liegen für $[RhCl_6]^{3-}$ bei 2.3482 Å, für $[RhBr_6]^{3-}$ bei 2.4875 Å und für $[FeCl_6]^{3-}$ bei 2.385 Å. Der Kristallradius des $[FeCl_6]^{3-}$ -Ions liegt also zwischen den entsprechenden Radien der $[RhCl_6]^{3-}$ - und $[RhBr_6]^{3-}$ -Ionen. Ausgehend von der Annahme, dass sich die Bausteine gemäß des Prinzips der supramolekularen Retrosynthese austauschen lassen, sollten Kristallisationsreaktionen unter den geeigneten Bedingungen isotype Festkörper liefern. Darüber hinaus sind hier Informationen zu den Interaktionen und den zu erwartenden Baumustern von Interesse. Bei dieser empirischen Herangehensweise werden Informationen aus den Strukturmodellen verwandter Verbindungen^[44], die den gleichen Baustein enthalten, in die Planung mit einbezogen. Die Supramolekulare Retrosynthese kann jedoch bloß als Ansatzpunkt, nicht aber als „Patentlösung“ zur Synthese neuer kristalliner Materialien mit geplanten Eigenschaften betrachtet werden, da die eingesetzten Precursoren, aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften sich abweichend verhalten können.

Im Falle des Eisen(III)-chlorids findet man in Festkörpern, die aus salzsauren Lösungen kristallisiert worden sind, verschiedene homoleptische und heteroleptische Komplexionen, mit von der erwünschten oktaedrischen Geometrie abweichendem Aufbau (Abb. 1.3.6). Nach aktuellem Wissensstand sind bisher nur wenige anorganisch-organische Hybridmaterialien mit stickstoffhaltigen Kationen bekannt, die als einziges komplexes Anion das Hexachloridoferrat(III)-Anion enthalten:

Tris(formamidinium)-hexachloridoferrat(III)^[45], 2,4,6-Tris(3-pyridiniumyl)-1,3,5-triazinhexachloridoferrat(III)^[46], Tetrakis-(methylammonium)-hexachloridoferrat(II)-monohydrat^[47] und Tetrakis-(methylammonium)-hexachloridoferrat(III)-chlorid^[48].

Weitere strukturell charakterisierte Verbindungen beinhalten andere Eisenchlorid-Komplexspezies: Hexakis(1,4-dimethylpiperazinium)-bis(tetrachloridoferrat(II))-bis(tetra-

chloridoferrat(III))-pentachloridoferrat(II)-hexachloridoferrat(III)^[49], Tetrakis(hexamethylen-diammonium)-hexachloridoferrat(III)-tetrachloridoferrat(III)-tetrachlorid^[48]. Darüber hinaus sind in der Literatur einige Verbindungen mit heteroleptischen Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Komplexen zu finden, z.B. in 1,2-Diammioethan-aquapentachloridoferrat(III)^[50] und Diethylentriammonium-aquapentachloridoferrat(III)-chlorid^[51]. In wässrigen konzentriert salzsauren Eisen(III)-chlorid-Lösungen liegen einige dieser Komplex-Spezies im Gleichgewicht vor (Abbildung 1.3.7), während unter gleichen Konzentrationsbedingungen in konzentriert salzsauren Rhodium(III)-chlorid-Lösungen ausschließlich Hexachloridorhodat(III)-Anionen zu finden sind.^[27]

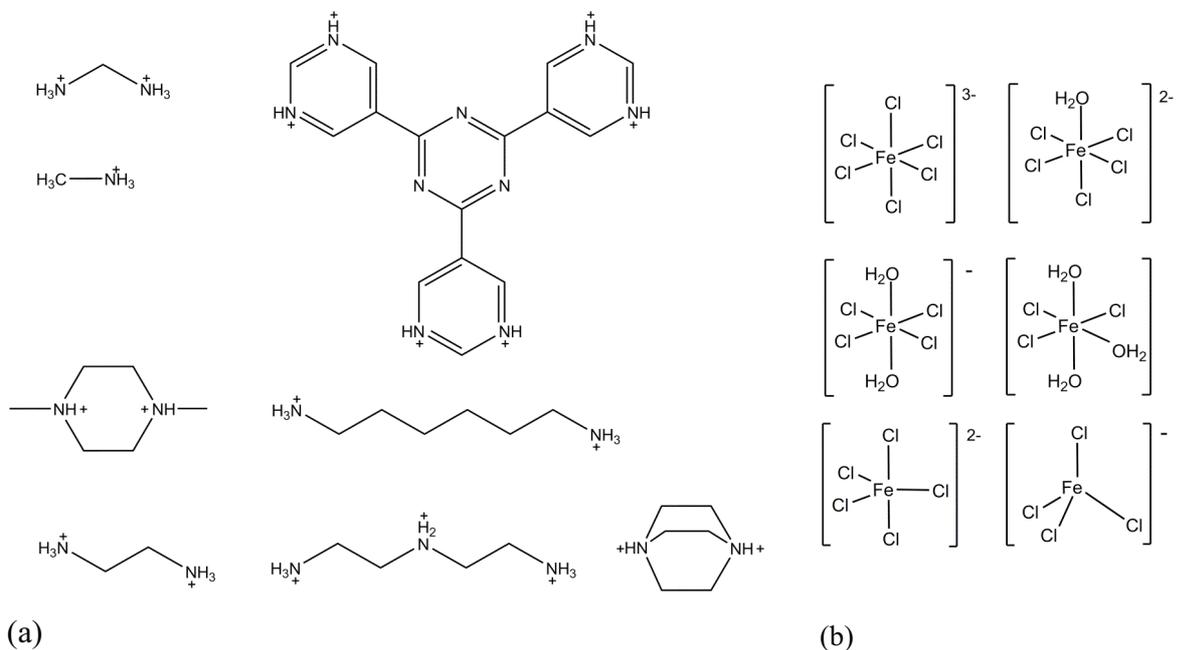


Abbildung 1.3.6: (a) Übersicht der Kationen in Alkylammonium-Chloridoferraten
 (b) Verschiedene homoleptische und heteroleptische Eisenkomplexe, die aus salzsauren Lösungen kristallisiert worden sind: $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ ^[48], $[\text{FeCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ^[50], *trans*- $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{FeCl}_4]^{-}$ ^[50], $[\text{FeCl}_5]^{2-}$ ^[52], $[\text{FeCl}_4]^{-}$ ^[53-55].

2 Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neue anorganisch-organische Hybridmaterialien aus jeweiligen Metallchloriden und den Organylammonium-chloriden in Kristallisationsreaktionen synthetisiert und strukturechemisch charakterisiert werden. Dabei steht das Kristallisationsverhalten der eingesetzten Komponenten im Blickpunkt der Untersuchungen.

Neben dem bereits etablierten anionischen Baustein $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ soll geprüft werden, ob mit einkernigen Halogenido-Komplexanionen weiterer Übergangsmetalle unter entsprechenden Bedingungen Festkörperstrukturen mit vergleichbarem Aufbau synthetisiert werden können, wobei dem Einsatz von Chlorido-Eisen(III)-Komplexen eine besondere Bedeutung zukommt. Im Sinne einer supramolekularen retrosynthetischen Herangehensweise sollen ausgehend von bekannten Alkylammoniumhexachloridorhodat(III)-Verbindungen neue Verbindungen mit anderen organischen stickstoffhaltigen Kationen synthetisiert und strukturechemisch charakterisiert werden. Von Interesse ist hierbei, ob diese neuen Strukturen Ähnlichkeiten oder Unterschiede zu den bekannten hexachloridorhodat(III)-haltigen Verbindungen zeigen.

Der Einsatz von Oligoammoniumkationen mit drei oder vier Ammoniogruppen und deren Einfluss auf die resultierenden Festkörper soll mit Bezug zum Crystal Engineering neue Erkenntnisse liefern, ob sich Molekülgeometrien durch Einsatz geeigneter Templatmoleküle auf Festkörperstrukturen übertragen lassen.

3 Ergebnisse

3.1 Strukturchemische Charakterisierung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit organischen Kationen dreizähliger Symmetrie

Im Sinne des Crystal Engineering^[40] sind Oligoammonioalkan-Kationen Bausteine, die mehrere funktionale Verknüpfungsgruppen beinhalten. Der Einsatz von Kationen mit spezieller Molekülsymmetrie soll neue Erkenntnisse zum Kristallisationsverhalten liefern, wobei ein interessanter Aspekt die mögliche Übertragung der Molekülsymmetrie auf den Festkörperverband der jeweiligen Verbindung ist. Die in den hier beschriebenen Kristallisationsreaktionen eingesetzten Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kationen besitzen C_3 -Symmetrie und sind daher als Templatmoleküle für derartige Experimente prädestiniert. Als Gegenionen werden Hexachloridorhodat(III)-, Hexachloridoferrat(III)-, sowie Tetrachloridozinkat(II)-Anionen eingesetzt.

3.1.1 Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-tetrahydrat, $[\text{HN}((\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3][\text{FeCl}_6]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), und Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid-tetrahydrat, $[\text{HN}((\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3][\text{RhCl}_6]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)

Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Durch Mischen von konzentriert salzsauren Lösungen von Eisen(III)-chlorid-hexahydrat und Tris(2-ammonioethyl)ammonium-tetrachlorid und anschließendem langsamen Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur wird ein orangefarbener, kristalliner Feststoff von **1** erhalten.

Da Oligoammoniumalkanhexachloridorhodate(III) eine deutlich geringere Löslichkeit in konzentriert salzsauren Lösungen aufweisen als ihre eisenhaltigen Analoga, liefert das einfache Mischen der entsprechenden Lösungen ein unlösliches mikrokristallines Pulver, so dass hier die Kristallisationsreaktion verlangsamt werden muss. Durch langsame, diffusionsgesteuerte Kristallisationsreaktion unter Verwendung von konzentriert salzsaurer Rhodiumtrichlorid-Lösung und einer konzentriert salzsauren Lösung von Tris(2-ammonioethyl)ammonium-tetrachlorid werden dunkelrote nadelförmige Kristalle von **2** erhalten.

Von beiden Verbindungen wird jeweils ein geeignet erscheinender Kristall ausgewählt und in einer Glaskapillare eingeschlossen. Die Datensammlung erfolgt in beiden Fällen auf einem

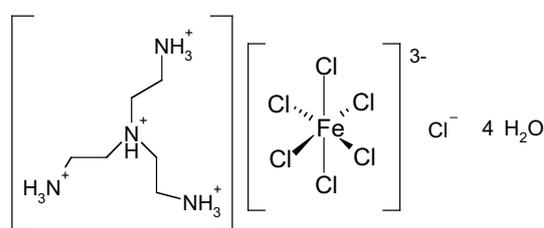
STOE CCD Vierkreis-Diffraktometer mit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung. Die gesammelten Reflexe werden mit der zugehörigen Software^[56] integriert.

Die Lösung des Phasenproblems erfolgt in beiden Fällen mit Direkten Methoden im vom Programm Shelx^[57] aufgrund der gegebenen Auslöschungsbedingungen vorgeschlagenen Raumgruppentyp $R\bar{3}$. Beide Strukturmodelle werden anschließend auf die gleiche Art verfeinert. Dabei werden zunächst durch sukzessive Differenzfouriersynthesen die Positionen aller Nicht-Wasserstoff-Atome ermittelt. Die zugehörigen Auslenkungsparameter werden zunächst isotrop und schließlich anisotrop verfeinert. Die Ortskoordinaten der an Kohlenstoffatome und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome werden mittels geometrischer Modelle festgelegt. Dabei werden die Bindungslängen in den Methylengruppen auf 0.97 Å, in den primären Ammoniumgruppen auf 0.89 Å und in den tertiären Ammoniumgruppen auf 0.91 Å festgelegt. Die NH₃-Gruppen werden mit möglicher Rotation um die C-N-Bindungsachse verfeinert.

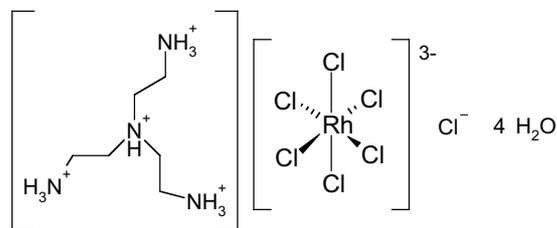
Die Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome werden für die an Kohlenstoff und die an tertiären Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome mit dem 1.2 fachen U_{iso} -Wert und für die an primären Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome mit dem 1.5 fachen U_{iso} -Wert des jeweiligen gebundenen Atoms gruppenweise verfeinert.

Die Positionen der an den Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome werden zunächst durch Differenzfouriersynthesen ermittelt und dann mit festgelegten O-H Bindungslängen von 0.84(1) Å als statistisch fehlgeordnetes Modell verfeinert. Die U_{iso} -Werte der an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome werden hingegen frei verfeinert.

Für die Datensätze beider Substanzen werden Absorptionskorrekturen basierend auf der Analyse systematischer Intensitätsabweichungen symmetrieabhängiger Reflexe durchgeführt, wodurch sich die Qualitätsindikatoren beider Strukturmodelle signifikant verbessern.



1



2

Tabelle 3.1.1.1: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **1** und **2**

	1	2
Empirische Formel	C ₆ H ₃₀ N ₄ O ₄ Cl ₇ Fe	C ₆ H ₃₀ N ₄ O ₄ Cl ₇ Rh
Molmasse [g mol ⁻¹]	526.34	573.40
Temperatur [K]	291(2)	291(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>R</i> $\bar{3}$
Gitterparameter [Å]	<i>a</i> = 10.2809(15) <i>c</i> = 34.976(7)	<i>a</i> = 10.2526(14) <i>c</i> = 34.784(7)
Zellvolumen [Å ³]	3201.6(9)	3166.5(9)
Z	6	6
Dichte [g cm ⁻³]	1.638	1.804
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.599	1.711
F(000)	1626	1740
Kristallabmessungen [mm ³]	0.4 x 0.3 x 0.2	0.3 x 0.25 x 0.2
Messbereich θ [°]	2.57 bis 24.99	2.37 bis 24.99
Index-Bereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 41	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 41
Vollständigkeit [%]	99.8	99.8
Gemessene Reflexe	3700	3675
Unabhängige Reflexe	1260 (<i>R</i> _{int} = 0.0446)	1248 (<i>R</i> _{int} = 0.0360)
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1260 / 5 / 91	1248 / 7 / 87
<i>S</i>	1.073	1.061
Finale <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ¹⁾	<i>R</i> ₁ = 0.0323, <i>wR</i> ₂ = 0.896	<i>R</i> ₁ = 0.0377, <i>wR</i> ₂ = 0.1135
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0410, <i>wR</i> ₂ = 0.0959	<i>R</i> ₁ = 0.0574, <i>wR</i> ₂ = 0.1427
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.367 und -0.605	1.278 und -1.407

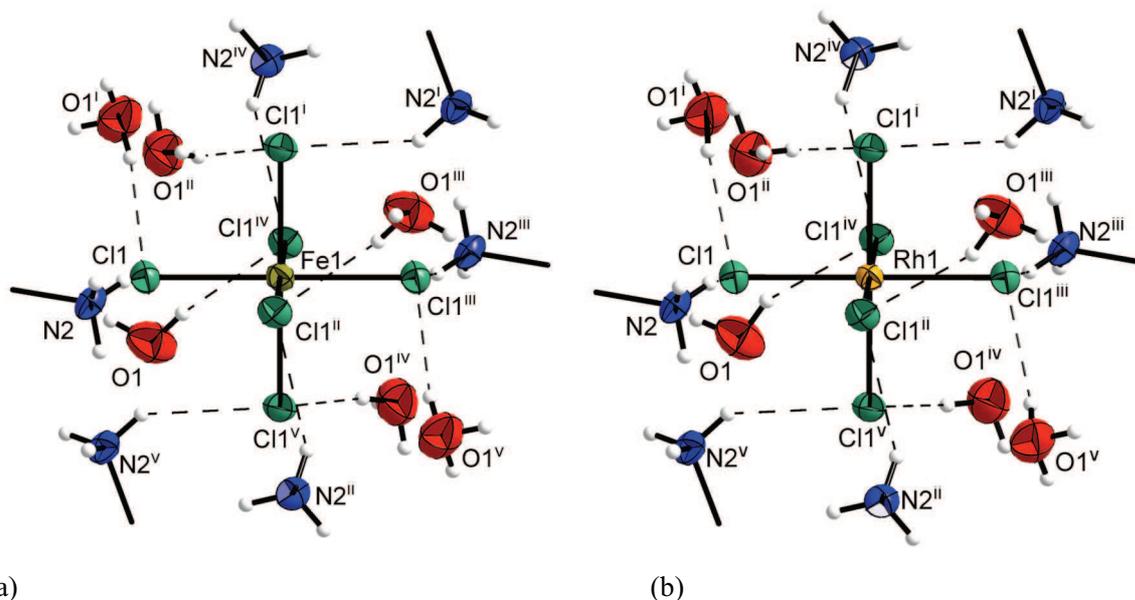
¹⁾ $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$; $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[(wF_o^2)^2]]^{1/2}$;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$

Diskussion

Beide Verbindungen kristallisieren im zentrosymmetrischen, trigonalen Raumgruppentyp $R\bar{3}$. Die Strukturbestimmungen zeigen, dass $[\text{HN}((\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3]^{4+}$, $[\text{MCl}_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Rh}$), Cl^- und H_2O jeweils im stöchiometrischen Verhältnis 1:1:1:4 vorliegen. Die asymmetrischen Einheiten beider Strukturmodelle sind so gewählt, dass die Isomorphie von **1** und **2** deutlich wird. Die Elementarzellenabmessungen von **1** sind um etwa 0.03 Å entlang der *a*-Achse bzw. 0.19 Å entlang der *c*-Achse größer als in **2**. Das Elementarzellenvolumen von **1** ist dadurch um etwa 35 Å³ größer als das von **2**. Dies liegt am größeren Kristallradius der Hexachloridoferrat(III)-Ionen im Vergleich zu den Hexachloridorhodat(III)-Ionen. In den isomorphen Kristallstrukturen findet man jeweils zwei kristallographisch unabhängige Hexachloridometallat(III)-Anionen, die jeweils auf zwei dreizähligen Drehinversionszentren liegen. Die jeweiligen Zentralatome der Komplexanionen sind in allen Fällen von sechs Chloridoliganden in einer nahezu perfekt oktaedrischen Geometrie umgeben. Die jeweiligen Metall-Chlor Bindungslängen reichen in **1** von 2.3880(7) Å bis 2.3998(7) Å und in **2** von 2.3457(13) Å bis 2.3550(12) Å. Diese Werte stimmen gut mit den aus der Literatur bekannten Werten überein (Tabelle 3.1.1.2).^[29, 48] Die $[\text{MCl}_6]^{3-}$ -Ionen sind über zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen mit der jeweiligen Umgebung verknüpft, wobei es zwischen beiden kristallographisch unabhängigen Ionen der jeweiligen Verbindung im Detail Unterschiede gibt.



(a) (b)
Abbildung 3.1.1.1: (a) & (b): Hexachloridometallat(III)-Anionen (Wyckoff-Position 3a) mit H-Brücken-Donorgruppen. Sechs der acht „typischen Bindungsstellen“ sind hier von Wassermolekülen besetzt. Aus sterischen Gründen überkappen die Ammoniogruppen hier die Kanten der Oktaeder.
 [Symmetriecodierung: (i): $y, -x+y, -z$; (ii): $-x+y, -x, z$; (iii): $-x, -y, -z$; (iv): $x-y, x, -z$; (v): $-y, x-y, z$.]

Eines der beiden Ionen (Wyckoff-Position 3a) ist von sechs primären Ammoniumgruppen symmetrieabhängiger Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kationen so umgeben, dass diese Wasserstoffbrückenbindungsdonoren jeweils Kanten des Komplexions überkappen (Abbildung 3.1.1.1). Dieses Arrangement weicht von der eingangs als ideal beschriebenen Situation deutlich ab. Die Abweichung resultiert aus dem Zusammenspiel von Packungseffekten und Sterik des Kations. Die nicht von N-H-Donorgruppen besetzten *Bindungsstellen* werden von Wassermolekülen belegt. Diese sind wegen ihres geringen sterischen Anspruchs geeignet, derartige Lücken aufzufüllen. Das jeweilige Komplexion ist also von sechs Kristallwassermolekülen so umgeben, dass diese die jeweils zugewandte Oktaederfläche überkappen. Insgesamt bleiben hier zwei der *Bindungsstellen* des Oktaeders unbesetzt. Alle Nachbarn der Anionen sind mit diesen über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Für das andere der $[\text{MCl}_6]^{3-}$ -Ionen (Wyckoff-Position 3b) ergibt sich eine Situation in der das Anion von sechs primären Ammoniumgruppen verschiedener symmetrieabhängiger Kationen und zwei Wassermolekülen derart umgeben ist, dass jede dieser Wasserstoffbrückenbindungsdonorgruppen jeweils eine der Oktaederflächen überkappt (Abbildung 3.1.1.2). Die Verbindungen **1** und **2** enthalten somit jeweils zwei Varianten von supramolekularen Komplexen, die sich hinsichtlich ihrer Wasserstoffbrückendonorliganden unterscheiden.

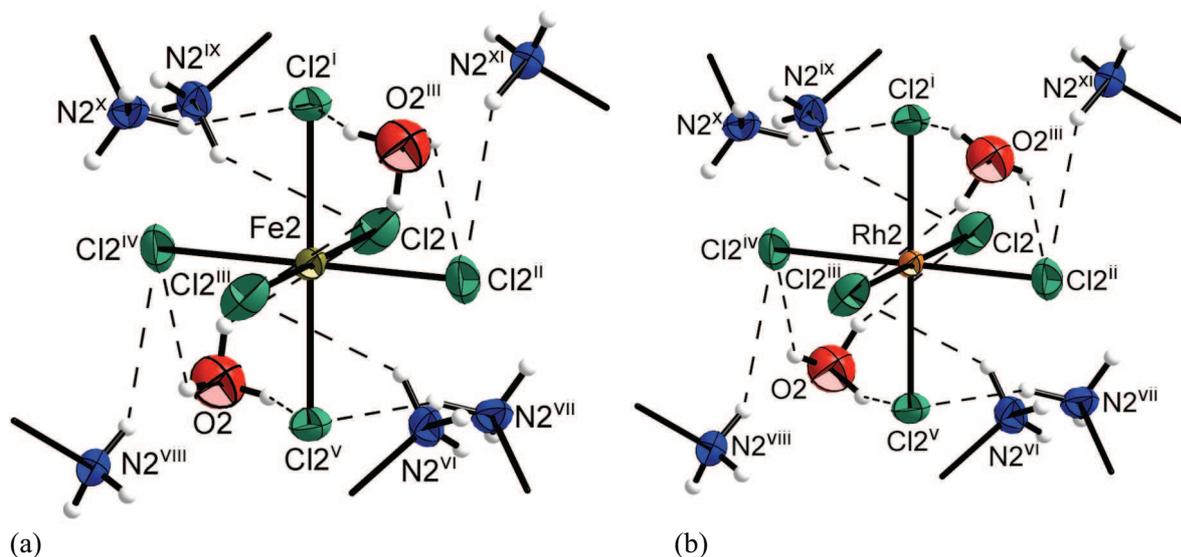


Abbildung 3.1.1.2: (a) & (b): Hexachloridometallat(III)-Anionen mit jeweils acht, die Flächen des oktaedrischen Komplexions überkappenden Donorgruppen. Die Positionen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome sind zu jeweils 2/3 besetzt.

[Symmetriecodierung: (i): $2/3+x-y$, $1/3+x$, $1/3-z$; (ii): $-1/3+y$, $1/3-x+y$, $1/3-z$; (iii): $2/3-x$, $4/3-y$, $1/3-z$; (iv): $1-y$, $1+x-y$, z ; (v): $-x+y$, $1-x$, z ; (vi): $2/3+y$, $4/3-x+y$, $1/3-z$; (vii): x , $1+x$, z ; (viii): $1-x+y$, $1-x$, z ; (ix): $-y$, $x-y$, z ; (x): $2/3-x$, $1/3-y$, $1/3-z$; (xi): $-1/3+x-y$, $1/3+x$; $1/3-z$.]

Tabelle 3.1.1.2: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **1** und **2**

	1		2
Fe1-Cl1	2.4004(7)	Rh1-Cl1	2.3568(14)
Fe2-Cl2	2.3881(7)	Rh2-Cl2	2.3453(16)
N1-C1	1.511(3)	N1-C1	1.498(6)
C1-C2	1.520(4)	C1-C2	1.525(8)
C2-N2	1.484(3)	C2-N2	1.488(7)
O1-H1	0.84(1)	O1-H1	0.84(1)
O1-H2	0.84(1)	O1-H2	0.84(1)
O1-H3	0.84(1)	O1-H3	0.84(1)
O2-H4	0.84(1)	O2-H4	0.84(1)
O3-H5	0.84(1)		
Cl1-Fe1-Cl1 ⁱ	89.45(2)	Cl1-Rh1-Cl1 ⁱ	89.26(5)
Cl1-Fe1-Cl1 ⁱⁱ	90.55(2)	Cl1-Rh1-Cl1 ⁱⁱ	90.74(5)
Cl2-Fe2-Cl2 ⁱⁱⁱ	88.58(3)	Cl2-Rh2-Cl2 ⁱⁱⁱ	88.69(7)
Cl2-Fe2-Cl2 ^{iv}	91.42(3)	Cl2-Rh2-Cl2 ^{iv}	91.32(7)
C1-N1-C1 ^v	110.65(15)	C1-N1-C1 ^v	110.9(4)
C1-N1-C1 ^{vi}	110.65(15)	C1-N1-C1 ^{vi}	110.9(4)
C1 ^v -N1-C1 ^{vi}	110.65(15)	C1 ^{vi} -N1-C1 ^{vi}	110.9(4)
N1-C1-C2	110.6(2)	N1-C1-C2	110.7(5)
C1-C2-N2	109.3(2)	C1-C2-N2	109.0(5)
H1-O1-H2	101(8)	H1-O1-H2	97(9)
H1-O1-H3	93(9)	H1-O1-H3	100(8)
H2-O1-H3	110(7)	H2-O1-H3	105(8)
N1-C1-C2-N2	-178.4(2)	N1-C1-C2-N2	-178.0(4)
C1 ^v -N1-C1-C2	155.5(2)	C1 ^v -N1-C1-C2	155.5(5)
C1 ^{vi} -N1-C1-C2	-81.5(3)	C1 ^{vi} -N1-C1-C2	-80.8(8)

[Symmetriecodierung für **1** & **2**: (i): -y, x-y, z; (ii): x-y, x, -z; (iii): y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3; (iv): -y+1, x-y+1, z; (v): -y+1, x-y, z; (vi): -x+y+1, -x+1, z.]

Das Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kation befindet sich auf einer dreizähligen Drehachse (Wyckoff-Position 6c). Es liegt in einer energetisch günstigen Konformation vor mit C-N und C-C-Bindungslängen, die im Erwartungsbereich^[58] liegen (Tabelle 3.1.1.2). Im Vergleich zu den Verbindungen **1** und **2** zeigt das N,N,N-Tris(2-ammonioethyl)ammonium-tetrabromid monohydrat^[58], das einzige strukturell charakterisierte Halogenid des Kations, diese Eigenschaft nicht, da die Konformation des Kations hier keine C_3 -Symmetrie aufweist. Die endständigen Ammoniogruppen sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit jeweils zwei kristallographisch unabhängigen $[MCl_6]^{3-}$ -Ionen und einem Chloridion verknüpft (Abbildung 3.1.1.3). Jedes Wasserstoffatom des Kations bildet eine Wasserstoffbrücke.

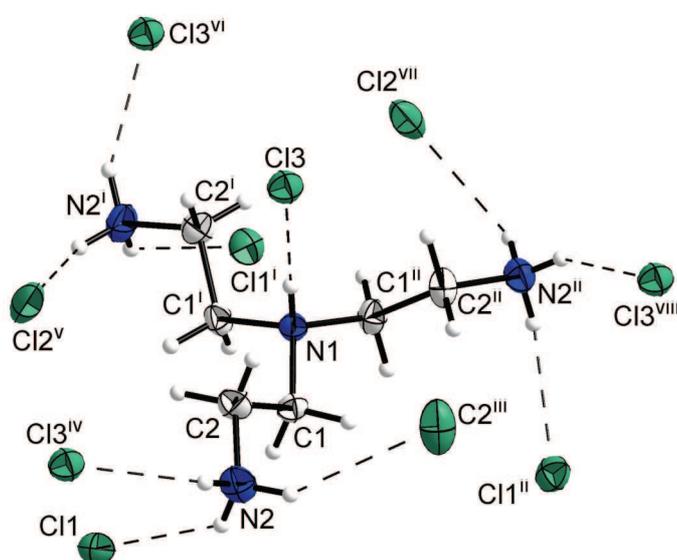


Abbildung 3.1.1.3: Das Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kation (hier von **1**). Die Übereinstimmung der Konformation und der nicht-kovalenten Bindungen in beiden Verbindungen bestätigt deren Isomorphie.

[Symmetriecodierung: (i): $1-x+y, 1-x, z$; (ii): $1-y, x-y, z$; (iii): $-x+y, -x, z$; (iv): $2/3-x, 1/3-y, 1/3-z$; (v): $1-y, 1+x-y, z$; (vi): $5/3-x, 4/3-y, 1/3-z$; (vii): $1+x, y, z$; (viii): $5/3-x, 1/3-y, 1/3-z$.]

Von der tertiären Ammoniogruppe aus ist das Kation über eine weitere Wasserstoffbrückenbindung an ein Chloridion gebunden. Diese Wasserstoffbrückenbindung ist hinsichtlich ihrer Geometrie interessant. Alle drei der beteiligten Atome liegen auf einer dreizähligen Drehachse (Abbildung 3.1.1.4). Daraus ergibt sich ein für Wasserstoffbrücken ungewöhnlicher Bindungswinkel $N-H\cdots Cl$ von 180° mit einem $N\cdots Cl$ Abstand von $3.092(4)$ Å für **1** und $3.093(9)$ Å für **2**. Diese Wasserstoffbrückenbindung ist für **1** und **2** im Rahmen der Genauigkeit der Donor-Akzeptor-Abstände als gleich stark^[10] anzusehen. Das Chloridion

selbst ist von der genannten tertiären Ammoniumgruppe und drei primären Ammoniumgruppen symmetrieabhängiger Kationen in einem fast ideal tetraedrischen Arrangement umgeben.

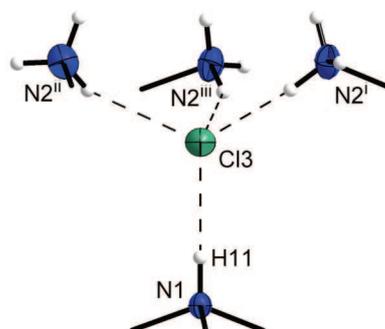


Abbildung 3.1.1.4: Das nicht metallkoordinierende Chloridion ist tetraedrisch von vier Wasserstoffbrückenbindungsdonoren umgeben.

[Symmetriecodierung: (i): $2/3+x-y$, $1/3+x$, $1/3-z$; (ii): $2/3+y$, $1/3-x+y$, $1/3-z$; (iii): $2/3-x$, $1/3-y$, $1/3-z$.]

Aus der Verknüpfung der jeweiligen $[\text{MCl}_6]^{3-}$ -Ionen mit den Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kationen durch elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrückenbindungen ergibt sich ein dreidimensionales anorganisch-organisches Gerüst, das einen schichtartigen Aufbau besitzt (Abbildung 3.1.1.5). Innerhalb des Gerüsts findet man entlang der kristallographischen c -Achse gestapelte Schichten aus organischen Kationen, anorganischen Komplexanionen und für einen Ladungsausgleich sorgenden Chloridionen. Die Verknüpfung dieser entlang der kristallographischen c -Achse gestapelten Schichten untereinander erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren $[\text{MCl}_6]^{3-}$ -Ionen, die oberhalb und unterhalb dieser Schichten angeordnet sind. Insgesamt ergibt sich somit eine nanoporöse anorganisch-organische Matrix, die relativ große Kanäle aufweist, welche in der kristallographischen a - und b -Richtung mit einander verbunden sind und sich parallel zur a , b -Ebene durch den gesamten Festkörper erstrecken. In diesen Kanälen befinden sich Wassermoleküle, die über Wasserstoffbrückenbindungen unter einander verknüpft sind (Abbildung 3.1.1.6). Die Abstände der Sauerstoffatome unter einander liegen jeweils im Bereich von etwa 2.74 Å bis 2.8 Å, und entsprechen somit typischen Wasserstoffbrückenbindungsstärken, wie etwa in Eis I_h (O-O Abstand: 2.759(2) Å).^[59]

Die Wassermoleküle sind zudem über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Komplexionen verbunden. Die gefundenen Donor-Akzeptor-Abstände liegen für **1** im Bereich von 3.163(3) Å bis 3.523(9) Å und für **2** im Bereich von 3.157(7) Å bis 3.48(2) Å. Es handelt sich auch hier um schwache Interaktionen des O-H \cdots Cl-Typs.

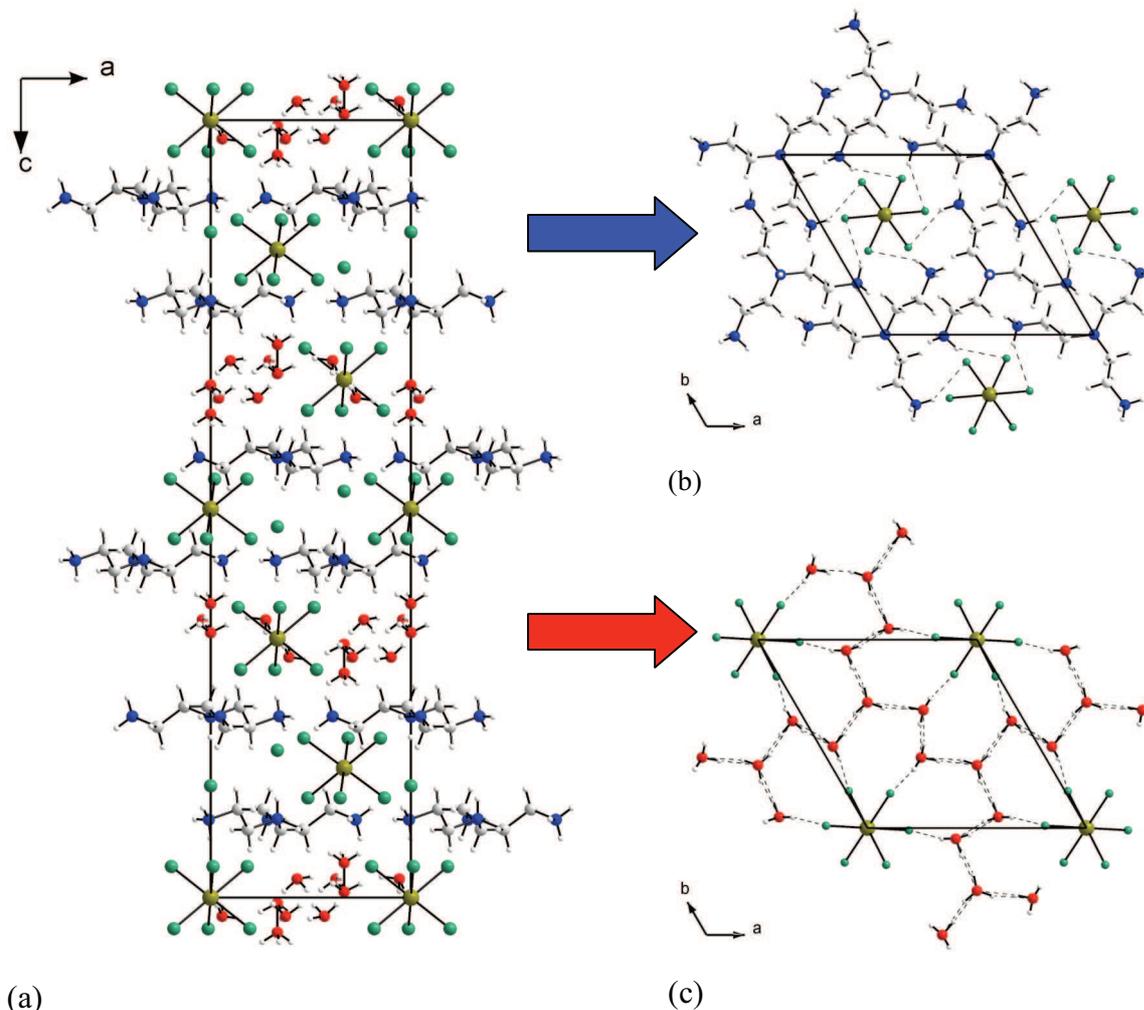


Abbildung 3.1.1.5: (a) Die Elementarzelle von **1** in [010]-Richtung gezeigt veranschaulicht die Schichtenfolge und den Aufbau des Festkörpers. (b) Die anorganisch-organische Gerüststruktur ist aus den ionischen Komponenten der Verbindungen aufgebaut und durch elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrückenbindungen geprägt. (c) Die Wassermoleküle befinden sich in Kanälen, die durch jeweils zwei Schichten und Hexachloridometallat(III)-Anionen gebildet werden. Die Kanäle erstrecken sich jeweils entlang der *a*- bzw. *b*-Achse.

Die schwachen Bindungen der Kristallwassermoleküle zum Wirtsgewüst lassen eine relativ große Beweglichkeit in den Poren des Festkörpers zu. Für die Positionen der Sauerstoffatome gibt es mehrere Alternativen. Daher lassen sich die Kristallwassermoleküle nur mit einem Fehlordnungmodell beschreiben, in dem für die auf der dreizähligen Achse liegenden Sauerstoffatome zwei mögliche Positionen angenommen werden und für alle zugehörigen Wasserstoffatome eine statistische Verteilung angenommen wird. Die Fehlordnung der Wassermoleküle verdeutlicht deren Beweglichkeit im Festkörper und lässt sich mit schwachen Wasserstoffbrückenbindungen und großem Raumangebot in den relativ großen durch die Wirtsmatrix gebildeten Kanälen erklären.

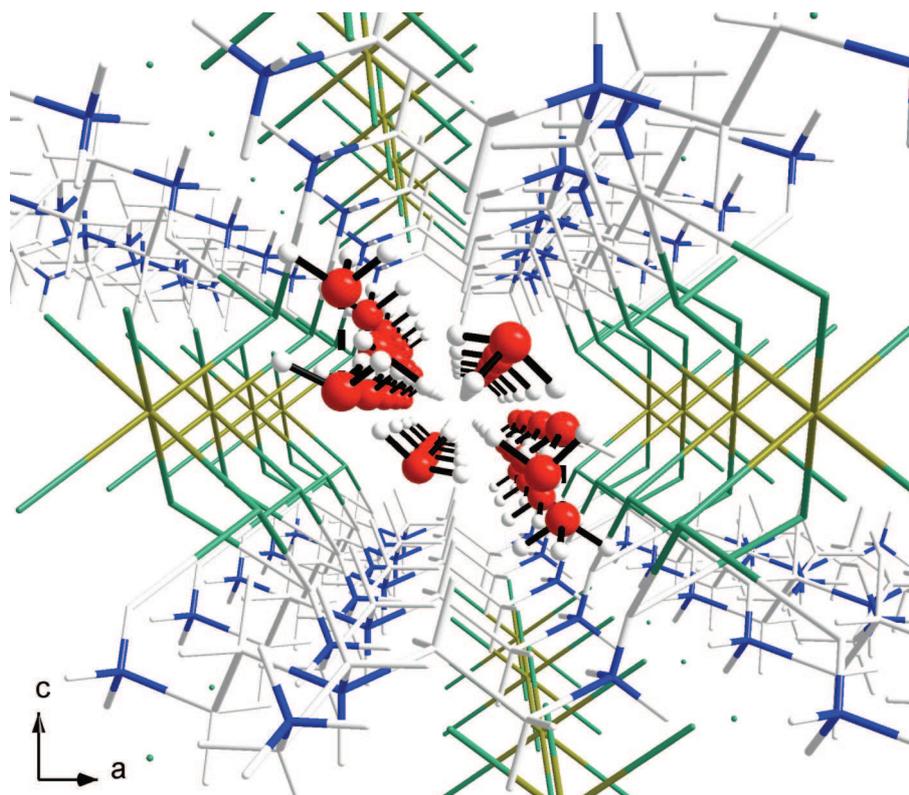


Abbildung 3.1.1.6: Kanal im porösen Festkörper von **1**. Blick entlang der [010]-Richtung.

Der direkte Vergleich der Wasserstoffbrückenbindungssysteme von **1** und **2** zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Verbindungen (Tabelle 3.1.1.3). Die Stärke dieser Wechselwirkungen wird also durch die in den Verbindungen enthaltenen Übergangsmetallkomplexionen nicht wesentlich beeinflusst. **1** und **2** zeigen die Möglichkeit der templatgesteuerten Festkörpersynthese, da die Übertragung der Molekülsymmetrie auf den Festkörper gegeben ist. Der Vergleich mit anderen Festkörpern, die das Tris(2-ammonioethyl)-ammonium-Kation beinhalten, zeigt, dass dies kein Einzelfall ist. Die beiden isotypen Verbindungen Tris(2-ammonioethylammonium)-hexafluorido-aluminat(III)-fluorid und Tris(2-ammonioethylammonium)-hexafluoridoferrat(III)-fluorid zeigen ebenfalls eine dreizählige Symmetrie des Kations, die sich in der hexagonalen Symmetrie des Festkörpers widerspiegelt.^[60] Beide Verbindungen kristallisieren im hexagonalen Raumgruppentyp $P6_3$ mit Besetzung der dreizähligen Lagen durch die Kationen. Im Vergleich zu den Festkörperstrukturen von **1** und **2** sind hier deutliche Unterschiede erkennbar. Diese gehen nicht zuletzt auf die Wasserstoffbrückenbindungen des N-H \cdots F Typs zurück. Diese sind stärker als Wasserstoffbrücken des Typs N-H \cdots Cl und bewirken, dass das organische Kation mit dem jeweiligen Komplexion über alle vier Ammoniogruppen, also auch der tertiären

Ammonio-Gruppe, Wechselwirkungen einget.^[10] Dadurch ergibt sich letztlich eine deutlich kompaktere Festkörperstruktur, die keine Hohlräume aufweist.

Tabelle 3.1.1.3: Wasserstoffbrückenbindungen in **1** und **2** [Å und °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
Verbindung 1				
N1-H11...Cl3	0.91	2.18	3.092(4)	180.0
N2-H21...Cl3 ⁱ	0.89	2.45	3.263(3)	151.3
N2-H23...Cl1	0.89	2.56	3.266(2)	136.6
N2-H22...Cl2 ⁱⁱ	0.89	2.66	3.418(3)	143.1
O1-H1...O1 ⁱⁱⁱ	0.84	1.971(18)	2.802(7)	170(9)
O1-H2...Cl1 ^{iv}	0.84	2.336(13)	3.163(3)	168(6)
O1-H3...O2	0.84	1.920(19)	2.746(5)	167(8)
O2-H4...Cl2	0.84	2.94(16)	3.523(9)	128(17)
Verbindung 2				
N1-H11...Cl3	0.91	2.18	3.092(8)	180.0
N2-H21...Cl3 ⁱ	0.89	2.45	3.259(5)	150.8
N2-H23...Cl1	0.89	2.58	3.276(5)	136.0
N2-H22...Cl2 ⁱⁱ	0.89	2.63	3.390(5)	144.2
O1-H1...O1 ⁱⁱⁱ	0.84	1.97(3)	2.799(14)	169(15)
O1-H3...Cl1 ^{iv}	0.84	2.37(4)	3.157(7)	156(8)
O1-H2...O2	0.84	1.90(3)	2.738(10)	170(12)
O2-H4...Cl2	0.84	2.79(9)	3.48(2)	141(13)

[Symmetriecodierung für **1** und **2**: (i): $-x+2/3, -y+1/3, -z+1/3$; (ii): $-x+y, -x, z$; (iii): $-x, -y+1, -z$; (iv): $x-y, x, -z$.]

Wie dieser Vergleich zeigt, beeinflusst der Typ der Wasserstoffbrücke also maßgeblich die Festkörperstruktur. Die Anordnung der ionischen Komponenten in beiden Festkörpern weist eine hohe Symmetrie auf und ist letztlich auf die Symmetrie des Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kations zurückzuführen (Molekülsymmetrie: C_3).

Von einem anderen Standpunkt aus kann man das Arrangement der Komplexanionen im Festkörper als verzerrt kubisch dichteste Packung beschreiben, wenn man die Ionen vereinfacht als Kugeln ansieht, die sich in hexagonalen Schichten entlang der c -Achse in einer Schichtfolge ABC stapeln.

Spektroskopie

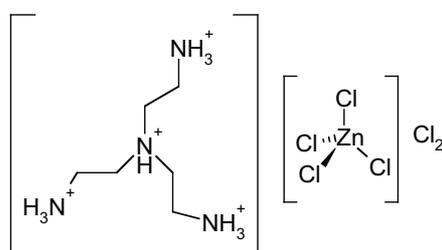
In den Infrarotspektren beider Verbindungen findet man im Wellenzahlenbereich von 3590 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} sehr breite Banden, die den O-H-Valenzschwingungen in schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen zuzurechnen sind. Bei 3114 cm^{-1} für **1** bzw. 3116 cm^{-1} für **2** findet man jeweils eine sehr starke und breite Bande mit jeweils mehreren schwachen Schultern, die den Valenzschwingungen der in Wasserstoffbrückenbindungen befindlichen $-\text{NH}_3^+$ -Gruppen zuzuordnen sind.

Im Bereich von 2850 cm^{-1} bis 2950 cm^{-1} findet man erwartungsgemäß typische $-\text{CH}_2-$ Valenzschwingungen. Mehrere in den IR-Spektren beider Verbindungen auftretende Banden im Bereich von 2700 cm^{-1} bis 2300 cm^{-1} lassen sich der Valenzschwingung der R_3NH^+ -Gruppe zuordnen. Bei etwa 1600 cm^{-1} und um etwa 1500 cm^{-1} findet man jeweils mehrere Schwingungsmoden der in Wasserstoffbrückenbindungen befindlichen $-\text{NH}_3^+$ -Spreizschwingungen. Der Wellenzahlbereich von 1400 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} ist durch mehrere zum organischen Kation gehörende Kombinationsschwingungen geprägt. Die gute Übereinstimmung der Bandenlagen unterstützt die Befunde der Kristallstrukturanalysen hinsichtlich der sehr ähnlichen Bindungsstärken der Wasserstoffbrückenbindungen in **1** und **2**. In den Raman-Spektren findet man in der Region von 400 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} die für die Hexachloridometallat(III)-Anionen typischen Linien, die auf die fundamentalen Schwingungsvarianten des Anions beruhen. Nach *Nakamoto*^[61] ist die beobachtete starke Linie bei 300 cm^{-1} für **2** bzw. bei 326 cm^{-1} für **1** der total symmetrischen Streckschwingung ν_1 (A_{1g}) zuzuordnen. Die Linie bei 276 cm^{-1} für **2** bzw. 280 cm^{-1} für **1** ist der asymmetrischen Streckschwingung ν_2 (E_g) und die mittelstarke Linie bei 170 cm^{-1} für **2** bzw. 175 cm^{-1} für **1** ist der Deformationsschwingung ν_5 (F_{2g}) zuzuordnen.

3.1.2 Tris(2-ammonioethyl)ammonium-tetrachloridozinkat(II)-dichlorid, [HN((CH₂)₂NH₃)₃][ZnCl₄]Cl₂ (**3**)

Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Zu einer konzentriert salzsauren Lösung von Zinkdichlorid gibt man eine ebenfalls konzentriert salzsaure Lösung von Tris(2-ammonioethyl)ammonium-tetrachlorid. Nach ein paar Tagen bilden sich farblose Kristalle von **3**, von denen einer in ein dünnwandiges Kapillarröhrchen eingeschlossen wird. Die Datensammlung des Beugungsexperiments wird auf einem STOE IPDS Einkreis-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_α-Strahlung durchgeführt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgt mittels der Direkten Methode im azentrischen Raumgruppentyp *R*32 und liefert die Ortskoordinaten der Zink- und Chloratome. Die Positionen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome werden aus sukzessiven Differenzfouriersynthesen erhalten und anschließend zunächst unter Verwendung von isotropen und schließlich von anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Danach werden die Ortskoordinaten sämtlicher Wasserstoffatome mit variablen Bindungsabständen zum jeweiligen Trägeratom und freien isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Genauere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und Verfeinerung sind Tabelle 3.1.2.1 zu entnehmen.

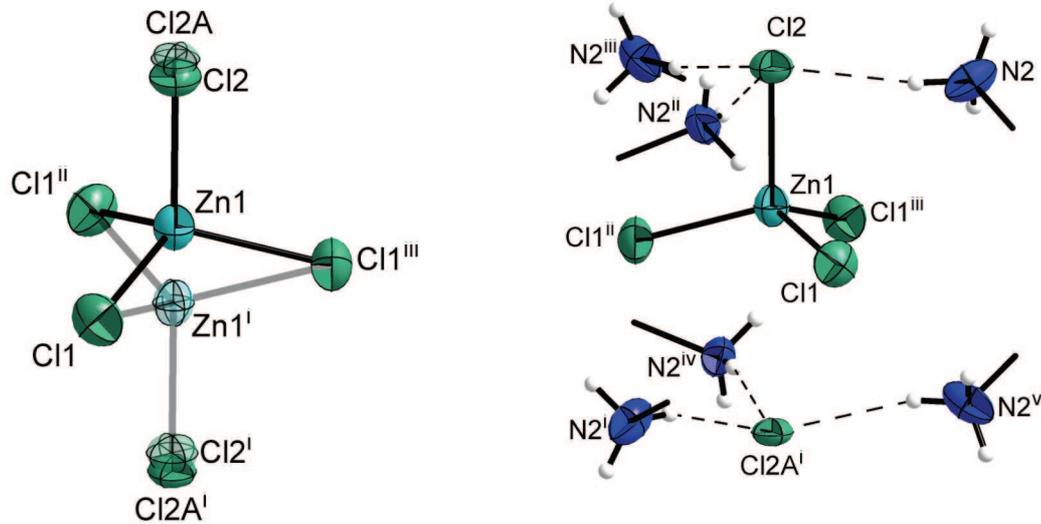


3

Diskussion

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigt, dass die Verbindung **3** in der azentrischen, trigonalen Raumgruppe *R*32 kristallisiert und Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kationen, Tetrachloridozinkat(II)-Anionen und Chloridionen enthält (Schema 3.1.2). Die ionischen Komponenten der Substanz liegen im stöchiometrischen Verhältnis 1:1:2 vor. Die Massenanteile der Elemente sind durch die Ergebnisse der C, H, N-Analysen bestätigt worden. Das Tetrachloridozinkat(II)-Anion besitzt kristallographisch induzierte dreizählige Symmetrie (Wyckoff-Position 6c). Die ideale tetraedrische Geometrie des Komplexions wird dadurch gebrochen, dass die Bindung des Zinkatoms zu dem ebenfalls auf der dreizähligen Achse liegenden Chloridoliganden mit 2.304(9) Å etwas länger ist, als zu den anderen drei

jeweils 2.2756(12) Å entfernten Chloridoliganden. Die Zink-Chlor Bindungslängen stimmen insgesamt gut mit aus der Literatur entnommenen Werten überein.^[62]



(a)

(b)

Abbildung 3.1.2.1: (a) Beide Fehlordnungsvarianten des Tetrachloridozinkat(II)-Anions. Eine der Fehlordnungsvarianten ist halb transparent gezeichnet. (b) Eine der äquivalenten Fehlordnungsvarianten mit zugehöriger Wasserstoffbrückenbindungsumgebung.

[Symmetriecodierung: (i): $x-y, -y, -z$; (ii): $-y, x-y, z$; (iii): $-x+y, -x, z$; (iv): $x, y, -z$; (v): $-x, -x+y, -z$.]

Darüber hinaus ist das Komplexion durch eine Fehlordnung des Zinkatoms und eines Chloridoliganden (Cl2) geprägt (Abbildung 3.1.2.1). Die Zinkatome besetzen im angenommenen Strukturmodell zwei gleichwertige, statistisch besetzte Positionen. Es ergeben sich zwei mögliche Orientierungen des Komplexions, wobei beide Varianten der tetraedrischen Komplexionen über den gesamten Festkörper in entgegengesetzter Richtung orientiert sind. Die Fehlordnung des Zinkatoms bewirkt eine Fehlordnung des auf der dreizähligen Drehachse befindlichen Chloridoliganden. Das entsprechende Chloratom befindet sich in der am tetraedrischen Komplex beteiligten Variante (Cl2) näher an der von übrigen drei Liganden definierten Tetraederfläche als in der abgewandten Variante (Cl2A) (Tabelle 3.1.2.2).

Das Komplexion ist von drei primären Ammoniogruppen symmetrieäquivalenter Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kationen so umgeben, dass sie die ihnen zugewandten Tetraederflächen überkappen (Abbildung 3.1.2.1). Diese Gruppen fungieren jeweils als Donorgruppe einer Wasserstoffbrückenbindung, so dass das Komplexion über drei derartige Wechselwirkungen mit dem organischen Kation verknüpft ist. Das jeweilige nicht

komplexierende Chloridion ist ebenfalls durch drei Wasserstoffbrückenbindungen mit symmetrieabhängigen Kationen verknüpft (Tabelle 3.1.2.3).

Tabelle 3.1.2.1: Kristalldaten und Angaben zur Strukturuntersuchung von **3**

Empirische Formel	$C_6H_{22}N_4Cl_6Zn$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	240.14
Temperatur [K]	291(2)
Wellenlänge [\AA]	0.71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R32$
Gitterparameter [\AA]	$a = 9.4896(4)$ $c = 28.3983(19)$
Zellvolumen [\AA^3]	2214.7(2)
Z	9
Dichte (berechnet) [$g\ cm^{-3}$]	1.620
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.756
F(000)	1116
Kristallabmessungen [mm^3]	0.4 x 0.3 x 0.2
Messbereich θ [$^\circ$]	2.15 bis 26.06
Index-Bereich	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -34 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	10761
Unabhängige Reflexe	983 [$R_{int} = 0.1300$]
Vollständigkeit [%]	99.5
Flack-Parameter ^[63]	-0.04(4)
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	983 / 5 / 83
S	1.058
Finale R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ¹⁾	$R1 = 0.0306, wR2 = 0.0677$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0432, wR2 = 0.0704$
Restelektronendichte [$e^- \text{\AA}^{-3}$]	0.382 und -0.366

¹⁾ $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$; $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[(wF_o^2)^2]]^{1/2}$;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$

Das Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kation befindet sich auf einer dreizähligen Drehachse (Wyckoff-Position 6c). Die Bindungslängen und Winkel sind im erwarteten Bereich für eine derartige kationische Spezies. Jede der enthaltenen Ammoniogruppen ist über alle seine Wasserstoffatome an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt (Abbildung 3.1.2.2). Das Kation ist also bezüglich dieser Funktionalität abgesättigt. Die Donor-Akzeptor-Abstände variieren dabei zwischen 3.087(4) Å und 3.285(5) Å. Die Bindungen sind somit als mittelstark bis schwach einzustufen (Tabelle 3.1.2.3). Auch hier, ebenso wie in **1** und **2**, bildet die tertiäre Ammoniogruppe eine Wasserstoffbrücke zu einem nicht koordinierten Chloridion aus.

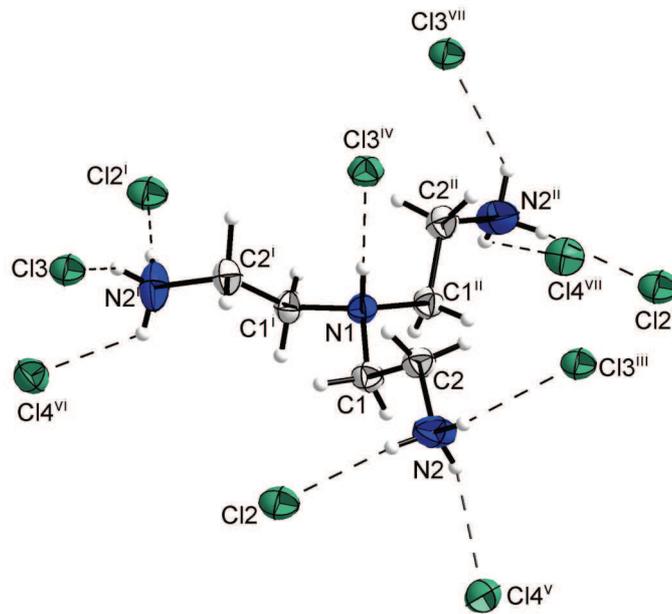
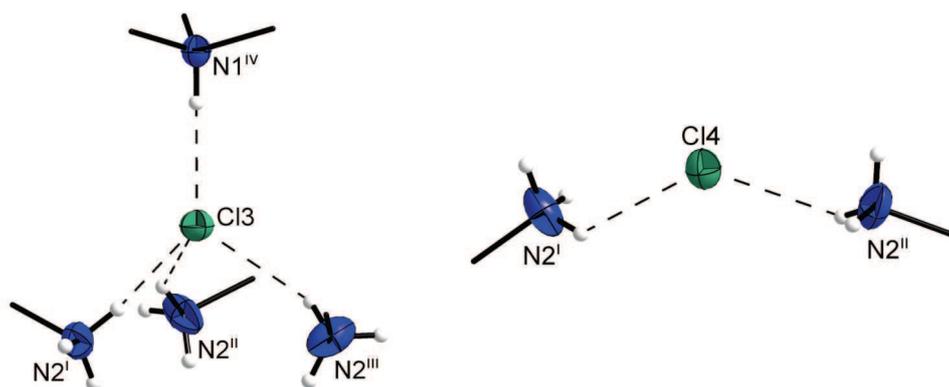


Abbildung 3.1.2.2: Das Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kation ist mit jedem Wasserstoffatom der primären Ammoniogruppen an drei Wasserstoffbrücken und mit dem Wasserstoffatom der tertiären Ammoniogruppe an einer Wasserstoffbrücke beteiligt.

[Symmetriecodierung: (i): $1-x+y, -x, z$; (ii): $-y, -1+x-y, z$; (iii): $-1+x, -1+y, z$; (iv): $x-y, -y, -z$; (v): $-x+y, -x, z$; (vi): $1-y, x-y, z$; (vii): $x, -1+y, z$.]

Interessant ist auch hier die kristallographisch fixierte Geometrie der Wasserstoffbrücke N1-H1 \cdots Cl3. Genau wie in **1** und **2** befinden sich alle drei beteiligten Atome auf der dreizähligen Achse. Es ergibt sich ein Bindungswinkel von 180°. Der Abstand N \cdots Cl beträgt hier 3.112(4) Å. Die beiden kokristallisierten Chloridionen fungieren als Ladungsausgleich und tragen zum Aufbau des Festkörpers dadurch bei, dass sie an mehreren Wasserstoffbrücken als Akzeptorgruppe beteiligt sind. Cl3 ist dabei von vier Donorgruppen tetraedrisch umgeben. Cl4 ist von zwei Donorgruppen so umgeben, dass diese sich aus entgegengesetzten Richtungen annähern (Abbildung 3.1.2.3).



(a)

(b)

Abbildung 3.1.2.3: Die Chloridionen tragen zum Aufbau eines komplexen supramolekularen Netzwerkes von Wasserstoffbrückenbindungen bei. (a) Cl3 ist verzerrt tetraedrisch umgeben.

[Symmetriecodierung: (i): $1+x, 1+y, z$; (ii): $1-x+y, -x, z$; (iii): $-y, x-y, z$; (iv): $x-y, -y, -z$.]

(b) Cl4 ist als weitere verbrückende Komponente Akzeptor für zwei schwache Wasserstoffbrücken.

[Symmetriecodierung: (i): $-x, x-y, z$; (ii): $1/3+x-y, -1/3-y, -1/3-z$.]

Tabelle 3.1.2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **3**

Zn1-C11	2.2756(12)	C1-H12	0.91(4)
Zn1-C12	2.304(9)	C2-H21	0.94(5)
Zn1-C12A	2.582(10)	C2-H22	1.07(4)
N1-C1	1.509(3)	C11-Zn1-C11 ⁱ	113.69(2)
C1-C2	1.512(5)	C11-Zn1-C12	104.82(3)
C2-N2	1.466(5)	C1-N1-C1 ⁱⁱ	111.25
N1-H1	0.92(2)	N1-C1-C2	110.4(3)
N2-H2	0.899(19)	C1-C2-N2	110.7(3)
N2-H3	0.885(19)	N1-C1-C2-N2	-170.4(3)
N2-H4	0.91(2)	C2-C1-N1-C1 ⁱⁱ	81.9(5)
C1-H11	0.92(3)	C2-C1-N1-C1 ⁱⁱⁱ	-153.5(3)

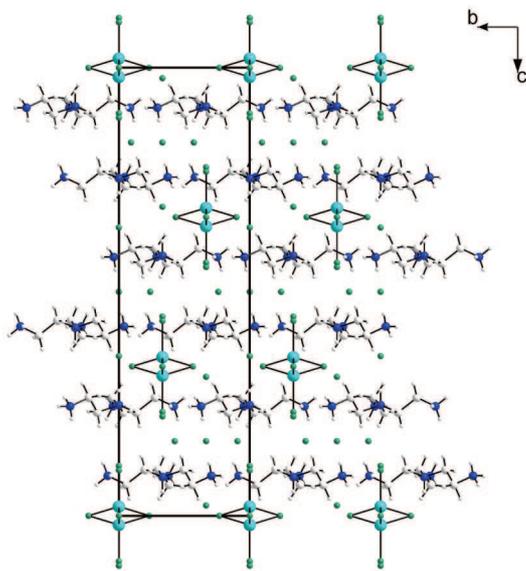
[Symmetriecodierung: (i): $-y, x-y, z$; (ii): $-y, -1+x-y, z$; (iii): $1-x+y, -x, z$.]

Tabelle 3.1.2.3: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrie von **3** [Å und °]

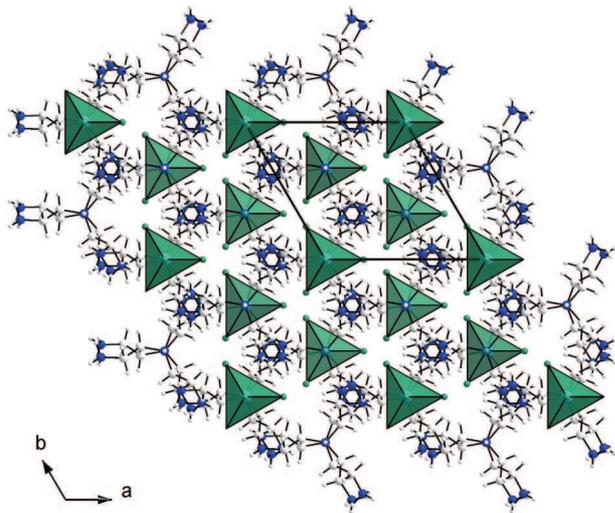
D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H1...Cl3 ⁱ	0.92(2)	2.19(2)	3.112(4)	180.0
N2-H2...Cl3 ⁱⁱ	0.899(19)	2.42(3)	3.177(4)	142(4)
N2-H3...Cl4 ⁱⁱⁱ	0.885(19)	2.48(4)	3.087(4)	126(4)
N2-H4...Cl2	0.91(2)	2.39(2)	3.285(5)	171(5)
N2-H4...Cl2A	0.91(2)	2.44(2)	3.327(5)	165(5)

[Symmetriecodierung: (i): $y, -1+x, -z$; (ii): $-1+x, -1+y, z$; (iii): $-x+y, -x, z$.]

Die Verbindung **3** ist aus von den Kationen gebildeten Schichten aufgebaut, welche entlang der kristallographischen c -Achse gestapelt sind. Zwischen diesen kationischen Schichten befinden sich zum Ladungsausgleich Chloridionen. In jeder zweiten dieser Anionenschichten befinden sich zudem die Tetrachloridozinkat(II)-Anionen. Aus Sicht der klassischen Festkörperchemie lassen sich die Komplexionen näherungsweise als Kugeln betrachten, welche dann in einer etwas aufgeweiteten kubisch dichtesten Packung angeordnet sind (Abbildung 3.1.2.4). Der Aufbau des Festkörpers ist geprägt durch die dreizählige Symmetrie des Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kations und bestätigt im Bezug auf Crystal Engineering die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung der Festkörpersymmetrie durch geeignete Templatmoleküle.



(a)



(b)

Abbildung 3.1.2.4: (a) **3** entgegen der [100]-Richtung. Entlang der c -Achse sind kationische und anionische Schichten abwechselnd gestapelt. Die fehlgeordneten Tetrachloridozinkat(II)-Anionen sind in abstrahierter Betrachtung in kubisch dichtester Packung mit deutlich erkennbarer ABC-Schichtenfolge angeordnet. (b) **3** entgegen der [001]-Richtung. Die Tetrachloridozinkat(II)-Anionen sind hier als Tetraeder gezeichnet.

Spektroskopie

Das Infrarotspektrum von **3** zeigt starke Absorptionsbanden bei 3171 cm^{-1} , 3119 cm^{-1} , 3008 cm^{-1} und 2975 cm^{-1} , die sich C-H und N-H-Valenzschwingungen zuordnen lassen. Bei 2901 cm^{-1} , 2809 cm^{-1} , 2728 cm^{-1} und 2647 cm^{-1} sind zudem Banden zu finden, die zu für alkylsubstituierte Ammoniumsalze typischen Deformationsschwingungen gehören. Drei Absorptionsbanden mittlerer Intensität bei 1571 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} gehören zu Spreizschwingungen der Ammoniogruppen. Zahlreiche Absorptionsbanden schwacher Intensität im Wellenzahlenbereich von 1400 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} sind den für derartige Verbindungen typischen Deformations- und Kombinationsschwingungen zuzuordnen.

Das Infrarotspektrum zeigt hinsichtlich der beschriebenen Absorptionsbanden gute Übereinstimmungen mit den Spektren der Verbindungen **1** und **2**.

3.2 Synthese und strukturelle Charakterisierung von Alkylammoniumhexachloridometallaten(III) mit kettenförmigen Oligoammonium-Kationen

Der Einsatz von kettenförmigen Oligoammonium-Kationen in Kristallisationsreaktionen mit oktaedrischen komplexen Anionen soll neue Erkenntnisse über das Kristallisationsverhalten derartiger Bausteine liefern. Die zusätzlichen Ammoniogruppen sollen durch ihr Potential, weitere Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, für komplexere Vernetzung zwischen den Komponenten der Festkörper, als in den bekannten Verbindungen mit α,ω -Diammonioalkan-Ionen sorgen und somit den Einfluss dieser funktionalen Gruppen auf die Festkörperstruktur unterstreichen.

Die in den hier beschriebenen Untersuchungen verwendeten Kationen leiten sich formal von α,ω -Diammonioalkan-Kationen ab. Kationen mit Ethylen-Spacergruppen $-(\text{CH}_2)_2-$ leiten sich vom 1,2-Diammonioethan-Kation ab, $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2)_n\text{NH}_3)^{(n+2)+}$ ($n = 0, 1$)^[58, 64] Triethylentetraamin ($n = 2$)^[58], während Kationen mit längerer Spacergruppe, $-(\text{CH}_2)_3-$, die mit der Formel $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3)_n\text{NH}_3)^{(n+2)+}$ ($n = 0$)^[65] beschrieben werden können, sich vom 1,3-Diammoniopropan-Kation ableiten lassen.

Auch in den im Folgenden beschriebenen Experimenten werden Hexachloridoferrat(III)- und Hexachloridorhodat(III)-Anionen als Gegenionen eingesetzt.

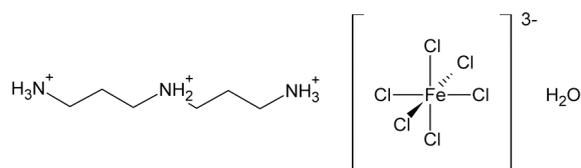
3.2.1 Dipropylentriammonium-hexachloridoferrat(III)-monohydrat, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{FeCl}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4), und Dipropylentriammonium-hexachloridorhodat(III)-monohydrat, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{RhCl}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5)

Synthese und Kristallstrukturbestimmung

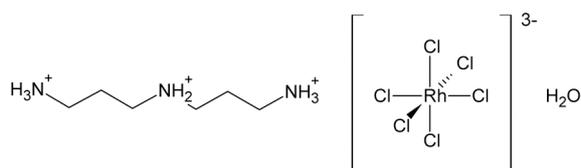
Die Kristallisationsreaktion von Eisentrichlorid-hexahydrat bzw. Rhodiumtrichlorid-trihydrat mit Dipropylentriamin (systematischer Name: 1, 5, 9-Triazanonan) in konzentrierter Salzsäure, liefert die entsprechenden Dipropylentriammonium-hexachloridometallat(III)-hydrate $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3][\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Rh}$). Orange Kristalle der eisenhaltigen Spezies **4** werden durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur erhalten. Dunkelrote Kristalle der rhodiumhaltigen Spezies **5** werden durch langsame diffusionskontrollierte Kristallisation bei Raumtemperatur erhalten. Aus beiden Ansätzen werden jeweils geeignet erscheinende Kristalle aufgrund ihrer

Auslöschungseigenschaften von polarisiertem Licht ausgewählt und dann in Kapillarröhrchen eingeklebt und versiegelt.

Die Sammlung der Intensitätsdaten der Röntgenbeugungsexperimente erfolgt für **4** auf einem STOE Stadi4 CCD Diffraktometer und für **5** auf einem STOE IPDS Diffraktometer jeweils mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung. Die Verfeinerung der Gitterparameter von **4** erfolgt mit 7313 Reflexen und die der Gitterparameter von **5** mit 8000 Reflexen. Die jeweiligen erhaltenen Datensätze werden mit Multiscan-Absorptionskorrekturen^[66] korrigiert (**4**: $T_{\min} = 0.491$, $T_{\max} = 0.562$; **5**: $T_{\min} = 0.389$, $T_{\max} = 0.537$).



4



5

Die Lösung beider Strukturen erfolgt durch die Patterson-Methode jeweils im Raumgruppentyp $P\bar{1}$. Es werden so die Positionen der Eisen- bzw. Rhodium- sowie der Chloratome erhalten. Die Positionen der übrigen Nicht-Wasserstoffatome werden durch sukzessive Differenzfouriersynthesen gefunden und zunächst isotrop, dann anisotrop nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Positionen der zu den Wassermolekülen gehörenden Wasserstoffatome werden ebenfalls durch Differenzfouriersynthesen gefunden und anschließend mit Abstandsrestriktionen (0.84 \AA mit einer Standardabweichung von 0.01 \AA) verfeinert. Für beide Strukturmodelle werden die Positionen der an Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome mittels eines geometrischen Reitermodells einbezogen. Die N-H-Bindungslängen für die endständigen Ammoniumgruppen werden auf 0.89 \AA , die für die sekundären Ammoniumgruppen auf 0.90 \AA und die Bindungslängen C-H auf 0.97 \AA festgelegt. Für die $U_{\text{iso}}\text{H}$ -Werte werden für die endständigen Ammoniumgruppen der 1.5 fache U_{iso} -Wert und für die sekundären Ammoniumgruppen bzw. die Methylengruppen der 1.2 fache U_{iso} -Wert des jeweiligen Trägeratoms angenommen. Weitere Details zur Kristallstrukturbestimmung können Tabelle 3.2.1.1 entnommen werden.

Tabelle 3.2.1.1 Informationen zur Kristallstrukturbestimmung von **4** und **5**

	4	5
empirische Formel	C ₆ H ₂₂ N ₃ OFeCl ₆	C ₆ H ₂₂ N ₃ ORhCl ₆
Molmasse [g mol ⁻¹]	420.82	467.88
Farbe und Habitus	orange, Plättchen	dunkelrot, Plättchen
Kristallabmessungen [mm ³]	0.5 x 0.4 x 0.3	0.5 x 0.35 x 0.3
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter [Å, °]	<i>a</i> = 7.4499(12) <i>b</i> = 10.4850(18) <i>c</i> = 11.7887(19) α = 95.189(18) β = 107.889(19) γ = 109.578(19)	<i>a</i> = 7.3974(6) <i>b</i> = 10.4518(9) <i>c</i> = 11.7713(9) α = 95.108(10) β = 108.167(9) γ = 109.652(9)
Volumen [Å ³]	806.2(3)	795.03(14)
<i>Z</i>	2	2
Dichte [g cm ⁻³]	1.733	1.954
Temperatur [K]	291(2)	291(2)
Diffraktometer	STOE CCD	STOE IPDS
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.918	2.071
<i>F</i> (000)	430	468
Datensammlung	ω -scans	φ -scans
Messbereich θ [°]	1.86 bis 25.00	2.12 bis 24.99
Index-Bereich	-8 $\leq h \leq$ 8; -12 $\leq k \leq$ 12; -14 $\leq l \leq$ 13	-8 $\leq h \leq$ 8; -12 $\leq k \leq$ 12; -0 $\leq l \leq$ 13
Reflexe gemessen/unabhängig	9008/2828; (<i>R</i> _{int} = 0.0429)	11211/2797 (<i>R</i> _{int} = 0.0296)
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2828	2797
Daten / Restraints / Parameter	2828 / 0 / 185	2797 / 0 / 183
<i>S</i>	1.049	1.059
Finale <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ¹⁾	<i>R</i> ₁ = 0.0378; <i>wR</i> ₂ = 0.0935	<i>R</i> ₁ = 0.0275; <i>wR</i> ₂ = 0.0793
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0400; <i>wR</i> ₂ = 0.0960	<i>R</i> ₁ = 0.0284; <i>wR</i> ₂ = 0.0798
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.590/-1.268	0.884/-0.699

¹⁾ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$;

 $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$;

 $S = \text{Goodness-of-fit} = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$

Diskussion

Beide Verbindungen kristallisieren im zentrosymmetrischen Raumgruppentyp $P\bar{1}$. Die Strukturbestimmung zeigt, dass $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^{3+}$, $[\text{MCl}_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Rh}$) und H_2O in einem jeweiligen Verhältnis von 1:1:1 vorliegen. Die daraus resultierenden Massenverhältnisse lassen sich gut mit den Ergebnissen der C, H, N-Analysen in Einklang bringen. Die asymmetrischen Einheiten beider Verbindungen sind so gewählt, dass sie die enge strukturelle Verwandtschaft verdeutlichen. Die Isomorphie beider Verbindungen ist zudem durch Abbildung 3.2.1.1 verdeutlicht. Die Elementarzellenabmessungen variieren von **4** zu **5** um 0.1 Å bis 0.2 Å bei annähernd gleichen Winkeln, was auf das etwas größere Komplexanion zurückzuführen ist.

In beiden Verbindungen befinden sich jeweils zwei kristallographisch unabhängige $[\text{MCl}_6]^{3-}$ -Ionen auf verschiedenen speziellen Lagen und besitzen jeweils kristallographisch bedingte $\bar{1}$ -Symmetrie. Die zugehörigen Zentralatome sind jeweils in fast ideal oktaedrischer Geometrie durch sechs Chloridoliganden koordiniert. Die Bindungslängen zwischen den Zentralatomen und den Liganden liegen in **4** zwischen 2.3620(7) Å und 2.4146(8) Å und in **5** zwischen 2.3387(8) Å und 2.3661(8) Å was in beiden Fällen im zu erwartenden Bereich liegt^[29, 48]. Alle zugehörigen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.2.1.2 aufgeführt.

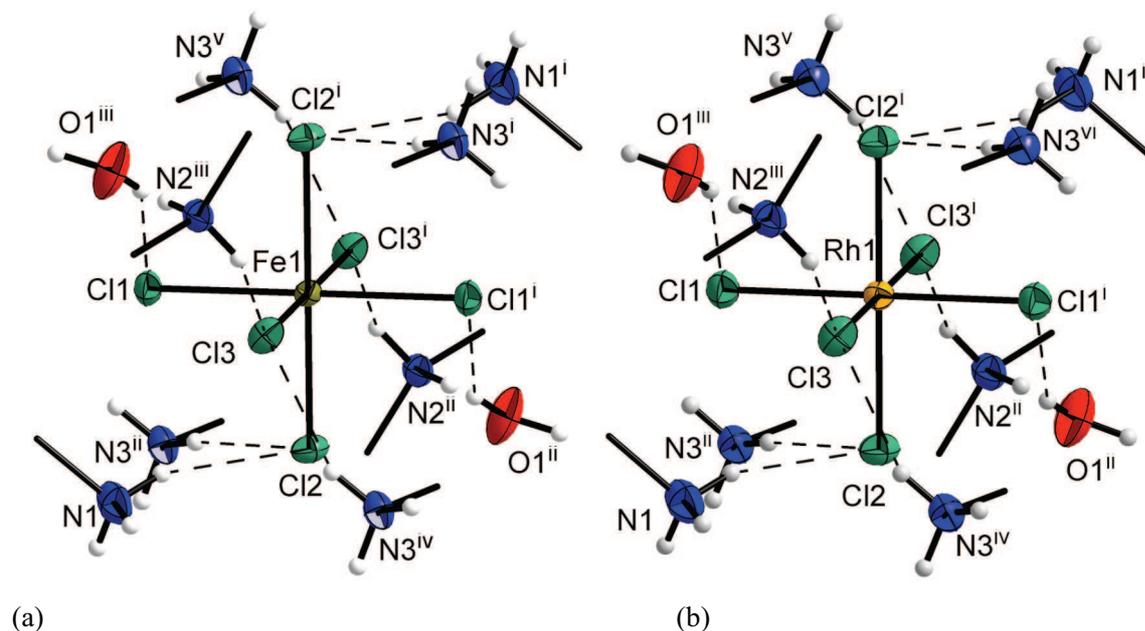


Abbildung 3.2.1.1: (a) & (b): Eines der beiden symmetrieunabhängigen Komplexionen ist von sechs primären und zwei sekundären Ammoniogruppen umgeben. Dabei befinden sich die primären Ammoniogruppen sowie zwei Wassermoleküle auf den Ecken eines gedachten Würfels. Die sekundären Ammoniogruppen befinden sich aus sterischen Gründen auf etwas weiter vom Komplexion entfernten Positionen. [Symmetriecodierung: (i): -x, 1-y, -z; (ii): x, y, z-1; (iii): -x, 1-y, 1-z; (iv): x-1, y, z-1; (v): -x+1, -y+1, -z+1; (vi): -x, 1-y, 1-z.]

In **4** und **5** ist eines der kristallographisch unabhängigen $[\text{MCl}_6]^{3-}$ -Ionen ($\text{M} = \text{Fe1}$ bzw. Rh1 , Wyckoff-Position 1e) von sechs primären Ammoniumgruppen symmetrieabhängiger Dipropylentriammonium-Kationen und von zwei Wassermolekülen derart umgeben, dass sie die jeweiligen Flächen des oktaedrischen Komplexions überkappen. Zusätzlich gibt es weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu jeweils zwei sekundären Ammoniumgruppen symmetrieabhängiger Dipropylentriammonium-Kationen, wobei diese Wasserstoffbrückenbindungsdonoren jeweils eine Kante des oktaedrischen Komplexions überkappen. Es ist davon auszugehen, dass diese ungünstigere Position aus sterischen Gründen eingenommen wird und die Wassermoleküle die somit unbesetzten günstigeren Positionen auffüllen. In diesem Arrangement sind die Komplexanionen insgesamt von zehn Wasserstoffbrückenbindungsdonoren umgeben (Abbildung 3.2.1.1).

Das andere kristallographisch unabhängige $[\text{MCl}_6]^{3-}$ -Ion ($\text{M} = \text{Fe}$ für **4** bzw. $\text{M} = \text{Rh}$ für **5**, Wyckoff-Position 1b) ist von sechs primären Ammoniumgruppen symmetrieabhängiger Dipropylentriammonium-Kationen und von zwei Wassermolekülen in einem ähnlichen Arrangement umgeben. Im Gegensatz zum erstgenannten Komplexion ist es aber an keinen weiteren Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt (Abbildung 3.2.1.2). In beiden Verbindungen befinden sich also wieder die für die Verbindungsklasse typischen supramolekulare Komplexe aus Komplexionen und Wasserstoffbrückendonoren.

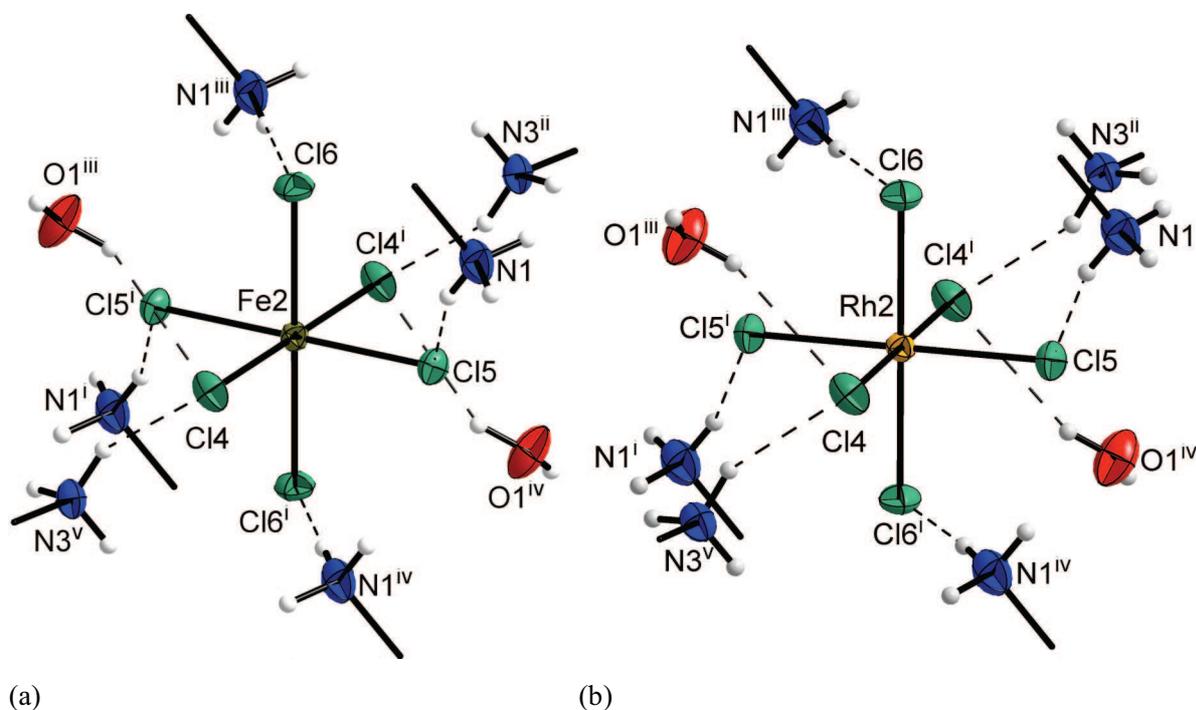


Abbildung 3.2.1.2: (a) & (b): Das jeweils andere Komplexion ist recht gleichmäßig von sechs primären Ammoniumgruppen und zwei Wassermolekülen umgeben. [Symmetriecodierung: (i): $2-x$, $2-y$, $1-z$; (ii): x , y , $-1+z$; (iii): $1+x$, y , z ; (iv): $-x+1$, $-y+2$, $-z+1$; (v): $-x+2$, $-y+2$, $-z+2$.]

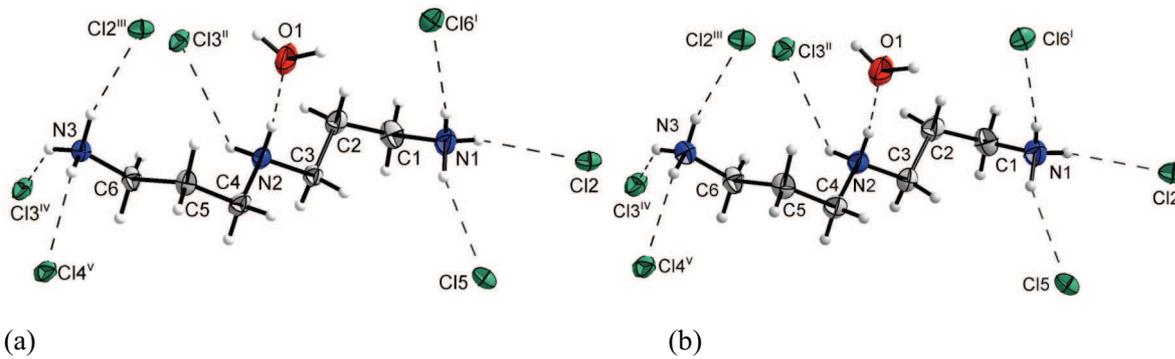


Abbildung 3.2.1.3: (a) & (b) Die 1,5,9-Triazonianonan-Kationen in **4** und **5** weisen die gleiche Konformation auf und sind auf gleiche Art in Wasserstoffbrückenbindungen involviert.

[Symmetriecodierung: (i): $-x, 1-y, -z$; (ii): $x, y, z-1$; (iii): $-x, 1-y, 1-z$; (iv): $x-1, y, z-1$; (v): $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi): $-x, 1-y, 1-z$.]

Die Dipropylentriammonium-Kationen in **4** und **5** befinden sich in allgemeiner Lage. Vergleicht man die entsprechenden Bindungslängen und -winkel in beiden Verbindungen mit einander, lassen sich keine signifikanten Unterschiede feststellen (Tabelle 3.2.1.2). Die jeweiligen Konformationen weichen von der idealen *all-transoiden* Variante so ab, dass sie keine Symmetriebedingungen erfüllen. Die endständigen Ammoniogruppen sind derart aus der Faltungsebene der Kette herausgedreht, dass sich eine *anti*-periplanare Konformation der Kohlenstoffkette nur für die Kohlenstoffatome C1 bis C5 und das innerhalb dieses Kettenabschnitts befindliche Stickstoffatom N2 ergibt (Abbildung 3.2.1.3).

Das Wassermolekül befindet sich in allgemeiner Lage und ist durch eine Wasserstoffbrückenbindung an die sekundäre Ammoniogruppe des Kations gebunden. Über zwei weitere Wasserstoffbrückenbindungen ist es mit den beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{MCl}_6]^{3-}$ -Ionen verbunden. Die Donor-Akzeptor-Abstände dieser Wechselwirkungen liegen zwischen $3.162(2) \text{ \AA}$ und $3.481(2) \text{ \AA}$ für **4** und zwischen $3.154(3) \text{ \AA}$ und $3.460(3) \text{ \AA}$ für **5**. Somit handelt es sich auch hier um schwache derartige Bindungen. Aus den zahlreichen schwachen Wasserstoffbrückenbindungen^[10] zu den komplexen Anionen und zum Wassermolekül ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk (Tabelle 3.2.1.3).

Tabelle 3.2.1.2 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **4** (M = Fe) und **5** (M = Rh).

	4	5		4	5
M1-C11	2.4146(8)	2.3661(8)	C11-M1-C12	89.25(3)	89.29(3)
M1-C12	2.3704(9)	2.3495(8)	C11-M1-C13	88.49(2)	88.37(3)
M1-C13	2.4119(7)	2.3655(8)	C12-M1-C13	88.10(3)	87.70(3)
M2-C14	2.3620(7)	2.3655(8)	C14-M2-C15	89.46(3)	88.89(3)
M2-C15	2.4048(8)	2.3497(8)	C14-M2-C16	90.64(3)	90.63(3)
M2-C16	2.4027(8)	2.3537(8)	C15-M2-C16	88.68(3)	88.81(3)
N1-C1	1.489(3)	1.493(5)	N1-C1-C2	112.3(2)	112.2(3)
C1-C2	1.516(3)	1.513(5)	C1-C2-C3	113.1(2)	113.1(3)
C2-C3	1.507(3)	1.520(4)	C2-C3-N2	109.38(19)	109.5(3)
C3-N2	1.497(3)	1.483(4)	C3-N2-C4	115.11(19)	114.6(3)
N2-C4	1.487(3)	1.492(4)	N2-C4-C5	110.8(2)	110.5(3)
C4-C5	1.521(3)	1.517(5)	C4-C5-C6	111.37(19)	111.4(3)
C5-C6	1.511(3)	1.508(5)	C5-C6-N3	111.81(19)	112.4(3)
C6-N3	1.480(3)	1.467(4)			
N1-C1-C2-C3	-73.8(3)	-72.6(4)	C3-N2-C4-C5	-178.03(19)	-177.0(3)
C1-C2-C3-N2	175.0(2)	174.6(3)	N2-C4-C5-C6	72.2(3)	72.0(4)
C2-C3-N2-C4	-171.4(2)	-170.4(3)	C4-C5-C6-N3	-172.8(2)	-171.9(3)

Das Arrangement der einzelnen Bausteine in beiden Verbindungen ergibt ein anorganisch-organisches Hybridmaterial, das durch die elektrostatisch unterstützten Wasserstoffbrückenbindungen geprägt ist. Die konformative Flexibilität des Dipropylentriammonium-Kations und die sekundäre Ammonio-Gruppe spielen dabei eine wichtige Rolle für Anordnung der Bestandteile im Festkörper. Durch die zahlreichen Wasserstoffbrückendonorfunktionen mit Verknüpfungen zu den anorganischen Komplexionen resultiert eine dichte Packung ohne Kanäle oder Hohlräume. Vergleicht man den Aufbau des Festkörpers mit dem des ähnlich gebauten Diethylentriammoniumhexachloridorhodat(III)^[29], erkennt man, dass sich wegen der größeren Abstände der Ammonio-Gruppen durch größere Spacergruppen der Kationen isolierte Lücken im Festkörper auftun, die gerade groß genug sind, um von Wassermolekülen besetzt zu werden. Diese sind wie bereits erwähnt über Wasserstoffbrücken fixiert.

Für **4** und **5** ergibt sich jeweils ein Stapelmuster, in dem Schichten der anorganischen Anionen abwechselnd mit Schichten der organischen Kationen entlang der Flächendiagonalen der *b,c*-Ebene gestapelt sind (Abbildung 3.2.1.4).

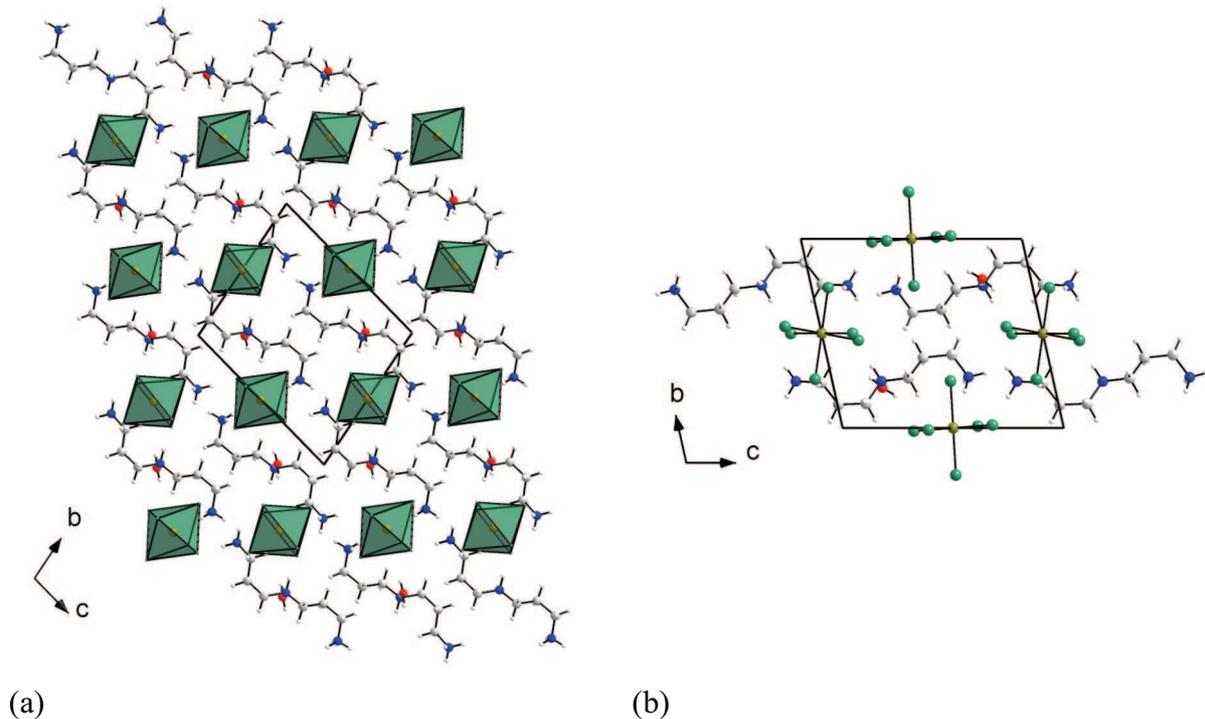


Abbildung 3.2.1.4: (a) Schichten der anorganischen Komplexionen sind abwechselnd mit Schichten der organischen Kationen entlang der Flächendiagonalen der b,c -Ebene gestapelt.

(b) Elementarzelle von **4** in $[100]$ -Richtung.

Betrachtet man die Packung mit einem größeren Abstraktionsgrad, lassen sich die Komplexionen näherungsweise als Kugeln ansehen. Diese befinden sich in einer nur leicht verzerrten hexagonalen Schichtanordnung (Abbildung 3.2.1.5), in der die Schichten parallel zur a -Achse verlaufen. Aus der Stapelfolge dieser Schichten ergibt sich eine hexagonal primitive Teilstruktur. Die unsymmetrische Konformation der organischen Kationen ist ein Grund für die niedrigere Symmetrie des Festkörperverbandes.

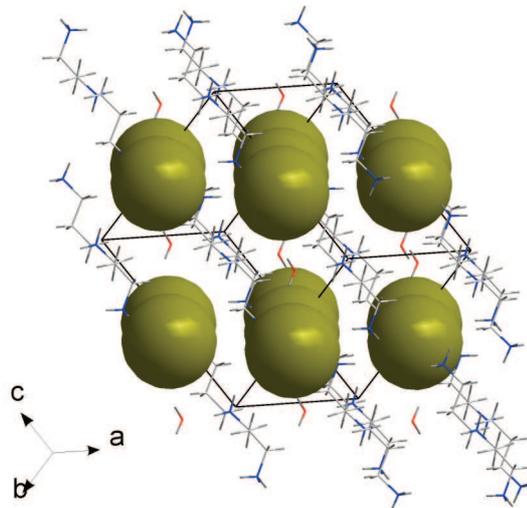


Abbildung 3.2.1.5: Das Packungsmuster der anorganischen Komplexionen in **4** und **5** entspricht einer leicht verzerrten hexagonal primitiven Anordnung.

Tabelle 3.2.1.3: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrie (in Å und °) für **4** und **5**

D-H...A	D-H	H...A	Winkel D...A	
Verbindung 4				
N1-H11...C16 ⁱ	0.89	2.54	167.0	3.412(3)
N1-H12...C12	0.89	2.64	158.3	3.481(2)
N1-H13...C15	0.89	2.52	152.4	3.332(3)
N2-H22...O1	0.90	1.88	174.3	2.774(3)
N2-H21...C13 ⁱⁱ	0.90	2.68	128.4	3.312(2)
N3-H31...C14 ^{iv}	0.89	2.42	140.8	3.162(2)
N3-H32...C13 ^v	0.89	2.71	136.2	3.406(2)
N3-H33...C12 ^{vi}	0.89	2.36	166.0	3.228(2)
O1-H1...C14 ⁱ	0.85	2.59	151.2	3.357(2)
O1-H2...C11 ⁱⁱ	0.84	2.80	149.8	3.555(3)
Verbindung 5				
N1-H11...C16 ⁱ	0.89	2.57	166.5	3.441(3)
N1-H12...C12	0.89	2.61	159.6	3.460(3)
N1-H13...C15	0.89	2.54	150.2	3.342(3)
N2-H21...O1	0.90	1.87	173.3	2.763(4)
N2-H22...C13 ⁱⁱ	0.90	2.67	128.9	3.311(3)
N3-H31...C14 ^{iv}	0.89	2.41	141.4	3.154(3)
N3-H32...C13 ^v	0.89	2.72	136.2	3.416(3)
N3-H33...C12 ^{vi}	0.89	2.34	167.5	3.217(3)
O1-H1...C14 ⁱ	0.84	2.59	151.7	3.352(3)
O1-H2...C11 ⁱⁱ	0.84	2.74	152.8	3.513(3)

[Symmetriecodierung für die Verbindungen **4** & **5**: (i): x+1, y, z; (ii): -x+1, -y+1, -z+1; (iii): -x, -y+1, -z+1; (iv): -x, -y, -z+2; (v): x-1, y, z+1; (vi): x, y, z+1.]

IR- und Raman-Spektroskopie

In den IR-Spektren sind jeweils zwei scharf von einander getrennte Banden bei 3575 cm^{-1} und 3489 cm^{-1} für **4** bzw. 3566 cm^{-1} und 3490 cm^{-1} für **5** zu finden, die den O-H-Valenzschwingungen von in sehr schwachen Wasserstoffbrücken gebundenem Kristallwasser zugeordnet werden können. Die Linien der -NH_3^+ -Valenzschwingungen treten jeweils als sehr starke und breite Banden im Bereich von 3150 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} auf. Diese Absorptionsbanden deuten auf schwache elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrückenbindungen hin, was sich mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen in Einklang bringen lässt. Im Bereich von 3000 cm^{-1} bis etwa 2300 cm^{-1} befinden sich mehrere Banden mittlerer Intensität, die auf $\text{-CH}_2\text{-}$ und -NH_2^+ -Valenz- oder Deformationsschwingungen hinweisen. Für -NH_3^+ -Spreizschwingungen typische Absorptionsbanden findet man im Bereich von $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ und $\approx 1500\text{ cm}^{-1}$. Der Wellenzahlbereich von unter 1400 cm^{-1} bis zum unteren Ende des Messbereichs bei 500 cm^{-1} ist gekennzeichnet durch verschiedene charakteristische Kombinationsschwingungen des organischen stickstoffhaltigen Kations.

Die Raman-Spektren zeigen in der Region von 400 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} die für die Hexachloridometallat(III)-Anionen typischen Linien, die auf die fundamentalen Schwingungsvarianten des Anions beruhen. Nach *Nakamoto*^[61] ist die beobachtete starke Linie bei 330 cm^{-1} für **4** bzw. bei 298 cm^{-1} für **5** der total symmetrischen Streckschwingung ν_1 (A_{1g}) zuzuordnen. Die Linie bei 272 cm^{-1} für **4** bzw. 272 cm^{-1} für **5** ist der asymmetrischen Streckschwingung ν_2 (E_g) und die mittelstarke Linie bei 175 cm^{-1} für **4** bzw. 164 cm^{-1} für **5** ist der Deformationsschwingung ν_5 (F_{2g}) zuzuordnen.

3.2.2 Triethyltetraammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid,



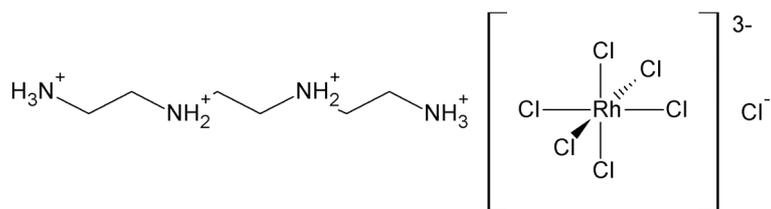
Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Die Synthese von zur Einkristallstrukturbestimmung geeigneten Kristallen von **6** erfolgt in einem Gefäß, in dem die Eduktlösungen langsam auf einander zu diffundieren können. Dabei wird eine konzentriert salzsaure Lösung von Rhodium(III)-chlorid in eine der seitlichen Kammern und eine konzentriert salzsaure Lösung von Triethyltetraammonium-chlorid in die andere seitliche Kammer gefüllt. In die mittlere Kammer des Reaktionsgefäßes wird konzentrierte Salzsäure gefüllt, wodurch die Diffusion der Edukte auf einander zu gebremst wird. Diese Methode liefert bis zu mehrere Zentimeter lange Nadeln dunkelroter Färbung.

Für die Durchführung des Röntgenbeugungsexperimentes wird zunächst ein Einkristall anhand von Auslöschungseigenschaften von polarisiertem Licht ausgewählt und in einer dünnwandigen Glaskapillare eingeschlossen. Die Messung zur Sammlung der Diffraktionsdaten wird auf einem Diffraktometer des Typs Stoe IPDS bei 123 K durchgeführt. Die so erhaltenen Daten werden danach mit der zum Gerät gehörenden Software integriert.

Die Lösung der Struktur erfolgt mit Direkten Methoden im Raumgruppentyp $C2/c$ wodurch die Ortskoordinaten der Rhodium- und Chloratome erhalten werden. Die Ermittlung der Ortskoordinaten der restlichen Nicht-Wasserstoff-Atome erfolgt durch sukzessive Differenzfouriersynthesen. Die Verfeinerung der Struktur wird zunächst mit isotropen und nach Bestimmung aller Atompositionen mit anisotropen Auslenkungsparametern durchgeführt. Die Positionen der Wasserstoffatome werden mit einer Mischung aus freien und festgelegten Parametern verfeinert. Für die $-\text{NH}_3^+$ -, NH_2^+ - und $-\text{CH}_2$ -Gruppen werden die jeweiligen Bindungslängen der Wasserstoffatome zu ihren jeweiligen Trägeratomen gruppenweise verfeinert. Die $-\text{NH}_3^+$ -Gruppe wird zudem mit freiem Drehwinkel um die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungsachse verfeinert. Auslenkungsparameter für an die Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome werden als freie Variablen behandelt, während die zu den Methylengruppen gehörenden Wasserstoffatome mit dem 1.2fachen $U_{\text{iso}}(\text{C})$ verfeinert werden. Für den Datensatz wird eine analytische Absorptionskorrektur durchgeführt.^[57]

Ein einziges signifikantes Restelektronendichtemaximum ($1.33 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, 0.87 Å von Rh1 entfernt) wird in der finalen Differenzfourierkarte gefunden. Genauere Angaben zur Strukturbestimmung von **6** sind Tabelle 3.2.2.1 zu entnehmen.



6

Diskussion

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Aus der Kristallstrukturbestimmung geht hervor, dass die ionischen Bausteine $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{4+}$ und Cl^- im Verhältnis 1:1:1 im Festkörper vorliegen. Die daraus resultierenden Massenverhältnisse werden durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt.

Das Hexachloridorhodat(III)-Anion besitzt kristallographisch induzierte Inversionssymmetrie (Wyckoff-Notation 4d). Das zentrale Rhodiumatom ist von seinen sechs Liganden in einer fast idealen oktaedrischen Anordnung koordiniert. Die Bindungslängen liegen dabei zwischen 2.3420(6) Å und 2.3490(6) Å, mit Bindungswinkeln zwischen 89.06(2)° und 90.40(2)° (Tabelle 3.1.4.2). Dies liegt im Erwartungsbereich^[29] für derartige Komplexionen. Das $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anion ist von vier primären Ammoniogruppen und zwei sekundären Ammoniogruppen, die zu insgesamt sechs symmetrieäquivalenten Triethyltetraammonium-Kationen gehören, so umgeben, dass die primären Ammoniogruppen jeweils eine Oktaederfläche und die sekundären Ammoniogruppen jeweils eine Oktaederkante überkappen (Abbildung 3.2.2.3). Der supramolekulare Komplex ist hier also im Gegensatz zur oft in derartigen Verbindungen vorgefundenen Situation deutlich verzerrt. Auch hier zeigt sich, dass der sterische Anspruch nahe benachbarter Ammoniogruppen bezüglich der Positionierung von Ammoniogruppen um das Komplexion herum von Bedeutung ist.

Die beschriebenen Ammoniogruppen sind jeweils über schwache Wasserstoffbrücken mit dem Komplexion verbunden. Alle Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den kationischen und anionischen Bausteinen müssen aufgrund der Bindungslängen als schwache Wechselwirkungen dieser Art betrachtet werden (Tabelle 3.2.2.3).

Tabelle 3.2.2.1: Kristalldaten und Angaben zur Strukturuntersuchung von **6**

Empirische Formel	C ₆ H ₂₂ N ₄ Cl ₇ Rh	
Molmasse [g mol ⁻¹]	501.34	
Temperatur [K]	123(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterparameter [Å, °]	<i>a</i> = 16.8062(13)	<i>β</i> = 108.602(9)
	<i>b</i> = 8.7803(8)	
	<i>c</i> = 12.3114(11)	
Zellvolumen [Å ³]	1721.8(3)	
Z	4	
Dichte [g cm ⁻³]	1.934	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.07	
F(000)	1000	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.6 x 0.4 x 0.2	
Messbereich <i>θ</i> [°]	2.56 bis 25.98	
Index-Bereich	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	
Gemessene Reflexe	11939	
Unabhängige Reflexe	1670 (<i>R</i> _{int} = 0.1080)	
Vollständigkeit [%]	98.6	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Daten / Restraints / Parameter	1670 / 0 / 96	
S	1.019	
Finale <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ¹⁾	<i>R</i> ₁ = 0.0272, <i>wR</i> ₂ = 0.0778	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0289, <i>wR</i> ₂ = 0.0786	
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.333 und -0.482	

¹⁾ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$

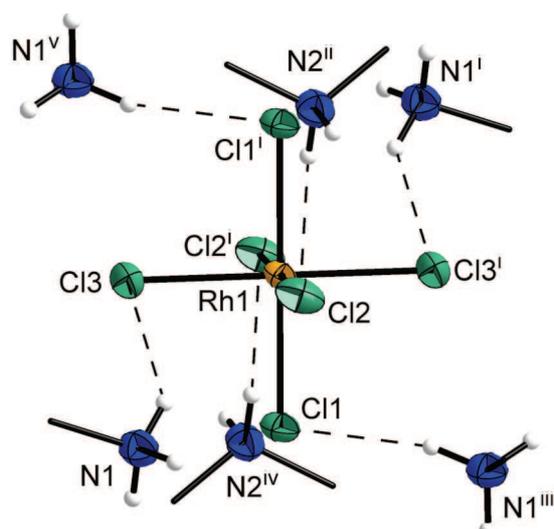


Abbildung 3.2.2.3: Das Hexachloridorhodat(III)-Anion in seiner Wasserstoffbrückenbindungs-umgebung. Die primären Ammoniogruppen überkappen Flächen und die sekundären Ammoniogruppen überkappen Kanten des Komplexions. Wasserstoffatome sind mit festgelegtem Radius dargestellt und Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

[Symmetriecodierung: (i): $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (ii): $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (iii): $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iv): $x, y-1, z$; (v): $x, -y+1, z+1/2$.]

Das Triethyltetraammonium-Kation besitzt ebenfalls kristallographische Inversionssymmetrie (Wyckoff-Position 4b). Da das Kation um die Bindungsachse C2-N2 verdreht ist, sind die Atome C1 und N1 aus der Faltungsebene der Kette herausgedreht. Dadurch erinnert die Konformation an ein gestrecktes ‚s‘ und weicht deutlich von der als ideal betrachteten *all-transoiden* zickzack-kettenartigen Anordnung ab. Abgesehen davon liegen die Bindungslängen und Bindungswinkel des Kations im erwarteten Bereich.^[58] Die Ammoniogruppen können im Hinblick auf ihre Funktion als Wasserstoffbrückenbindungsdonoren als vollständig gesättigt angesehen werden, da jedes Wasserstoffatom dieser Gruppen an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Die Donor-Akzeptor-Abstände dieser Bindungen liegen im Bereich von 3.165(2) Å bis 3.267(2) Å. Sie sind daher als schwache Bindungen zu klassifizieren.^[10] Jede der primären Ammoniogruppen ist mit zwei Hexachloridorhodat(III)-Anionen verknüpft, während die sekundären Ammoniogruppen nicht-kovalente Bindungen zu einem dritten Hexachloridorhodat(III)-Anion der gleichen Schicht eingehen, so dass unter Berücksichtigung der symmetrieäquivalenten funktionalen Gruppen jedes Kation von insgesamt sechs komplexen Anionen umgeben ist. Sowohl die primären als auch die sekundären Ammoniogruppen sind darüber hinaus über weitere

Wasserstoffbrücken mit Chloridionen verknüpft. Das Kation bildet insgesamt zehn Wasserstoffbrückenbindungen zu seiner anionischen Umgebung aus (Abbildung 3.2.2.4).

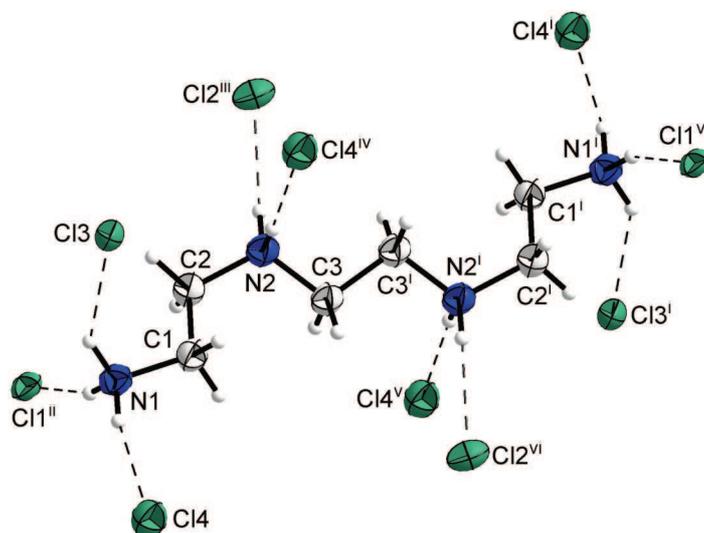


Abbildung 3.2.2.4: Das Triethyltetrammonium-Kation in seiner Wasserstoffbrückenbindungsumgebung. Wasserstoffatome sind mit festgelegtem Radius dargestellt und Auslenkungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

[Symmetriecodierung: (i): $-x+1, y-2, -z+1$; (ii): $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii): $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (iv): $-x+1, -y+1, -z+1$; (v): $x, y+1, z$; (vi): $x+1/2, y+1/2, z$; (vii): $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$.]

Tabelle 3.2.2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **6**

Rh1-Cl1	2.3450(5)	Cl1-Rh1-Cl2	90.089(19)
Rh1-Cl2	2.3494(6)	Cl1-Rh1-Cl3	89.06(2)
Rh1-Cl3	2.3420(6)	Cl2-Rh1-Cl3	90.40(2)
		N1-C1-C2	110.2(2)
N1-C1	1.484(3)	C1-C2-N2	110.3(2)
C1-C2	1.524(4)	C2-N2-C3	114.2(2)
C2-N2	1.505(3)	N2-C3-C3 ⁱ	108.4(2)
N2-C3	1.497(3)	N1-C1-C2-N2	162.7(2)
C3-C3 ⁱ	1.527(5)	C1-C2-N2-C3	54.3(3)
		C2-N2-C3-C3 ⁱ	168.2(2)

[Symmetriecodierung: (i): $-x+1, -y+2, -z+1$.]

Das nicht-koordinierende Chloridion befindet sich auf einer zweizähligen Drehachse (Wyckoff-Notation 4e). Es ist verzerrt tetraedrisch von zwei primären und zwei sekundären Ammoniumgruppen, die zu vier symmetrieäquivalenten Triethyltetrammonium-Kationen

gehören, umgeben. Somit trägt es zur Vernetzung der organischen Kationen untereinander bei. Die Länge der hier beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen liegt zwischen 3.224(2) Å und 3.267(2) Å. Auch diese Bindungen sind als schwach anzusehen.

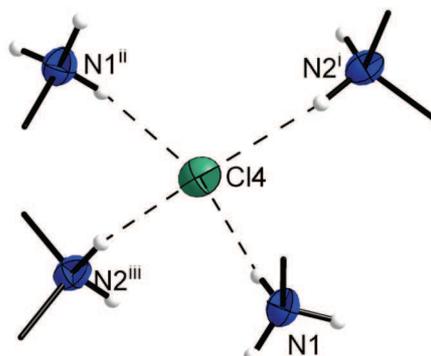


Abbildung 3.2.2.5: Das nicht koordinierende Chloridion ist tetraedrisch von vier Ammoniumgruppen von verschiedenen Kationen umgeben. Das Chloridion mit seinen vier kationischen Wasserstoffbrückenbindungspartnern kann hier in einer abstrakteren Betrachtung zusammen mit den umgebenden Gruppen als dreifach positiv geladenes virtuelles Kation betrachtet werden.

[Symmetriecodierung: (i): $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii): $-x+1, y, -z+1/2$; (iii): $x, -y+1, z-1/2$.]

Tabelle 3.2.2.3: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrie von **6**

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H12...Cl1 ⁱ	0.90	2.34	3.213(2)	163.9
N1-H13...Cl3	0.90	2.45	3.219(2)	144.0
N1-H11...Cl4	0.90	2.38	3.267(2)	169.1
N2-H21...Cl2 ⁱⁱ	0.93	2.28	3.165(2)	158.8
N2-H22...Cl4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.32	3.224(2)	165.5

[Symmetriecodierung: (i): $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii): $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (iii): $-x+1, -y+1, -z+1$.]

Das Arrangement der ionischen Bestandteile ergibt ein eng zusammenhängendes anorganisch-organisches, dreidimensionales Netzwerk, welches durch die allseitige Ausbildung von elektrostatisch unterstützten Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt ist. Die Konformation der Triethyltetrammonium-Kationen ist ein weiterer wichtiger Aspekt für die Packungsanordnung der Einzelbausteine in der Verbindung. Sie bewirkt die Bildung organischer Schichten die zwischen Schichten aus $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anionen liegen. Diese verschiedenen Schichten sind abwechselnd entlang der kristallographischen a -Achse der Struktur gestapelt (Abbildung 3.2.2.6). Die ionischen Komponenten von **6** sind derart gepackt, dass der Festkörper keine Hohlräume aufweist, in denen sich Lösemittelspezies einlagern, so dass es sich hierbei nicht um einen porösen Festkörper handelt.

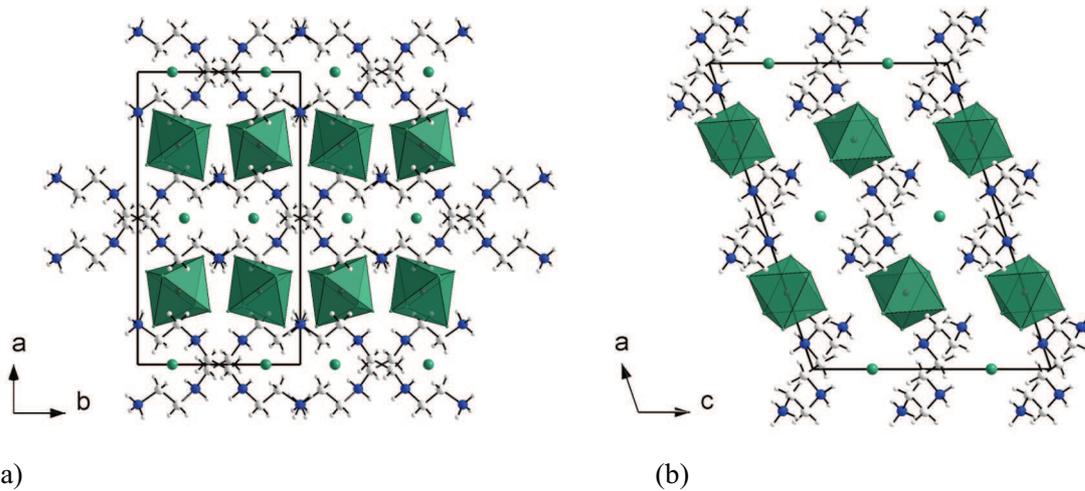


Abbildung 3.2.2.6: Packungsdiagramm von **6** (a) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen [001]-Richtung und (b) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen [010]-Richtung. Wasserstoffbrückenbindungen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden.

Von einem anderen Blickwinkel aus kann die Anordnung der $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Anionen innerhalb des Festkörpers als eine verzerrte Variante der kubisch flächenzentrierten Packung betrachtet werden. Erhöht man den Abstraktionsgrad der Betrachtung in dem man die Chloridionen mit ihren vier umgebenden Ammoniogruppen als eine Art virtuelles dreifach positiv geladenes Kation annimmt, erhält man ein Strukturmodell, das auf dieser Abstraktionsebene in Relation zur Natriumchloridstruktur gesetzt werden kann (Abbildung 3.2.2.7).

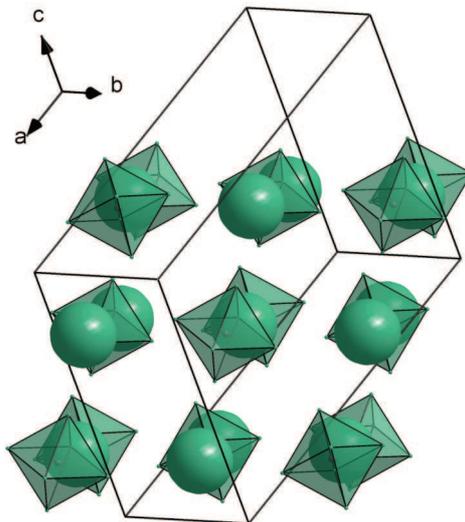


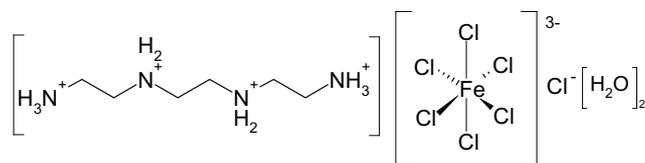
Abbildung 3.2.2.7: Teil der verzerrten kubisch flächenzentrierten Packung der $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -Ionen mit dreifach positiv geladenen virtuellen Kationen (als große Kugeln dargestellt). Bemerkenswert ist hier die Verwandtschaft zur einfachen Natriumchloridstruktur, die deutlich wird, wenn man die Anionen ebenfalls als Pseudokugeln betrachten würde.

Spektroskopie

In der gemessenen Region von 4000 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} zeigt das Infrarotspektrum die für diese Verbindungsklasse typischen Banden, die aus den Schwingungsmoden des Triethyltetrammoniumkations hervorgehen. Typische Schwingungsmoden für -NH_3^+ -Valenzschwingungen findet man bei 3113 cm^{-1} und 3083 cm^{-1} , sowie für Valenzschwingungen der -CH_2 -Gruppen bei 2993 cm^{-1} , 2911 cm^{-1} und 2845 cm^{-1} . Zwischen 1600 cm^{-1} und 1440 cm^{-1} findet man mehrere mittelstarke Banden die sich den -NH_3^+ -Spreizschwingungen zuordnen lassen. Unterhalb von 1400 cm^{-1} findet man die für derartige organische Kationen typischen Kombinationsschwingungen. Die Absorptionsbanden der Valenzschwingungen der Ammoniogruppen weisen eine relativ geringe Rotverschiebung auf. Dies unterstreicht den Befund der Kristallstrukturanalyse, dass diese Gruppen an schwachen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.^[67]

Die Ramanlinien im Bereich von ca. 300 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} resultieren aus den fundamentalen Schwingungsvarianten des Hexachloridorhodat(III)-Anions. Die starke Linie bei 304 cm^{-1} lässt sich der total symmetrischen Streckschwingung ν_1 (A_{1g}) zuordnen. Die starke Linie bei 284 cm^{-1} gehört zur asymmetrischen Streckschwingung ν_2 (E_g) und die Linie mittlerer Intensität bei 171 cm^{-1} lässt sich der Deformationsschwingung ν_5 (F_{2g}) zuordnen^[61].

3.2.3 Triethyltetraammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-dihydrat,



Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Eine konzentriert salzsaure Lösung von Triethyltetraamin wird mit einer konzentriert salzsauren Lösung von Eisen(III)-chlorid-hexahydrat vermischt. Das Lösemittel wird bei Raumtemperatur langsam verdampft, wodurch nach einigen Tagen orangefarbene Kristalle von **7** erhalten werden können. Ein geeignet erscheinender Kristall wird in eine Glaskapillare eingeschlossen und röntgenographisch untersucht. Die Sammlung der Daten des Röntgenbeugungsexperiments erfolgt bei Raumtemperatur auf einem STOE IPDS 1 Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung. Die Lösung der Struktur erfolgt im triklinen Raumgruppentyp $P\bar{1}$ mittels Direkter Methoden. Aus der Strukturlösung werden die Ortskoordinaten der Eisen- und Chloratome erhalten. Die Positionen der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome werden durch sukzessive Differenzfouriersynthesen ermittelt. Die Verfeinerung der Struktur wird zunächst mit isotropen und nach Bestimmung aller Atompositionen mit anisotropen Auslenkungsparametern durchgeführt. Die Ortskoordinaten der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome werden mit einem geometrischen Reitermodell festgelegt. Die Bindungslängen N-H der NH_3^+ -Gruppen werden auf 0.89 Å, für NH_2^+ -Gruppen auf 0.90 Å, und Bindungslängen C-H der Methylengruppen auf 0.97 Å festgelegt. Die isotropen Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome werden dabei jeweils gruppenweise verfeinert. Für an die endständigen Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome wird dabei der 1.5fache U_{iso} -Wert und für an Kohlenstoffatome bzw. den anderen Stickstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome der 1.2fachen U_{iso} -Wert des jeweiligen Trägeratoms angenommen. Die an die Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome lassen sich mit festgelegten O-H-Abständen von 0.84 Å mit einer Standardabweichung von 0.01 Å und individuellen isotropen Auslenkungsparametern verfeinern. Für den Datensatz wird abschließend mit dem Programm *X-Red*^[66] eine Absorptionskorrektur durchgeführt, wodurch sich Qualitätsindikatoren des Strukturmodells signifikant verbessern. Weitere Informationen zur Kristallstrukturbestimmung und Verfeinerung sind Tabelle 3.2.3.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.2.3.1: Datensammlung und Strukturbestimmung von **7**

Empirische Formel	C ₆ H ₂₆ N ₄ O ₂ Cl ₇ Fe	
Molmasse [g mol ⁻¹]	490.31	
Temperatur [K]	291(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter [Å, °]	$a = 7.1589(14)$	$\alpha = 86.093(17)$
	$b = 9.2544(19)$	$\beta = 87.288(19)$
	$c = 14.598(3)$	$\gamma = 87.033(19)$
Volumen [Å ³]	962.7(3)	
Z	2	
röntgenographische Dichte [g cm ⁻³]	1.691	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.759	
F(000)	502	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.4 x 0.35 x 0.3	
Messbereich θ [°]	2.21 bis 25.00	
Index-Messbereich	-8 $\leq h \leq$ 8, -10 $\leq k \leq$ 10, 0 $\leq l \leq$ 17	
gesammelte Reflexe	12656	
unabhängige Reflexe	3191 ($R_{\text{int}} = 0.0514$)	
Vollständigkeit [%]	94.2 %	
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate	
Daten / Restraints / Parameter	3191 / 5 / 199	
S	1.063	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ¹⁾	$R_1 = 0.0385$, $wR_2 = 0.089$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0534$, $wR_2 = 0.0898$	
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.641 und -0.337	

¹⁾ $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR_2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$

Diskussion

Die Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Hexachloridoferrat(III)-Anion, ein Triethyltetrammonium-Kation, ein Chloridion und zwei Wassermoleküle. Die aus der resultierenden Summenformel berechneten Massenverhältnisse der Elemente entsprechen sehr gut den durch Elementaranalyse experimentell ermittelten Massenverhältnissen.

Das Hexachloridoferrat(III)-Anion befindet sich in allgemeiner Lage. Es besitzt eine deutlich verzerrte oktaedrische Geometrie (Abbildung 3.2.3.1). Die Bindungslängen Fe-Cl liegen im Bereich von 2.3394(15) Å bis 2.4461(16) Å. Die Bindungswinkel liegen zwischen 87.85(5)° und 94.26(5)° und weichen deutlich von den idealen Werten^[48] ab. Das komplexe Anion ist auch hier in einem *supramolekularen Komplex* von mehreren Wasserstoffbrückenbindungsdonoren umgeben. Sechs Stickstoffatome verschiedener Symmetrieäquivalenter Kationen und ein Wassermolekül überkappen die Flächen des Oktaeders und umgeben das Anion in typischer, wenn auch deutlich verzerrter Weise. Die entsprechenden Bindungswechselwirkungen des N-H...Cl Typs zeigen Donor-Akzeptor-Abstände im Bereich von 3.181(4) Å bis 3.414(5) Å und sind somit als schwache derartige Bindungen zu klassifizieren.^[10]

Ein weiteres Wassermolekül ist ebenfalls über eine Wasserstoffbrücke an das Hexachloridoferrat(III)-Anion gebunden und hat zu dem entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor einen Abstand von 3.500(6) Å, was einer sehr schwachen Interaktion dieses Typs entspricht.

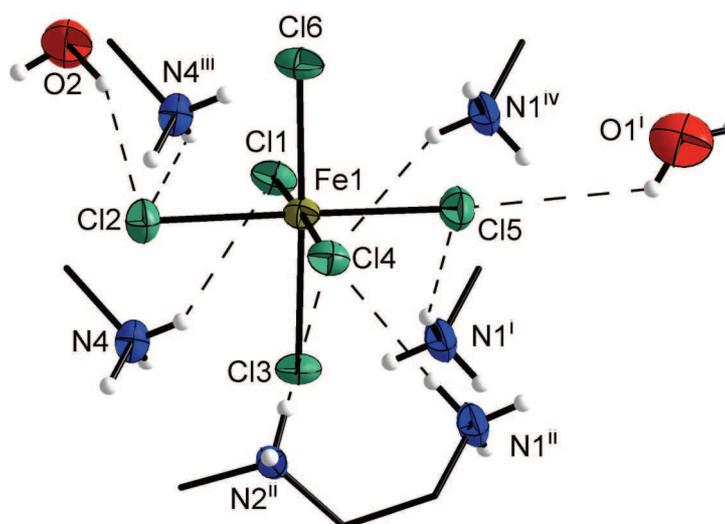


Abbildung 3.2.3.1: Das Hexachloridoferrat(III)-Anion von **7** mit den umgebenden Wasserstoffbrückendonoren [Symmetriecodierung: (i): $x, y, -1+z$; (ii): $1-x, 2-y, 1-z$; (iii): $-1+x, y, z$; (iv): $-1+x, y, -1+z$.]

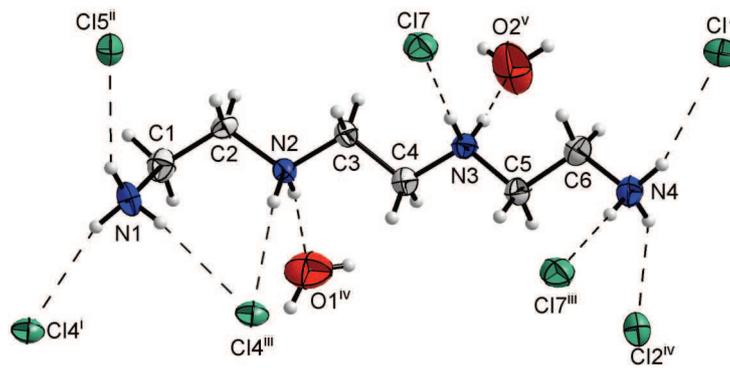


Abbildung 3.2.3.2: Das Triethyltetrammonium-Kation mit den zugehörigen Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren.

[Symmetriecodierung: (i): $x+1, y, z+1$; (ii): $x, y, z+1$; (iii): $-x+1, -y+2, -z+1$; (iv): $x+1, y, 1$; (v): $-x+1, -y+1, -z+1$.]

Das Triethyltetrammonium-Kation (Abbildung 3.2.3.2) befindet sich ebenfalls in allgemeiner Lage. Da eine der primären Ammoniogruppen aus der Faltungsebene der Kohlenstoff-Stickstoffkette herausgedreht ist, weicht die Konformation von der als ideal angenommenen *all-transoiden* Konformation ab (Tabelle 3.2.3.2) und ist dadurch ein Grund für die niedrige Symmetrie im Strukturmodell des Festkörpers. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen des Kations liegen im zu erwartenden Bereich.^[58] Das Kation ist in zehn Wasserstoffbrückenbindungen involviert (Tabelle 3.2.3.3) und somit bezüglich dieser Bindungsfunktionalität abgesättigt. Es ist dabei mit fünf symmetrieäquivalenten Hexachloridoferrat(III)-Anionen, zwei symmetrieäquivalenten Chloridionen und zwei symmetrieunabhängigen Wassermolekülen verknüpft. Die Donor-Akzeptor-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen des N-H \cdots Cl Typs liegen zwischen 3.181(4) Å und 3.414(5) Å, während die Donor-Akzeptor-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen des N-H \cdots O Typs im Bereich von 2.734(6) Å bis 2.809(7) Å variieren. Die jeweiligen Bindungen sind als schwach einzustufen.

Das nicht koordinierende Chloridion befindet sich ebenfalls in allgemeiner Lage. Es ist von zwei Ammoniogruppen symmetrieabhängiger Kationen und zwei symmetrieunabhängigen Wassermolekülen in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung umgeben und bildet mit ihnen Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 3.2.3.3). Damit tragen die Chloridionen zur Vernetzung der Komponenten des Festkörpers bei. Die Wassermoleküle sind jeweils nur schwach gebunden und zeigen deshalb eine relativ große Beweglichkeit, was durch große Auslenkungsellipsoide verdeutlicht wird.

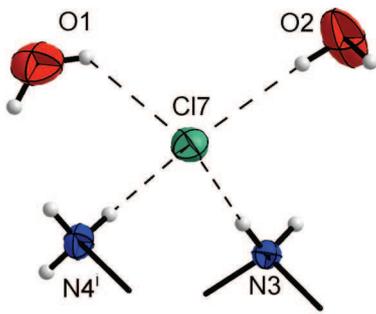
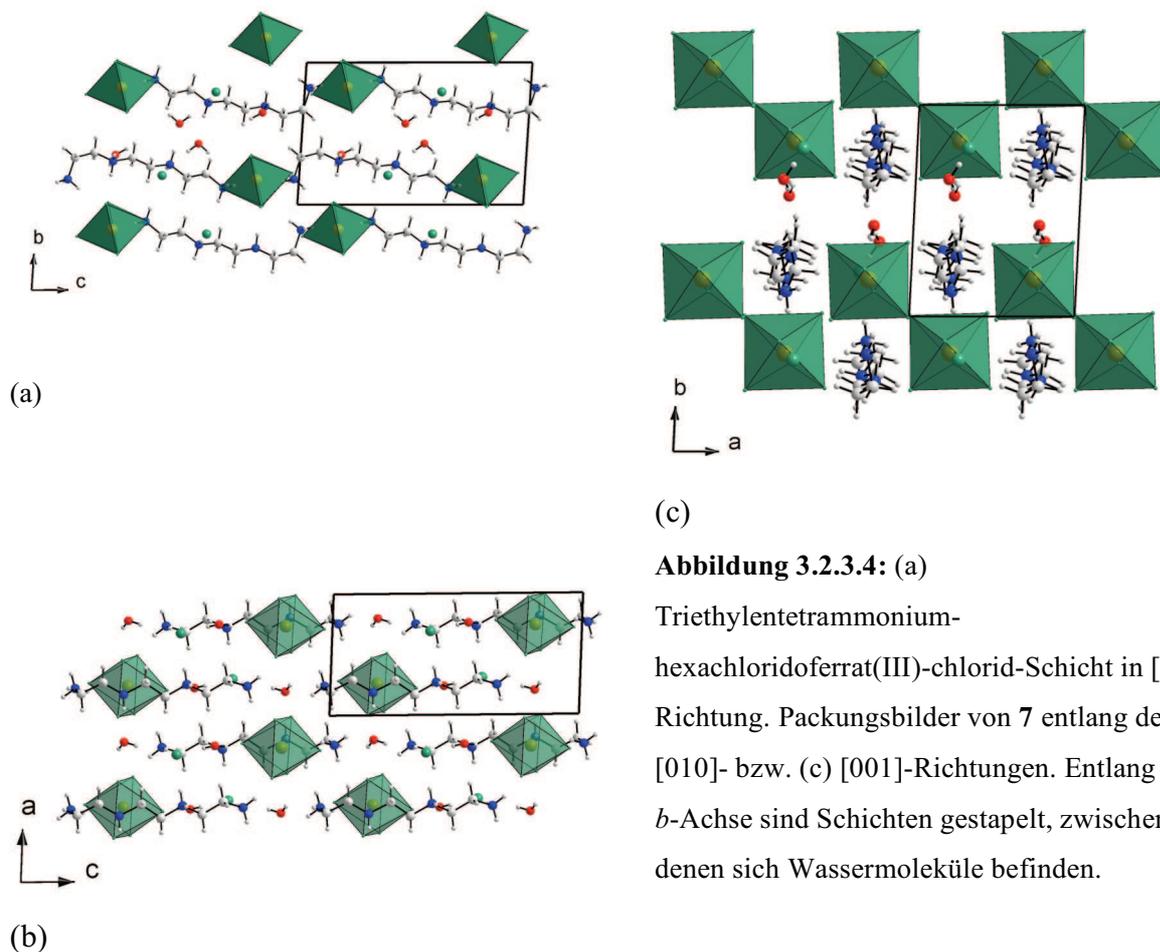


Abbildung 3.2.3.3: Das Chloridion in 7 ist verzerrt tetraedrisch umgeben.

[Symmetriecodierung: (i): 1-x, 2-y, 1-z.]

Der Festkörper besteht aus formal ungeladenen Triethyltetrammonium hexachloridoferrat(III)-chlorid-Schichten, die entlang der kristallographischen *b*-Achse gestapelt sind (Abbildung 3.2.3.4). Innerhalb dieser Schichten findet man die kationischen und anionischen Komponenten stets alternierend zu einander angeordnet. Als schichtverbrückende Bausteine fungieren die Wassermoleküle, die mit allen drei verschiedenen in der Verbindung enthaltenen Ionensorten über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Im Sinne einer Interkalationsverbindung^[68] kann man das Kristallwasser als zwischen den Schichten eingelagert betrachten.



(c)

Abbildung 3.2.3.4: (a)

Triethyltetrammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-Schicht in [100]-Richtung. Packungsbilder von 7 entlang der (b) [010]- bzw. (c) [001]-Richtungen. Entlang der *b*-Achse sind Schichten gestapelt, zwischen denen sich Wassermoleküle befinden.

(b)

Tabelle 3.2.3.2: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in **7**

Fe1-Cl1	2.3471(16)	Cl3-Fe1-Cl4	87.85(5)
Fe1-Cl2	2.4083(15)	Cl3-Fe1-Cl5	91.00(6)
Fe1-Cl3	2.3947(15)	Cl3-Fe1-Cl6	175.23(5)
Fe1-Cl4	2.4461(16)	Cl4-Fe1-Cl5	89.21(5)
Fe1-Cl5	2.3394(15)	Cl4-Fe1-Cl6	88.17(6)
Fe1-Cl6	2.3680(16)	Cl5-Fe1-Cl6	91.56(5)
N1-C1	1.495(6)	N1-C1-C2	113.4(4)
C1-C2	1.491(6)	C1-C2-N2	113.2(4)
C2-N2	1.478(6)	C2-N2-C3	114.4(3)
N2-C3	1.480(5)	N2-C3-C4	110.6(4)
C3-C4	1.494(7)	C3-C4-N3	110.6(4)
C4-N3	1.469(6)	C4-N3-C5	114.2(4)
N3-C5	1.479(6)	N3-C5-C6	109.7(4)
C5-C6	1.488(6)	C5-C6-N4	112.9(4)
C6-N4	1.474(6)	H101-O1-H102	125(7)
Cl1-Fe1-Cl2	90.89(6)	H201-O2-H202	101(8)
Cl1-Fe1-Cl3	89.69(6)		
Cl1-Fe1-Cl4	177.46(6)	N1-C1-C2-N2	76.4(6)
Cl1-Fe1-Cl5	91.47(6)	C1-C2-N2-C3	-175.3(4)
Cl1-Fe1-Cl6	94.26(5)	C2-N2-C3-C4	-178.1(4)
Cl2-Fe1-Cl3	88.83(5)	N2-C3-C4-N3	-175.6(4)
Cl2-Fe1-Cl4	88.41(5)	C3-C4-N3-C5	163.8(4)
Cl2-Fe1-Cl5	177.63(7)	C4-N3-C5-C6	176.4(4)
Cl2-Fe1-Cl6	88.44(5)	N3-C5-C6-N4	173.2(4)

Tabelle 3.2.3.3: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrie von 7

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H11...Cl4 ⁱ	0.89	2.46	3.276(4)	152.0
N1-H12...Cl5 ⁱⁱ	0.89	2.60	3.414(5)	153.0
N1-H13...Cl4 ⁱⁱⁱ	0.89	2.56	3.383(5)	154.0
N2-H21...Cl4 ⁱⁱⁱ	0.90	2.36	3.181(4)	151.9
N2-H22...O1 ^{iv}	0.90	1.96	2.809(7)	156.9
N3-H31...Cl7	0.90	2.19	3.086(4)	177.3
N3-H32...O2 ^v	0.90	1.84	2.734(6)	174.2
N4-H41...Cl1	0.89	2.57	3.292(4)	139.3
N4-H42...Cl2 ^{iv}	0.89	2.60	3.389(5)	148.5
N4-H42...Cl7 ⁱⁱⁱ	0.89	2.30	3.191(4)	178.8
O1-H101...Cl7	0.84	2.91(6)	3.364(6)	116(6)
O1-H102...Cl5 ⁱⁱ	0.84	2.93(6)	3.491(7)	126(6)
O2-H201...Cl2	0.84	2.45(5)	3.201(5)	150(9)
O2-H202...Cl7	0.84	2.373(11)	3.209(5)	173(6)

[Symmetriecodierung: (i): x+1, y, z+1; (ii): x, y, z+1; (iii): -x+1, -y+2, -z+1; (iv): x+1, y, z; (v): -x+1, -y+1, -z+1.]

Spektroskopie

Im IR-Spektrum sind bei 3547 cm⁻¹, 3518 cm⁻¹ und 3275 cm⁻¹ typische Banden für O-H-Valenzschwingungen von in sehr schwachen Wasserstoffbrücken befindlichen Wassermolekülen zu finden. Bei 3084 cm⁻¹ und 3001 cm⁻¹ zeigt das IR-Spektrum zu NH₃⁺-Gruppen gehörende und zwischen etwa 2980 cm⁻¹ und 2840 cm⁻¹ zu CH₂ bzw. NH₂⁺ gehörende entsprechende Valenzschwingungen. Um etwa 1600 cm⁻¹ und 1500 cm⁻¹ findet man mehrfach aufgespaltene Banden der -NH₃⁺-Spreizschwingungen und im Wellenzahlbereich unter 1400 cm⁻¹ findet man die für Alkylammoniumkationen typischen komplexen Koordinationsschwingungen.

Das Raman-Spektrum zeigt die typischen Linien der oktaedrisch gebauten Hexachloridoferrat(III)-Anionen. Die starke Linie bei 331 cm⁻¹ lässt sich der total symmetrischen Streckschwingung ν_1 (A_{1g}) zuordnen. Die starke Linie bei 277 cm⁻¹ gehört zur asymmetrischen Streckschwingung ν_2 (E_g) und die Linien mittlerer Intensität bei 177 cm⁻¹ und 162 cm⁻¹ lassen sich der Deformationsschwingung ν_5 (F_{2g}) zuordnen^[61]. Die zugehörige Linie zeigt in diesem Fall eine Aufspaltung, was die Verzerrung des oktaedrischen Komplexions bestätigt.

Weitere Untersuchungen

Alkylsubstituierte Oligoammoniumkationen^[29] sind wegen der selektiven Wasserstoffbrückenbindungen sowie mehreren funktionalen Gruppen bzw. mehrfach positiver Ladung, die sich auf das Löslichkeitsprodukt auswirkt, sehr effiziente Fällungsmittel für Hexachloridorhodat(III)-Anionen aus salzsaurer Lösung.

Wird die Synthese nicht als eine durch kontrollierte Diffusion der Eduktlösungen verlangsamte Kristallisationsreaktion, sondern durch einfaches Vermischen der entsprechenden Lösungen durchgeführt, so fällt augenblicklich pulverförmiger hellroter kristalliner Niederschlag aus. Das Pulverdiffraktogramm des so erhaltenen Produktes bestätigt dessen Kristallinität. Die Lage und Intensitäten der Beugungsreflexe des Diffraktogramms des mikrokristallinen Niederschlags unterscheiden sich signifikant von dem aus dem Strukturmodell von **6** simulierten Diffraktogramm. Das Infrarotspektrum dieser Probe weist zudem Absorptionsbanden im Bereich von 3400 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} auf, die eindeutig im Festkörper gebundenen Wasser- oder Säurespezies zuzuordnen sind. Dies zeigt, dass es sich bei der Pulverprobe um eine Verbindung handelt, deren Festkörperstruktur von derjenigen von **6** abweicht. Mögliche strukturelle Übereinstimmungen mit **7** können ausgeschlossen werden, da das entsprechende simulierte Diffraktogramm ebenfalls deutliche Unterschiede aufweist. Diese Befunde zeigen, dass das Produkt der schnellen Fällungsreaktion sich strukturell sowohl von **6** als auch von **7** unterscheidet.

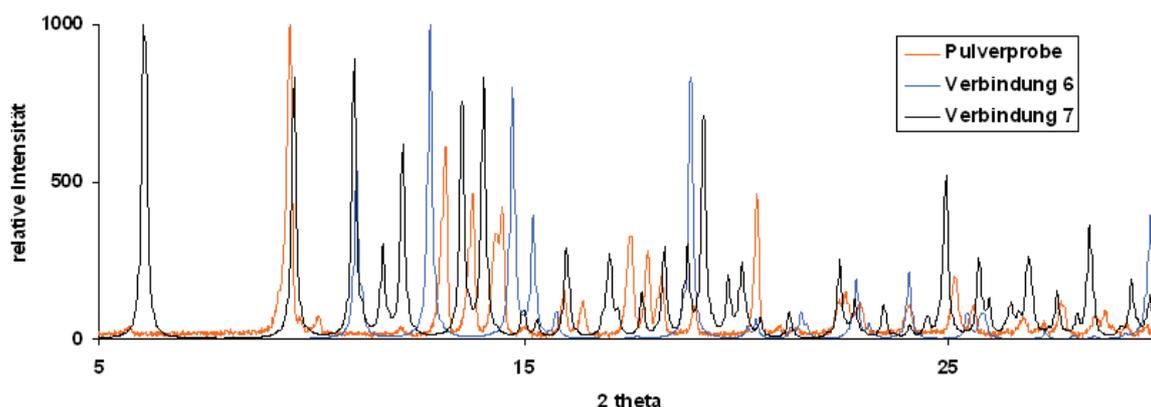


Abbildung 3.2.3.7: Gegenüberstellung des Pulverdiffraktogramms des Fällungsproduktes der Reaktion von Triethyltetrammoniumchlorid mit salzsaurer Rhodiumtrichlorid-Lösung mit dem aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung simulierten Pulverdiffraktogrammen von **6** und **7**.

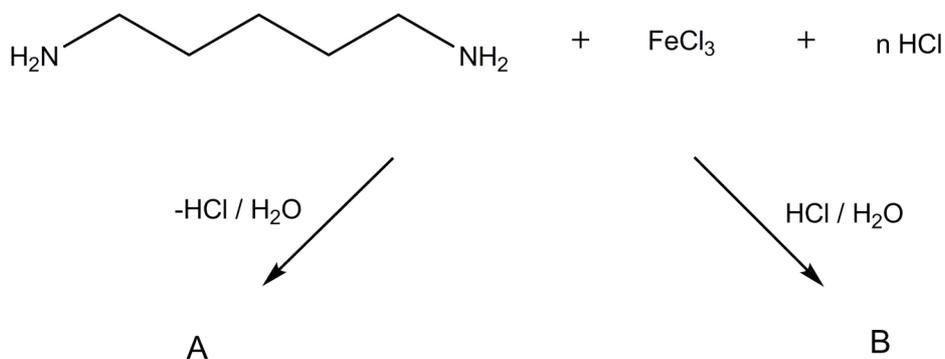
(Die Pulverdiffraktogramme wurden mit Diamond 3.0a simuliert.)^[69]

3.3 Synthese und strukturelle Charakterisierung neuer Verbindungen mit bifunktionalen Alkylammoniumkationen

Durch den Einsatz von α,ω -Diammonioalkan-Kationen mit der allgemeinen Formel $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3)^{2+}$ ($n = 3, 5, 7$) in Kristallisationsreaktionen mit salzsauren Eisen(III)-chlorid-Lösungen soll gezeigt werden, ob eisen(III)-chloridhaltige, anorganisch-organische Hybridmaterialien synthetisiert werden können, deren Festkörperstrukturen isomorph mit den jeweiligen bekannten rhodium(III)-haltigen Formelanaloga sind.^[31] Dies würde zeigen, dass der formale Austausch von Bausteinen auch in komplexen Festkörperstrukturen im Sinne der supramolekularen Retrosynthese prinzipiell möglich ist.

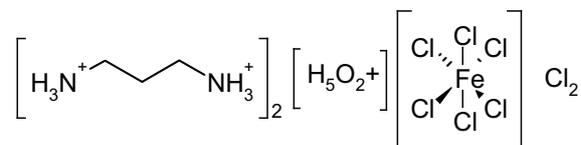
Am Beispiel der Kristallisationsreaktion von 1,5-Diaminopentan mit Eisen(III)-chlorid in konzentriert salzsaure Lösung soll gezeigt werden, dass durch gezielte Variation der Kristallisationsbedingungen Festkörper mit bzw. ohne eingeschlossene Gastspezies generiert werden können.

In Abhängigkeit davon, ob die Kristallisation durch vollständige isothermale Verdampfung des Lösemittels in einem offenen Gefäß, oder bei konstanter Konzentration des Lösemittels durch Aufbewahrung in einem geschlossenen Gefäß abläuft, werden verschiedene Verbindungen erhalten.



Der Einsatz von Piperazin als Baustein in der Festkörpersynthese soll darüber hinaus Einblicke in das Kristallisationsverhalten von Chloridoeisen(III)-ionen mit semiflexiblen organischen stickstoffhaltigen Kationen liefern.

3.3.1 Bis(1,3-diammoniopropan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2[\text{H}_5\text{O}_2][\text{FeCl}_6]\text{Cl}_2$ (8)



8

Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Durch Mischung von konzentriert salzsauren Lösungen von Eisen(III)-chlorid-hexahydrat und 1,3-Diaminopropan wird zunächst ein orangefarbener mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Größere Kristalle von für Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente geeigneter Qualität können anschließend durch mehrfaches Umkristallisieren erhalten werden. Dafür wird der vorhandene Niederschlag durch gelindes Erwärmen in einem geschlossenen Gefäß wieder gelöst und die Lösung langsam wieder abgekühlt. Die Farbe der so erhaltenen Kristalle ist kräftig orange. Sie zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam an Luft, sind aber in der Reaktionslösung stabil. Um einer Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit vorzubeugen, wird der ausgewählte Kristall zusammen mit etwas Kalium in einer dünnwandigen Glaskapillare eingeschlossen. Die Datensammlung verläuft anschließend ohne messbare Zersetzung der Probe.

Die primäre Lösung des Phasenproblems erfolgt nach der direkten Methode im Raumgruppentyp $C2/c$ und liefert die Position des Eisenatoms im Inversionszentrum und die Ortskoordinaten der Chloratome. Die daran anschließende Verfeinerung der Parameter erfolgt durch sukzessive Differenzfouriersynthesen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und liefert die Positionen der restlichen Nicht-Wasserstoffatome. Nach Einbeziehung der anisotropen Auslenkungsparameter in das Strukturmodell werden die Wasserstoffatompositionen bestimmt. Die entsprechenden Ortskoordinaten der Wasserstoffatome der Methylen- und der Ammoniogruppen werden mit einem geometrischen Reiter-Modell mit C-H-Bindungslängen von 0.97 Å bzw. N-H-Bindungslängen von 0.89 Å und gemeinsamen isotropen Auslenkungsparametern gruppenweise verfeinert. Die an den Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome werden frei verfeinert. Für das fehlgeordnete H_5O_2^+ -Ion werden zwei Atomlagen mit jeweils halber Besetzung ermittelt. Für den Datensatz wird eine flächenindizierte Absorptionskorrektur durchgeführt.^[57] Weitere Daten zur Kristallstrukturbestimmung können Tabelle 3.3.1.1 entnommen werden.

Tabelle 3.3.1.1: Kristalldaten und Angaben zur Strukturuntersuchung von **8**

Empirische Formel	C ₆ H ₂₉ N ₄ O ₂ Cl ₈ Fe	
Molmasse [g mol ⁻¹]	530.80	
Temperatur [K]	291(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterparameter [Å, °]	$a = 19.316(4)$	$\beta = 121.07(3)$
	$b = 7.1997(14)$	
	$c = 17.723(4)$	
Volumen [Å ³]	2111.1(7)	
Z	4	
Röntgenographische Dichte [g cm ⁻³]	1.670	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.733	
F(000)	1092	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.5 x 0.35 x 0.3	
Messbereich θ [°]	2.46 bis 26.02	
Index-Bereich	$-23 \leq h \leq 23, -8 \leq k \leq 8, -21 \leq l \leq 21$	
gemessene Reflexe	14585	
unabhängige Reflexe	2074 [$R_{\text{int}} = 0.1080$]	
Vollständigkeit [%]	99.8	
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate	
Daten / Restraints / Parameter	2074 / 0 / 122	
S	1.019	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ¹⁾	$R_1 = 0.0318, wR_2 = 0.0808$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0389, wR_2 = 0.0827$	
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.633 und -0.335	

¹⁾ $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$; $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[(wF_o^2)^2]]^{1/2}$;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$

Diskussion

Die Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Aus den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmung ist zu erkennen, dass es sich um eine quaternäre Verbindung handelt, die sich aus 1,3-Diammoniopropan- und Diaquahydrogen-Kationen, sowie Hexachloridoferrat(III)- und Chloridionen zusammensetzt, die im stöchiometrischen Verhältnis 2:1:1:2 vorliegen. Die daraus resultierende Summenformel stimmt gut mit den durch die Elementaranalyse ermittelten Massenverhältnissen überein.

Das Hexachloridoferrat(III)-Anion liegt auf einem Inversionszentrum (Wyckoff-Lage 4a) und besitzt eine nahezu ideale oktaedrische Geometrie, die nur geringe Verzerrung aufweist. Die Bindungslängen zwischen Eisen und Chlor variieren in einem engen Bereich von 2.3742(8) Å bis 2.3906(7) Å und die Bindungswinkel liegen im erwarteten Bereich (Tabelle 3.3.1.2).^[48] In der direkten Umgebung des Komplexions befinden sich sechs primäre Ammoniumgruppen symmetrieabhängiger 1,3-Diammoniopropan-Kationen und zwei Hydroniumionen, die jeweils als Wasserstoffbrückenbindungsdonoren fungieren. Diese acht Donorgruppen sind so angeordnet, dass jede Oktaederfläche des Anions von einer dieser Gruppen überkappt wird. Auch hier ist somit der für die Verbindungsklasse typische supramolekulare Komplex von Wasserstoffbrückendonoren und Komplexion vorhanden (Abbildung 3.3.1.1). Ähnliche Anordnungen sind aus verwandten Hexachloridorhodat(III)-Verbindungen bekannt.^[37]

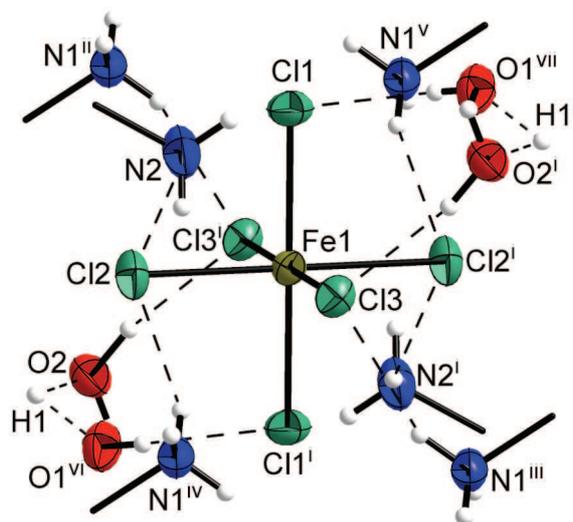


Abbildung 3.3.1.1: Das $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ -Ion in seiner kationischen Umgebung. Die Positionen der Sauerstoffatome sind wegen deren Fehlordnung jeweils halb besetzt. Die Auslenkungsellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. [Symmetriecodierung: (i): $-x, -y, 1-z$; (ii): $0.5-x, -0.5-y, 1-z$; (iii): $-0.5+x, 0.5+y, z$; (iv): $0.5-x, 0.5-y, 1-z$; (v): $-0.5+x, -0.5+y, z$; (vi): $-x, y, 0.5-z$; (vii): $x, -y, 0.5-z$.]

Tabelle 3.3.1.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie Torsionswinkel [°] von **8**

Fe1-Cl1	2.3742(5)	Cl1-Fe1-Cl2	90.07(2)
Fe1-Cl2	2.3806(5)	Cl1-Fe1-Cl3	90.40(2)
Fe1-Cl3	2.3906(5)	Cl2-Fe1-Cl3	89.93(2)
		N1-C1-C2	112.7(2)
N1-C1	1.474(3)	C1-C2-C3	111.6(2)
C1-C2	1.480(3)	C2-C3-N2	111.65(19)
C2-C3	1.499(3)		
C3-N2	1.471(3)	N1-C1-C2-C3	-177.6(2)
		C1-C2-C3-N2	177.5(2)

Das 1,3-Diammoniopropan-Kation befindet sich in allgemeiner Lage und weist eine nahezu ideale *all-transoide* Konformation auf (Abbildung 3.3.1.2 und Tabelle 3.3.1.2). Die Bindungslängen und Winkel stimmen mit den vom Diammoniopropan-dichlorid^[65] bekannten Werten überein. Jedes Wasserstoffatom der beiden Ammoniumgruppen ist an einer einfachen Wasserstoffbrücke beteiligt. Das 1,3-Diammoniopropan-Kation ist bezüglich dieser Funktion abgesättigt. N1 bildet Bindungen zu zwei verschiedenen Komplex-Anionen und einem Chloridion, während N2 Bindungen zu einem Komplexion und zwei Chloridionen aufweist (Tabelle 3.3.1.3). Die Donor-Akzeptor-Abstände dieser Wechselwirkungen liegen im Bereich von 3.212(2) Å bis 3.493(2) Å, weshalb sie als schwache Bindungen zu betrachten sind.^[10]

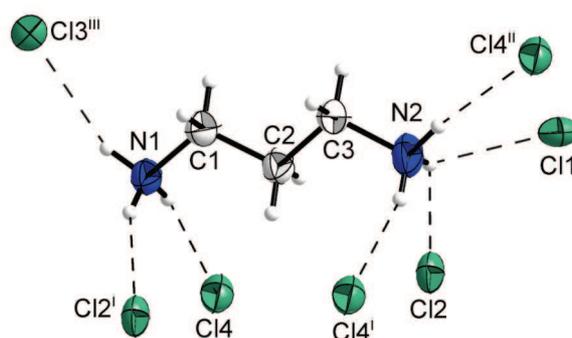


Abbildung 3.3.1.2: Das 1,3-Diammoniopropan-Kation besitzt eine nahezu ideale *all-transoide* Konformation. Jedes an ein Stickstoffatom gebundene Wasserstoffatom ist an der Bildung mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt.

[Symmetriecodierung: (i): 1/2-x, 1/2-y, 1-z; (ii): x, -y, 1/2+z; (iii): 1/2+x, -1/2+y, z.]

Tabelle 3.3.1.3: Wasserstoffbrückenbindungssystem von **8**

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H11...Cl3 ⁱⁱⁱ	0.89	2.45	3.278(2)	154.9
N1-H12...Cl2 ^{iv}	0.89	2.54	3.3905(18)	158.9
N1-H13...Cl4	0.89	2.36	3.212(2)	160.3
N2-H21...Cl4 ^v	0.89	2.359	3.2395(19)	170.5
N2-H22...Cl2	0.89	2.67	3.386(2)	137.8
N2-H22...Cl1 ⁱ	0.89	2.75	3.493(2)	142.4
N2-H23...Cl4 ^{iv}	0.89	2.37	3.227(3)	162.5
O1-H4...Cl4	1.03(5)	2.34(6)	3.053(4)	125(4)
O2 ⁱⁱ -H4...Cl4	0.82(4)	2.34(6)	3.007(4)	139.2(5)
O2-H1...O1	1.18(2)	1.22(3)	2.402(5)	176(4)
O2-H2...Cl3 ⁱ	0.91(8)	2.12(8)	2.991(4)	158.8(6)
O1-H3...Cl1 ^{vi}	0.67(7)	2.33(7)	2.996(4)	175(9)

[Symmetriecodierung: (i): -x, -y, 1-z; (ii): -x, y, 1/2-z; (iii): 1/2+x, -1/2+y, z; (iv): 1/2-x, 1/2-y, 1-z; (v): x, -y, 1/2+z; (vi): x, -y, z-1/2.]

Das nicht koordinierende Chloridion stellt den Ladungsausgleich sicher und ist als ein Verknüpfungspunkt des Wasserstoffbrückensystems anzusehen. Es befindet sich in allgemeiner Lage und ist von drei Ammoniumgruppen symmetrieabhängiger Kationen und einem Hydroniumion, welche jeweils als Wasserstoffbrücken-Donorgruppen fungieren, umgeben. Dabei befindet sich das Chloridion in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung. Die Donor-Akzeptor-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen zum Chloridion liegen im Bereich von 3.212(2) Å bis 3.2395(19) Å für N...Cl bzw. 3.007(4) Å und 3.053(4) Å für Cl...O und sind jeweils als schwache Interaktionen einzustufen (Tabelle 3.3.1.3).^[10]

Das Diaquahydrogen-Kation liegt hier in der azentrischen Variante vor (Abbildung 3.3.1.3).^[70] Der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen O1 und O2 beträgt 2.402(5) Å, was auf eine starke elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrückenbindung hinweist, wie sie für derartige Säurespezies typisch sind.^[71] Die angenommene Position des zwischen O1 und O2 befindlichen Wasserstoffatoms H1 ist als gemittelt zu betrachten, wodurch es scheinbar auf der zweizähligen Drehachse (Wykhoff-Lage 4e) liegt. Die Bindung zu O2 ist mit 1.18(2) Å etwas kürzer als die Bindung zu O1 mit einer Bindungslänge von 1.22(3) Å. Im vorliegenden Strukturmodell wird für das H₅O₂⁺-Ion eine Fehlordnung mit zwei Varianten angenommen, von denen jede zu 50 % besetzt ist (Abbildung 3.3.1.3). Diese Fehlordnung resultiert aus der Lage des Kations auf der zweizähligen Drehachse. Das Hydroniumion ist über mehrere

Wasserstoffbrückenbindungen sowohl mit Hexachloridoferrat(III)-Anionen als auch mit den Chloridionen verknüpft.

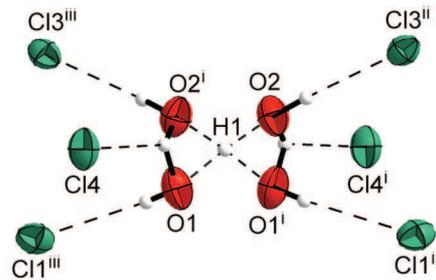


Abbildung 3.3.1.3: Beide Varianten des fehlgeordneten H_5O_2^+ -Ions in der anionischen Umgebung. H1 liegt in der gemittelten Position auf einer zweizähligen Drehachse. Die Auslenkungsellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

[Symmetriecodierung: (i): $-x, y, 1/2-z$; (ii): $-x, -y, 1-z$; (iii): $x, -y, -1/2+z$.]

Der gesamte Festkörper ist durch ein komplexes dreidimensionales Netzwerk von elektrostatisch unterstützten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den verschiedenen Komponenten geprägt. Die 1,3-Diammoniopropan-Kationen bilden dabei zusammen mit den Hexachloridoferrat(III)-Anionen ein Wirtsgitter. Dieses besitzt isolierte Hohlräume, in denen sich die Diaquahydrogen-Kationen befinden (Abbildung 3.3.1.4). Die Hexachloridoferrat(III)-Anionen bilden als Teilstruktur ein leicht verzerrtes orthorhombisch innenzentriertes Raster (Abbildung 3.3.1.5). Die Gesamtsymmetrie des Festkörpers wird allerdings durch die an dessen Aufbau beteiligten Gegenionen erniedrigt. Die Anordnung der organischen Kationen und der anorganischen Anionen bewirkt außerdem einen schichtartigen Aufbau. Dabei sind Schichten der Komplexanionen und Schichten der 1,3-Diammoniopropan-Kationen abwechselnd entlang der a -Achse gestapelt (Abbildung 3.3.1.6).

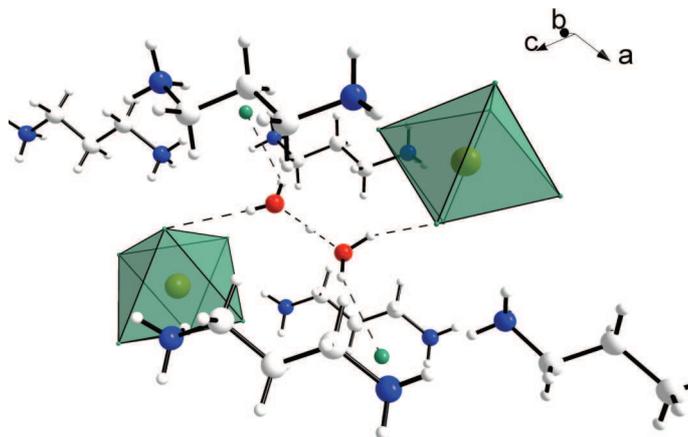


Abbildung 3.3.1.4: Das Hydraniumion befindet sich in einer diskreten Lücke des Festkörpers, die von 1,3-Diammoniopropan-Kationen und Hexachloridoferrat(III)-Anionen begrenzt wird. Das Bild ist perspektivisch verzerrt.

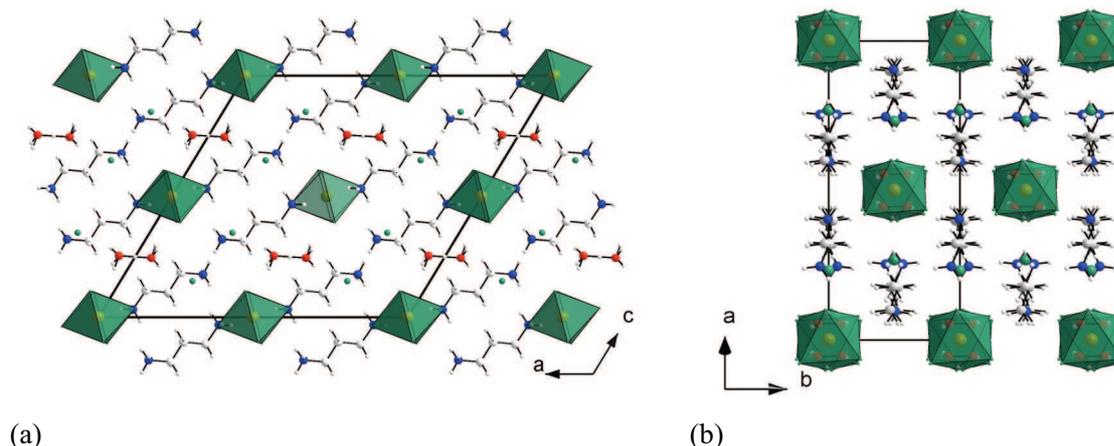


Abbildung 3.3.1.5: (a) Die Elementarzelle von **8** mit Blick entgegen der [010]-Richtung. Der Festkörper besteht aus einem anorganisch-organischen Wirtsgitter. Dieses weist Kavitäten auf, in denen sich H_5O_2^+ -Ionen befinden. Die $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ -Ionen befinden sich in einer leicht verzerrt tetragonal innenzentrierten Anordnung. (b) Blick in [001]-Richtung. Die Diaquahydrogenionen sind von den Hexachloridoferrat(III)-Anionen aus dieser Perspektive verdeckt.

Die Verbindung **8** ist isotyp mit den bereits strukturell charakterisierten Verbindungen Bis(1,3-diammoniopropan)-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid^[30, 31], welches sich kristallographisch nur im Hinblick auf die Elementarzellenabmessungen etwas unterscheidet (Tabelle 3.3.1.4), sowie dem bromhaltigen Analogon Bis(1,3-diammoniopropan)-diaquahydrogen-hexabromidorhodat(III)-dibromid^[41].

Die Wasserstoffbrückenbindungssysteme der beiden chloridhaltigen Verbindungen weisen untereinander keine signifikanten Unterschiede auf. Im Gegensatz dazu sind die Donor-Akzeptor-Abstände der bromidhaltigen Verbindung durchweg etwas größer, was wohl eine Folge der schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ ist.^[10, 72]

Die große Ähnlichkeit der Festkörperstrukturen dieser Verbindungen unterstreicht die Möglichkeit, komplexe Verbindungen mit gleichartigem Aufbau unter Variation einzelner Komponenten zu synthetisieren und somit diese Bausteine für Crystal Engineering bzw. supramolekulare Retrosynthese zu verwenden.

Tabelle 3.3.1.4: Gitterparameter von Bis(1,3-Diammoniopropan)-diaquahydrogen-hexachloridorhodat(III)-dichlorid^[30, 31]

Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Gitterparameter [\AA , $^\circ$]	$a = 19.320(2)$	$\beta = 121.05(1)$
	$b = 7.150(1)$	
	$c = 17.810(2)$	
Volumen [\AA^3]	2107.7(7)	

Spektroskopie

Das IR-Spektrum von **8** zeigt bei etwa 3400 cm^{-1} eine breite und relativ schwache Bande. Diese kann den O-H-Valenzschwingungen in schwachen Wasserstoffbrücken des Typs $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ zugeordnet werden, welche bei Diaquahydrogenionen für die terminalen O-H-Funktionen zu erwarten sind. Bei 3170 cm^{-1} , 3130 cm^{-1} und 3080 cm^{-1} treten drei starke, überlagerte Banden auf, die zu den Valenzschwingungen der an verschiedenen Wasserstoffbrücken beteiligten Ammoniogruppen gehören. Die O-H-O-Valenzschwingung der sehr starken Wasserstoffbrücke innerhalb des H_5O_2^+ -Ions ist als sehr stark verbreiterte Bande im Bereich von 1000 cm^{-1} auszumachen.^[73] Aufgrund der hier vorhandenen starken Wasserstoffbrücke innerhalb des Diaquahydrogenions ist eine deutliche Rotverschiebung im Vergleich zur nicht gebundenen O-H-Valenzschwingung bei 3700 cm^{-1} zu erwarten.^[74] Weitere charakteristische Schwingungsbanden treten bei 1664 cm^{-1} , 1039 cm^{-1} und 712 cm^{-1} auf. Diese deutlich verbreiterten Banden beruhen auf Schwingungen, die mit der Protonentransferbewegung des zentralen Wasserstoffatoms zwischen den OH_2 -Fragmenten des Diaquahydrogenions in Zusammenhang stehen.

Bei 2935 cm^{-1} tritt eine starke und breite Absorptionsbande der CH_2 -Valenschwingungen auf. Im Wellenzahlbereich von etwa 2700 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1} findet man vier diskrete Banden, die ebenfalls Schwingungen in primären Ammoniosalzen zugeordnet werden können.^[75] Die Banden bei 1664 cm^{-1} , 1618 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} , 1499 cm^{-1} und 1484 cm^{-1} weisen auf verschiedene Moden der NH_3^+ -Spreizschwingungen hin. Im Wellenzahlbereich unter 1400 cm^{-1} findet man die typischen Banden der Kombinationsschwingungen der organischen kationischen Spezies.

Im Raman-Spektrum lassen sich deutlich die für Hexachloridoferrat(III)-Anionen typischen Linien erkennen. Die starke Linie der total symmetrischen Streckschwingung ν_1 (A_{1g}) liegt bei 330 cm^{-1} , die Linie der asymmetrischen Streckschwingung ν_2 (E_g) bei 273 cm^{-1} und die der Deformationsschwingung ν_5 (F_{2g}) bei 169 cm^{-1} .^[61]

3.3.2 Tris(1,5-diammoniopentan)-hexachloridoferrat(III)-trichlorid, [H₃N(CH₂)₅NH₃]₃[FeCl₆]Cl₃ (9)

Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Eine konzentriert salzsaure Lösung von Eisen(III)-chlorid-hexahydrat wird mit einer konzentriert salzsauren Lösung von 1,5-Diammoniopentan-dichlorid vermischt. Nach vollständiger Verdampfung des Lösemittels bei Raumtemperatur wird ein kristalliner, orangefarbener Feststoff erhalten. Aus der Probe wird ein geeignet erscheinender Kristall isoliert und für das Röntgenbeugungsexperiment in einem Kapillarröhrchen eingeschlossen. Die Datensammlung wird auf einem STOE CCD-Diffraktometer bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgt mit Direkten Methoden im triklinen Raumgruppentyp $P\bar{1}$. Die sekundäre Strukturlösung des Strukturmodells erfolgt durch sukzessive Differenzfouriersynthesen, welche sämtliche Positionen der Nicht-Wasserstoff-Atome liefert. Die Verfeinerung der Struktur wird zunächst mit isotropen und nach Bestimmung aller Atompositionen mit anisotropen Auslenkungsparametern durchgeführt. Die Ortskoordinaten der Wasserstoffatome werden anschließend aus der Restelektronendichte entnommen und mit festgesetzten Abständen zwischen den jeweiligen Wasserstoffatomen und den zugehörigen Trägeratomen verfeinert. Die C-H- bzw. N-H- Bindungslängen werden dabei auf 0.97 Å bzw. 0.89 Å festgesetzt. Für die Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome wird für die CH₂-Gruppen der 1.2fache U_{iso}-Wert des jeweiligen Kohlenstoffatoms und für die NH₃-Gruppen der 1.5fache U_{iso}-Wert des jeweiligen Stickstoffatoms angenommen. Der Datensatz wird mittels sphärischer Absorptionskorrektur^[66] über symmetrieäquivalente Reflexe korrigiert, wodurch sich die R-Werte-Statistik deutlich verbessert. Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind Tabelle 3.3.2.1 zu entnehmen.

Fehlordnungsproblematik der Kationen

Nach abschließender Verfeinerung können die Atompositionen der Hexachloridoferrat(III)-Anionen sowie die der Chloridionen und zwei der drei unabhängigen 1,5-Diammoniopentan-Kationen mit sinnvollen anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Für eines der 1,5-Diammoniopentan-Kationen muss ein Modell mit zwei Fehlordnungsvarianten verfeinert werden, jedoch können selbst dadurch für einige der Atome keine physikalisch sinnvollen anisotropen Auslenkungsparameter ermittelt werden.

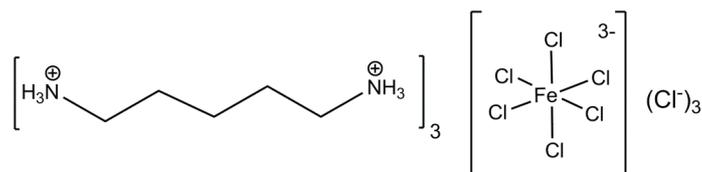
Tabelle 3.3.2.1: Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **9**

Empirische Formel	C ₁₅ H ₄₈ N ₆ Cl ₉ Fe	
Molmasse [g mol ⁻¹]	458.33	
Temperatur [K]	291(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Gitterparameter [Å, °]	$a = 10.708(2)$	$\alpha = 85.78(3)$
	$b = 11.006(2)$	$\beta = 70.50(3)$
	$c = 14.687(3)$	$\gamma = 79.90(3)$
Volumen [Å ³]	1606.3(6)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [g cm ⁻³]	1.421	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.234	
F(000)	718	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.4 x 0.35 x 0.3	
Messbereich θ [°]	1.47 bis 25.00	
Index-Bereich	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -17 \leq l \leq 17$	
Gemessene Reflexe	18997	
Unabhängige Reflexe	5654 ($R_{\text{int}} = 0.0475$)	
Vollständigkeit [%]	99.8	
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate	
Daten / Restraints / Parameter	5654 / 84 / 326	
S	1.087	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] ¹⁾	$R_1 = 0.0498, wR_2 = 0.1021$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0811, wR_2 = 0.1565$	
Restelektronendichte [$e^- \text{Å}^{-3}$]	1.071 und -0.694	

¹⁾ $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$; $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[(wF_o^2)^2]]^{1/2}$;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$



9

Diskussion

Aus dem erhaltenen Strukturmodell der Verbindung **9** ergibt sich, dass der Festkörper aus 1,5-Diammoniopentan-Kationen, Hexachloridoferrat(III)-Anionen und Chloridionen aufgebaut ist. Diese ionischen Komponenten liegen im stöchiometrischen Verhältnis 3:1:3 vor. Die daraus resultierenden Massenverhältnisse lassen sich gut mit dem Ergebnis der Elementaranalyse in Einklang bringen.

In der gewählten asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Hexachloridoferrat(III)-Anionen, die jeweils auf Inversionszentren der Raumgruppe $P\bar{1}$ liegen (Wykhoff-Position 1e bzw. 1g). Beide sind von jeweils acht Wasserstoffbrückenbindungs-donoren derart umgeben, dass diese die jeweils zugewandten Oktaederflächen der Komplexionen überkappen (Abbildung 3.3.2.1). Die Bindungslängen Fe-Cl in den oktaedrischen Anionen liegen zwischen 2.3828(17) Å und 2.4236(16) Å und die Winkel liegen nahe bei 90 ° bzw. 180 °, was jeweils im Bereich der Erwartung^[48] liegt (Tabelle 3.3.2.2).

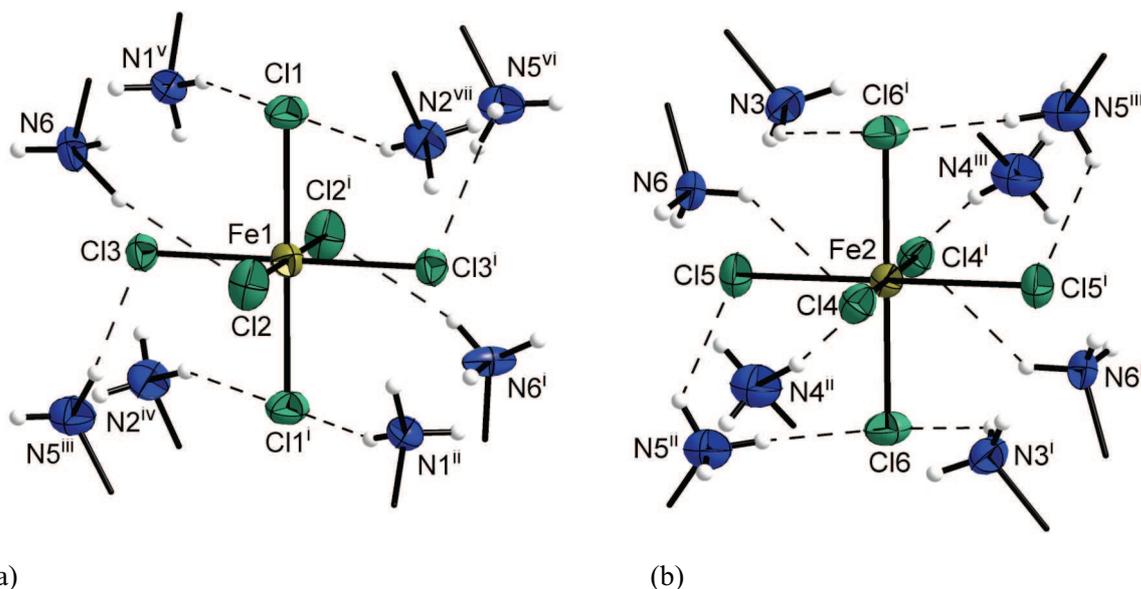


Abbildung 3.3.2.1: Die Umgebungen der beiden kristallographisch unabhängigen

Hexachloridoferrat(III)-Anionen mit den umgebenen Ammoniumgruppen. Jedes Komplexanion ist von acht Ammoniumgruppen umgeben. [Symmetriecodierung: (a): (i): -x, 1-y, 1-z; (ii): 1-x, 1-y, 1-z; (iii): x, 1+y, z; (iv): -1+x, 1+y, z; (v): -1+x, y, z; (vi): -x, -y, 1-z; (vii): 1-x, -y, 1-z.

(b): (i): 1-x, 1-y, -z; (ii): x, 1+y, z; (iii): 1-x, -y, -z.]

Tabelle 3.3.2.2: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] in **9**

Fe1-C11	2.4236(16)	C8-C9	1.492(10)
Fe1-C12	2.3828(17)	C9-C10	1.542(10)
Fe1-C13	2.3879(15)	C10-N4	1.425(9)
Fe2-C14	2.4146(16)	N5-C11	1.432(9)
Fe2-C15	2.4032(16)	C11-C12	1.521(10)
Fe2-C16	2.3867(15)	C12-C13	1.451(14)
N1-C1	1.500(8)	C13-C14	1.556(16)
C1-C2	1.490(9)	C14-C15	1.539(17)
C2-C3	1.495(9)	C15-N6	1.50(2)
C3-C4	1.526(9)	C11-C12A	1.59(2)
C4-C5	1.496(9)	C12A-C13A	1.41(3)
C5-N2	1.466(9)	C13A-C14A	1.42(3)
N3-C6	1.476(7)	C14A-C15A	1.36(2)
C6-C7	1.476(10)	C15A-N6A	1.48(3)
C7-C8	1.538(9)		
C11-Fe1-C12	89.31(7)	C6-C7-C8	112.1(6)
C11-Fe1-C13	89.51(6)	C7-C8-C9	112.5(6)
C12-Fe1-C13	89.32(6)	C8-C9-C10	115.3(6)
C14-Fe2-C15	89.62(6)	C9-C10-N4	113.0(7)
C14-Fe2-C16	90.26(6)	N5-C11-C12	114.7(4)
C15-Fe2-C16	90.78(6)	C11-C12-C13	112.1(5)
N1-C1-C2	113.0(5)	C12-C13-C14	107.0(9)
C1-C2-C3	114.3(6)	C13-C14-C15	108.3(11)
C2-C3-C4	113.5(6)	C14-C15-N6	108.3(13)
C3-C4-C5	110.9(6)	C11-C12A-C13A	131(3)
C4-C5-N2	111.5(6)	C12A-C13A-C14A	124(3)
N3-C6-C7	114.0(6)	C13A-C14A-C15A	141(3)
N1-C1-C2-C3	62.6(6)	C14A-C15A-N6A	116(2)
C1-C2-C3-C4	-171.3(5)	N5-C11-C12-C13	-87.8(8)
C2-C3-C4-C5	180.0(5)	C11-C12-C13-C14	171.5(8)
C3-C4-C5-N2	-171.0(5)	C12-C13-C14-C15	-167.9(11)
N3-C6-C7-C8	174.4(5)	C13-C14-C15-N6	171.0(14)
C6-C7-C8-C9	-88.9(7)	C11-C12A-C13A-C14A	-152(3)
C7-C8-C9-C10	167.3(5)	C12A-C13A-C14A-C15A	-5(7)
C8-C9-C10-N4	57.6(7)	C13A-C14A-C15A-N6A	-176(4)

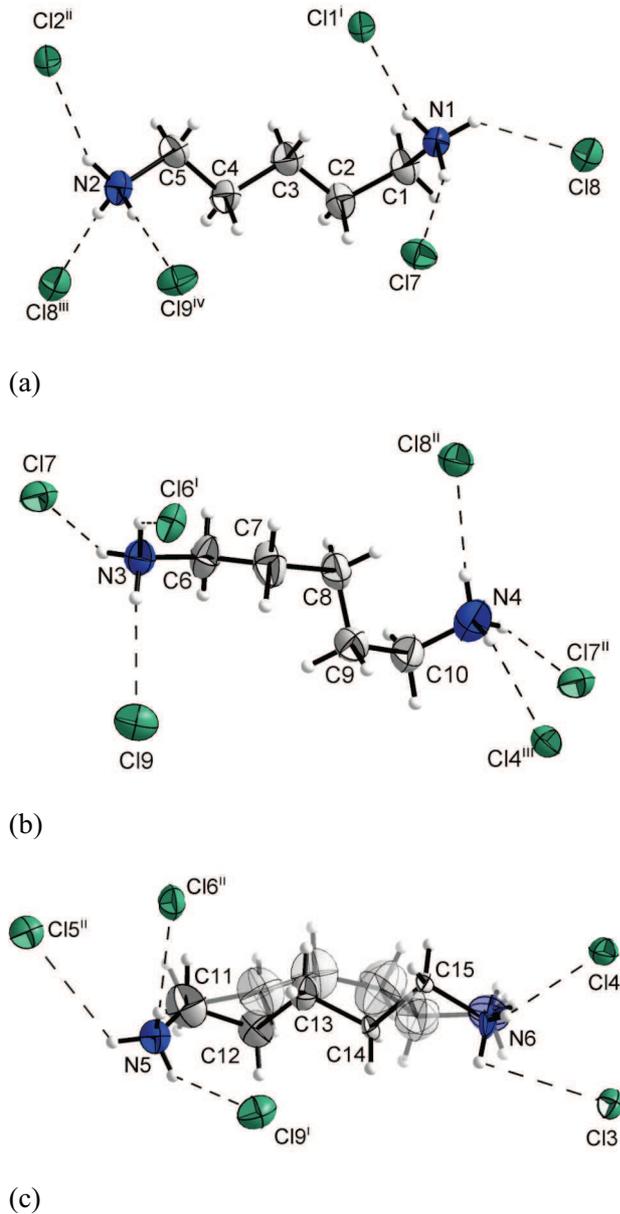


Abbildung 3.3.2.2: Die drei kristallographisch unabhängigen 1,5-Diammoniopentan-Kationen von **9** mit ihrer

Wasserstoffbrückenbindungs-umgebung. Jedes Kation weicht von der idealen Konformation ab. Die Nicht-Wasserstoff-Atome sind als Auslenkungsellipsoide für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Wasserstoffatome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet. In (c) ist das fehlgeordnete Kation in beiden Besetzungsvarianten gezeichnet.

(a): [Symmetriecodierung: (i): $1+x, y, z$; (ii): $1-x, -y, 1-z$; (iii): $x, -1+y, z$; (iv): $2-x, -y, -z$.]

(b): [Symmetriecodierung: (i): $1-x, 1-y, -z$; (ii): $x, -1+y, z$; (iii): $1-x, -y, -z$.]

(c): [Symmetriecodierung: (i): $1-x, -y, -z$; (ii): $x, -1+y, z$.]

Die drei kristallographisch unabhängigen 1,5-Diammoniopentan-Kationen befinden sich jeweils in allgemeiner Lage. Die gefundenen Konformationen weichen etwas von der als energetisch günstigst betrachteten *all-transoiden* Konformation ab (Tabelle 3.3.2.2), wie sie beispielsweise in der Festkörperstruktur von 1,5-Diammoniopentan-dichlorid^[76] zu finden ist. Eine der Ammonio-Gruppen jedes Kations ist jeweils etwas aus der Faltungsebene der Kohlenstoffkette herausgedreht, wobei sich die jeweiligen Torsionswinkel etwas unterscheiden. Die Kationen sind hinsichtlich ihres Potentials, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden zu können abgesättigt. Jedes der Wasserstoffatome der Ammonio-Gruppen ist an mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung des Typs $N-H \cdots Cl$ beteiligt. Als Akzeptoren fungieren dabei entweder Hexachloridoferrat(III)-Anionen oder Chloridionen. Die

zugehörigen Donor-Akzeptor-Abstände liegen im Bereich von 3.106(5) Å bis 3.47(5) Å. Damit sind diese Bindungen als schwache Wasserstoffbrücken einzustufen.^[10]

Neben den konformativen Varianten der 1,5-Diammoniopentan-Kationen zeigt sich, dass die Methylengruppen bei Raumtemperatur relativ große Beweglichkeit seitlich zum Verlauf der Kohlenstoffkette zeigen. Dies äußert sich durch sehr große Werte für die Auslenkungsparameter in der entsprechenden Richtung (Abbildung 3.3.2.2). Eines der Kationen kann deshalb nur als fehlgeordnetes Teilmodell verfeinert werden. Trotz der starken seitlichen Auslenkung liegen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen im erwarteten Bereich (Tabelle 3.3.2.2).

Die nicht koordinierenden Chloridionen befinden sich ebenfalls in allgemeinen Lagen. Sie dienen einerseits als Ladungsausgleich. Andererseits sind sie durch jeweils drei oder vier Wasserstoffbrückenbindungen mit verschiedenen Kationen verknüpft und tragen dadurch zur Vernetzung der ionischen Komponenten und somit auch zur Stabilität des Festkörpers bei (Abbildung 3.3.2.3).

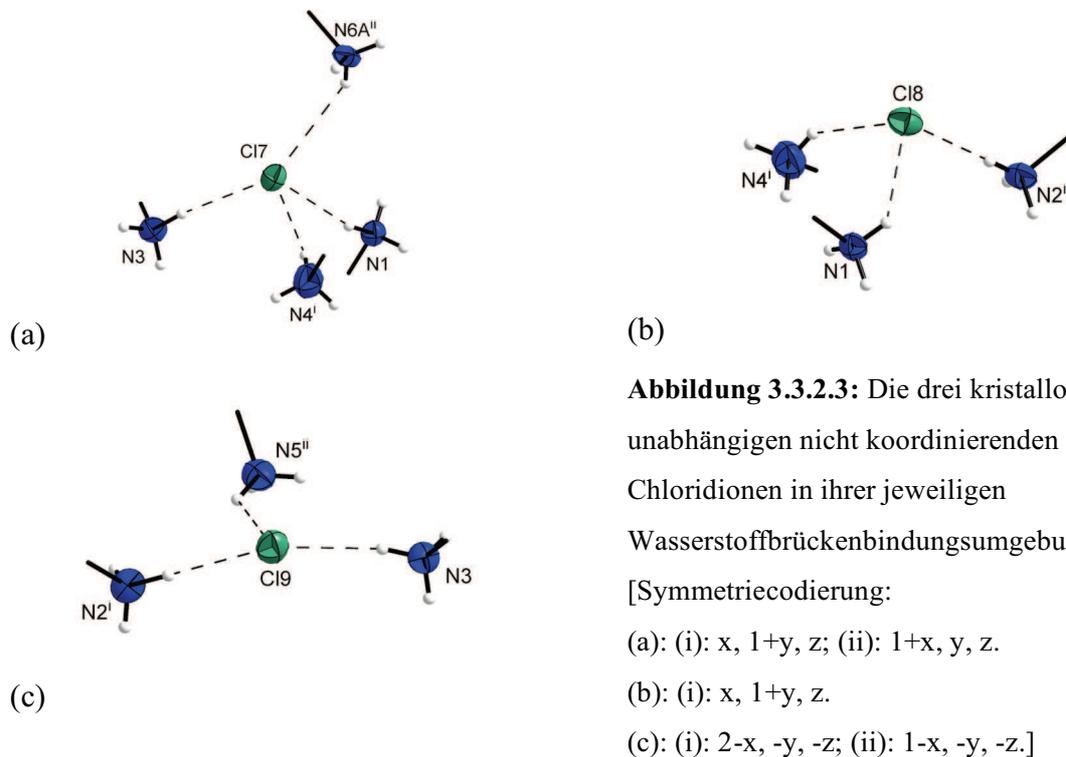


Tabelle 3.3.2.3: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrie [\AA , $^\circ$] für **9**

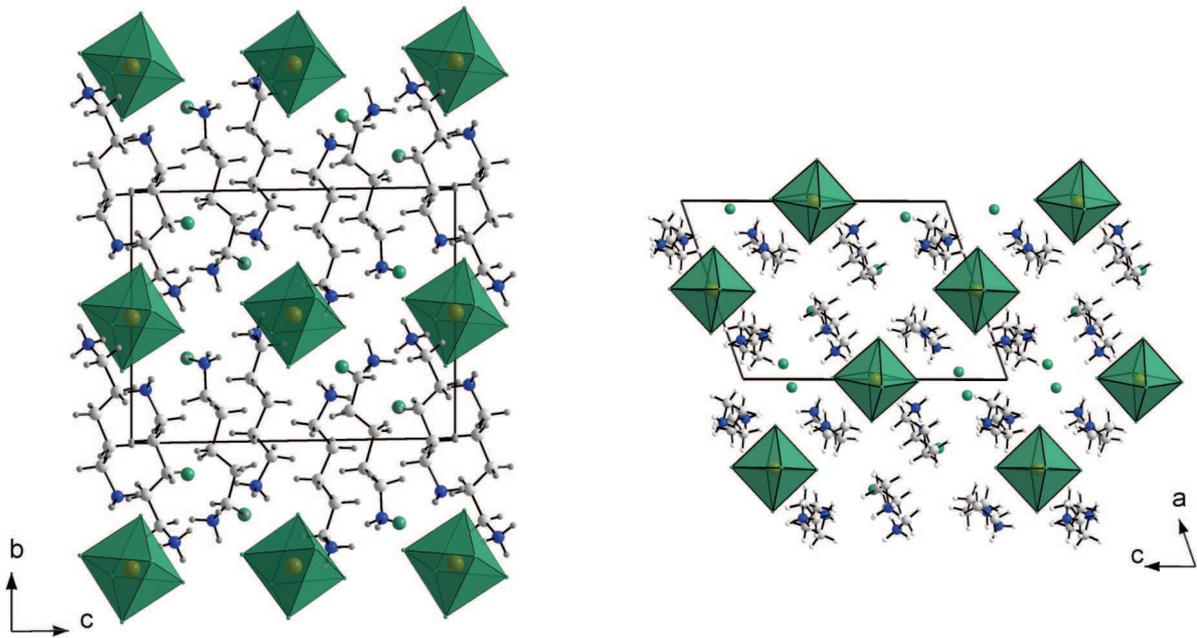
D-H...A	D-H [\AA]	H...A [\AA]	D...A [\AA]	D-H...A [$^\circ$]
N1-H11...Cl8	0.89	2.47	3.166(5)	135.9
N1-H12...Cl7	0.89	2.39	3.216(5)	155.1
N1-H13...Cl1 ⁱ	0.89	2.59	3.450(5)	161.6
N2-H21...Cl1 ⁱⁱ	0.89	2.53	3.365(6)	157.2
N2-H22...Cl9 ⁱⁱⁱ	0.89	2.32	3.207(6)	177.7
N2-H23...Cl8 ^{iv}	0.89	2.22	3.106(6)	173.7
N3-H31...Cl7	0.89	2.39	3.217(6)	154.4
N3-H32...Cl6 ^v	0.89	2.74	3.391(6)	130.8
N3-H33...Cl9	0.89	2.39	3.231(6)	156.9
N4-H41...Cl7 ^{iv}	0.89	2.37	3.226(7)	160.5
N4-H42...Cl4 ^{vi}	0.89	2.56	3.372(7)	151.8
N4-H43...Cl8 ^{iv}	0.89	2.46	3.233(7)	145.9
N5-H51...Cl5 ^{iv}	0.89	2.93	3.421(6)	116.7
N5-H52...Cl6 ^{iv}	0.89	2.60	3.422(6)	153.5
N5-H53...Cl9 ^{vi}	0.89	2.61	3.256(6)	130.0
N6-H61...Cl4	0.89	2.56	3.251(16)	135.3
N6-H63...Cl3	0.89	2.57	3.21(3)	129.4
N6A-H64...Cl4	0.89	2.48	3.29(4)	150.8
N6A-H65...Cl2	0.89	2.70	3.36(4)	132.2
N6A-H66...Cl7 ^{vii}	0.89	3.06	3.47(5)	110.2

[Symmetriecodierung: (i): $x+1, y, z$; (ii): $x, y-1, z$; (iii): $-x+1, -y, -z+1$; (iv): $-x+2, -y, -z$; (v): $-x+1, -y+1, -z$; (vi): $-x+1, -y, -z$; (vii): $x-1, y, z$.]

Die Hexachloridoferrat(III)-Ionen sind für sich betrachtet in Schichten mit verzerrt tetragonaler Pseudosymmetrie arrangiert (Abbildung 3.3.2.4). Die Verzerrung entsteht, da die Schichten entlang der Flächendiagonalen der a,c -Ebene aufgeweitet sind. Diese Schichten sind abwechselnd mit Schichten aus 1,5-Diammonio-pentan-Kationen entlang der kristallographischen b -Achse gestapelt. Die Kationen sind näherungsweise parallel zur Stapelrichtung der Schichten orientiert. Ihre unsymmetrischen Konformationen tragen zum Abbau der Gesamtsymmetrie des Festkörpers bei.

Als Baustein im Sinne des Crystal Engineering ermöglicht das 1,5-Diammonio-pentan-Kation mit seinen zwei räumlich getrennten funktionalen Gruppen den Aufbau eines anorganisch-organischen Hybridmaterials. Durch die Gestalt des Kations mit polaren Enden und unpolaren

Alkylkette als Spacergruppe ergibt sich im Kristallisationsprozess eine Anordnung in der die Kationen parallel zur Stapelrichtung ausgerichtet sind.



(a)

(b)

Abbildung 3.3.2.4: Schichten aus $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ -Ionen und Schichten aus 1,5-Diammoniopentan-Kationen und Chloridionen sind entlang der kristallographischen b -Achse gestapelt. (a) Blick entgegen der $[100]$ -Richtung. (b) Blick entgegen der $[010]$ -Richtung. Die Anordnung der Hexachloridoferrat(III)-Anionen innerhalb einer Schicht besitzt verzerrt tetragonale Pseudosymmetrie.

Aus der Gesamtanordnung der ionischen Komponenten ergeben sich innerhalb des Festkörpers polare und unpolare Bereiche. Die unpolaren Bereiche weisen recht große Zwischenräume auf, da die Alkylketten der Kationen relativ große Abstände zueinander haben. In der jeweiligen kationischen Schicht sind diese in ihrer seitlichen Beweglichkeit kaum eingeschränkt. Dies äußert sich in relativ großen Auslenkungsparametern einzelner Kohlenstoffatome oder sogar Fehlordnungen (Abbildung 3.3.2.4) und ist für eine bei Raumtemperatur durchgeführte Messung nicht ungewöhnlich.

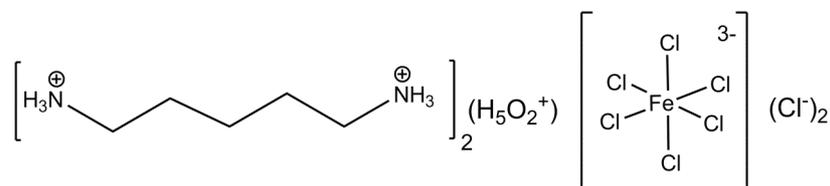
Das Muster der Pseudokanäle weicht von dem der bekannten α,ω -Diammonioalkan-Hexachloridorhodaten(III) ab, bei denen man zumeist Kanäle mit tetragonaler Pseudosymmetrie findet.^[30]

Spektroskopie

Das Infrarotspektrum von **9** zeigt bei 3135 cm^{-1} und bei 3008 cm^{-1} starke, sich überlagernde Banden die -NH_3^+ -Valenzschwingungen in schwachen Wasserstoffbrücken zuzuordnen sind. Bei 2918 cm^{-1} befindet sich eine sehr breite und starke Bande, welche den -CH_2 -Valenzschwingungen zuzuordnen ist.^[75] Mittelstarke Banden bei 1603 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} und 1491 cm^{-1} gehören zu den -NH_3^+ -Spreizschwingungen. Im Wellenzahlenbereich unterhalb von 1400 cm^{-1} findet man die erwarteten Kombinationsschwingungen des organischen Kations.

Im Raman-Spektrum sind in der Region von 400 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} die für die Hexachloridoferrat(III)-Anionen typischen Linien zu finden. Diese beruhen auf den fundamentalen Schwingungsvarianten des oktaedrischen Anions. Nach Nakamoto^[61] ist die beobachtete starke Linie bei 331 cm^{-1} der total symmetrischen Streckschwingung ν_1 (A_{1g}) zuzuordnen. Die Linie bei 271 cm^{-1} ist der asymmetrischen Streckschwingung ν_2 (E_g) und die mittelstarke Linie bei 173 cm^{-1} ist der Deformationsschwingung ν_5 (F_{2g}) zuzuordnen.

3.3.3 Tieftemperaturphase und Raumtemperaturphase von Bis(1,5-diammoniopentan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid, $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)_2(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{FeCl}_6]\text{Cl}_2$, (10a) & (10b)



10

Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Es wird eine gesättigte, konzentriert salzsaure Lösung von Eisen(III)-chlorid-hexahydrat mit einer ebenfalls gesättigten, konzentriert salzsauren Lösung von 1,5-Diammoniopentandichlorid gemischt. Anders als für **9** beschrieben, wird der Versuch in einem geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur durchgeführt, um ein Verdampfen des Lösemittels und somit Veränderungen der Konzentrationen von HCl und Fe^{3+} zu verhindern. Nach ein paar Tagen bildet sich ein orangefarbener kristalliner Festkörper von dem ein Stück abgetrennt und für die röntgenographische Untersuchung vorbereitet wird.

Während der weiter unten beschriebenen Messung bei Raumtemperatur (**10b**) findet eine graduelle Zersetzung der Probe statt, die sich auf die Qualität der Messdaten und somit auf das ermittelte Strukturmodell negativ auswirkt. Um einen besseren Datensatz zu erhalten, wird eine Messung unter Verwendung eines Stickstoffkaltgasstroms durchgeführt. Dabei stellt sich heraus, dass die Verbindung **10** im entsprechenden Temperaturbereich eine von der Raumtemperaturmodifikation geringfügig abweichende Struktur aufweist. Dies wird im Folgenden genauer beschrieben.

Die Messung zur Datensammlung der Tieftemperaturmodifikation **10a** wird auf einem STOE IPDS 1 Einkreisdiffraktometer bei 123 K im Stickstoffstrom durchgeführt.

Die Lösung des Phasenproblems erfolgt mit der Patterson-Methode in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und liefert die Ortskoordinaten der Eisen- und Chloratome. Die Positionen der restlichen Nicht-Wasserstoff-Atome werden aus sukzessiven Differenzfouriersynthesen erhalten. Die Verfeinerung der Struktur wird zunächst mit isotropen und nach Bestimmung aller Atompositionen mit anisotropen Auslenkungsparametern durchgeführt. Die Positionen der an Stickstoff- und Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome werden mittels geometrischer Reitermodelle ermittelt, wobei für die Kohlenstoff-Wasserstoff-

Bindungslängen ein Wert von 0.97 Å und für die Stickstoff-Wasserstoff-Bindungslängen jeweils ein Wert von 0.89 Å festgelegt wird. Die isotropen Auslenkungsparameter werden gruppenweise mit gemeinsamen Werten verfeinert. Für an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wird jeweils der 1.2fache $U_{\text{iso}}(\text{Kohlenstoff})$ bzw. für an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome der 1.5fache $U_{\text{iso}}(\text{Stickstoff})$ -Wert angenommen. Die an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome werden mit freien isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Das Beugungsexperiment der Raumtemperaturmodifikation **10b** wird auf einem STOE Vierkreis Diffraktometer mit CCD-Detektor durchgeführt und die gemessenen Reflexe werden für eine triklinen Elementarzellaufstellung integriert.

Auch für diesen Datensatz erfolgt die Lösung des Phasenproblems mit der Patterson-Methode in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und liefert die Ortskoordinaten der Eisen- und Chloratome. Die Positionen der restlichen Nicht-Wasserstoff-Atome werden aus sukzessiven Differenzfouriersynthesen erhalten. Die Verfeinerung des Strukturmodells wird auch hier zunächst mit isotropen und nach Bestimmung aller Atompositionen mit anisotropen Auslenkungsparametern durchgeführt. Die Ermittlung der Ortskoordinaten der an Stickstoff- und Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome erfolgt analog der zuvor beschriebenen Prozedur. Die Verfeinerung der an Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome erfolgt mittels entsprechender ‚restraints‘ auf 0.84(1) Å eingeschränkten O-H-Bindungslängen. Die Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome werden auf den 1.2fachen Wert des isotropen Auslenkungsfaktors des jeweiligen Trägeratoms festgelegt. Für das die beiden Sauerstoffatome des H_5O_2^+ -Ions verbrückende Wasserstoffatom kann aufgrund der Datenlage keine physikalisch sinnvolle Position ermittelt werden.

Während der Messung scheint es zu einer graduellen Zersetzung der Probe zu kommen, die auf die hygroskopischen Eigenschaften zurückzuführen ist und sich in relativ hohen diffusen Restelektronendichtewerten auswirkt. Für das 1,5-Diammoniopentan-Kation wird außerdem ein fehlgeordnetes Strukturmodell angenommen.

Weitere Details zu den Kristallstrukturbestimmungen von **10a** und **10b** können Tabelle 3.3.3.1 entnommen werden.

Tabelle 3.3.3.1 Informationen zur Kristallstrukturbestimmung von **10a** und **10b**

	10a	10b
empirische Formel	C ₁₀ H ₃₅ N ₄ O ₂ FeCl ₈	C ₁₀ H ₃₅ N ₄ O ₂ FeCl ₈
Molmasse [g mol ⁻¹]	582.89	582.89
Farbe und Habitus	gelb, Plättchen	orange, Plättchen
Kristallabmessungen [mm ³]	0.5 x 0.4 x 0.3	0.5 x 0.35 x 0.3
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter [Å, °]	<i>a</i> = 9.9610(8) <i>b</i> = 11.3084(10) <i>c</i> = 17.0411(13) α = 91.952(10) β = 98.690(9) γ = 98.831(9)	<i>a</i> = 7.8983(16) <i>b</i> = 9.4301(19) <i>c</i> = 10.316(2) α = 109.93(3) β = 100.26(3) γ = 109.09(3)
Volumen [Å ³]	1871.8(3)	645.3(2)
<i>Z</i>	3	1
Dichte [g cm ⁻³]	1.557	1.518
Temperatur [K]	123(2)	291(2)
Diffraktometer	STOE IPDS	STOE CCD
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.474	1.43
<i>F</i> (000)	909	308
Datensammlung	φ -scans	ω -scans
Messbereich θ [°]	2.10 bis 25.00	2.22 bis 24.99
Index-Bereich	-11 $\leq h \leq$ 11; -13 $\leq k \leq$ 13; -20 $\leq l \leq$ 20	-9 $\leq h \leq$ 9; -11 $\leq k \leq$ 11; -12 $\leq l \leq$ 12
Reflexe gemessen/unabhängig	24622/6204; (<i>R</i> _{int} = 0.0953)	7618/2274 (<i>R</i> _{int} = 0.1885)
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4816	1707
Daten / Restraints / Parameter	6204 / 0 / 375	2274 / 84 / 183
<i>S</i>	1.043	0.937
Final <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ¹⁾	<i>R</i> ₁ = 0.0372; <i>wR</i> ₂ = 0.0877	<i>R</i> ₁ = 0.1004; <i>wR</i> ₂ = 0.2285
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0447; <i>wR</i> ₂ = 0.0899	<i>R</i> ₁ = 0.1275; <i>wR</i> ₂ = 0.2649
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.728/-0.406	1.120/-1.183

¹⁾ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$;

S = Goodness-of-fit = $(\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$

Phasenumwandlung von Bis(1,5-diammoniopentan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid

Bei der an **10** durchgeführten dynamischen Differenzkalometrie wird mehrfach ein Temperaturbereich von 20 °C bis -170 °C mit einer jeweiligen Abkühl- bzw. Aufheizrate von 5 °C min⁻¹ durchlaufen.

Beim langsamen Abkühlen einer mikrokristallinen Pulverprobe von **10** ist ein schwacher exothermer Effekt mit einem Energiebetrag von 0.19 kJ mol⁻¹ messbar (T_{max}: -1117.7 °C). Analog dazu ist in der anschließend gemessenen Aufheizkurve ein schwacher endothermer Effekt mit einem Energiebetrag von 1.32 kJ mol⁻¹ messbar (T_{max}: -95.4 °C). Die Reproduzierbarkeit beider Effekte ist durch mehrfaches Durchlaufen des entsprechenden Temperaturprogramms dokumentiert (Abbildung 3.3.3.1). Die Effekte bestätigen die aus den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmungen postulierte Phasenumwandlung erster Ordnung.

Der weiter unten erläuterte strukturelle Vergleich der Tieftemperaturphase **10a** mit der Raumtemperaturphase **10b** zeigt lediglich Unterschiede bei den Konformationen der Kohlenstoffketten der 1,5-Diammoniopentan-Kationen. Es handelt sich also um eine Phasenumwandlung, bei der nur einzelne Bestandteile des Festkörpers leicht gegen einander verdreht werden.

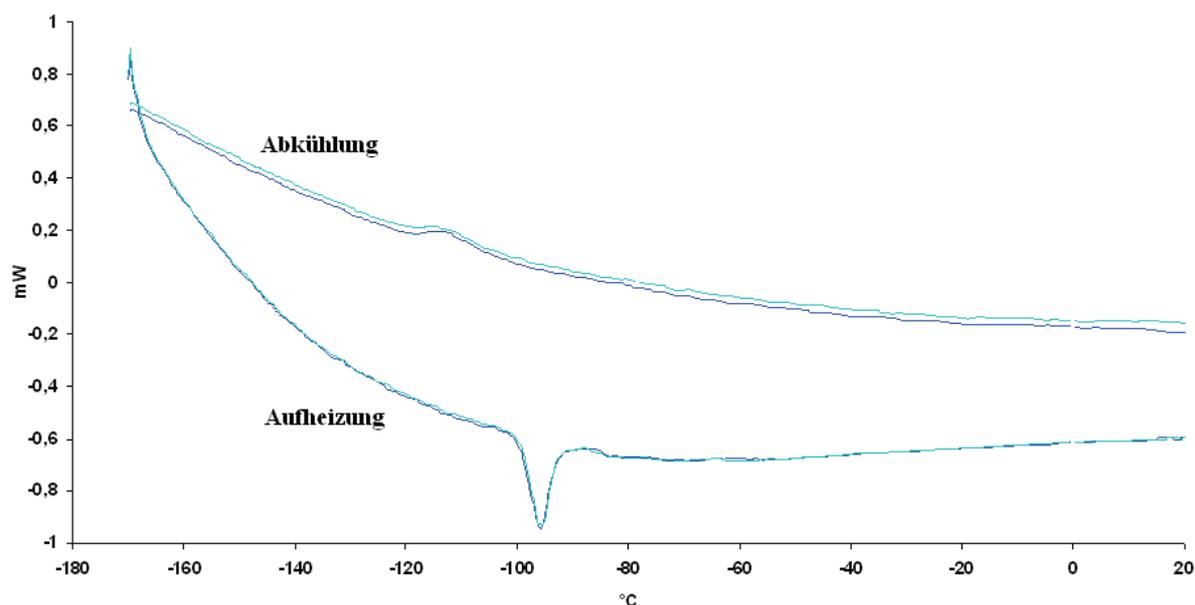


Abbildung 3.3.3.1: Dynamische Differenzkalometrie von **10** im Temperaturbereich von -170 °C bis 20 °C. Die übereinander gelegten Messkurven zweier auf einander folgender Durchgänge dokumentieren die Reproduzierbarkeit der mit der Phasenumwandlung verbundenen thermischen Effekte.

Bei **10a** sind werden drei energetisch günstige Konformationen eingenommen, die von einander symmetrieunabhängig sind. Durch Energiezufuhr werden CH₂-Gruppen aus diesen günstigen Positionen herausbewegt. Es kommt zu geringen konformativen Änderungen, bei denen die zum Überwinden der Rotationsbarriere einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung notwendige Energie jedoch nicht erreicht wird. Dies wird durch die gemessenen geringen Energiebeträge des Phasenübergangs bestätigt.

Die in der Raumtemperaturphase **10b** gefundene Fehlordnung des organischen Kations ergibt sich aus der Umordnung der Kohlenstoffatompositionen. Die Konformationen der Kationen nähern sich einander etwas an. Sie werden „pseudosymmetrisch“, so dass es zu einem „Symmetriegewinn“ im Festkörper kommt.

Im Röntgenbeugungsexperiment kommt es zum Verlust von Überstrukturefflexen, die die essentiellen Informationen zur konformativen Ordnung der Diammonioalkanionen in der Tieftemperaturphase enthalten. Pulverröntgenographische Untersuchungen (Abbildung 3.3.3.2) bei -120 °C und 20 °C bestätigen den Verlust dieser Information. In der entsprechend kleineren asymmetrischen Einheit ist nur noch eine symmetrieunabhängige Kohlenstoffkette zu finden. Dieser Teil des Strukturmodells kann nur mit einem Fehlordnungsmodell beschrieben werden. Für die Raumtemperaturmodifikation **10b** sind daher keine zufrieden stellenden verfeinerbaren Positionen der Kohlenstoff-Atome zu ermitteln.

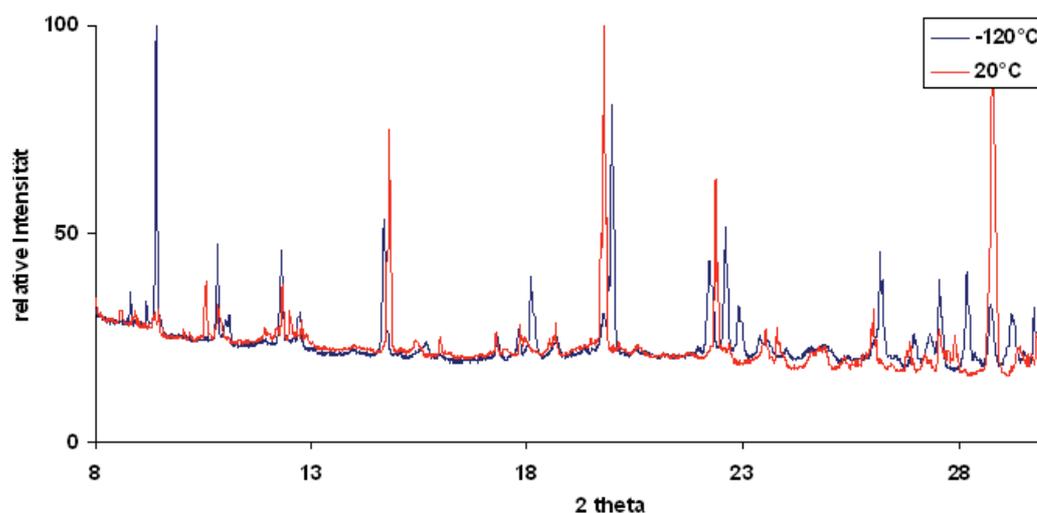


Abbildung 3.3.3.2: Pulverdiffraktogramme von **10** bei -120 °C und 20 °C

Diskussion der Tieftemperaturmodifikation

Die Tieftemperaturphase **10a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigt, dass die im Festkörper enthaltenen 1,5-Diammoniopentankationen, Diaquahydrogenium-Kationen, Hexachloridoferrat(III)-Anionen und Chloridionen im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1:1:2 vorliegen. Die entsprechenden Stoffmengenanteile stimmen mit den Ergebnissen der Elementaranalysen überein.

In der gewählten asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Hexachloridoferrat(III)-Anionen, von denen sich eines auf einem kristallographischen Inversionszentrum (Wyckoff-Lage 1d) und das andere sich in allgemeiner Lage befindet. Beide Komplexionen unterscheiden sich hinsichtlich der Eisen-Chlor-Bindungslängen nur unwesentlich, wobei die Bindungslängen im erstgenannten Fall zwischen 2.3835(7) Å und 2.3988(7) Å und im anderen Fall zwischen 2.3669(8) Å und 2.4142(8) Å liegen, was jeweils im erwarteten Bereich für Komplexionen dieser Art liegt.^[48] Beide Hexachloridoferrat(III)-Anionen sind auf die typische Art über zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen in den Festkörperverband integriert. Die Wasserstoffbrückenbindungsdonoren umgeben sie jeweils so, dass sie jeweils eine Fläche der Oktaeder überkappen (Abbildung 3.3.3.3). Die Donor-Akzeptor-Abstände der entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungen sind Tabelle 3.3.3.3 zu entnehmen und sind als schwach^[10] zu deklarieren.

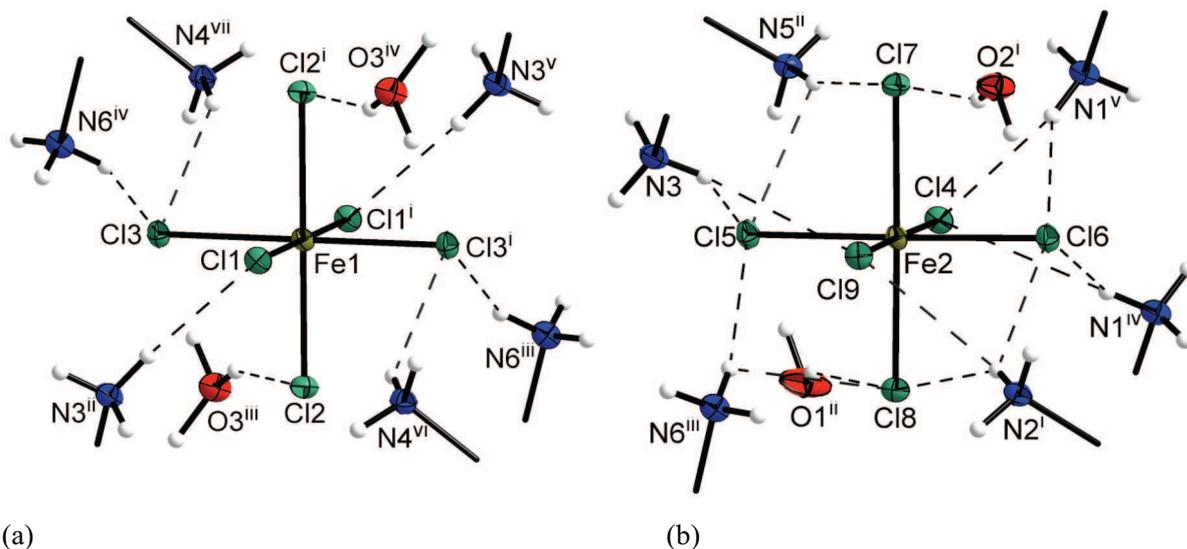


Abbildung 3.3.3.3: Die Hexachloridoferrat(III)-Anionen in **10a** sind jeweils von acht Wasserstoffbrückendonoren im typischen Arrangement umgeben.

[Symmetriecodierung: (a): (i): 1-x, 2-y, -z; (ii): 1-x, 1-y, 1-z; (iii): 1-x, 1-y, -z; (iv): x, 1+y, z; (v): x, 1+y, -1+z; (vi): x, y, -1+z; (vii): 1-x, 2-y, 1-z.

(b): (i): 2-x, 1-y, 1-z; (ii): 1-x, 1-y, 1-z; (iii): 1-x, -y, 1-z; (iv): x, -1+y, z; (v): 2-x, 2-y, 1-z.]

Die drei kristallographisch unabhängigen 1,5-Diammoniopentan-Kationen befinden sich jeweils in allgemeiner Lage. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Konformation und weichen jeweils auf andere Art von der als ideal angenommenen anti-periplanaren Variante ab (Abbildung 3.3.3.4), wie sie beispielsweise im 1,5-Diammoniopentan-dichlorid^[76] zu finden ist. Dies belegen die zugehörigen Torsionswinkel (Tabelle 3.3.3.2). Die Bindungslängen und Winkel liegen jeweils im erwarteten Bereich. Jedes der organischen Kationen ist mit sämtlichen zu den Ammoniogruppen gehörenden Wasserstoffatomen an jeweils einer Wasserstoffbrückenbindung des Typs N-H...Cl beteiligt. Somit sind diese Kationen hinsichtlich ihrer Funktionalität abgesättigt.

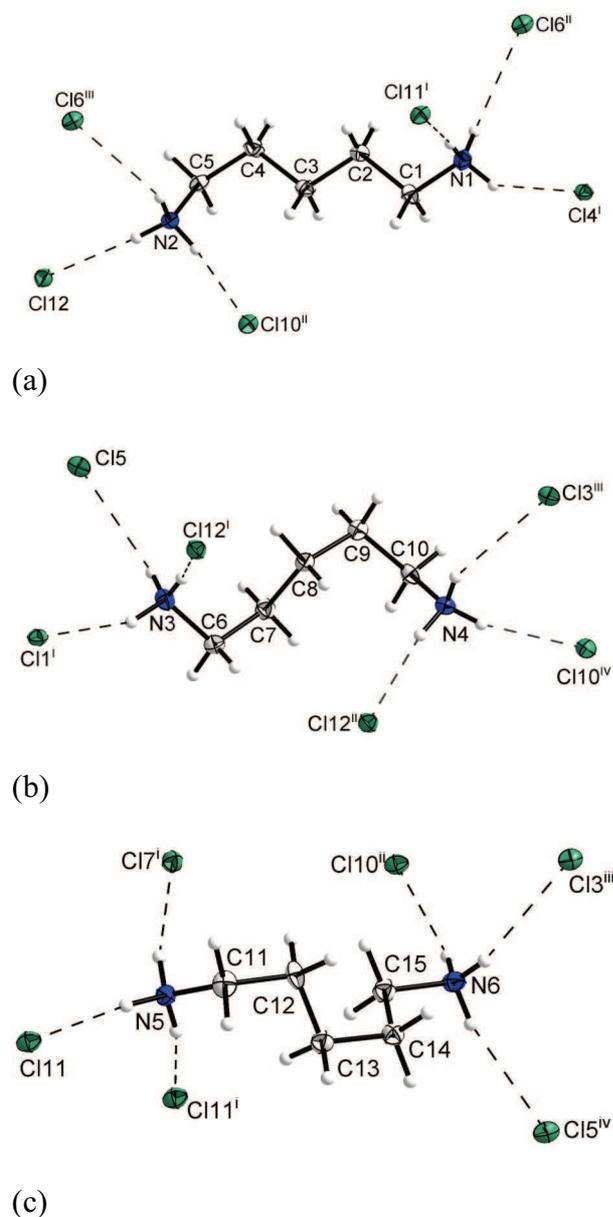


Abbildung 3.3.3.4: Die 1,5-Diammoniopentan-Kationen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Konformationen. Es spiegeln sich bei den drei Konformationen die Möglichkeiten wieder, lokale anti-periplanare und lokale gauche-Konformationen an den Kohlenstoffatomen der Alkylketten miteinander in Einklang zu bringen.

- (a) Eine Abweichung von der anti-periplanaren Anordnung an C4-C5. [Symmetriecodierung: (i): 2-x, 2-y, 1-z; (ii): x, 1+y, z; (iii): 2-x, 1-y, 1-z.]
- (b) Drei Abweichungen von der anti-periplanaren Anordnung an C6-C7, C8-C9 und C9-C10. [Symmetriecodierung: (i): 1-x, 1-y, 1-z; (ii): x, y, 1+z; (iii): 1-x, 2-y, 1-z; (iv): x, 1+y, 1+z.]
- (c) Zwei Abweichungen von der anti-periplanaren Anordnung an C11-C12 und C13-C14. [Symmetriecodierung: (i): 1-x, 1-y, 1-z; (ii): -1+x, y, z; (iii): x, -1+y, z; (iv): 1-x, -y, 1-z.]

Tabelle 3.3.3.2: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **10a**

Fe1-C11	2.3988(7)	C5-N2	1.493(4)
Fe1-C12	2.3984(7)	N3-C6	1.508(3)
Fe1-C13	2.3835(7)	C6-C7	1.516(4)
Fe2-C14	2.4131(7)	C7-C8	1.525(4)
Fe2-C15	2.3669(8)	C8-C9	1.527(4)
Fe2-C16	2.3951(8)	C9-C10	1.528(4)
Fe2-C17	2.4131(7)	C10-N4	1.493(4)
Fe2-C18	2.4066(8)	N5-C11	1.490(4)
Fe2-C19	2.3993(7)	C11-C12	1.528(4)
N1-C1	1.491(3)	C12-C13	1.524(4)
C1-C2	1.506(4)	C13-C14	1.533(4)
C2-C3	1.519(4)	C14-C15	1.519(4)
C3-C4	1.525(4)	C15-N6	1.499(3)
C4-C5	1.522(4)		
C11-Fe1-C12	90.70(2)	N1-C1-C2	111.5(2)
C11-Fe1-C13	89.07(2)	C1-C2-C3	111.3(2)
C12-Fe1-C13	90.09(2)	C2-C3-C4	113.0(2)
C14-Fe2-C15	92.04(3)	C3-C4-C5	113.7(2)
C14-Fe2-C16	87.47(3)	C4-C5-N2	111.6(2)
C14-Fe2-C17	90.82(3)	N3-C6-C7	111.8(2)
C14-Fe2-C18	89.54(3)	C6-C7-C8	114.3(2)
C14-Fe2-C19	178.40(3)	C7-C8-C9	113.2(2)
C15-Fe2-C16	178.92(3)	C8-C9-C10	115.4(2)
C15-Fe2-C17	90.18(3)	C9-C10-N4	111.0(2)
C15-Fe2-C18	88.98(3)	N5-C11-C12	111.4(2)
C15-Fe2-C19	89.54(3)	C11-C12-C13	113.3(2)
C16-Fe2-C17	88.87(3)	C12-C13-C14	114.7(2)
C16-Fe2-C18	91.97(3)	C13-C14-C15	111.5(2)
C16-Fe2-C19	90.95(3)	C14-C15-N6	111.2(2)
C17-Fe2-C18	179.10(3)		
C17-Fe2-C19	89.43(3)		
C18-Fe2-C19	90.22(3)		
N1-C1-C2-C3	-175.7(2)	N3-C6-C7-C8	62.4(3)
C1-C2-C3-C4	-176.6(3)	C6-C7-C8-C9	176.9(2)
C2-C3-C4-C5	179.3(2)	C7-C8-C9-C10	-64.1(3)
C3-C4-C5-N2	62.5(3)	C8-C9-C10-N4	-61.7(3)
N5-C11-C12-C13	-69.3(3)		
C11-C12-C13-C14	179.0(3)		
C12-C13-C14-C15	-70.0(3)		
C13-C14-C15-N6	178.4(2)		

Der Festkörper enthält zwei kristallographisch unabhängige Diaquahydrogen-Kationen (Abbildung 3.3.3.5). In allgemeiner Lage befindet sich die azentrische Variante des Kations.^[77] Die zentrosymmetrische Variante^[77] befindet sich auf einem der Inversionszentren (Wyckoff-Lage 1f). Die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände betragen 2.398(5) Å für den zentrosymmetrischen Fall und 2.441(3) Å für den azentrischen Fall.

In beiden Fällen liegen die für derartige Säurespezies erwarteten starken Wasserstoffbrückenbindungen des O-H...O Typs vor. Die gefundenen Ortskoordinaten des jeweiligen an diesem Bindungstyp beteiligten Wasserstoffatoms sind mit hoher Ungenauigkeit behaftet. Die Kationen sind zudem jeweils über vier elektrostatisch unterstützte O-H...Cl Wasserstoffbrücken in den Festkörper eingebunden.

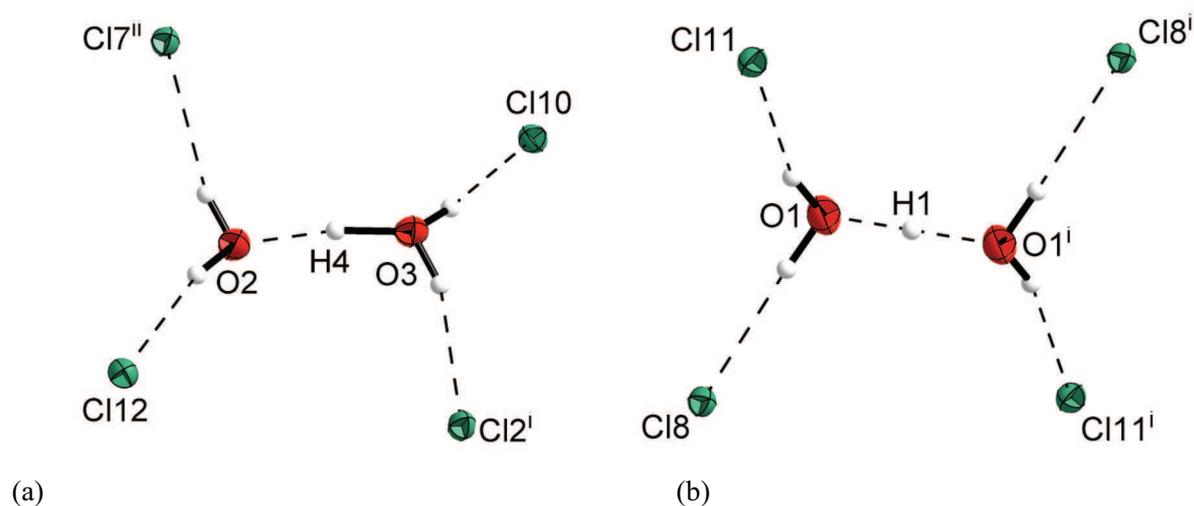


Abbildung 3.3.3.5: Beide Varianten des Diaquahydrogenium-Kations:

(a) azentrische Variante [Symmetriecodierung: (i): 1-x, 1-y, -z; (ii): 2-x, 1-y, 1-z.]

(b) zentrosymmetrische Variante [Symmetriecodierung: (i): 1-x, 2-y, 1-z.]

Tabelle 3.3.3.3: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrie für **10a** [Å, °]

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H11...Cl4 ⁱ	0.89	2.56	3.275(2)	137.8
N1-H12...Cl11 ⁱ	0.89	2.29	3.177(2)	171.2
N1-H13...Cl6 ⁱⁱ	0.89	2.60	3.317(2)	138.4
N2-H21...Cl11 ⁱ	0.89	2.53	3.365(6)	157.2
N2-H22...Cl6 ⁱⁱⁱ	0.89	2.59	3.247(2)	131.6
N2-H23...Cl10 ⁱⁱ	0.89	2.43	3.287(2)	162.3
N3-H31...Cl11 ^{iv}	0.89	2.46	3.275(2)	152.4
N3-H32...Cl5	0.89	2.71	3.350(2)	129.6
N3-H33...Cl12 ^{iv}	0.89	2.42	3.253(2)	155.0
N4-H41...Cl10 ^v	0.89	2.33	3.203(2)	166.1
N4-H42...Cl12 ^{vi}	0.89	2.42	3.298(3)	170.6
N4-H43...Cl3 ^{vii}	0.89	2.61	3.325(2)	137.4
N5-H51...Cl11	0.89	2.35	3.232(2)	173.2
N5-H52...Cl11 ^{iv}	0.89	2.46	3.293(2)	156.0
N5-H53...Cl7 ^{iv}	0.89	2.45	3.312(2)	163.8
N6-H61...Cl10 ^{viii}	0.89	2.37	3.195(2)	155.1
N6-H62...Cl5 ^{ix}	0.89	2.55	3.417(2)	166.6
N6-H63...Cl3 ^x	0.89	2.52	3.271(2)	143.2
O1-H1...O1 ^{vii}	1.199(2)	1.199(2)	2.398(5)	180.0
O1-H2...Cl11	0.93(4)	2.17(4)	3.075(3)	165(3)
O1-H3...Cl8 ^{iv}	0.89(5)	2.36(5)	3.161(3)	149(5)
O2-H5...Cl7 ⁱⁱⁱ	0.80(5)	2.48(5)	3.234(2)	157(4)
O2-H6...Cl12	0.84(4)	2.25(5)	3.083(2)	169(4)
O3-H4...O2	1.04(6)	1.41(6)	2.441(3)	171(4)
O3-H7...Cl2 ^{xii}	0.86(4)	2.30(4)	3.091(2)	155(4)
O3.H8...Cl10	0.93(4)	2.09(4)	3.017(2)	173(3)

[Symmetriecodierung: (i): -x+2, -y+2, -z+1; (ii): x, y+1, z; (iii): -x+2, -y+1, -z+1; (iv): -x+1, -y+1, -z+1; (v): x, y+1, z+1; (vi): x, y, z+1; (vii): -x+1, -y+2, -z+1; (viii): x-1, y, z; (ix): -x+1, -y, -z+1; (x): x, y-1, z; (xi) -x+1, -y+1, -z.]

Diskussion der Raumtemperaturmodifikation

Die Raumtemperaturphase **10b** kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Volumen der Elementarzelle von **10b** beträgt etwa ein Drittel des Elementarzellenvolumens von **10a**. Die ionischen Komponenten liegen auch hier im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1:1:2 vor.

Das Hexachloridoferrat(III)-Anion (Abbildung 3.3.3.6) befindet sich auf einem Inversionszentrum (Wyckoff-Lage 1b). Die Längen der Eisen-Chlor-Bindungen liegen im Bereich von 2.388(3) Å bis 2.401(3) Å (Tabelle 3.3.3.4). Das Komplexion ist von sechs Ammoniumgruppen und zwei Diaquahydrogenium-Kationen, die jeweils als Wasserstoffbrückenbindungsdonoren fungieren, umgeben. Die Anordnung der Donorgruppen stimmt im Wesentlichen mit der für **10a** beschriebenen Situation überein.

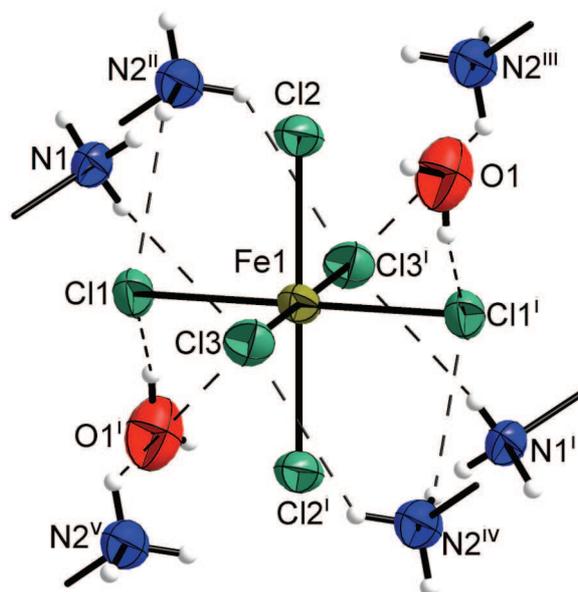


Abbildung 3.3.3.6: Das Hexachloridoferrat(III)-Ion ist von seinen acht Nachbarn so umgeben, dass die Wasserstoffbrückenbindungsdonorgruppen die ihnen zugewandten Oktaederflächen überkappen. [Symmetriecodierung: (i): $-x, -y, 1-z$; (ii): $-x, 1-y, 2-z$; (iii): $-1+x, -1+y, -1+z$; (iv): $x, -1+y, -1+z$; (v): $1-x, 1-y, 2-z$.]

Das 1,5-Diammoniopentan-Kation befindet sich in allgemeiner Lage. Es weicht von der *all-transoiden* Konformation ab, da eine der endständigen Ammoniumgruppen aus der Faltungsebene der Kohlenstoffkette herausgedreht ist.^[76] Das Kation weist außerdem eine statistische Fehlordnung (Besetzungsverhältnis 77 % zu 23 %) in Teilen der Kohlenstoffkette auf (Abbildung 3.3.3.7).

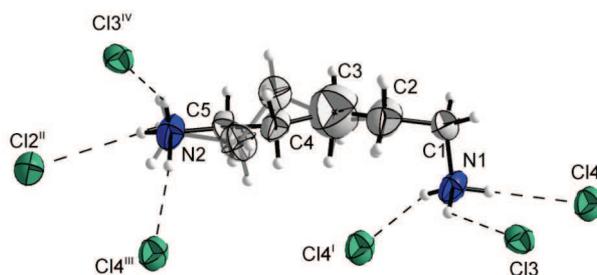


Abbildung 3.3.3.7: Das 1,5-Diammoniopentan-Kation ist an sechs Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Teile der Kohlenstoffkette sind fehlgeordnet.

[Symmetriecodierung: (i): -x, 1-y, 1-z; (ii): -x, 1-y, 2-z; (iii): x, y, 1+z; (iv): 1-x, 1-y, 2-z.]

Tabelle 3.3.3.4: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **10b**

Fe1-Cl1	2.401(3)	Cl1-Fe1-Cl2	90.08(10)
Fe1-Cl2	2.391(3)	Cl1-Fe1-Cl3	91.06(11)
Fe1-Cl3	2.388(3)	Cl2-Fe1-Cl3	91.69(10)
N1-C1	1.498(15)	N1-C1-C2	109.3(11)
C1-C2	1.495(19)	C1-C2-C3	113.7(13)
C2-C3	1.46(2)	C2-C3-C4	109.7(17)
C3-C4	1.62(3)	C3-C4-C5	110.7(18)
C4-C5	1.37(2)	C4-C5-N2	113.9(18)
C5-N2	1.417(18)	C2-C3-C4'	141(3)
C3-C4'	1.51(6)	C3-C4'-C5	120(5)
C4'-C5	1.34(4)	C4'-C5-N2	138(2)
		H1-O1-H2	111(10)
N1-C1-C2-C3	-72.0(19)	C1-C2-C3-C4'	-153(5)
C1-C2-C3-C4	164.5(15)	C2-C3-C4'-C5	-108(5)
C2-C3-C4-C5	-176.3(17)	C3-C4'-C5-N2	134(3)
C3-C4-C5-N2	-173.7(12)		

Das Diaquahydrogenion besitzt kristallographisch induzierte Inversionssymmetrie (Wyckoff-Lage 1a). Für das die Sauerstoffatome verbrückende Wasserstoffatom kann keine plausible Position ermittelt werden (Abbildung 3.3.3.8). Der Abstand der beiden Sauerstoffatome zu einander liegt mit 2.426(19) Å jedoch im für derartige Ionen erwarteten Bereich und weist so

auf eine sehr starke Wasserstoffbrücke des Typs O-H \cdots O hin.^[78] Das Diaquahydrogenion ist zudem über vier schwache elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrücken des Typs O-H \cdots Cl in den Festkörperverband integriert (Tabelle 3.3.3.5).

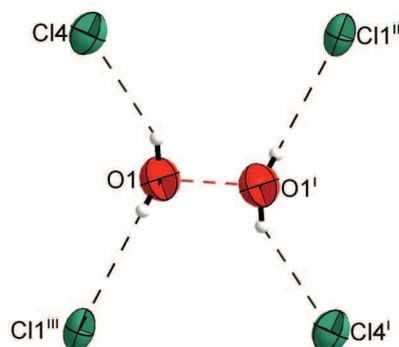


Abbildung 3.3.3.8: Das Diaquahydrogenion liegt in **10b** in der zentrosymmetrischen Variante vor. Die O-H \cdots O-Wasserstoffbrücke ist als rot gestrichelte Linie dargestellt. [Symmetriecodierung: (i): -x, -y, -z; (ii): x, y, -1+z; (iii): -x, -y, 1-z.]

Tabelle 3.3.3.5: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrie für **10b** [Å und °]

D-H \cdots A	D-H [Å]	H \cdots A [Å]	D \cdots A [Å]	D-H \cdots A [°]
N1-H11 \cdots Cl4	0.89	2.36	3.244(10)	172.6
N1-H12 \cdots Cl4 ⁱ	0.89	2.46	3.312(9)	161.5
N1-H13 \cdots Cl3	0.89	2.63	3.292(9)	131.5
N2-H21 \cdots Cl2 ⁱⁱ	0.89	2.65	3.336(12)	134.0
N2-H22 \cdots Cl3 ⁱⁱⁱ	0.89	2.49	3.293(12)	149.9
N2-H23 \cdots Cl4 ^{iv}	0.89	2.339	3.224(13)	172.7
O1-H1 \cdots Cl4	0.843(11)	2.41(13)	3.049(12)	133(15)
O1-H2 \cdots Cl1 ^v	0.841(10)	2.58(12)	3.203(11)	131(14)
O1 \cdots O1 ^{vi}			2.426(19)	

[Symmetriecodierung: (i): -x, -y+1, -z+1; (ii): -x, -y+1, -z+2; (iii): -x+1, -y+1, -z+2; (iv): x, y, z+1; (v): -x, -y, -z+1; (vi): -x, -y, -z.]

Beide Modifikationen weisen große Gemeinsamkeiten hinsichtlich ihrer Strukturen auf. In beiden Fällen sind die Hexachloridoferrat(III)-Anionen in hexagonalen Schichten angeordnet, die abwechselnd mit Schichten der 1,5-Diammoniopentan-Kationen gestapelt sind (Abbildung 3.3.3.9). Aus dem Zusammenspiel der organischen Kationen mit den anorganischen Komplexionen durch die spezifischen Wechselwirkungen entsteht ein anorganisch-organisches Wirtsgitter. Der Festkörper enthält Hohlräume, die von Diaquahydrogenionen besetzt sind. Unter dem Gesichtspunkt des Crystal Engineering zeigt

der Vergleich der Verbindungen **9** und **10**, dass durch Variation der Synthesebedingungen Eigenschaften von Festkörpern gezielt verändert werden können. Im konkreten Fall lassen sich gezielt Lösemittelspezies in den Festkörper einlagern (Abbildung 3.3.3.10). Die beiden Phasen von **10** weisen subtile Unterschiede auf. Die Komplexionen sind in der Raumtemperaturmodifikation gleich orientiert, während die Tieftemperaturmodifikation geringe Unterschiede der Ausrichtung der symmetrieunabhängigen Komplexionen aufweist. Besonders deutlich werden die Unterschiede der Strukturen bei Betrachtung der Kationen. Diese liegen in der Tieftemperaturmodifikation in drei verschiedenen Konformationen vor, während die Raumtemperaturphase sie in konformativ fehlgeordneter Form zeigt.

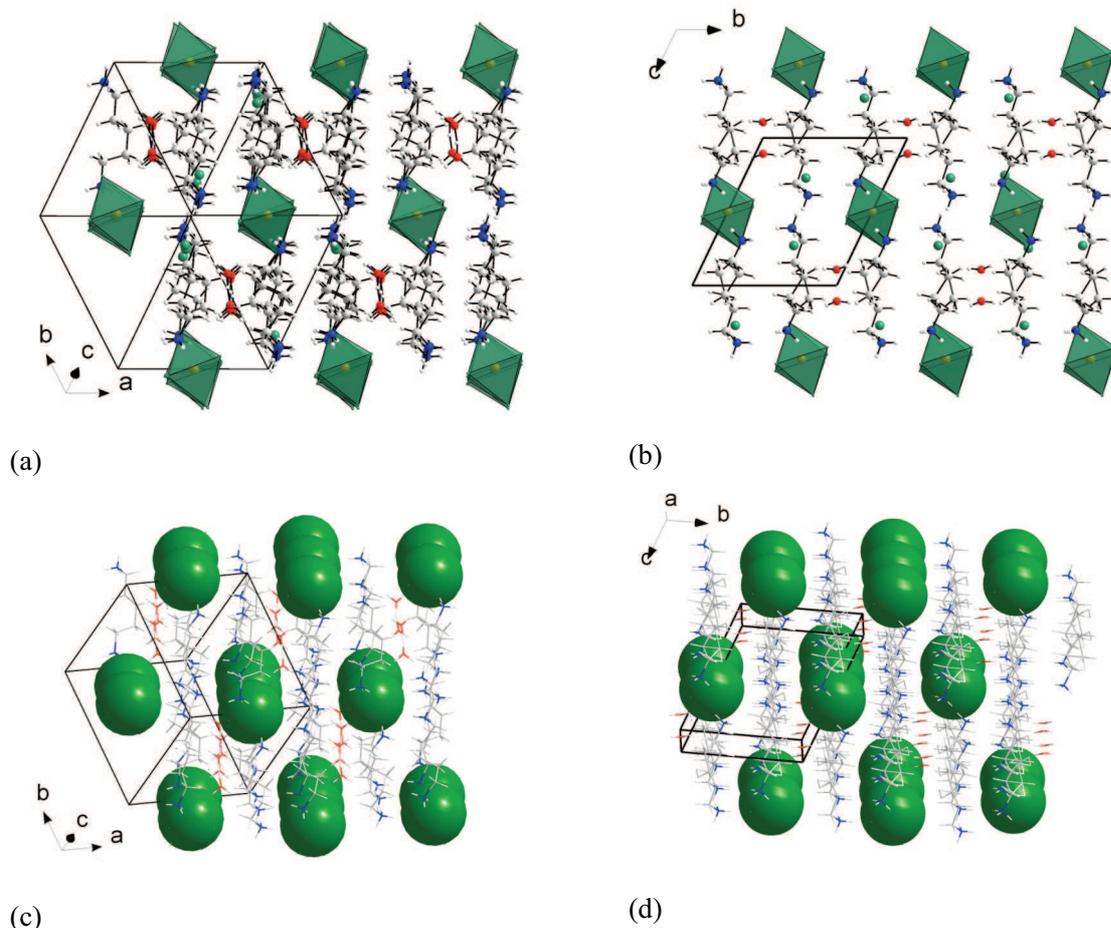


Abbildung 3.3.3.9: (a) Modifikation **10a** in [111]-Richtung. (b) Modifikation **10b** in [100]-Richtung (c) & (d) In beiden Phasen der Verbindung sind die Hexachloridoferrat(III)-Anionen (abstrahiert als Kugeln dargestellt) in hexagonalen Schichten angeordnet. Die auf einander folgenden Schichten sind jeweils um $[1/2\ 0\ 0]$ in **10a** (a) bzw. $[0\ 1/2\ 0]$ in **10b** zu einander verschoben.

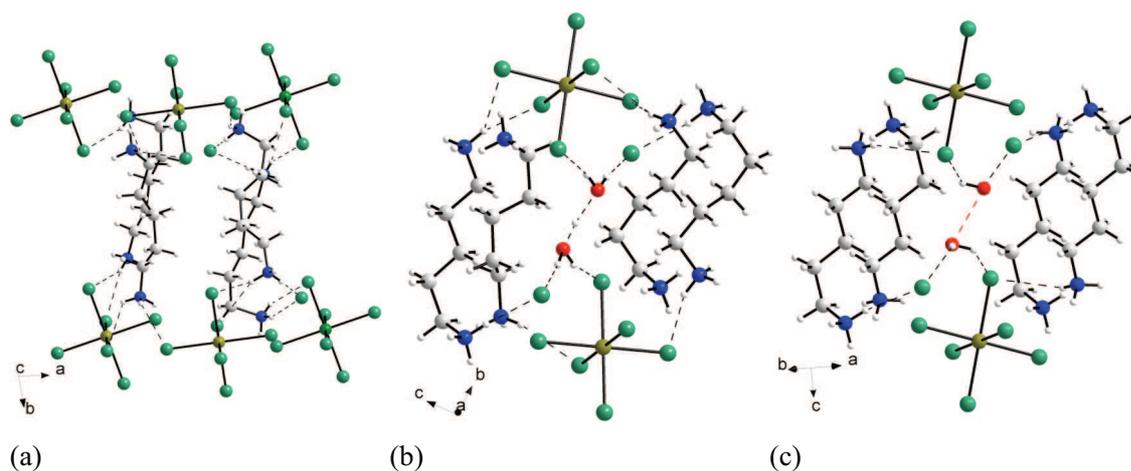


Abbildung 3.3.3.10: Ausschnitte aus den Festkörpern von **9**, **10a** und **10b**.

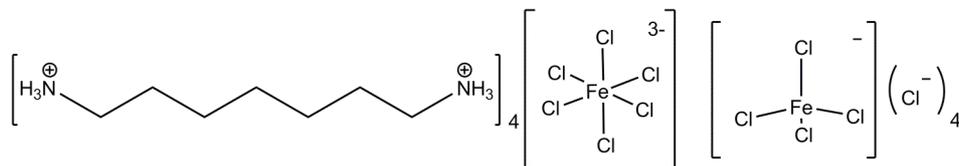
(a) In **9** ist die Lücke zwischen den Kationen nicht besetzt. (b) In der Tieftemperaturphase **10a** sind die Komplexionen nicht genau gleich orientiert. (c) Die Raumtemperaturphase **10b** besitzt geringere Ordnung der Komplexionen

Spektroskopie

Im bei Raumtemperatur aufgenommenen IR-Spektrum von **10** befindet sich bei 3385 cm^{-1} eine schwache Bande, die den terminalen O-H-Valenzschwingungen des H_5O_2^+ -Ions zuzuordnen ist. Die gegebene Rotverschiebung unterstützt das Ergebnis der Strukturanalyse, dass die O-H-Bindungen jeweils Teile von schwachen Wasserstoffbrücken des Typs $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ sind. Bei 3177 cm^{-1} und 3132 cm^{-1} befinden sich starke Absorptionsbanden der N-H-Valenzschwingungen der in schwache Wasserstoffbrückenbindungen integrierten Ammonio- gruppen. Bei 2930 cm^{-1} und 2871 cm^{-1} sind starke Banden der C-H-Valenzschwingungen zu finden.^[75] Bei 1589 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} und 1456 cm^{-1} befinden sich mehrfach aufgespaltene Absorptionsbanden der Spreizschwingungen der primären Ammonio- gruppen. Im Bereich von 1400 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} sind die für derartige organische Kationen typischen Ober- und Kombinationsschwingungen zu finden. Besonders hervorzuheben sind darüber hinaus zwei stark verbreiterte Banden, deren Maxima bei 1683 cm^{-1} und 980 cm^{-1} liegen. Diese Banden lassen sich mit den aus der Protonentransferbewegung des Zentralteilchens zwischen den OH_2 -Fragmenten resultierenden Schwingungen in Zusammenhang bringen und entsprechen den hier erwarteten Schwingungsmoden.^[41]

Im zugehörigen Ramanspektrum treten erwartungsgemäß im Wellenzahlenbereich von unter 350 cm^{-1} drei charakteristische Linien des Hexachloridoferrat(III)-Ions auf. Die beobachtete starke Linie bei 331 cm^{-1} ist der total symmetrischen Streckschwingung ν_1 (A_{1g}) zuzuordnen. Die Linie bei 271 cm^{-1} ist der asymmetrischen Streckschwingung ν_2 (E_g) und die mittelstarke Linie bei 173 cm^{-1} ist der Deformationsschwingung ν_5 (F_{2g}) zuzuordnen.^[61]

3.3.4 Tetrakis(1,7-diammioheptan)-hexachloridoferrat(III)-tetrachloridoferrat(III)-tetrachlorid, $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]_4[\text{FeCl}_6][\text{FeCl}_4]\text{Cl}_4$, (11)



11

Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Eine konzentriert salzsaure Lösung von 1,7-Diammonioheptan-dichlorid wird mit einer konzentriert salzsauren Lösung von Eisen(III)-chlorid-hexahydrat gemischt. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur werden orange Kristalle erhalten. Ein geeignet erscheinendes Exemplar wird anhand seines Auslöschungsverhaltens von polarisiertem Licht ausgewählt und eine Glaskapillare eingeschlossen und so für Einkristallröntgendiffraktometrie vorbereitet.

Die Datensammlung für die Strukturlösung erfolgt auf einem STOE IPDS 1 Einkristall-Diffraktometer bei Raumtemperatur. Die Integration der Messdaten erfolgt mit der zugehörigen Gerätesoftware.

Die Lösung der Struktur erfolgt nach der Direkten Methode im zentrosymmetrischen Raumgruppentyp $I4_1/a$, wodurch die Positionen der Eisen und Chloratome direkt erhalten werden. Die Positionen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome werden durch sukzessive Differenzfouriersynthesen ermittelt und zunächst isotrop, dann anisotrop verfeinert. Danach werden die Orstkoordinaten der Wasserstoffatome mit einem geometrischen Reitermodell einbezogen. Die C-H-Bindungslängen der Methylengruppen werden auf 0.97 Å und die Bindungslängen N-H der Ammoniogruppen werden auf 0.89 Å festgelegt. Die isotropen Auslenkungsparameter U_{isoH} werden für an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome auf den 1.2fachen U_{iso} -Wert und für an Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome auf den 1.5fachen U_{iso} -Wert des Trägeratoms gesetzt. Die Ammoniogruppen werden außerdem mit der Möglichkeit der Rotation um die C-N-Bindung verfeinert. Weitere Details zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind Tabelle 3.3.4.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.3.4.1: Kristalldaten und Angaben zur Strukturuntersuchung von **11**

empirische Formel	$C_{14}H_{40}N_4Cl_7Fe$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	568.50
Temperatur [K]	291(2)
Wellenlänge [\AA]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$
Gitterparameter [\AA]	$a = 19.346(3)$ $c = 15.239(3)$
Volumen [\AA^3]	5703.3(16)
Z	8
Röntgenographische Dichte [$g\ cm^{-3}$]	1.324
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.192
F(000)	2376
Kristallabmessungen	$0.4 \times 0.25 \times 0.1\ mm^3$
Messbereich θ [$^\circ$]	2.71 bis 25.94
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 23, -23 \leq k \leq 23, -17 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	20986
unabhängige Reflexe	2741 [$R_{int} = 0.0560$]
Vollständigkeit [%]	98.3
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	2741 / 0 / 118
S	0.946
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0556, wR2 = 0.1576$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0757, wR2 = 0.1654$
Restelektronendichte [$e^- \text{\AA}^{-3}$]	0.477 und -0.354

$$^1) R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2};$$

$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ mit } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3;$$

$$S = \text{Goodness-of-fit} = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$$

Diskussion

Die Verbindung **11** kristallisiert in der tetragonalen zentrosymmetrischen Raumgruppe $I4_1/a$. Aus der Strukturbestimmung geht hervor, dass die ionischen Komponenten $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3]^{2+}$, $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$ und Cl^- im Verhältnis 4:1:1:4 vorliegen. Das aus der resultierenden Summenformel errechnete Massenverhältnis stimmt gut mit den Ergebnissen der Elementaranalysen überein. Die Kristallstruktur der Verbindung **11** ist als isostrukturell zu der aus der Literatur bekannten Verbindung Tetrakis(1,6-diammoniohexan)-hexachloridoferrat(III)-tetrachloridoferrat(III)-tetrachlorid zu bezeichnen (Tabelle 3.3.4.2).^[48] Die Elementarzellabmessungen sind für **11** erwartungsgemäß etwas größer. In der hier vorgestellten Kristallstruktur ist das Alkylammonium-Kation stärker verdreht, jedoch sind in beiden Verbindungen gleiche Verknüpfungsmuster zu finden. Neben diesen Verbindungen sind nur wenige Verbindungen bekannt, die mehrere verschiedene Chloridoeisen(III)-Komplexe beinhalten.

Tabelle 3.3.4.2: Gitterparameter von Tetrakis(1,6-diammoniohexan)-hexachloridoferrat(III)-tetrachloridoferrat(III)-tetrachlorid^[48]

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$
Gitterparameter [Å]	$a = 19.216(4)$ Å $c = 14.458(4)$ Å
Volumen [Å ³]	5339(2)

Das Hexachloridoferrat(III)-Anion besitzt $\bar{4}$ -Symmetrie (Wyckoff-Lage 4b). Die nur leichte Verzerrung der oktaedrischen Geometrie des Komplexes äußert sich in Bindungswinkeln von 87.9° bis 92.1° und Längen der Fe-Cl-Bindung von 2.3854(13) Å bis 2.4031(8) Å, was im Erwartungsbereich für derartige Komplexionen liegt.^[48] In der Umgebung des Anions befinden sich acht Ammoniogruppen symmetrieäquivalenter 1,7-Diammonioheptan-Kationen. Diese Gruppen fungieren als Wasserstoffbrückenbindungsdonoren und sind derart angeordnet, dass sie wie in zuvor beschriebenen Verbindungen die jeweiligen Oktaederflächen überkappen (Abbildung 3.3.4.1). Die Donor-Akzeptor-Abstände liegen zwischen 3.228(3) Å und 3.289(3) Å und sind als schwache Wechselwirkungen ihrer Art einzustufen.^[10]

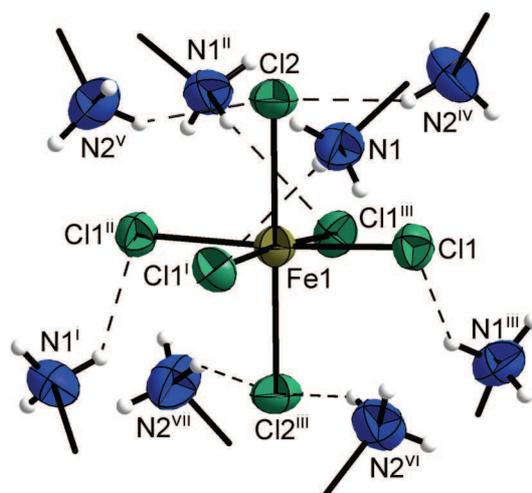


Abbildung 3.3.4.1: Das Hexachloridoferrat(III)-Anion ist von acht Ammoniumgruppen in typischer Art umgeben. Jede Ammoniumgruppe bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum Komplexanion.

Auslenkungsellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

[Symmetriecodierung: (i): $1/4-y, 1/4+x, 5/4-z$; (ii): $-x, 1/2-y, z$; (iii): $-1/4+y, 1/4-x, 5/4-z$;

(iv): $1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$; (v): $-1/2+x, y, 1/2-z$; (vi): $-1/4+y, 3/4-x, 3/4+z$; (vii): $1/4-y, -1/4+x, 3/4+z$.]

Das 1,7-Diammonioheptan-Kation (Abbildung 3.3.4.2) befindet sich in allgemeiner Lage. Die C-C- und C-N-Bindungslängen entsprechen den erwarteten Werten (Tabelle 3.3.4.3). Die Konformation weicht von der idealen *all-transoiden* Konformation, wie sie beispielsweise im 1,7-Diammonioheptan-dichlorid^[79] zu finden ist, ab. Beide Ammoniumgruppen sind durch Verdrehungen um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsachsen aus der Faltungsebene der Kohlenstoffkette herausgedreht, was sich in den Torsionswinkeln zeigt. Die Konformation des Kations lässt sich als Anpassung dieses flexiblen Bausteins an ein durch das Packungsmuster vergrößertes Raumangebot interpretieren.

Die Entfernung der beiden Ammoniumgruppen des Kations ist mit $8.904(6)$ Å im Vergleich zu $10.061(3)$ Å bei der *all-transoiden* Konformation^[79] deutlich verkürzt. Beide Ammoniumgruppen sind hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, abgesättigt. Sie sind an jeweils drei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, wobei jede Gruppe eine Interaktion mit einem Komplexanion und zwei Chloridionen eingeht. Die Donor-Akzeptor-Abstände dieser Wechselwirkungen liegen zwischen $3.187(4)$ Å und $3.289(3)$ Å und sind als schwach einzustufen^[10] (Tabelle 3.3.4.4). Die großen Auslenkungsellipsoide dokumentieren die Möglichkeit der Kohlenstoffkette in seitlicher Richtung zu schwingen.

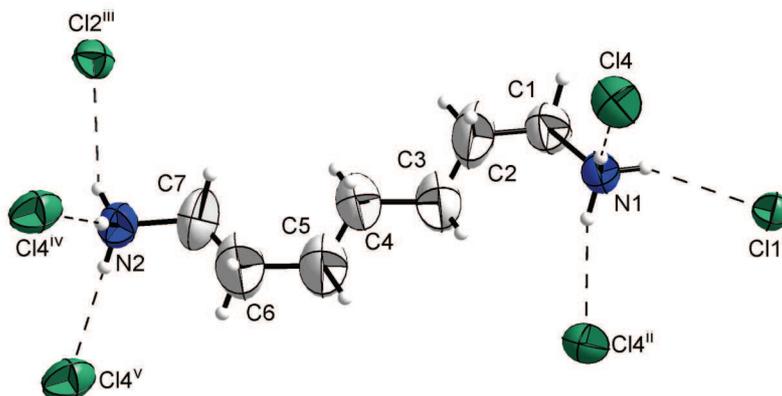


Abbildung 3.3.4.2: Das 1,7-Diammonioheptan-Kation mit seiner anionischen Umgebung. Die Kohlenstoffatome C1 bis C6 sind in *all-transoider* Konformation angeordnet. Das Kation ist durch Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Hexachloridoferrat(III)- und vier Chloridionen in den Festkörper eingebunden. [Symmetriecodierung: (i): $1/4-y, 1/4+x, 5/4-z$; (ii): $-1/4+y, 3/4-x, -1/4+z$; (iii): $1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$; (iv): $1/4+y, 3/4-x, 3/4-z$; (v): $3/4-y, 1/4+x, -3/4+z$.]

Tabelle 3.3.4.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **11**

Fe1-Cl1	2.4031(8)	Cl1-Fe1-Cl1 ⁱ	90.080(2)
Fe1-Cl2	2.3853(14)	Cl1-Fe1-Cl1 ⁱⁱ	175.72(4)
Fe2-Cl3	2.180(2)	Cl1-Fe1-Cl2	87.86(2)
N1-C1	1.480(6)	Cl1-Fe1-Cl2 ⁱⁱⁱ	92.14(2)
N2-C7	1.481(7)	Cl2-Fe1-Cl2 ⁱⁱⁱ	180.0
C1-C2	1.443(8)	Cl3-Fe2-Cl3 ⁱⁱ	107.11(16)
C2-C3	1.396(10)	Cl3-Fe2-Cl3 ^{iv}	110.66(8)
C3-C4	1.489(9)	N1-C1-C2	114.7(5)
C4-C5	1.351(10)	C1-C2-C3	120.3(7)
C5-C6	1.545(10)	C2-C3-C4	116.6(6)
C6-C7	1.267(10)	C3-C4-C5	117.3(7)
		C4-C5-C6	118.1(8)
		C5-C6-C7	122.2(8)
		C6-C7-N2	123.1(7)
N1-C1-C2-C3	-60.3(10)	C3-C4-C5-C6	-178.3(9)
C1-C2-C3-C4	-171.1(8)	C4-C5-C6-C7	42.6(17)
C2-C3-C4-C5	177.8(10)	C5-C6-C7-N2	169.8(9)

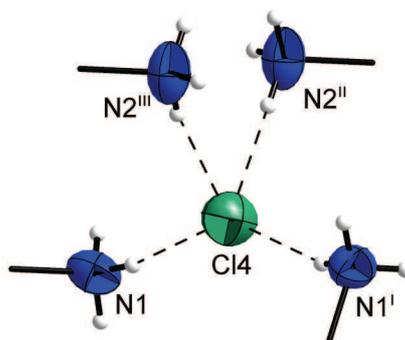
[Symmetriecodierung: (i): $-y+1/4, x+1/4, -z+5/4$; (ii): $-x, -y+1/2, z$; (iii): $y-1/4, -x+1/4, -z+5/4$; (iv): $-y+1/4, x+1/4, -z+1/4$.]

Tabelle 3.3.4.4: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrie von **11**

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H11...Cl1 ⁱ	0.89	2.52	3.228(3)	136.7
N1-H12...Cl4 ⁱⁱ	0.89	2.34	3.206(3)	163.4
N1-H13...Cl4	0.89	2.33	3.208(4)	169.1
N2-H21...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.89	2.48	3.289(3)	151.1
N2-H22...Cl4 ^{iv}	0.89	2.33	3.205(4)	167.5
N2-H23...Cl4 ^v	0.89	2.30	3.187(4)	172.9

[Symmetriecodierung: (i): $-y+1/4, x+1/4, -z+5/4$; (ii): $y-1/4, -x+3/4, z-1/4$; (iii): $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (iv): $y+1/4, -x+3/4, -z+3/4$; (v): $-y+3/4, x+1/4, z-3/4$.]

Das nicht koordinierende Chloridion (Abbildung 3.3.4.3) befindet sich in allgemeiner Lage. Es ist von vier Ammoniumgruppen verschiedener Kationen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Ammoniumgruppen fungieren als Wasserstoffbrückenbindungsdonoren. Durch diese Interaktionen trägt es zur Verbrückung der Komponenten des Festkörpers zu einem Gitter bei.

**Abbildung 3.3.4.3:** Das Chloridion ist von vier Ammoniumgruppen verschiedener Kationen verzerrt tetraedrisch umgeben.

[Symmetriecodierung: (i): $3/4-y, 1/4+x, 1/4+z$; (ii): $-1/4+y, 3/4-x, 3/4+z$; (iii): $3/4-y, -1/4+x, 3/4-z$.]

Die Hexachloridoferrat(III)-Anionen bilden mit den 1,7-Diammonioheptan-Kationen und den Chloridionen ein durch elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrückenbindungen zusammenhängendes Gerüst. Aus der speziellen Anordnung ergeben sich käfigartige Hohlräume, in denen Tetrachloridoferrat(III)-Anionen eingelagert sind (Abbildung 3.3.4.4). Diese befinden sich auf einer $\bar{4}$ -Position der Raumgruppe (Wyckoff-Position 4a). Dieses einfach geladene Komplexion besitzt eine leicht verzerrte tetraedrische Geometrie. Die Länge der Fe-Cl-Bindung beträgt 2.180(2) Å und die Winkel liegen im Bereich von 107.11(2)° bis

110.66(8)° (Tabelle 3.3.4.3) und liegen somit im erwarteten Bereich^[48]. Im Gegensatz zu den anderen anionischen Bestandteilen des Festkörpers ist das Tetrachloridoferrat(III)-Anion nicht über Wasserstoffbrückenbindungen mit 1,7-Diammonioheptan-Kationen verbunden. Die daraus resultierende hohe Beweglichkeit ist eine Erklärung für die hier vorgefundenen großen Auslenkungsellipsoide der Chloridoliganden.

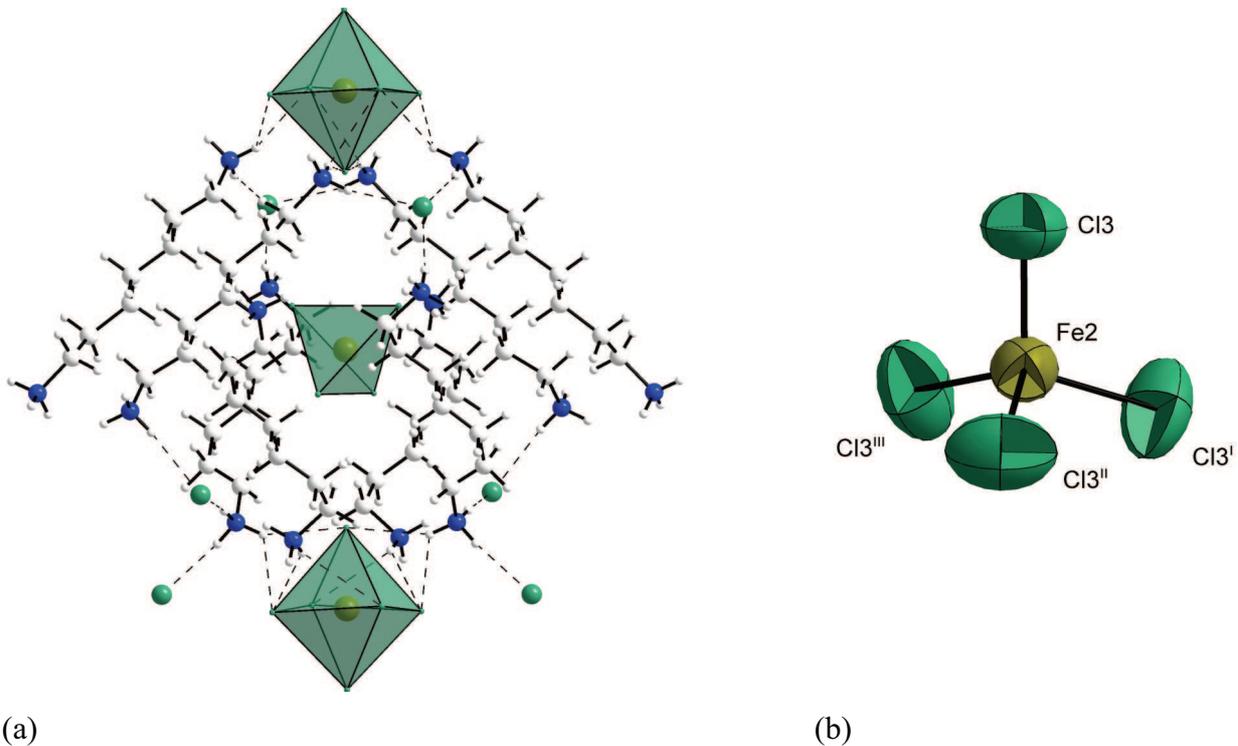


Abbildung 3.3.4.4: (a) Das Tetrachloridoferrat(III)-Anion befindet sich als Gastart in einem käfigartigen Arrangement des Wirtszernetzes, bestehend aus acht 1,7-Diammonioheptan-Kationen und zwei Hexachloridoferrat(III)-Anionen sowie Chloridionen.
 (b) Das eingelagerte Tetrachloridoferrat(III)-Anion ist an keinen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die großen Auslenkungsellipsoide dokumentieren die Beweglichkeit des Ions. [Symmetriecodierung: (i): $1/4-y, 1/4+x, 1/4-z$; (ii): $-1/4+y, 1/4-x, 1/4-z$; (iii): $-x, 1/2-y, z$.]

Aus der Gesamtanordnung der Einzelbausteine des Festkörpers (Abbildung 3.3.4.5) ergibt sich als charakteristisches Motiv eine säulenartige Anordnung der komplexen Anionen, bei der die beiden verschiedenen Chloridoeisen(III)-Komplexe abwechselnd entlang der kristallographischen c -Achse verlaufen. Parallel dazu verlaufen außerdem Kanäle, die von den organischen Kationen begrenzt werden und unbesetzt sind. Im hier beschriebenen anorganisch-organischen Hybridmaterial lassen sich also polare und unpolare Bereiche voneinander differenzieren.

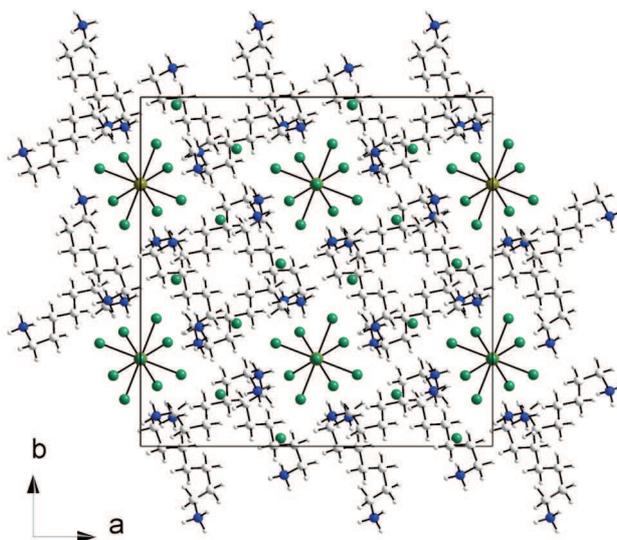


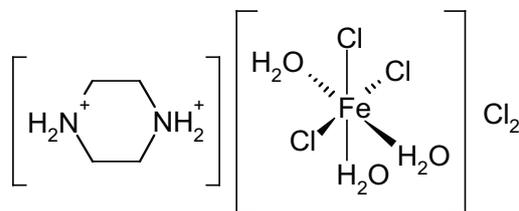
Abbildung 3.3.4.5: Die Elementarzelle von **11** mit Blick entgegen der [001]-Richtung. Die beiden Arten von Chloridoferrat(III)-Komplexionen sind säulenförmig entlang der *c*-Achse gestapelt. Aus dem Arrangement der stickstoffhaltigen organischen Kationen ergeben sich hydrophobe Bereiche im Festkörper, die sich ebenfalls entlang der *c*-Achse kanalartig erstrecken.

Spektroskopie

Das Infrarotspektrum von **11** weist die typischen Absorptionsbanden für die enthaltenen Diammonioalkankationen auf. Im Wellenzahlenbereich von etwa 3200 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} befinden sich starke Banden der verschiedenen Valenzschwingungen. Bei 3155 cm^{-1} und 3015 cm^{-1} liegen Absorptionsbanden großer Intensität, die den N-H-Valenzschwingungen der Ammoniogruppen zugeordnet werden können. Diese sind an schwachen, elektrostatisch unterstützten Wasserstoffbrückenbindung beteiligt, weshalb eine Rotverschiebung im Vergleich zur freien N-H-Valenzschwingung zu beobachten ist. Bei 2929 cm^{-1} und 2861 cm^{-1} liegen ebenfalls starke Absorptionsbanden der C-H-Valenzschwingungen. Bei 1585 cm^{-1} , 1502 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} und 1466 cm^{-1} befinden sich mittelstarke Absorptionsbanden der Spreizschwingungen der Ammoniogruppen. Im Wellenzahlenbereich unter 1400 cm^{-1} ist das für länger-kettige Alkylammonium-Kationen typische Bandenmuster verschiedener Deformations-, Kombinations- und Oberschwingungen zu erkennen.^[75]

Im zugehörigen Ramanspektrum treten erwartungsgemäß im Wellenzahlenbereich von unter 350 cm^{-1} drei charakteristische Linien des Hexachloridoferrat(III)-Ions auf. Die beobachtete starke Linie bei 328 cm^{-1} ist der total symmetrischen Streckschwingung ν_1 (A_{1g}) zuzuordnen. Die Linie bei 272 cm^{-1} ist der asymmetrischen Streckschwingung ν_2 (E_g) und die mittelstarke Linie bei 172 cm^{-1} ist der Deformationsschwingung ν_5 (F_{2g}) zuzuordnen.

3.3.5 Piperazinium-triaquatrichloridoferrat(III)-dichlorid,



12

Synthese und Kristallstrukturbestimmung

Durch Mischen einer konzentriert salzsauren Lösung von Eisen(III)-chlorid-hexahydrat mit einer ebenfalls konzentriert salzsauren Lösung von Piperazin und anschließendem isothermalen Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur werden nach ein paar Tagen zitronengelbe Kristalle von **12** erhalten. Diese verwitern langsam an Luft. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wird für das Beugungsexperiment aus der Mutterlauge entnommen und in ein Kapillarröhrchen eingeschlossen. Die Messung der Reflexe erfolgt auf einem STOE IPDS 1 Diffraktometer bei Raumtemperatur.

Die primäre Strukturlösung erfolgt mit der Patterson-Methode im zentrosymmetrischen Raumgruppentyp $P2_1/m$ und liefert die Positionen der Eisen- und Chloratome. Die Ortskoordinaten der Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome sowie der an den Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome werden aus sukzessiven Differenzfouriersynthesen erhalten. Die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome werden zunächst isotrop und dann anisotrop verfeinert. Die Längen der O-H-Bindungen werden dabei auf 0.84(1) Å eingeschränkt. Die Ortskoordinaten der zum Piperazinium-Kation gehörenden Wasserstoffatome werden mit einem geometrischen Reitermodell verfeinert. Die Bindungslängen C-H werden dabei auf 0.97 Å und die Bindungslängen N-H auf 0.90 Å festgelegt. Für die zugehörigen isotropen Auslenkungsparameter wird der 1.2fache Wert des isotropen Auslenkungsparameters des jeweiligen Kohlenstoff- oder Stickstoffatoms angenommen. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus können in der Restelektronendichtekarte zwei signifikante Elektronendichtemaxima in der Nähe des Eisenatoms ausgemacht werden (1.09 Å bzw. 1.13 Å von Fe1 entfernt).

Für den Datensatz wird eine Absorptionskorrektur^[57] basierend auf indizierten Kristallflächen durchgeführt, wodurch sich die Qualitätsindikatoren des Strukturmodells signifikant verbessern.

Tabelle 3.3.5.1: Kristalldaten und Angaben zur Strukturuntersuchung von **12**

Empirische Formel	C ₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ Cl ₅ Fe	
Molmasse [g mol ⁻¹]	375.30	
Temperatur [K]	291(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /m	
Gitterparameter [Å, °]	a = 6.8869(4)	
	b = 16.0545(10)	β = 112.559(7)
	c = 7.0762(5)	
Volumen [Å ³]	722.52(8)	
Z	2	
Röntgenographische Dichte [g cm ⁻³]	1.725	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.958	
F(000)	382	
Kristallabmessungen [mm ³]	0.45 x 0.29 x 0.1	
Messbereich θ [°]	2.54 bis 25.00	
Index-Bereich	-8 ≤ h ≤ 7, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 8	
gemessene Reflexe	10453	
unabhängige Reflexe	1328 (R _{int} = 0.0447)	
Vollständigkeit	100.0 %	
Verfeinerung	kleinste Fehlerquadrate	
Daten / Restraints / Parameter	1328 / 3 / 88	
S	1.040	
Finale R-Werte [I > 2σ(I)] ¹⁾	R ₁ = 0.0454, wR ₂ = 0.1047	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0518, wR ₂ = 0.1052	
Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³]	1.592 und -0.302	

¹⁾ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [(wF_o^2)^2]]^{1/2}$;

$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$

Diskussion

Die Verbindung **12** kristallisiert im Raumgruppentyp $P2_1/m$. Es handelt sich um eine ternäre Verbindung, in der die Piperazinium-Kationen, Triaquatrichloridoferrat(III)-Neutralkomplexe und Chloridionen im Verhältnis 1:1:2 vorliegen, was gut mit den Ergebnissen der Elementaranalyse in Einklang zu bringen ist. Der Triaquatrichloridoferrat(III)-Neutralkomplex befindet sich auf einer Spiegelebene (Wyckoff-Lage 2e). Der Komplex liegt in der meridionalen Konfiguration vor. Die Längen der Eisen-Chlor-Bindungen liegen im Bereich von 2.3135(11) Å bis 2.333(2) Å und die der Eisen-Sauerstoff-Bindungen liegen im Bereich von 2.043(6) Å bis 2.088(5) Å. Die Winkel der Liganden untereinander weichen erwartungsgemäß etwas von den für einen idealen homoleptischen Oktaeder angenommenen 90° ab. In der Literatur ist mit Diammoniobicyclooktan-triaquatrichloridoferrat(III)-dichlorid eine einzige Verbindung beschrieben, die einen solchen Neutralkomplex beinhaltet.^[79] Die dort angegebenen Werte für Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit den in **12** gefundenen Werten überein (Tabelle 3.3.5.2). Der Triaquatrichloridoferrat(III)-Neutralkomplex zeigt hohe Funktionalität hinsichtlich nicht-kovalenter Wechselwirkungen und ist durch die verschiedenen Liganden als ambifunktional zu bezeichnen. Jeder der drei Aqualiganden ist als Donorgruppe an zwei Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O-H \cdots Cl beteiligt. Zusätzlich fungieren die Chloridoliganden jeweils als Akzeptorgruppen für Wasserstoffbrücken des N-H \cdots Cl Typs. In beiden Fällen lassen sich die Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund der gefundenen Donor-Akzeptor-Abstände (Tabelle 3.3.5.3) jeweils als schwache Interaktionen ihrer Art klassifizieren.^[10]

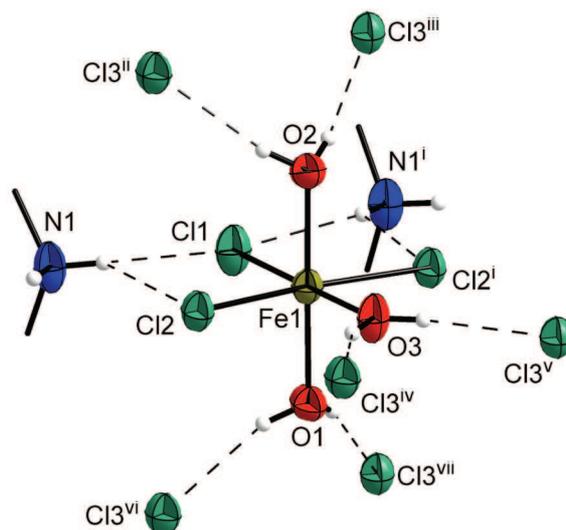


Abbildung 3.3.5.1: Der Triaquatrichloridoferrat(III)-Neutralkomplex ist über die Liganden in ein komplexes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen integriert.

[Symmetriecodierung: (i): $x, 3/2-y, z$; (ii): $2-x, 1-y, 1-z$; (iii): $2-x, 1/2+y, 1-z$; (iv): $2-x, 1-y, -z$; (v): $2-x, 1/2+y, -z$; (vi): $1-x, 1-y, -z$; (vii): $1-x, 1/2-y, -z$.]

Tabelle 3.3.5.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **12**

Fe1-O1	2.052(5)	O1-Fe1-O2	178.6(2)
Fe1-O2	2.050(5)	O1-Fe1-O3	88.9(2)
Fe1-O3	2.088(5)	O2-Fe2-O3	89.7(2)
Fe1-C11	2.333(2)	O1-Fe1-C11	91.53(15)
Fe1-C12	2.3139(11)	O1-Fe1-C12	90.00(4)
N1-C1	1.476(7)	O2-Fe1-C11	89.82(15)
C1-C2	1.496(8)	O2-Fe1-C12	89.89(4)
C2-N1 ⁱⁱ	1.475(7)	O3-Fe1-C11	179.56(16)
N1-C1-C2	110.3(4)	O3-Fe1-C12	85.13(4)
C1-N1-C2 ⁱⁱ	112.5(4)	C11-Fe1-C12	94.87(4)
N1 ⁱⁱ -C2-C1	110.4(4)	C12-Fe1-C12 ⁱ	170.26(7)
N1-C1-C2-N1 ⁱⁱ	-55.1(6)	C2 ⁱⁱ -N1-C1-C2	56.3(6)

[Symmetriecodierung: (i): x, -y+3/2, z; (ii): -x+1, -y+1, -z+1.]

Das Piperazinium-Kation hat kristallographisch induzierte Inversionssymmetrie und liegt in einer nahezu idealen Sesselkonformation vor (Abbildung 3.3.5.2). Die Kohlenstoff-Kohlenstoff bzw. Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen und entsprechenden Winkel stimmen gut mit den für das Chloridsalz des Kations bekannten Werten überein.^[80]

Das organische Kation ist mit beiden Ammoniogruppen jeweils über eine gegabelte Wasserstoffbrücke zum Triaquatrichloridoferrat(III)-Neutralkomplex und über eine einfache Wasserstoffbrücke zum nicht-koordinierenden Chloridion in den Festkörper integriert. Das Chloridion ist wiederum über drei Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O-H...Cl mit den Aqualiganden von drei symmetrieabhängigen Triaquatrichloridoferrat(III)-Komplexen gebunden und trägt so zur Vernetzung der Komponenten bei.

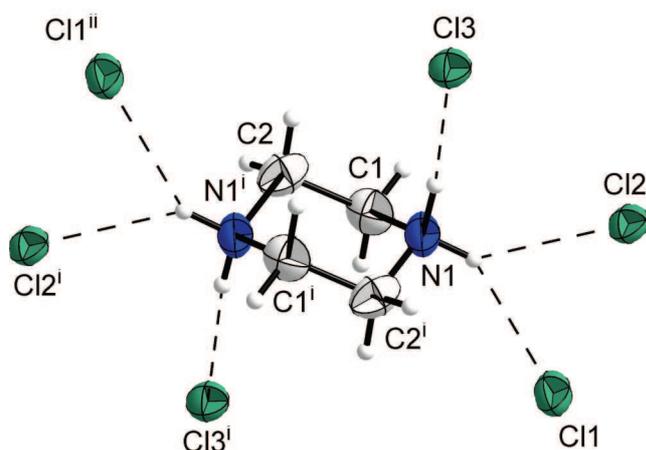


Abbildung 3.3.5.2: Das Piperazinium-Kation in der Sessel-Konformation besitzt Inversionssymmetrie. [Symmetriecodierung: (i): 1-x, 1-y, 1-z; (ii): 1-x, -1/2+y, 1-z.]

Tabelle 3.3.5.3: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrie von **12**

D-H...A	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H...A [°]
N1-H11...Cl3	0.90	2.27	3.165(4)	170.1
N1-H12...Cl1	0.90	2.58	3.372(4)	147.7
N1-H12...Cl2	0.90	2.57	3.192(4)	126.4
O1-H1...Cl3 ⁱ	0.84(1)	2.321(17)	3.121(4)	159(5)
O2-H2...Cl3 ⁱⁱ	0.84(1)	2.282(12)	3.105(4)	166(5)
O3-H3...Cl3 ⁱⁱⁱ	0.84(1)	2.389(16)	3.207(4)	165(6)

[Symmetriecodierung: (i): -x+1, -y+1, -z; (ii): -x+2, -y+1, -z+1; (iii): -x+2, -y+1, -z.]

Beim Vergleich mit der Festkörperstruktur von Piperaziniumdichlorid-monohydrat^[80] lässt sich der strukturelle Aufbau von **12** leicht ableiten. Der Festkörper des Chloridsalzes ist durch Schichten geprägt, welche sich aus über Wasserstoffbrückenbindungen mit Chloridionen verbrückten Piperazinium-Kationen aufbauen. Diese formal ungeladenen Schichten sind durch Wassermoleküle, die ebenfalls zu den Chloridionen Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen, mit einander verknüpft (Abbildung 3.3.5.3). Mit Bezug darauf lässt sich Verbindung **12** als eine Art Interkalationsverbindung^[68] beschreiben. Dort ist eine ähnliche schichtartige Anordnung der Piperaziniumionen gegeben. Anstatt von schichtverbrückenden Wassermolekülen sind Triaquatrichloridoferrat(III)-Neutralkomplexe im Festkörper eingelagert. Die sekundären Ammoniogruppen der Piperazinium-Kationen sind in **12** mit je einem nicht koordinierenden Chloridion und einem Neutralkomplex verbunden. Daraus ergibt sich eine Festkörperstruktur, die aus Schichten der anorganischen Eisenkomplexe aufgebaut ist, die entlang der kristallographischen *b*-Achse mit Schichten der Piperazinium-Kationen abwechselnd gestapelt sind. Die Triaquatrichloridoferrat(III)-Neutralkomplexe sind aufgrund der ambifunktionalen Eigenschaften hinsichtlich der Beteiligung an Wasserstoffbrücken für die hier gegebene Einlagerungsvariante prädestiniert. Somit lassen sich die Wassermoleküle und Chloridionen formal im Festkörper ersetzen.

Mit Erhöhung des Abstraktionsgrades lassen sich die Triaquatrichloridoferrat(III)-Komplexe näherungsweise als Kugeln betrachten, deren Mittelpunkte mit den Positionen der Eisenatome übereinstimmen. Diese Pseudokugeln liegen im Festkörper in einer nur leicht verzerrten hexagonal dichtesten Packung vor, deren sämtliche Oktaederlücken durch die Piperazinium-Kationen besetzt sind (Abbildung 3.3.5.4). Von diesem Blickwinkel aus besitzt die Festkörperstruktur von **12** Ähnlichkeit mit dem Nickelarsenid-Typ.

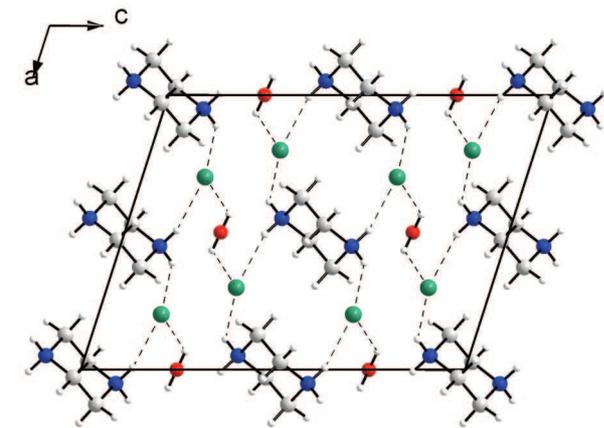
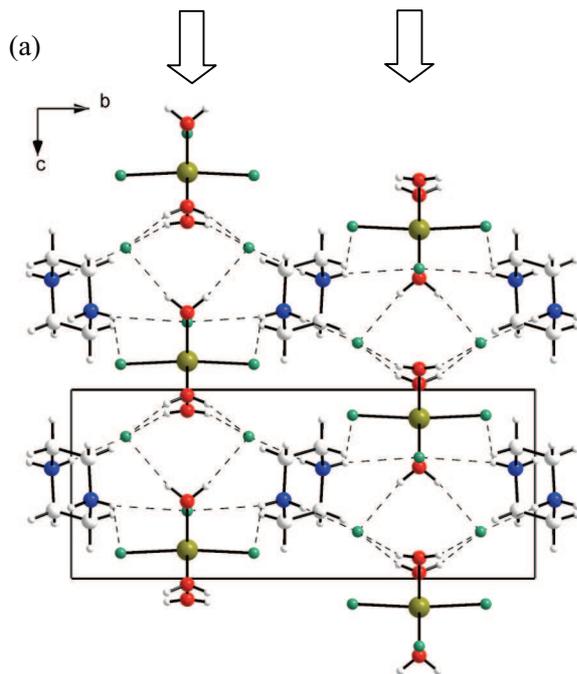
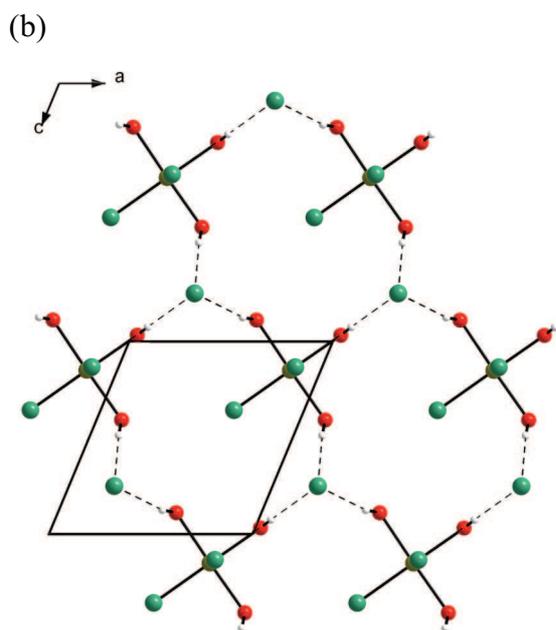


Abbildung: 3.3.5.3: (a) Piperazinium-dichlorid-monohydrat besitzt einen schichtartigen Aufbau.^[80]

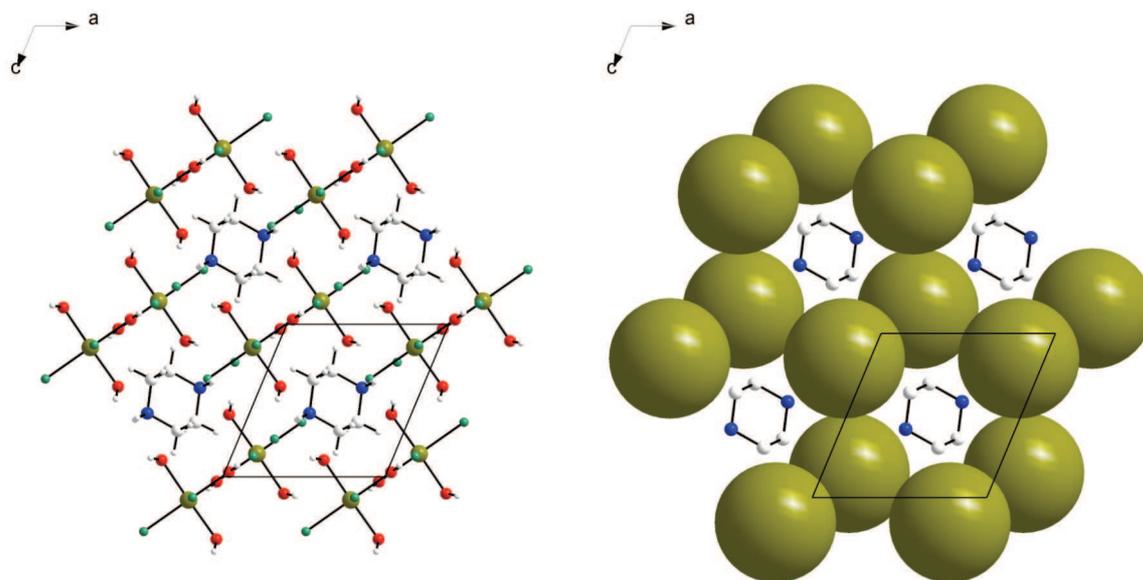


(b) Verbindung **12** lässt sich als Interkalationsverbindung von Piperazinium-dichlorid-monohydrat verstehen. Die zwischen die Schichten der Piperaziniumionen eingelagerten Triaquatrichloridoferrat(III)-Komplexe sind durch die Aqualiganden über Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O-H...Cl mit den Chloridionen verbunden. Den nichtkoordinierenden Chloridionen kommt mit Blick auf die supramolekulare Vernetzung der Komponenten des Festkörpers große Bedeutung zu, da jedes Chloridion eine Wasserstoffbrücke zu einem Piperaziniumion und einem Triaquatrichloridoferrat(III)-Komplex besitzt.



(c) Aus diesem Verknüpfungsmuster ergeben sich Schichten mit hexagonaler Pseudosymmetrie. Die Symmetrie wird hier durch die Form und parallele Ausrichtung der Triaquatrichloridoferrat(III)-Komplexe gebrochen. Die zuvor genannten Schichten sind dadurch über die organischen Kationen mit einander verbrückt. Die Schichten sind entlang der *b*-Achse gestapelt.

(c)



(a)

(b)

Abbildung 3.3.5.4: (a) Ausschnitt aus dem Festkörper von Verbindung **12** mit Blick entgegen der [010]-Richtung. (b) Abstraktion: Die Komplexe sind vereinfacht als Kugeln dargestellt, so dass deren hexagonal dichteste Packung gut erkennbar ist. Die organischen Kationen besetzen sämtliche Oktaederlücken.

Spektroskopie

Das Infrarotspektrum von **12** zeigt bei 3390 cm^{-1} eine breite Absorptionsbande mittlerer Intensität, die den O-H-Valenzschwingungen der Aqualiganden des Neutralkomplexes zuordnen ist. Die beobachtete Rotverschiebung im Vergleich zur freien O-H-Valenzschwingung bestätigt das Vorhandensein der aus der Kristallstrukturanalyse ermittelten schwachen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O-H \cdots Cl. Die starke Absorptionsbanden bei 3121 cm^{-1} und 3017 cm^{-1} sind den N-H-Valenzschwingungen des Piperazinium-Kations zuzuordnen. Ebenfalls starke Banden bei 2983 cm^{-1} und 2941 cm^{-1} gehören zu den C-H-Valenzschwingungen des organischen Kations. Im Wellenzahlenbereich von etwa 1640 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} befinden sich mittelstarke Absorptionsbanden der N-H-Spreizschwingungen. Der Bereich von 1400 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} zeigt die erwarteten Ober- und Kombinationsschwingungen des organischen Kations.

Im Ramanspektrum erkennt man eine starke Linie der symmetrischen Schwingung der *trans*-ständigen Chloridoliganden des Neutralkomplexes bei 332 cm^{-1} .

4 Diskussion

4.1 Elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrückenbindungssysteme in anorganisch-organischen Hybridmaterialien

Aus den Ergebnissen der zuvor beschriebenen Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **1** bis **12** sind einige Daten zu Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der untersuchten Verbindungsklassen zugänglich geworden. Auf Grundlage der kristallographisch bestimmten Donor-Akzeptor-Abstände erfolgt eine quantitative und qualitative Auswertung, sowie ein Vergleich mit bekannten Wasserstoffbrückenbindungssystemen. Die Positionen der Wasserstoffatome sind aus Gründen der Messmethodik und Aufbereitung mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet. Da deren Verfeinerung jedoch auf einer Kombination der real gemessenen Beugungsdaten und empirisch ermittelten Standardparametern beruhen, werden sie dennoch für die folgende Gegenüberstellung herangezogen.

Die elektrostatisch unterstützten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komponenten der entsprechenden Festkörper werden in der Literatur als selektive, strukturbestimmende Kräfte beschrieben.^[8] Es soll gezeigt werden, dass diese maßgeblichen Einfluss auf das Arrangement der Komponenten im Festkörper nehmen.

Die untersuchten Festkörperstrukturen beinhalten vier Typen dieser nicht-kovalenten Wechselwirkungen: N-H \cdots Cl, O-H \cdots Cl, N-H \cdots O, O-H \cdots O. Die beiden letztgenannten Typen spielen jedoch für die Verbindungsklasse eine untergeordnete Rolle, da sie im Fall N-H \cdots O nur in **4**, **5** und **7** vorkommen und der Typ O-H \cdots O nur in den kationischen Gastspezies zu finden ist.

Im Bezug auf die Selbstorganisation der Komponenten bei der Formierung der Festkörperstrukturen stehen die Bindungen der Typen N-H \cdots Cl und O-H \cdots Cl im Vordergrund. Dabei zeigen diese selektiven, gerichteten nicht-kovalenten Bindungen einen nicht zu unterschätzenden Einfluss. Beide Bindungstypen sollen im Folgenden genauer betrachtet werden.

4.1.1 Wasserstoffbrückenbindungen zu anorganischen Komplexionen und Chloridionen

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen liefern Daten zu 94 Wasserstoffbrücken des Typs $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$. Die zugehörigen Donor-Akzeptor-Abstände $\text{D}\cdots\text{A}$ liegen im Bereich von 3.087 Å bis 3.493 Å. Nach der Brown'schen Methode zur Ermittlung empirischer Bindungsordnungen^[10] sind die betreffenden Bindungen als schwach bis sehr schwach einzustufen. Die vorliegenden Daten zeigen innerhalb des beobachteten Wertebereiches nur geringe Korrelationen zwischen dem Abstand $d(\text{D}\cdots\text{A})$ und dem zugehörigen Winkel der Bindung $\angle(\text{D-H-A})$. Im Wertebereich von etwa 3.15 Å bis 3.45 Å für die $\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstände sind etwa 90 % der untersuchten Bindungen zu finden. Die zugehörigen Winkel $\angle(\text{D-H-A})$ zeigen in diesem Bereich nahezu statistisch verteilte Werte zwischen 130° und 180°.

In fast allen untersuchten Verbindungen sind zwei verschiedene Typen der Wasserstoffbrückenbindung $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ zu finden. Dies sind einerseits diejenigen Bindungen zu den Chloridoliganden der Halogenidometallat(III)-Anionen und andererseits solche, in denen die Ammoniogruppen mit den nicht komplexierenden Chloridionen interagieren.

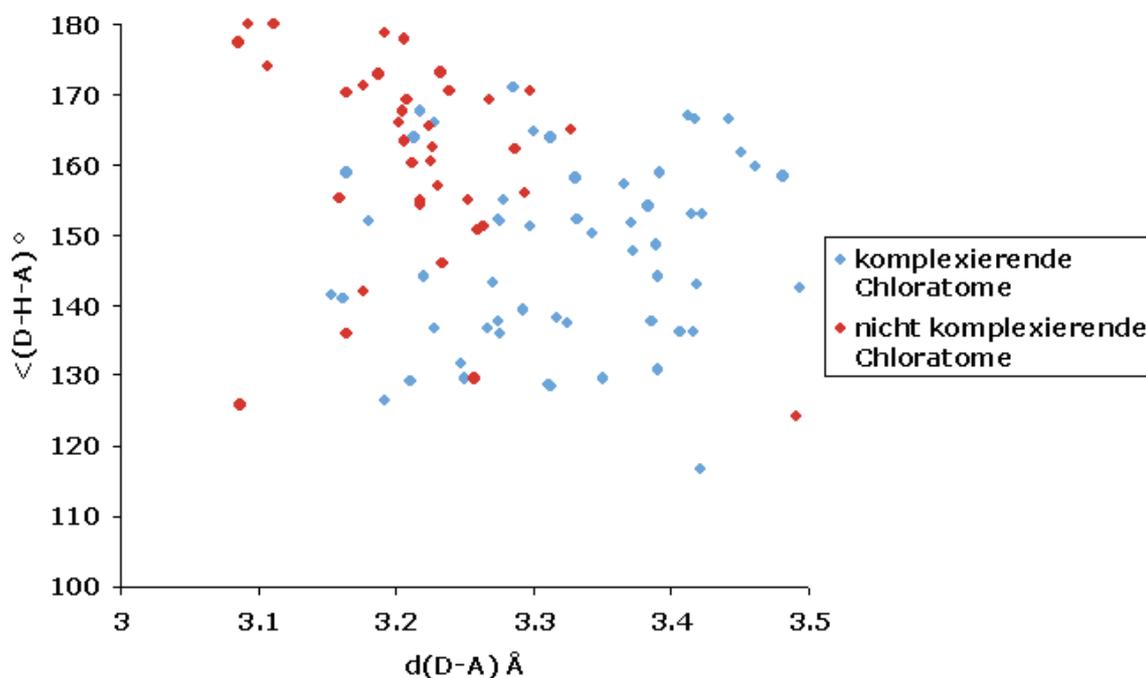


Abbildung 4.1.1.1: Streudiagramm der Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ der Verbindungen **1** bis **12**.

In der Stichprobe gehören 56 Wasserstoffbrücken zum Typ $\text{N-H}\cdots\text{Cl-M}$ und 38 Wasserstoffbrücken zum Typ $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$. Das Streudiagramm in Abbildung 4.1.1.1 zeigt beide Varianten

farblich differenziert dargestellt. Aufgetragen sind die jeweiligen Winkel $\angle(\text{D-H-A})$ gegen die zugehörigen Abstände $d(\text{D}\cdots\text{A})$.

Für die Bindungen, bei denen Chloridoliganden als Akzeptoren dienen, ist eine größere Streuung im Bezug auf den $\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstand zu finden. Die Durchschnittswerte für $d(\text{D}\cdots\text{A})$ liegen bei $3.32(9)$ Å für komplex gebundene Chloridionen und bei $3.21(8)$ Å für nicht komplexierende Chloridionen. Nicht komplexierende Chloridionen haben eine etwas höhere Ladungsdichte als komplex gebundene Chloridoliganden, da hier ein Teil der Elektronendichte in die koordinative Bindung zum Metallzentrum des Komplexes eingeht. Dadurch lässt sich der wenn auch geringe Unterschied erklären.

Die unkomplexierten Chloridionen sind daher etwas stärkere Lewis-Basen und somit auch stärkere Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren. Die gefundenen Durchschnittswerte für die Donor-Akzeptor-Abstände dieser Bindungen sind daher etwas kleiner, d.h. die Bindungen sind im Durchschnitt etwas stärker. Die Wasserstoffbrückenbindungen zu freien Chloridionen und zu den Chloridoliganden der Komplexionen stehen in Konkurrenz zu einander. Im Hinblick auf den Selbstorganisationsprozess, dem die Komponenten bei der Kristallisation unterworfen sind und der durch gerichtete selektive Interaktionen abläuft, ist dies eine interessante Feststellung.

In den untersuchten Verbindungen sind einige (24 von 118) elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ zu finden. Diese zeigen auf den ersten Blick im direkten Vergleich zum Typ $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ eine etwas größere Streuung der $\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstände mit Werten zwischen 2.98 Å und 3.55 Å. Erwartungsgemäß sind die Bindungen zu den Diaquahydrogenium-Kationen aufgrund der stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen jeweils geladenen Donor- und Akzeptorgruppen stärker als die Bindungen zu den Wassermolekülen. Das Streudiagramm in Abbildung 4.1.1.2 verdeutlicht diesen Aspekt. Die Durchschnittswerte für die Donor-Akzeptor-Abstände für die Bindungen der Wassermoleküle zu den Akzeptorgruppen liegen bei $3.36(15)$ Å. Im Gegensatz dazu liegt der durchschnittliche Donor-Akzeptor-Abstand für entsprechende Bindungen der Diaquahydrogenionen bei $3.12(7)$ Å. Auch in diesem Fall ist zu beobachten, dass die entgegengesetzte Ladung der Donor- und der Akzeptorgruppe die Wasserstoffbrückenbindung verstärkt.

Es gibt jedoch Überschneidungen der Wertebereiche. Die schwächsten gefundenen Bindungen der kationischen Wasserspezies sind bezüglich ihrer Stärke mit den stärksten gefundenen Bindungen der Kristallwassermoleküle vergleichbar.

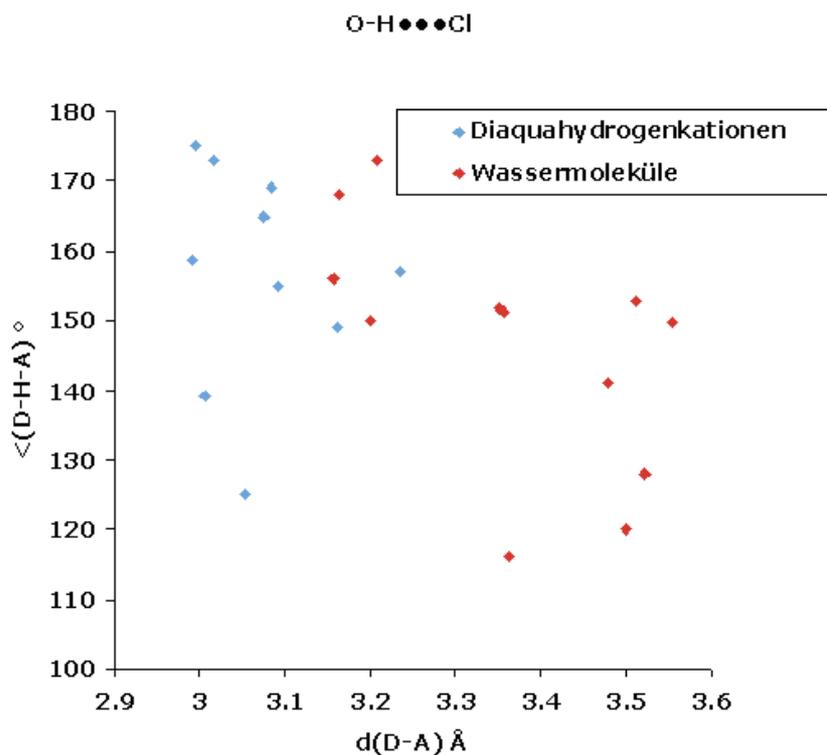


Abbildung 4.1.1.2: Streudiagramm der Wasserstoffbrückenbindungen des Typs O-H•••Cl

Sogenannte Gast-Spezies sind in den Verbindungen **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **8** und **10** zu finden. Die Wasserstoffbrückenbindungssysteme der Gast-Spezies, zu denen hier einzelne und über Wasserstoffbrücken zusammenhängende Wassermoleküle, sowie H_5O_2^+ -Ionen gezählt werden können, werden hier der Vollständigkeit halber aufgeführt. Trotz der geringen Datenmenge bestätigen sich die erwarteten Unterschiede in den Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen zwischen Wassermolekülen und Diaquahydrogen-Kationen (Abbildung 4.1.1.3). Die gefundenen Durchschnittswerte für Bindungen der Diaquahydrogen-Kationen liegen bei $2.41(3)$ Å und stimmen somit gut mit den bekannten Werten für derartig starke O-H•••O Wasserstoffbrücken überein. Der Durchschnittswert für Donor-Akzeptor-Abstände von Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen liegt bei $2.77(3)$ Å und damit in der Nähe des für EisI_h bekannten Wertes. Beide Fälle unterscheiden sich natürlich deutlich im Bezug auf die Bindungsstärke.

Die Wasserstoffbrücken des Typs N-H•••O sind in den untersuchten Verbindungen ausschließlich zwischen sekundären Ammoniogruppen und Wassermolekülen gefunden worden. Der zugehörige durchschnittliche Donor-Akzeptor-Abstand beträgt $2.73(2)$ Å.

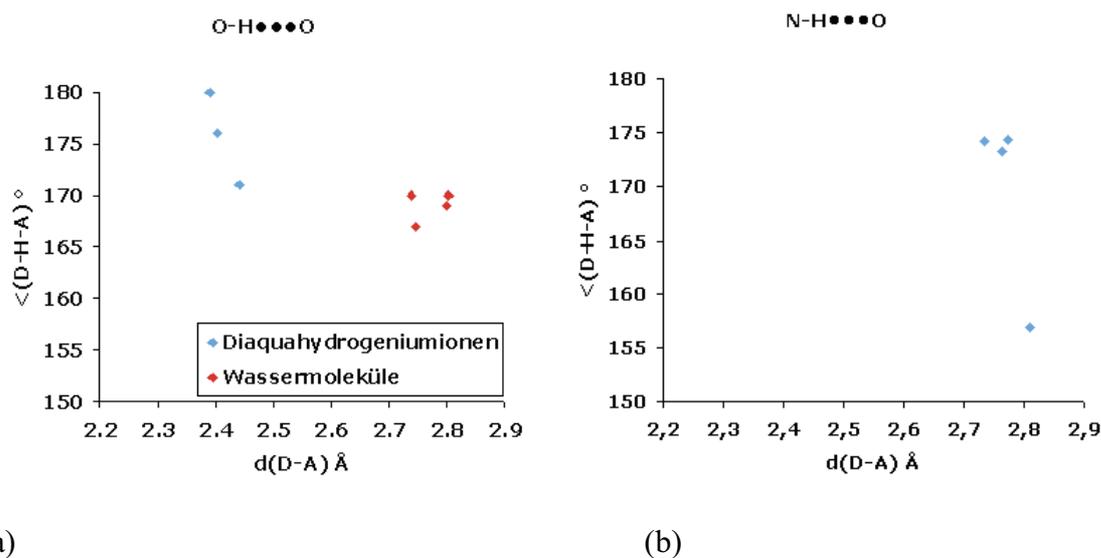


Abbildung 4.1.1.3: Streudiagramme der Wasserstoffbrückenbindungen der Typen (a) O-H...O mit Wassermolekülen bzw. Säurespezies als Donor und (b) N-H...O

4.1.2 Konkurrenz innerhalb der Wasserstoffbrückenbindungssysteme

Die Konkurrenzsituation lässt sich durch die relative Bildungswahrscheinlichkeit der jeweiligen Bindungen quantifizieren.^[8] Der prozentuale Anteil eines bestimmten Bindungstyps im Bezug auf die Gesamtzahl der Bindungstypen der erhobenen Daten entspricht der Bildungswahrscheinlichkeit. Um einen bestimmten Wasserstoffbrückentyp D-H...A gezielt als „Werkzeug“ für die kontrollierte Beeinflussung der Festkörpersynthese im Sinne des Crystal Engineering durch molekulare Erkennung einsetzen zu können, sollte diese Interaktion eine hohe Bildungswahrscheinlichkeit im Vergleich zu konkurrierenden, ebenfalls im System möglichen Interaktionen aufweisen.

Insgesamt 24 Bindungen des Typs O-H...Cl und 94 Bindungen des Typs N-H...Cl zu komplexierten und unkomplexierten Chloridionen sind durch die Untersuchungen zugänglich geworden. Die Bindungen des erstgenannten Typs haben im Rahmen der gegebenen Datenmenge eine Bildungswahrscheinlichkeit von 24/118 (= 20,3 %). Diese liegt deutlich unter derjenigen des N-H...Cl-Typs mit 94/118 (= 79,7 %). Dabei ist hier zunächst außer Acht gelassen, ob Liganden oder nicht komplexierte Chloridionen als Akzeptoren fungieren.

Für das System bedeutet dies, dass die Lösemittelspezies als Wasserstoffbrückendonoren im Vergleich zu den organischen stickstoffhaltigen Kationen eine untergeordnete Rolle spielen und bestätigt die Vermutung, dass die entsprechenden Spezies in erster Linie Lücken im Festkörperverband auffüllen. Darüber hinaus deckt sich dies mit der Beobachtung, dass in

einigen der Strukturen keine Lösemittelspezies eingebaut sind, obwohl sämtliche Kristallisationsreaktionen aus wässriger Lösung erfolgen.

Da die organischen Kationen deutlich häufiger als Donorgruppe fungieren, ist als Nächstes zu prüfen, ob Unterschiede bzgl. der bevorzugten Akzeptorgruppe bestehen. Die Bildungswahrscheinlichkeit von Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-H...Cl-M beträgt für die erhobenen Daten 56/94 (= 59.6 %) im Vergleich zu Bindungen des Typs N-H...Cl mit 38/94 (= 40.4 %). Die dreifach negativ geladenen Komplexionen sind als statistisch als Akzeptoren bevorzugt. Diese Bindungswahrscheinlichkeiten unterstreichen aber gleichzeitig auch den Einfluss der in die Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke integrierten Chloridionen auf die Festkörperstrukturen der Verbindungen.

Das statistische Verhältnis für Komplexionen und Chloridionen als Akzeptoren stimmt etwa auch mit dem entsprechenden für O-H...Cl Bindungen beobachteten Verhältnis überein. Hier sind in 16 von 24 Fällen (66.6 %) die Bindungen zu Komplexionen und in 8 von 24 Fällen (33.3 %) die Bindungen zu nicht komplexierten Chloridionen vorzufinden. Insgesamt sind 61.1 % der Wasserstoffbrücken zu den Komplexionen und 38.9 % zu nicht komplexierenden Chloridionen gerichtet.

Abschließend lassen sich noch die Bildungswahrscheinlichkeiten der Wasserstoffbrücken von N-H- und O-H-Gruppen zu den Komplexionen gegenüberstellen. Der Vergleich der Bindungen zu den Komplexionen zeigt eine deutlich höhere Bildungswahrscheinlichkeit der Bindung des Typs N-H...Cl-M mit 56/72 (= 77.8 %) gegenüber O-H...Cl-M mit 16/72 (= 22.2 %). Somit kann phänomenologisch gezeigt werden, dass die Bindung N-H...Cl-M tatsächlich selektiv bevorzugt (wenn auch nicht überragend) zur Bildung der supramolekularen Komplexe beiträgt bzw. diese bevorzugt bildet. Die Bildungswahrscheinlichkeiten der strukturelevanten Wasserstoffbrücken der Stichprobe sind in Tabelle 4.1.2.1 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4.1.2.1: Bildungswahrscheinlichkeiten der strukturelevanten Wasserstoffbrückenbindungstypen auf Grundlage der in der Stichprobe enthaltenen Anzahlen

	Akzeptor		
	Komplexion	Chloridion	insgesamt
Donor			
N-H	47.5 %	32.2 %	79.7 %
O-H	13.6 %	6.7 %	20.3 %
insgesamt	61.1 %	38.9 %	

4.2 Die Umgebung der oktaedrischen Komplexionen

Oktaedrische Komplexionen von dreifach positiv geladenen Übergangsmetallionen mit Halogenidoliganden eignen sich als Bausteine, um gemeinsam mit stickstoffhaltigen organischen Kationen anorganisch-organische Hybridmaterialien aufzubauen. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Fähigkeit, selektiv Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $N-H \cdots Cl-M$ auszubilden. Dies konnte im vorhergehenden Abschnitt gezeigt werden. Das jeweilige Hexachloridometallat(III)-Anion fungiert dabei als multipler Bindungsakzeptor und trägt so zur Vernetzung der ionischen Komponenten im Festkörper bei.

In den in dieser Arbeit untersuchten Festkörpern sowie in bereits in der Einleitung erwähnten strukturchemisch charakterisierten Verbindungen ist eine verallgemeinerbare Tendenz erkennbar. Die jeweiligen Wasserstoffbrückenbindungsdonoren der organischen Kationen ordnen sich idealerweise so an, dass sich ein Arrangement um das Komplexion herum ergibt, in dem sich die Donoren auf den Ecken eines gedachten Würfels befinden.

Der Vergleich der Positionen der Ammoniogruppen zeigt Unterschiede, die mit dem Substitutionsgrad der jeweiligen Gruppe korrelieren. Die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen bestätigen das in der Einleitung beschriebene Modell, nach dem primäre Ammoniogruppen sich günstiger zum Komplexion hin anordnen können als sekundäre Ammoniogruppen. Noch ungünstiger ist die Situation, wenn diese sekundären Ammoniogruppen innerhalb des Kations nah benachbarte Ammoniogruppen haben. Bei β -benachbarten Ammoniogruppen ist dies besonders ungünstig, wie Verbindung **6** zeigt (Abbildung 4.2.2). Als einzige Ausnahme unter den untersuchten Verbindungen findet man in **6** eine unvollständige Besetzung der *Bindungsstellen*. Der *supramolekulare Komplex* ist hier stark verzerrt: Vier primäre Ammoniogruppen überkappen die ihnen zugewandeten Oktaederflächen, und zwei sekundäre Ammoniogruppen überkappen Oktaederkanten, so dass vier der Oktaederflächen aus sterischen Gründen nicht überkappt werden können. Die kurzen Spacergruppen, wie in den Verbindungen **6** und **7** haben eine geringe Flexibilität der Abstände der funktionalen Gruppen zur Folge.

Bei den *supramolekularen Komplexen* in den Verbindungen **4** und **5** findet man geringere Verzerrungen. Die Propylengruppen bewirken, dass sich die Kationen flexibler in den Festkörper integrieren und die Wasserstoffbrückenbindungsdonoren günstiger um die komplexen Anionen herum positionieren. Die benachbarten Ammoniogruppen befinden sich hier in γ -Position zu einander. Die Donorgruppen können die Oktaederflächen überkappen und einzelne Wassermoleküle können kleine Lücken im Festkörper auffüllen. Insgesamt

beeinflussen die konformelle Flexibilität sowie Sterik der organischen Kationen den Verzerrungsgrad des Arrangements.

In den Verbindungen **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **8** und **10** ist zu beobachten, dass die nicht von Stickstoffatomen besetzten Positionen durch Wassermoleküle oder Hydroniumionen aufgefüllt werden. Diese sind kleiner als die letztendlich um die Bindungsstellen konkurrierenden funktionellen Gruppen der Kationen und somit in der Lage, die Lücken im Festkörper aufzufüllen. In den Verbindungen **1** und **2** ist dies besonders deutlich. Nur in den Verbindungen **9** und **11** sind die Komplexe jeweils ausschließlich von Ammoniumgruppen umgeben.

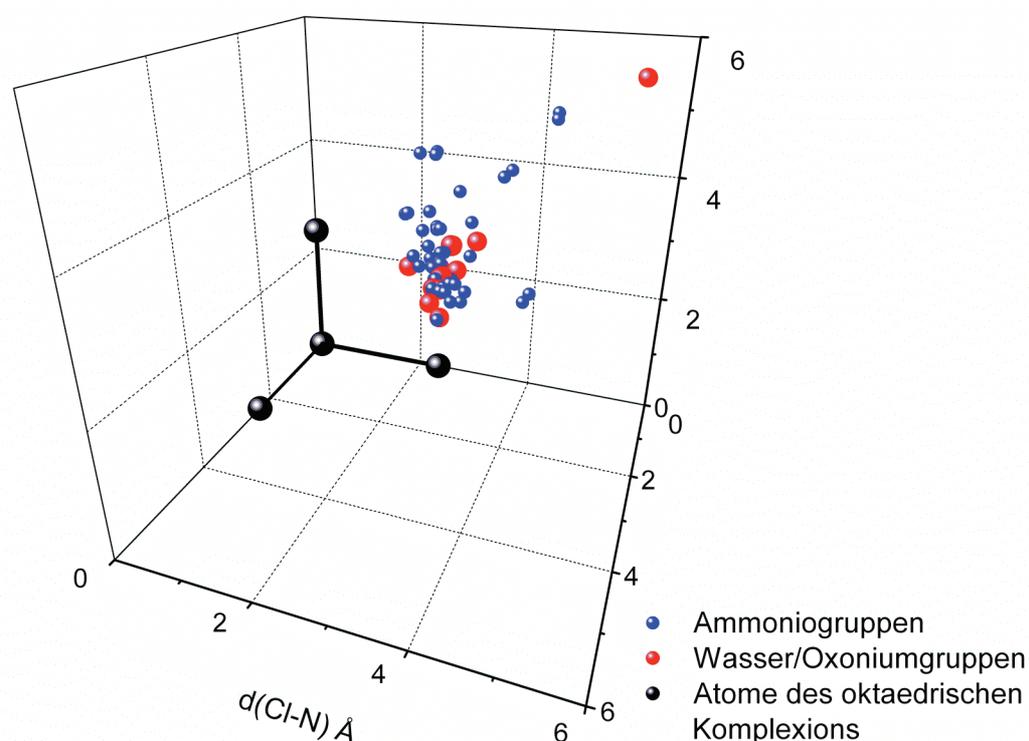
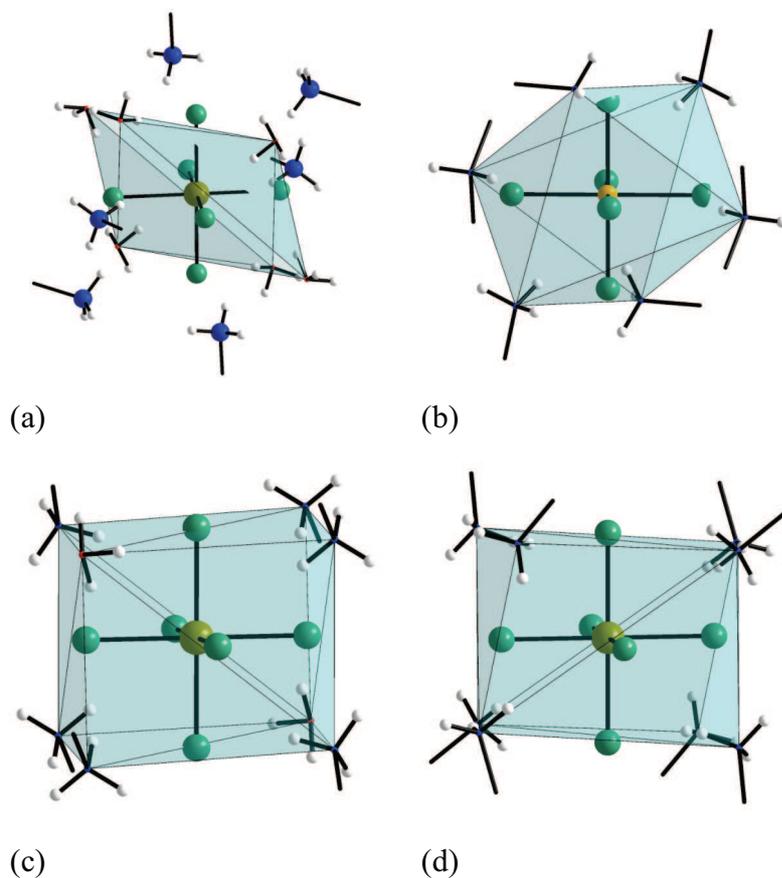


Abbildung 4.2.1: Das Streudiagramm zeigt die relativen Positionen der Wasserstoffbrückenbindungsdonorgruppen der Verbindungen **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10** und **11**. Aufgetragen sind die Abstände der jeweiligen Donorgruppe zu den drei nächsten Liganden des Komplexions in Å. Der Ausschnitt zeigt einen Oktanten um das Komplexion herum. Die Sauerstoffatome zeigen dabei eine gute Übereinstimmung bezüglich der entsprechenden Abstände (bis auf eine Ausnahme). Die Ammoniumgruppen zeigen eine stärkere Streuung. Bei den deutlich abweichenden Positionen handelt es sich um sekundäre Ammoniumgruppen. Dass sich sowohl O als auch N jeweils ähnlich weit von den Komplexionen entfernt anordnen unterstreicht den Aspekt der „Bindungsstellen-Konkurrenz“.

**Abbildung 4.2.2:**

Exemplarische Beispiele der *supramolekularen Komplexe*

(a) In Verbindung **1** verhindert die aufwändige Sterik des Tris(2-ammonioethyl)-ammoniumions, dass die Ammoniumgruppen *Bindungsstellen* besetzen. Statt dessen sind *Bindungsstellen* von Wassermolekülen besetzt

(b) In Verbindung **6** bewirkt die Sterik des Kations ebenfalls eine Verzerrung. **1** und **6** bilden damit aber die Ausnahme.

(c) Verbindung **8** und (d) Verbindung **9** zeigen jeweils nahezu unverzerrte Varianten der *supramolekularen Komplexe*

Die Anordnung der komplexen anorganischen Anionen und der Wasserstoffbrückendonorguppen zu *supramolekularen Komplexen* ist von großer Bedeutung für den Aufbau der jeweiligen Festkörper. In **8**, **9** und **10** sind die *supramolekularen Komplexe* jeweils durch gemeinsame Ammoniumgruppen verknüpft. Es ergeben sich Stränge von über Kanten verknüpften *supramolekularen Komplexen*, die parallel zu einander durch den gesamten Kristall verlaufen. Die verschieden langen Spacer-Gruppen der organischen Kationen tragen jeweils zur Aufweitung der Bereiche bei.

In **9** sind die Synthone zu Strängen verknüpft (Abbildung 4.2.3). Diese sind über die zusätzlichen H-Brücken mit den nicht koordinierenden Chloridionen zu Schichten verknüpft. Die Kationen (bzw. Alkylketten) sind hier fast senkrecht zu den Schichten angeordnet.

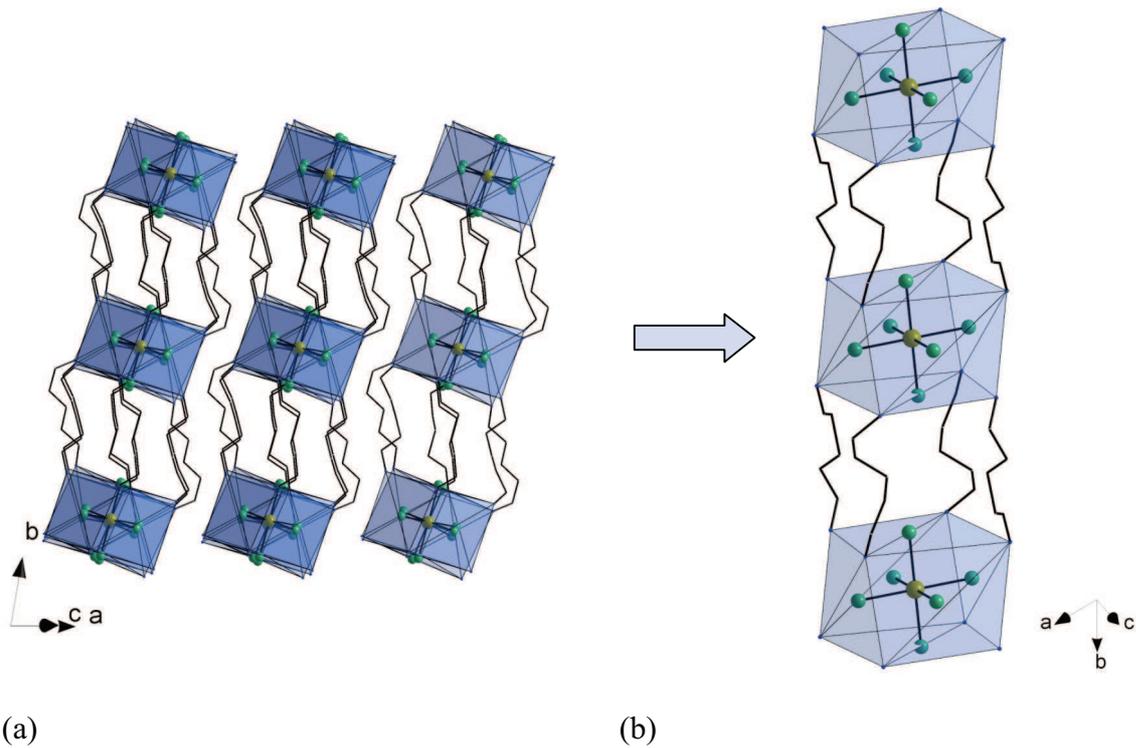
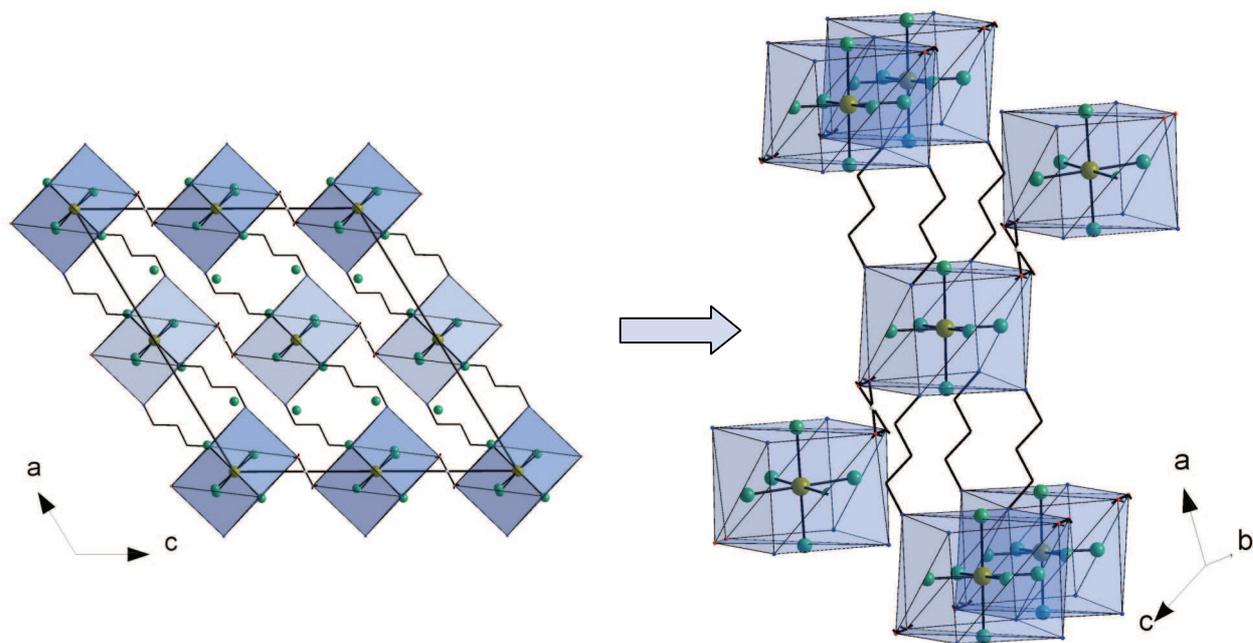


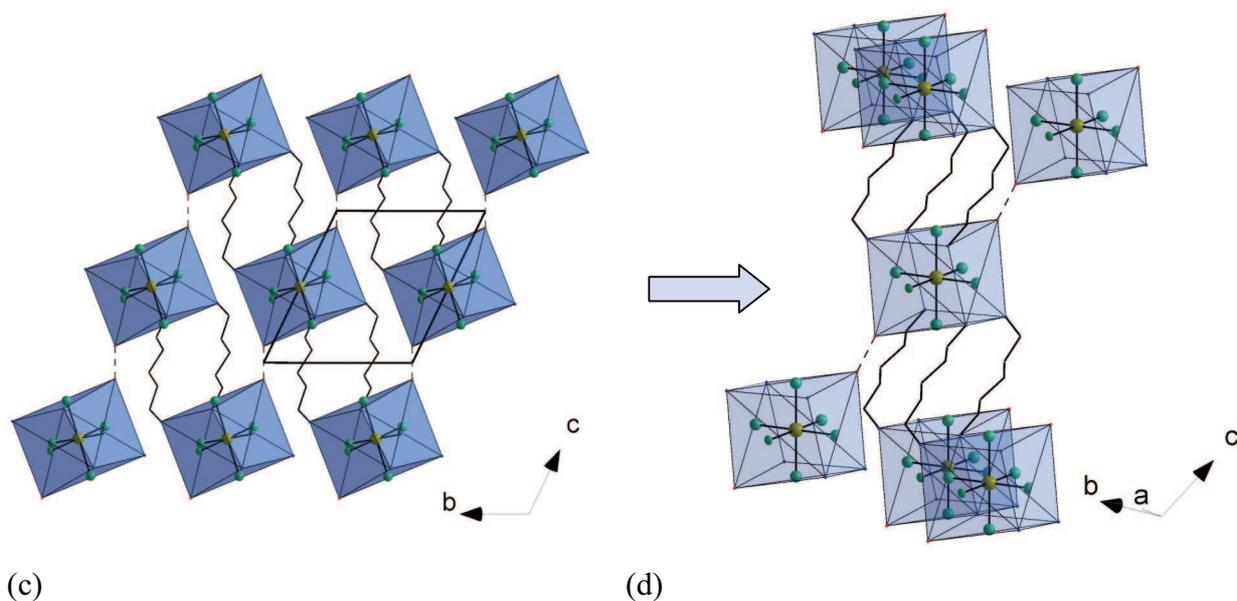
Abbildung 4.2.3: (a) Verbindung **9** enthält keine Gastspezies. Die Verknüpfung erfolgt hier über weitere Wasserstoffbrückenbindungen der Ammoniumgruppen zu nicht koordinierenden Chloridionen. Der Festkörper weist eindeutig differenzierbare anorganische und organische Bereiche auf.
(b) Der gewählte Ausschnitt zeigt wie das Zusammenspiel der verschiedenen Funktionsgruppen der *supramolekularen Komplexe* und der Spacergruppen den Aufbau des Festkörpers bestimmt.



(a)

(b)

Abbildung 4.2.4: Die Orientierungen der kubischen *supramolekularen Komplexe* der Verbindungen **8** und **10**. Die organischen Kationen sind abstrahiert dargestellt. (a) & (c) Die abstrahiert als Würfel dargestellten *supramolekularen Komplexe* sind in Blickrichtung über Kanten mit einander zu Strängen verknüpft. In den säurespezieshaltigen Verbindungen **8** und **10** sind diese Stränge jeweils unter einander durch die Diaqua-hydrogen-Kationen zu Schichten verknüpft. (b) und (d) Die grundsätzliche Verknüpfung stimmt in beiden Verbindungen überein. Die längere Kohlenstoffkette des 1,5-Diammoniopentan-Kations in **10** ist sterisch anspruchsvoller als das 1,3-Diammoniopropan-Kation in **8**. Die *supramolekularen Komplexe* sind im Vergleich zu **8** stärker gegen einander verdreht.



(c)

(d)

Die kubisch umgebenen Komplexionen in **8** und **10** sind in Strängen angeordnet, die in Abbildung 4.2.4 senkrecht zur Zeichenebene verlaufen. Die gewählte Darstellungsform mit hervorgehobenen *supramolekularen Komplexen* verdeutlicht einerseits den Charakter als Hybridmaterialien und andererseits die Funktionsweisen der eingesetzten Komponenten. Die anorganischen Komplexionen sind multiple Bindungsakzeptoren für selektive Wasserstoffbrückenbindungen und erfüllen somit ihre Funktion als Linker. Die α,ω -Diammonioalkankationen erfüllen Spacer-Funktionen. In diesem Zusammenhang wird deutlich, dass im Falle von **8** und **10** die vorhandenen H_5O_2^+ -Ionen eigentlich mehr als nur Gast-Spezies sind. Auch sie tragen als bifunktionale verknüpfende Bausteine zum Arrangement im Festkörper bei.

Beim Vergleich der säurehaltigen Verbindungen **8** und **10** zeigt sich, dass sich die Packung der Komponenten in beiden Verbindungen nur geringfügig unterscheidet. Die kettenförmigen Kationen in **10** weichen etwas von der *all-trans*oiden Konformation ab, dadurch verkürzt sich der Abstand der Ammoniogruppen im Kation etwas. Die Komplexionen sind hier zudem etwas gegeneinander verkippt. Die Abstände der Komplexionen zu einander unterscheiden sich nur relativ gering.

4.3 Einige Packungsmotive der untersuchten Verbindungen im Vergleich

4.3.1 Crystal Engineering von Alkylammoniumhexachloridorhodaten(III)

Im folgenden Abschnitt werden die strukturellen Verwandtschaftsbeziehungen der untersuchten Verbindungen verdeutlicht. Es wird eine hierarchische Ordnung aufgestellt, die an der zunehmenden Komplexität der kationischen Bausteine orientiert ist. In Abbildung 4.3.1.1 ist zunächst eine hierarchische Ordnung der kationischen Bausteine dargestellt.

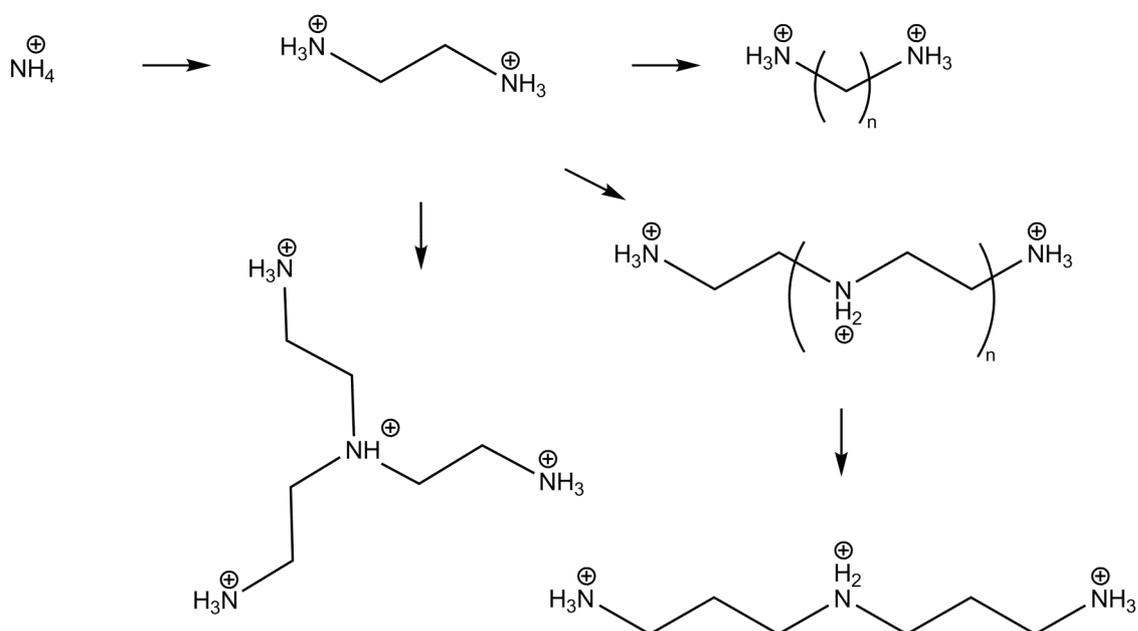


Abbildung 4.3.1.1: Ausgehend vom Ammonium-Kation lassen sich die kationischen Bausteine durch formale Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome der Ammoniumgruppen ableiten.

Ausgehend von Triammoniumhexachloridorhodat(III)-monohydrat^[28] lassen sich strukturelle Ähnlichkeiten der aus Schichten der anorganischen Anionen sowie der organischen Kationen aufgebauten Festkörper ableiten. Dabei spielt eine entscheidende Rolle, wie die im Festkörper enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Kationen gestaltet sind.

Der Einsatz von α,ω -Diammonioalkan-Kationen, die als Varianten des Ammonium-Kations durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein $-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_3^+$ -Segment anzusehen sind, liefert wie bereits erwähnt schichtartig aufgebaute Festkörper. Diese zeichnen sich durch Schichten der anorganischen Hexachloridorhodat(III)-Anionen und Schichten der Alkylammonium-Kationen aus, die abwechselnd gestapelt sind. Die Länge der $-(\text{CH}_2)_n$ -Spacer-Gruppen entscheidet über den Abstand der anionischen Schichten zu einander.

In der Hierarchie der Verbindungsklasse stellt das Bis(1,2-diammonioethan)-hexachloridorhodat(III)-monohydrat^[32] im Bezug auf Crystal Engineering einen Ausgangspunkt dar, von dem aus sich weiter differenzierte Festkörperstrukturen ableiten lassen.

Die Erweiterung der Funktionalität der kationischen Bausteine kann dadurch erfolgen, dass das 1,2-Diammonioethan-Kation formal durch Substitution eines Wasserstoffatoms einer Ammoniogruppe um ein $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ -Segment verlängert wird. Die Verbindungen Diethyltriammonium-hexachloridorhodat(III)^[35] und Triethyltetraammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid (Verbindung **6**) enthalten derart verlängerte Kationen der allgemeinen Formel $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2)_n\text{NH}_3]^{(2+n)+}$ ($n = 1, 2$). Die zusätzlichen Azonia-Gruppen bewirken durch die entsprechenden zusätzlichen Wasserstoffbrücken-Donorfunktionen einen erhöhten Vernetzungsgrad der Schichten. Tendenziell sind die anorganischen Schichten in den Verbindungen etwa gleich weit von einander entfernt. Die Kationen ordnen sich dabei zwischen den Schichten an. Es ist zu erwarten, dass längere verwandte Kationen ($n > 2$) sich helical zwischen den Schichten anordnen.

Vom 1,2-Diammonioethan-Kation ausgehend erhält man durch die formale Substitution zweier Wasserstoffatome einer Ammoniogruppe gegen zwei $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ -Segmente das Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kation. Seine dreizählige Symmetrie ist, wie die Verbindungen **1** bis **3** zeigen, auf die Festkörpersymmetrie übertragbar. Die Kationen besetzen dreizählige Lagen der entsprechenden Raumgruppentypen.

Die vorgestellten Möglichkeiten zur Variation der kationischen Bausteine lassen sich mit einander kombinieren. Das Dipropyltriammonium-Kation besitzt eine Azonia-Gruppe die zur Vernetzung der Komponenten in Verbindung **5** beiträgt. Die um eine Methylen-Gruppe verlängerte Spacergruppe $-(\text{CH}_2)_3-$ sorgt für eine gewisse Aufweitung der Festkörperstrukturen, so dass sich in diskreten Lücken Wassermoleküle einlagern können.

Das Diagramm in Abbildung 4.3.1.2 verdeutlicht diese Zusammenhänge noch einmal.

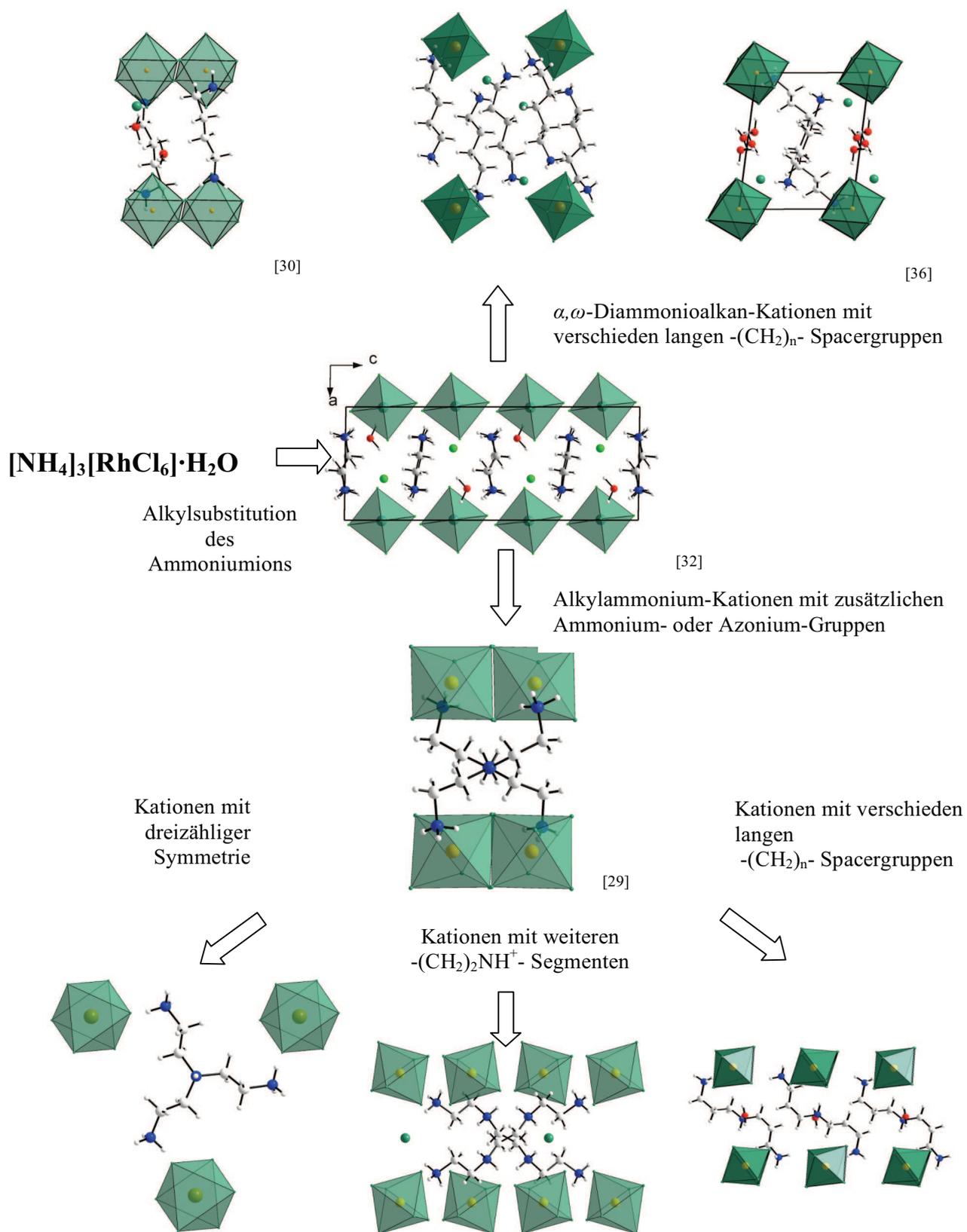


Abbildung 4.3.1.2: Die strukturellen Variationen der Alkylammoniumhexachloridometallate(III) hängen mit den funktionellen Eigenschaften der enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Kationen zusammen.

4.3.2 Supramolekulare Retrosynthese und Crystal Engineering

An mehreren Beispielen (Verbindungen **1**, **2**, **4**, **5**, **8** und **10b**) kann gezeigt werden, dass der formale Austausch von Hexachloridorhodat(III)-Anionen gegen Hexachloridoferrat(III)-Anionen unter Bildung isostruktureller Festkörper möglich ist: Der gezielte Einsatz von Hexachloridoferrat(III)-Anionen in solchen Synthesen ist allerdings nur eingeschränkt möglich. Die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen sowie aus der Literatur bekannte Verbindungen zeigen, dass die verwendeten organischen stickstoffhaltigen Kationen einen Einfluss darauf haben, welcher Chlorido-Eisen(III)-Komplex bei der Kristallisation in den Festkörper eingebaut wird. Eine gegenseitige Beeinflussung der in den Lösungen enthaltenen Kationen und Anionen ist gegeben. Diese stehen in einem komplexen Zusammenhang verschiedener Wechselwirkungen. Beim Aufbau der entsprechenden Festkörperstrukturen spielen Packungseffekte, die konformative Flexibilität der eingesetzten Kationen und die gegebene Wasserstoffbrückenbindungsfunktionalität eine Rolle. Diese Faktoren nehmen zusammen Einfluss auf die jeweils in den Festkörper eingebauten Chlorido-Eisen(III)-Komplexe. Wie selbst durchgeführte Untersuchungen mit jeweils konzentrierter salzsaurer Lösung in geschlossenen Gefäßen zeigen, ist die Konzentration der salzsaurer Lösungen nicht ausschließlich entscheidend für die gefällte Spezies, da selbst bei konstant hoher Chloridionenkonzentration verschiedene Varianten der Komplexe in den Festkörpern zu finden sind.

Für ein Verständnis der Systematik wird ein empirischer Erklärungsansatz gewählt. Es scheint, dass die konformative Flexibilität der kationischen Bausteine für die jeweils gefällten Chlorido-Eisen(III)-Komplexe entscheidend ist.

Kurzkettige α,ω -Diammonioalkan-Kationen mit $-(\text{CH}_2)_2$ -Spacer-Gruppen liefern in der Kristallisationsreaktion Festkörper mit $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ -Ionen.^[50]

Festkörper mit $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3)^{2+}$ -Kationen ($n = 3, 5$) enthalten Hexachloridoferrat(III)-Anionen und zeigen durchweg Strukturen, die mit den analogen Rhodium-haltigen Verbindungen isotyp sind. Ebenfalls isotyp sind die in dieser Arbeit untersuchten Hexachloridometallate(III) des Dipropylentriammonium-Kations (**4** und **5**) und des Tris(2-ammonioethyl)ammonium-Kations (**1** und **2**). Diese Verbindungen zeigen, dass der Ansatz einer supramolekularen Retrosynthese zu mindest partiell möglich ist.

Der Einsatz längerkettiger $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3)^{2+}$ -Kationen ($n = 6^{[48]}, 7$) in entsprechenden Kristallisationsreaktionen mit konzentriert salzsaurer Eisen(III)-chlorid-Lösung liefert ebenfalls Festkörper, die nicht isotyp mit den Hexachloridorhodaten(III) der entsprechenden Kationen sind. Hier zeigt sich, dass die größere Kettenlänge der Kationen und die daraus

resultierende Flexibilität die Entstehung von Hohlräumen ermöglicht. In diese Hohlräume lagern sich bei der Kristallisation andere, ebenfalls in der Lösung vorliegende und passende Chlorido-Eisen(III)-Komplexe ein, wie in Verbindung **11** das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion.

Der Einsatz von semiflexiblen bzw. starren kationischen Bausteinen, wie z.B. Piperazinium (Verbindung **12**), oder Diammonibicyclooktan in Kristallisationsreaktionen unter gleichen Bedingungen liefert anders aufgebaute Festkörper. Es zeigt sich, dass kationische Bausteine mit geringer konformativer Flexibilität den Aufbau des Festkörpers dominieren und sich passende Chlorido-Eisen(III)-Komplexe in den Festkörper einlagern. Diese Beobachtungen sind in Abbildung 4.3.2.1 noch einmal zusammengefasst.

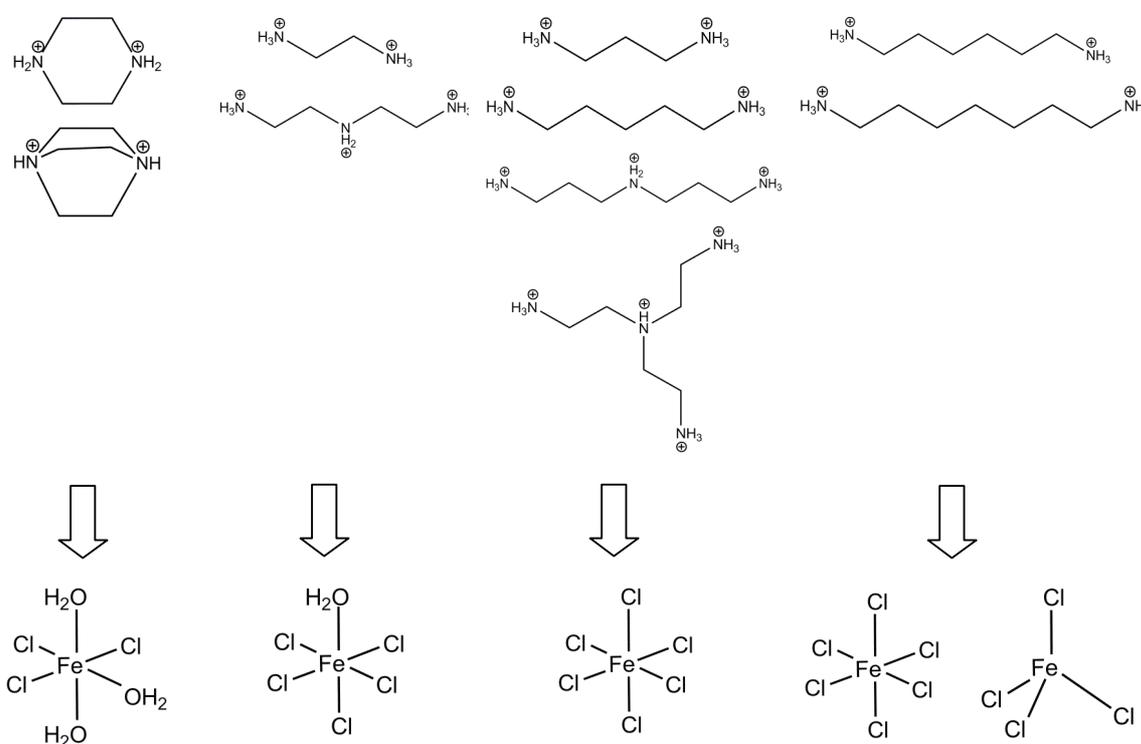


Abbildung 4.3.2.1: Zusammenhang von eingesetztem Kation und im Festkörper vorhandenen Komplex.^[48, 50, 51, 81]

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytische Methoden

Zur Durchführung der röntgenographischen Messungen, sowie der spektroskopischen und weiteren analytischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet.

5.1.1 Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente werden auf zwei verschiedenen Diffraktometern mit Flächendetektoren durchgeführt: Zum einen wird ein Diffraktometer des Typs STOE IPDS-I (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) verwendet, welches mit einer Kühlanlage der Firma Oxford Cryostream ausgestattet ist. Alternativ wird ein STOE STADI4 CCD 4-Kreis-Flächendetektor-Einkristalldiffraktometer eingesetzt. Beide Geräte arbeiten mit mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)

Die Strukturlösungen bzw. Verfeinerungen werden mit dem Programmpaket SHELX-97 durchgeführt.^[57] Details der jeweiligen Schritte der Kristallstrukturanalysen werden für die einzelnen Verbindungen beschrieben.

Alle in der vorliegenden Arbeit gezeigten Strukturbilder sind mit dem Programm Diamond 3 erstellt worden.^[69]

5.1.2 Pulverdiffraktometrie

Zur Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente an Pulverproben wird ein Pulverdiffraktometer des Typs StadiP der Firma STOE verwendet. Das Gerät arbeitet im Transmissionsmodus mit Debye-Scherrer-Geometrie. Bei der verwendeten Strahlung handelt es sich um mittels eines Ge(111)-Monochromators erhaltene CuK α_1 -Strahlung. Die Diffraktogramme werden mit einem positionsempfindlichen Szintillationszähler aufgezeichnet und können mit dem zugehörigen Softwarepaket WinX^{POW} der Firma STOE ausgewertet werden.

Die Röntgenbeugungsexperimente an Pulverproben in verschiedenen Temperaturbereichen werden auf einem PANanalytical X'Pert Pro Diffraktometer durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit Bragg-Brentano-Geometrie, Cu-K α_1 -Strahlung und einem Proportionalitätszähler.

5.1.3 Schwingungsspektroskopie

Die IR-Spektren werden bei Raumtemperatur an Einkristallen oder Pulverproben aufgenommen. Verwendet wird ein Digilab (früher BIO-RAD) Excalibur FTS3500 FT-IR Spektrometer. Der Messbereich liegt zwischen 4000 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} . Die Proben werden auf einem MIRacle™ Single Reflection HATR-Kristall (ZnSe) platziert.

Raman-Spektren werden mit einem Zubehörteil der Firma Spectra Physics auf dem o. g. Gerät aufgezeichnet. Der Messbereich liegt hier zwischen 3400 cm^{-1} bis 70 cm^{-1} (Nd:YAG-Laser, max. 2 W Leistung je nach Probe; Auflösung 8 cm^{-1})

5.1.4 Elementaranalysen

Die Verbrennungsanalysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes werden vom Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Perkin-Elmer 2400 elemental analyzer durchgeführt.

5.1.5 Thermische Analysen

Die Untersuchungen zur dynamischen Differenzkalometrie werden mit mikrokristallinen Pulverproben auf einem Mettler-Toledo DSC 30 Differenzkalorimeter durchgeführt.

5.2 Kristallisationsmethoden^[82]

„Crystal growth is a science and an art. The scientist's role in the crystal growth process is that of an assistant who helps molecules to crystallize.“

Etter^[83]

Kontrollierte Diffusion

In der Literatur sind verschiedene Varianten der Diffusion zur Kristallzucht beschrieben. Dieses Verfahren eignet sich vor Allem für Kristallisationsreaktionen, bei denen schwer lösliche Verbindungen entstehen. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Alkylammoniumhexachloridorhodaten(III) wird eine Methode angewendet, die auf Gegendiffusion der eingesetzten Eduktlösungen beruht. Verwendet wird ein Glasgefäß, das aus drei neben einander angeordneten Kammern besteht, die über zwei Glasfritten mit einander verbunden sind. Die jeweils äußeren Kammern werden mit der jeweiligen Eduktlösung und die zentrale Kammer mit reinem Lösemittel gefüllt. Durch diese Anordnung wird erreicht, dass die Eduktlösungen verlangsamt vermischen. Die Kristallisationsreaktion kann so isothermal verlangsamt ablaufen.

Isothermale Verdampfung des Lösemittels

Diese relativ einfache Methode eignet sich für Verbindungen, wie die beschriebenen Alkylammoniumhexachloridoferrate(III), die im verwendeten Lösemittel relativ gut gelöst werden können. Die Kristallisation erfolgt dabei durch vollständige oder teilweise Verdampfung des Lösemittels aus einer offenen oder halb geschlossenen Kristallisierschale. Von Nachteil bei der Methode sind die sich ändernden Konzentrationsverhältnisse bei der offenen Verwendung von salzsauren Lösungen, die Auswirkungen auf das Produkt haben können.

Kristallisation aus übersättigten Lösungen

Die Kristallzucht aus übersättigten Lösungen erfolgt ausgehend von einer kalt gesättigten Lösung mit etwas Niederschlag, der sich bei Erwärmen auflöst. Durch kontrolliertes Abkühlen kann die Geschwindigkeit des Kristallwachstums gesteuert werden, was sich wiederum auf die Qualität der Kristalle auswirkt.

5.3 Synthesevorschriften

5.3.1 Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-tetrahydrat (1)

0.83 g (3 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden in konzentrierter Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird zu einer konzentriert salzsauren Lösung von 0.439 g (3 mmol) (Tris(2-aminoethyl)amin gegeben. Nach kurzer Zeit fällt aus der orangen Lösung ein oranger mikrokristalliner Niederschlag. Dieser wird durch langsames Erwärmen wieder aufgelöst. Nach mehrmaliger Umkristallisation werden für Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

IR-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 3441 (m, vbr), 3114 (vs, br), 3011 (vs, sh), 2945 (s, sh), 2755 (m), 2657 (m), 2628 (m), 2540 (m, br), 2381 (w), 1572 (m, br), 1493 (m), 1469 (w), 1453 (m), 1424 (w), 1358 (w), 1335 (vw), 1281 (vw), 1200 (vw), 1190 (vw), 1129 (w), 1042 (vw), 1009 (m), 975 (vw), 928 (vw), 781 (m).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 2973 (s), 2838 (w, br), 1577 (w), 1463 (w), 1338 (w), 326 (m), 280 (s), 175 (s).

C, H, N Analysen: C: 17.04 % (ber. 13.96 %), H: 5.15 % (ber. 5.74 %), N: 13.09 % (ber. 10.64 %).

5.3.2 Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid-tetrahydrat (2)

2 wird nach der in 5.2 beschriebenen Methode der kontrollierten Diffusion dargestellt. In die äußeren Kammern des Gefäßes werden jeweils 5 ml konzentriert salzsaure Rhodium(III)-chlorid-Lösung (20 % RhCl_3), bzw. eine Lösung von 0.439 g (3 mmol) Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hydrochlorid gegeben. Die zentrale Kammer wird mit konzentrierter Salzsäure gefüllt. Dort kommt es zu einer langsamen Vermischung der Reaktionslösungen. Innerhalb weniger Tage werden bis zu 1 cm lange nadelförmige dunkelrote Kristalle erhalten. Bei Betrachtung unter einem Mikroskop weisen die Kristalle jedoch z. T. starke Verwachsungen auf. Dennoch ist es möglich, einen zur Strukturbestimmung geeigneten Kristall aus der Probe zu isolieren.

IR-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 3588 (w), 3495 (w, vbr), 3414 (w, vbr), 3116 (vs), 2901 (m, sh), 2753 (w), 2613 (w), 2523 (w, br), 1857 (vw, br), 1632 (vw, br), 1568 (w), 1491

(m), 1465 (w), 1451 (w), 1279 (vw), 1193 (vw), 1127 (vw, br), 1044 (vw), 1009 (w), 976 (vw), 795 (vw, sh), 779 (w).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 2990 (w), 2965 (w), 1569 (vw), 1453 (w), 1353 (vw), 1328 (w), 1041 (w), 774 (vw), 300 (vs), 276 (vs), 170 (s).

C, H, N Analysen: C: 13.21 % (ber. 12.57 %), H: 4.59 % (ber. 5.27 %), N: 10.04 % (ber. 9.77 %).

5.3.3 Tris(2-ammonioethyl)ammonium-tetrachloridozinkat(II)-dichlorid (3)

Konzentriert salzsaure Lösungen von 0.439 g (3 mmol) Tris(2-ammonioethyl)ammoniumchlorid bzw. 0.41 g (3 mmol) Zink(II)-chlorid werden vermischt und in ein verschließbares Glasgefäß gebracht. Nach einigen Tagen werden Kristalle von **3** erhalten.

IR-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 3173 (s), 3119 (vs), 3109 (vs), 3008 (s), 2975 (m), 2901 (m), 2809 (m), 2728 (m), 2647 (m), 1571 (m), 1489 (m), 1480 (m), 1455 (w, sh), 1436 (w), 1405 (vw), 1388 (w), 1342 (vw), 1317(vw), 1304 (vw), 1272 (vw), 1182 (vw), 1160 (vw), 1133 (vw), 1121 (vw), 1046 (vw), 994 (m), 977 (w), 952 (w), 941 (vw), 903 (vw), 878 (vw), 852 (vw), 802 (w), 776 (vw), 763 (vw).

C, H, N Analysen: C: 16.51 % (ber. 16.82 %), H: 5.39 % (ber. 5.18 %), N: 12.84 % (ber. 13.08 %).

5.3.4 Dipropylentriammonium-hexachloridoferrat(III)-hydrat (4)

0.83 g (3 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden in 10 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und zu einer Lösung von 0.39 g (3 mmol) Dipropylentriamin in 10 ml konzentrierter Salzsäure gegeben. Durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur werden nach ein paar Tagen orangefarbene Kristalle von **4** erhalten.

IR-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 3575 (m), 3489 (m), 3385 (m, br), 3233 (m, sh), 3120 (vs, br), 2801 (m), 2753 (m), 2704 (w), 2590 (w), 2451 (vw), 2370 (vw), 1828 (vw, br), 1576 (m), 1489 (m), 1472 (m), 1458 (m), 1440 (w), 1412 (vw), 1391 (vw), 1349 (vw), 1334 (vw), 1308 (vw), 1298 (vw), 1275 (vw), 1220 (vw), 1184 (w), 1156 (vw), 1119 (vw), 1054 (w), 1018 (vw, sh), 1006 (w), 972 (vw), 890 (w), 858 (w), 830 (vw), 799 (w), 758 (m), 542 (w).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 2994 (m), 2963 (m), 2943 (m), 2812 (w), 1590 (w), 1455 (w), 1302 (vw), 1050 (vw), 896 (vw), 330 (m), 272 (vs), 166 (vs).

C, H, N Analysen: C: 17.21 % (ber. 17.12 %), H: 5.30 % (ber. 5.27 %), N: 9.98 % (ber. 9.99 %).

5.3.5 Dipropylentriammonium-hexachloridorhodat(III)-hydrat (5)

In die seitlichen Kammern eines Gefäßes für diffusionsgesteuerte Kristallisationsreaktionen werden jeweils 5 ml einer salzsauren Rhodium(III)-chlorid-Lösung (20 % RhCl_3), bzw. eine konzentriert salzsaure Lösung von Dipropylentriammoniumhydrochlorid gegeben. Die mittlere Kammer wird mit konzentrierter Salzsäure gefüllt. Durch die Konstruktion des Gefäßes kommt es in der mittleren Kammer zu einer langsamen Vermischung der Reaktionslösungen. Innerhalb weniger Tage werden so bis zu mehrere Zentimeter lange nadelförmige dunkelrote Kristalle von **5** erhalten.

IR-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 3566 (w), 3490 (w), 3169 (vs, br) 3130 (s, sh), 2992 (s, br), 2824 (m, sh), 2779 (m), 2731 (m, sh), 2660 (w, sh), 1622 (w, sh), 1578 (m), 1493 (m, sh), 1481 (m), 1459 (m, sh), 1413 (w), 1349 (vw), 1294 (vw), 1203 (vw), 1203 (w), 1169 (w), 1139 (w), 1057 (w), 998 (w), 947 (vw), 892 (w), 756 (w).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 2990 (w), 2962 (w), 2939 (w), 2873 (vw), 2813 (vw), 1573 (vw), 1455 (w), 1300 (vw), 1053 (vw), 896 (vw), 476 (vw, br), 298 (vs), 272 (vs), 164 (s).

C, H, N Analysen: C: 15.47 % (ber. 15.40 %), H: 4.51 % (ber. 4.74 %), N: 8.88 % (ber. 8.98 %).

5.3.6 Triethylentetraammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid (6)

In die äußeren Kammern eines Gefäßes für diffusionsgesteuerte Kristallisationsreaktionen werden 5 ml konzentriert salzsaure Lösung von Rhodium(III)-chlorid (20 % RhCl_3), bzw. eine Lösung von 0.438 g (3 mmol) in konzentrierter Salzsäure gelöstem Triethylentetraamin gegeben. Die mittlere Kammer wird mit konzentrierter Salzsäure gefüllt. Durch die Konstruktion des Gefäßes kommt es in der mittleren Kammer zu einer langsamen Vermischung der Reaktionslösungen. Dabei erfolgt ein nahezu beobachtbares Kristallwachstum, bei dem innerhalb von weniger als 24 Stunden mehrere bis zu 1 cm lange dunkelrote nadelförmige Kristalle von **6** erhalten werden.

IR-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 3545 (w, br), 3113 (s), 3083 (s, sh), 2993 (s), 2911 (s), 2845 (s), 2800 (s), 2760 (s), 2718 (s, sh), 2610 (m, sh), 2539 (m, sh), 2438 (w), 2390 (w), 2343 (w), 1879 (w), 1585 (m), 1566 (m), 1483 (m), 1457 (m), 1440 (m), 1361 (w), 1245 (w), 1295 (w), 1246 (w), 1158 (w), 1135 (w), 1072 (w), 1026 (w), 983 (w, sh), 973, (w), 892 (vw), 871 (w), 794 (vw, sh), 775 (m).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 3121 (w, sh), 2987 (w, sh), 2956 (m), 2882 (vw), 2824 (vw), 1566 (w), 1492 (w), 1454 (w), 1434 (w), 1401 (vw), 1336 (w), 1292 (w), 1203 (vw), 1173 (vw), 1092 (vw, sh), 1072 (w), 1013 (w), 952 (w), 824 (w), 768 (w), 513 (w), 304 (s), 284 (s), 171 (m), 121 (w, sh).

C, H, N Analysen: C: 14.46 % (ber. 14.37 %), H: 4.59 % (ber. 4.42 %), N: 10.93 % (ber. 11.18 %).

5.3.7 Triethyltetraammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-dihydrat (7)

Eine konzentriert salzsaure Lösung von 0.438 g (3 mmol) Triethyltetraamin wird mit einer ebenfalls konzentriert salzsauren Lösung von 0.83 g (3 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat vermischt. Das Lösemittel wird über mehrere Tage bei Raumtemperatur langsam verdampft. Dabei bilden sich stäbchenförmige orangefarbene Kristalle von **7**.

IR-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 3547 (w), 3518 (w), 3275 (w), 3084 (vs, br), 3001 (s, sh), 2976 (s, sh), 2910 (m), 2893 (m), 2846 (m), 2796 (m), 2736 (m), 2706 (m), 2650 (m, sh), 2561 (m, sh), 2455 (w, sh), 2365 (vw, sh), 1620 (w), 1571 (w), 1562 (w), 1490, (m), 1467 (w), 1444 (w), 1425 (w, sh), 1379 (vw), 1346 (vw), 1328 (vw), 1309 (vw), 1246 (vw), 1230 (vw), 1211 (vw), 1172 (vw), 1155 (vw), 1136 (vw), 1058 (w), 1041 (w), 985 (w), 970 (w), 958 (vw, sh), 898 (vw), 850 (vw), 810 (w), 779 (w), 704 (vw), 590 (vw), 570 (vw), 551 (vw).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 2962 (s), 2900 (w), 1573 (w), 1450 (w), 1330 (vw), 1172 (vw), 1056 (vw), 331 (vs), 277 (s), 212 (w, sh), 177 (m, sh), 162 (m), 135 (m), 115 (m, sh).

C, H, N Analysen: C: 14.93 % (ber. 14.70 %), H: 5.07 % (ber. 5.34 %), N: 11.43 % (ber. 11.42 %).

5.3.8 Bis(1,3-diammoniopropan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid (8)

0.83 g Eisen(III)-chlorid-hexahydrat (3 mmol) werden in 5 ml konzentrierter Salzsäure aufgelöst und mit 0.44 g 1,3-Diaminopropan (6 mmol), welches zuvor mit 5 ml konzentrierter Salzsäure umgesetzt wird, vermengt. Nach ein paar Tagen werden gelbe Kristalle erhalten, die an Luft langsam verwittern.

IR-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 3320 (w, sh), 3170 (vs) 3130 (vs, br), 3013 (vs, br), 2935 (s, br), 2787 (m, sh), 2668 (w, sh), 2592 (w), 2511 (w), 2419 (w), 1956 (vw), 1930 (vw), 1664 (w), 1618 (w), 1575 (m), 1499 (m), 1484 (m), 1412 (w), 1208 (w, sh), 1179 (w), 1099 (w), 1039 (w), 1007 (w), 939 (w), 827 (w), 752 (vw), 712 (vw, br).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): ν (cm^{-1}): 2971 (m), 2937 (m), 2805 (w), 1705 (vw), 1576 (vw), 1454 (vw), 1326 (vw), 1176 (vw), 992 (vw), 330 (vs), 273 (s), 169 (m).

C, H, N Analysen: C: 12.52 % (ber. 13.63 %), H: 5.81 % (ber. 5.53 %), N: 9.54 % (ber. 10.59 %).

5.3.9 Tris(1,5-Diammoniopentan)-hexachloridoferrat(III)-trichlorid (9)

Zu einer Lösung von 0.83 g (3 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat in 5 ml konzentrierter Salzsäure wird eine Lösung von ca. 0.6 g (6 mmol) 1,5-Diaminopentan in 5 ml konzentrierter Salzsäure gegeben. Die Lösung wird bis zur vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur eingeengt. Es wird ein gelblich oranger kristalliner Niederschlag erhalten.

IR-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 3246 (w, sh), 3200 (m, sh), 3135 (m, vbr), 3008 (s, br), 2918 (s, br), 2850 (s, sh), 2650 (w, br), 2585 (w, br), 2488 (w), 2410 (vw), 1951 (w, vbr), 1603 (m), 1578 (m, sh), 1491 (m), 1390 (w), 1311 (w), 1161 (w, br), 1099 (vw), 1080 (vw), 1047 (vw), 1014 (vw), 984 (w), 927 (vw), 912 (vw), 829 (vw), 733 (vw).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 2961 (m), 2922 (s), 2868 (m), 1572 (w, br), 1444 (w, br), 1327 (w, br), 1161 (vw), 1073 (vw), 332 (s), 271 (m), 173 (m), 139 (m, br).

C, H, N Analysen: C: 24.86 % (ber. 26.21 %), H: 6.61 % (ber. 7.04 %), N: 11.19 % (ber. 12.22 %).

5.3.10 Bis(1,5-diammoniopentan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid(10)

Eine konzentriert salzsaure Lösung von 1.2 g (12 mmol) 1,5-Diaminopentan wird mit einer konzentriert salzsaure Lösung von 1.66 g (6 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat vermischt. Das Gefäß wird dann verschlossen um eine konstante Konzentration des Lösemittels zu gewährleisten. Nach einigen Tagen werden orangefarbene Kristalle von **10** erhalten, die an Raumluft sehr schnell verwittern.

IR-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 3385 (w, sh), 3177 (vs), 3132 (vs), 3009 (vs), 2930 (vs), 2871 (s, sh), 2652 (m), 2486 (w), 1900 (vw), 1683 (w), 1589 (m), 1578 (w), 1494 (m), 1487 (m), 1456 (w, sh), 1394 (w), 1321 (w), 1298 (vw), 1247 (vw), 1161 (w), 1055 (w), 1046 (w), 1007 (w), 967 (w), 924 (w), 834 (w), 815 (vw), 732 (vw).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}):

3003 (m), 2968 (s), 2927 (s), 2868 (m), 1580 (m), 1444 (m), 1319 (m), 1070 (m), 930 (w), 331 (m), 273 (vs), 172 (s).

C, H, N Analysen: C: 19.43 % (ber. 20.61 %), H: 6.58 % (ber. 6.05 %), N: 9.15 % (ber. 9.60 %).

5.3.11 Tetrakis(1,7-diammonioheptan)-hexachloridoferrat(III)-tetrachloridoferrat(III) tetrachlorid (11)

Zu einer Lösung von 0.83 g (3 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat in 5 ml konzentrierter Salzsäure wird eine Lösung von 0.78 g (6 mmol) 1,7-Diaminoheptan in 5 ml konzentrierter Salzsäure gegeben. Die Lösung wird bis zur vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur eingengt. Es wird ein gelblich oranger kristalliner Niederschlag erhalten.

IR-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 3155 (m, br), 3100 (m, sh), 3015 (s), 2929 (s), 2861 (m), 2596 (vw), 2501 (vw), 1935 (vw, br), 1585 (m), 1502 (m), 1487 (m), 1466 (w), 1394 (w), 1331 (vw), 1146 (vw), 1103 (vw), 1032 (vw), 1010 (vw), 981 (vw), 946 (vw), 895 (vw), 833 (vw), 783 (vw), 760 (vw), 725 (vw).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 2961 (m), 2930 (s, sh), 2908 (vs), 2861 (m), 2770 (w), 1599 (w), 1494 (w), 1438 (w), 1381 (vw), 1324 (w), 1082 (vw), 1013 (vw), 893 (vw), 833 (vw), 471 (vw), 328 (vs), 272 (s), 172 (m), 132 (m), 110 (m).

C, H, N Analysen: C: 29.48 % (ber. 29.58 %), H: 7.15 % (ber. 7.09 %), N: 9.46 % (ber. 9.86 %).

5.3.12 Piperazinium-dichlorid-triaqua-trichloridoferrat(III) (**12**)

0.83 g (3 mmol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat werden in 5 ml konzentrierter Salzsäure aufgelöst und mit 5 ml einer konzentriert salzsauren Lösung von 0.51 g Piperazin (6 mmol) vermischt. Nach ein paar Tagen werden gelbe Kristalle von **12** erhalten, die an Luft nach einiger Zeit verwittern.

IR-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 3400 (m, vbr, sh), 3121 (s, br), 3017 (m), 2983 (m), 2941 (m), 2870 (w), 2799 (m), 2744 (w), 2594 (vw), 2562 (vw), 2473 (vw), 2383 (w), 2119 (vw), 1633 (vw, sh), 1602 (m), 1561 (m), 1452 (m), 1417 (w), 1383 (w), 1319 (vw), 1307 (wv), 1201 (vw), 1184 (vw), 1077 (w), 1049 (w), 998 (vw), 922 (w), 866 (w), 754 (w, br), 660 (w, br), 563 (w).

Raman-Spektroskopie (Einkristall): (ν , cm^{-1}): 3006 (w), 2967 (m), 2920 (vw,sh), 2804 (vw), 2759 (vw), 1637 (vw), 1574 (vw), 1443 (vw), 1405 (vw), 1308 (w), 1289 (vw, sh), 1194 (vw), 1037 (w), 801 (w), 456 (vw), 438 (vw), 388 (vw), 332 (vs), 277 (vw, sh), 236 (vw), 201 (vw), 174 (vw), 135 (m), 121 (m).

C, H, N Analysen: H: 5.08 % (ber. 4.84 %), C: 12.98 % (ber. 12.80 %), N: 7.51 % (ber. 7.47 %).

5.4 *Verwendete Chemikalien*

Folgende Chemikalien wurden, wenn nicht ausdrücklich erwähnt, wie erhalten verwendet:

Salzsäure ($c_{\text{HCl}} = 12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) (99.9 %, Riedel-de Haën AG, Deutschland), Eisen(III)-chlorid-hexahydrat (Ferak AG, Berlin, Deutschland), Diethylentriamin, RhCl_3 -Lösung (enthält 20 % RhCl_3 , Degussa AG, Deutschland), Piperazin, 1,3-Diaminopropan (Jansen chimica), 1,5-Diaminopentan, 1,7-Diaminoheptan, Dipropylentriamin, Tris(2-aminoethyl)amin, Triethyltetraamin (Fluka).

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen, die für die vorliegende Arbeit durchgeführt wurden, konnten die folgenden Verbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden:

Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-tetrahydrat (**1**),
Tris(2-ammonioethyl)ammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid-tetrahydrat (**2**),
Tris(2-ammonioethyl)ammonium-tetrachloridozinkat(II)-dichlorid (**3**),
Dipropylentriammonium-hexachloridoferrat(III)-hydrat (**4**),
Dipropylentriammonium-hexachloridorhodat(III)-hydrat (**5**),
Triethyltetraammonium-hexachloridorhodat(III)-chlorid (**6**),
Triethyltetraammonium-hexachloridoferrat(III)-chlorid-dihydrat (**7**),
Bis(1,3-diammoniopropan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid (**8**),
Tris(1,5-Diammoniopentan)-hexachloridoferrat(III)-trichlorid (**9**),
Bis(1,5-diammoniopentan)-diaquahydrogen-hexachloridoferrat(III)-dichlorid(**10**),
Tetrakis(1,7-diammonioheptan)-hexachloridoferrat(III)-tetrachloridoferrat(III)-
tetrachlorid (**11**) und Piperazinium-triaquatrichloridoferrat(III)-dichlorid (**12**).

Die kristallographischen Untersuchungen an diesen Verbindungen liefern neue Erkenntnisse über die Substanzklassen der Alkylammoniumhexachloridorhodate(III) und der Alkylammoniumhexachloridoferrate(III). Alle hier beschriebenen Verbindungen zeigen jeweils schichtartigen Aufbau, der durch z.T. eindeutige Differenzierung in anorganische und organische Bereichen gekennzeichnet ist, so dass die Verbindungen der Bezeichnung als anorganisch-organische Hybridmaterialien gerecht werden.

Die systematische und vergleichende Auswertung der Festkörperstrukturen liefert neue Erkenntnisse zu den topochemischen Eigenschaften der oktaedrischen Hexachloridometallat(III)-Anionen im Bezug auf die Generierung charakteristischer *supramolekularer Komplexe* mit kubischer Geometrie. Gerichtete elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrücken beeinflussen den Aufbau des jeweiligen Festkörpers.

Es kann gezeigt werden, dass elektrostatisch unterstützte Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-H...Cl-M bevorzugt gebildet werden. Sie besitzen gegenüber den konkurrierenden Wasserstoffbrückenbindungen eine signifikant größere Bildungswahrscheinlichkeit. Die jeweiligen Hexachloridometallat(III)-Anionen fungieren als multiple Akzeptoren für diese Bindungen. Diese Tendenz zeigt sich bei allen charakterisierten Verbindungen, die entsprechende Anionen enthalten. Die Bezeichnung und Beschreibung der topochemischen

Situation um die Komplexionen herum als *supramolekulare Komplexe* ist gerechtfertigt und ermöglicht darüber hinaus ein genaueres Verständnis der strukturellen Gegebenheiten der Verbindungen. Die Erkenntnisse, die durch Einsatz von Kationen mit unterschiedlicher konformativer Flexibilität und sterischen Anspruchs gewonnen werden können, ermöglichen zudem Aussagen zum Einfluss auf den Verzerrungsgrad dieser *supramolekularen Komplexe*.

Je nach Kristallisationsbedingungen können Lösemittelspezies mit in den Festkörper eingebaut werden. Wassermoleküle oder Diaquahydrogeniumionen besetzen dann kleine Lücken im Festkörper, bzw. fungieren vereinzelt als *Liganden* der *supramolekularen Komplexe* an Stelle der Alkylammonium-Kationen. Durch gezielte Variation der Bedingungen kann also auch Einfluss auf den strukturellen Aufbau genommen werden.

Die Möglichkeiten einer supramolekularen Retrosynthese, bei der gezielt isostrukturelle Festkörper durch Austausch eines gewählten Bausteins zugänglich werden, konnte anhand mehrerer Beispiele gezeigt werden. Die jeweils isostrukturellen Verbindungen variieren leicht in ihrer Gittermetrik. Sie zeigen unterschiedliche Elementarzellenvolumina, wobei diese eine Korrelation mit dem Radius der Komplexionen aufweisen.

Eisen(III)-chlorid ist hier jedoch nicht uneingeschränkt als Baustein für supramolekulare Retrosynthesen geeignet, da in Abhängigkeit der eingesetzten organischen Kationen Packungseffekte zum Tragen kommen, die bewirken, dass Aquachloridoferrat(III)-Ionen in den Festkörper integriert werden. Durch die in dieser Arbeit vorgestellten kristallographischen Untersuchungen ist zusammen mit bereits aus der Literatur bekannten Erkenntnissen ein Ansatz zur Systematisierung der Kristallisationseigenschaften der verschiedenen Chlorido- bzw. Aquachloridoferrat(III)-Komplexspezies gemacht worden (siehe dazu Abbildung 4.3.2.1 im vorigen Kapitel). Im Fall der Eisen(III)-chloride zeigt sich, dass je nach für die Synthesen eingesetzten organischen Kationen verschiedene Eisen(III)-chloridkomplexe aus der Lösung gefällt, bzw. in den Festkörper eingebaut werden.

Im Hinblick auf das Crystal Engineering zeigt sich, dass die strukturellen Variationen der Alkylammoniumhexachloridometallate(III) direkt mit den funktionellen Eigenschaften der enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Kationen zusammenhängen. Mit Bezugnahme auf bereits bekannte Verbindungen der Verbindungsklasse lässt sich eine hierarchische Ordnung der Festkörperstrukturen vom anorganischen Ammoniumhexachloridorhodat(III)-hydrat bis zu deutlich komplexeren Verbindungen erstellen (siehe dazu Abbildung 4.3.1.2 im vorigen Kapitel).

7 Summary

Within the scope of the studies being carried out for this dissertation, the following compounds have been synthesized and structurally characterized:

Tris(2-ammonioethyl)ammonium hexachloridoferrate(III) chloride tetrahydrate (**1**),
tris(2-ammonioethyl)ammonium hexachloridorhodate(III) chloride tetrahydrate (**2**),
tris(2-ammonioethyl)ammonium tetrachloridozincate(II) dichloride (**3**),
dipropylentriammonium hexachloridoferrate(III) hydrate (**4**),
dipropylentriammonium hexachloridorhodate(III) hydrate (**5**),
triethylenetetrammonium hexachloridorhodate(III) chloride (**6**),
triethylenetetrammonium hexachloridoferrate(III) chloride dihydrate (**7**),
bis(1,3-diammoniopropane) diaquahydrogenium hexachloridoferrate(III) dichloride (**8**),
tris(1,5-diammoniopentane) hexachloridoferrate(III) trichloride (**9**),
bis(1,5-diammoniopentane) diaquahydrogenium hexachloridoferrate(III) dichloride (**10**),
tetrakis(1,7-diammonioheptane) hexachloridoferrate(III) tetrachloridoferrate(III) tetrachloride (**11**) and piperazinium triaquatrachloridoferrate(III) dichloride (**12**).

The crystallographic investigations on these compounds provide new knowledge on the compound classes of alkylammoniumhexachloridorhodates(III) and alkylammonium-hexachloridoferrates(III). All of the compounds mentioned here show layered assemblies, characterized by a differentiation into inorganic and organic areas. Thus the labelling as inorganic organic hybrid materials is appropriate.

The systematic and comparing interpretation of the respective solid structures yields new insights on the topochemical characteristics of the octahedral hexachloridometallate(III) anions with regard to the forming of characteristic *supramolecular complexes* with cubic geometry with the available functional groups of the respective cations. Directed electrostatically supported hydrogen bonds have a certain influence on the respective solids.

It can be shown that electrostatically supported hydrogen bonds of the N-H...Cl-M type have a significantly higher probability to establish compared to other competing hydrogen bonds. The respective hexahalogenidometallate(III) anions act as multiple acceptors for these kinds of interactions. This tendency is observed within all analyzed compounds that contain the respective complex anions. The description of the topological situation around the complex ions as *supramolecular complexes* is warrantable and provides a more detailed evaluation on the structural characteristics in these compounds. Knowledge, obtained by the application of

cations with variations in conformational flexibility and in steric demand, allows statements on the influence on the level of distortion of those *supramolecular complexes*.

Depending on the crystallization conditions solvent species can be integrated into the solid. Water molecules and diaquahydrogen ions, respectively, occupy discrete cavities or function as *ligands* of the *supramolecular complexes* instead of alkylammonium cations. By variation of the respective conditions the structural assembly can be influenced.

The possibility of supramolecular retrosynthesis, by which target isostructural solids can be obtained by exchange of selected building blocks, could be shown by several examples. The respective isostructural compounds vary within the magnitudes of the lattice parameters. The unit cell volumes here correlate to the complex anions radii.

However, iron(III) chloride can not be used as building block in supramolecular retrosynthesis without restrictions. Depending on the applied organic cations packing effects have an influence on the integration of hexachloridoferrate(III) or aquachloridoferrate(III) complexes, respectively.

By combining the here presented crystallographic researches with information obtained from literature an approach towards the systematic description of the crystallization behaviour of different chloridoiron(III) complexes and aquachloridoiron(III) complexes is made and visualized in figure 4.3.2.1 in chapter 4.

Within the scope of crystal engineering the direct correlation of the structural variations of alkylammoniumhexachloridometallates(III) and the functional properties of the incorporated nitrogen containing organic cations is shown. A hierarchic system of the compound class with ammoniumhexachloridorhodate(III) hydrate as starting point up to significantly more complex compounds can be set up. This is presented in chapter 4 (figure 4.3.1.2).

8 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- [2] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2382.
- [3] D. Braga, *Chem. Commun.* **2003**, 2751.
- [4] K. Mainzer, *J. Gen. Philos. Sci.* **1988**, *19*, 290.
- [5] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
- [6] M. L. Huggins, *J. Org. Chem.* **1936**, *1*, 407.
- [7] M. L. Huggins, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 147.
- [8] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50.
- [9] H. B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 461.
- [10] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 244.
- [11] M. L. Huggins, *Phys. Rev.* **1922**, *19*, 346.
- [12] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [13] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 1 ed., Spektrum Akademischer Verlag, **2003**.
- [14] R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 839.
- [15] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 1 ed., Wiley, **2000**.
- [16] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, 1 ed., Wiley, New York, **1974**.
- [17] W. M. Meier, D. H. Olsen, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**.
- [18] P. B. Venuto, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 297.
- [19] L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **1930**, *74*, 213.
- [20] W. Nowacki, G. Bergerhoff, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 761.
- [21] T. B. Reed, D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5972.
- [22] J. C. Bailar, *Prep. Inorg. React.* **1964**, *1*.
- [23] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388.
- [24] H.-X. Guo, W. Weng, X.-Z. Li, M. Liang, C.-Q. Zheng, *Acta Crystallogr.* **2008**, *C64*, m314.
- [25] O. Sereda, H. Stoeckli-Evans, *Acta Crystallogr.* **2008**, *C64*, m221.

- [26] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469.
- [27] Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th ed., Springer-Verlag, Berlin, **1982**.
- [28] U. Treiber, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 1.
- [29] W. Frank, G. J. Reiß, I. Kleinwächter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 729.
- [30] G. J. Reiß, Dissertation (Kaiserslautern), **1996**.
- [31] W. Frank, G. J. Reiß, J. Graf, *Z. Krist. Suppl.* **2000**, 17.
- [32] R. D. Gillard, D. E. Hibbs, C. Holland, M. B. Hursthouse, A. Malik, G. Sykara, *Polyhedron* **1996**, 15, 225.
- [33] W. Frank, J. Graf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1894.
- [34] W. Frank, G. J. Reiß, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1355.
- [35] W. Frank, G. J. Reiß, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1464.
- [36] W. Frank, G. J. Reiß, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4593.
- [37] G. J. Reiß, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 550.
- [38] A. Bencini, A. Bianchi, P. Dapporto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 753.
- [39] J. L. Atwood, G. W. Orr, S. G. Bott, K. D. Robinson, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1114.
- [40] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647.
- [41] M. Bujak, W. Frank, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1391.
- [42] D. Borchers, A. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, 90, 718.
- [43] F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, 407.
- [44] G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1996**, 1, 401.
- [45] U. Demant, E. Conradi, U. Muller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 443.
- [46] T. J. Podesta, A. G. Orpen, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 681.
- [47] L. D. Arutyunyan, V. I. Ponomarev, L. O. Atovmyan, E. A. Lavrent'eva, I. P. Lavrent'ev, M. L. Khidekel, *Koord. Khim. (Russ.)(Coord. Chem.)* **1979**, 5, 943.
- [48] B. D. James, M. Bakalova, J. Liesgang, W. M. Reiff, D. C. R. Hockless, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 247, 169.
- [49] M. Feist, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 141.
- [50] B. D. James, M. Bakalova, J. Liesgang, W. M. Reiff, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4617.
- [51] B. D. James, J. Mrozinski, J. Klak, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 974.
- [52] B. D. James, J. Liesgang, M. Bakalova, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2054.
- [53] M. D. Luter, D. L. Wertz, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3543.

- [54] D. Wyrzykowski, Z. Warnke, R. Kruszynski, J. Klak, J. Mrozinski, *Transition Met. Chem. (London)* **2006**, *31*, 765.
- [55] J. A. Zora, K. R. Seddon, P. B. Hitchcock, C. B. Lowe, D. P. Shum., R. L. Carlin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3302.
- [56] Kuma Diffraction Instruments, 1.166 ed., KUMA Diffraction Instruments GmbH, **2000**.
- [57] G. M. Sheldrick, SHELX-97, *A Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [58] C. A. Ilioudis, K. S. B. Hancock, D. G. Georganopoulou, J. W. Steed, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 787.
- [59] A. Goto, T. Hondoh, S. Mae, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1412.
- [60] K. Adil, A. B. Ali, M. Leblanc, V. Maisonneuve, *Solid State Sciences* **2006**, *8*, 698.
- [61] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1997**.
- [62] G. J. Reiß, A. Zimmer, *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 284.
- [63] H. D. Flack, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A39*, 876.
- [64] T. Ashida, S. Hirokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 704.
- [65] S. Hirokawa, M. Masakuni, M. Seki, T. Noguchi, *Mem. Def. Acad. Math. Phys. Chem. Eng. (Yokosura)* **1968**, *8*, 485.
- [66] *STOE Data Reduction Program*, 1.20 ed., STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [67] M. Rozenberg, A. Loewenschuss, Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2699.
- [68] T. Shichi, K. Takagi, *J. Photochem. Photobiol., C* **2000**, *1*, 113.
- [69] K. Brandenburg, Diamond 3.0a, Crystal Impact GbR, Bonn, **2004**.
- [70] D. Mootz, E. Oellers, M. Wiebcke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *564*, 17.
- [71] D. Mootz, E.-J. Oellers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 27.
- [72] B. F. Ali, R. Al-Far, *Acta Crystallogr.* **2007**, *C63*, m451.
- [73] A. Novak, *Struct. Bonding (Berlin)* **1974**, *18*, 177.
- [74] K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6480.
- [75] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [76] I. Pospieszna-Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, M. Kubicki, *Acta Crystallogr.* **2006**, *C62*, o399.
- [77] R. Attig, J. M. Williams, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 1389.

-
- [78] T. Taga, T. Kobayashi, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 2243.
- [79] J. Brisson, A. L. Beauchamp, *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 1154.
- [80] S. Dehghanpour, A. H. Mahmoudkhani, V. Langer, *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, o610.
- [81] S. I. Troyanov, M. Feist, E. Kemnitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 806.
- [82] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 151.
- [83] M. C. Etter, in *Int. Workshop Cryst. Growth Org. Mater.*, Tokyo University, **1989**.

9 Anhang*Atomkoordinaten, äquivalente isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter der Verbindungen 1 bis 12*

Alle äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter (U_{eq}) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

9.1.1 Ortskoordinaten und äquivalente isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von 1

	x	y	z	U_{eq} (* U_{iso})
Fe1	0.0000	0.0000	0.0000	0.029(1)
Cl1	0.1956(1)	0.1833(1)	0.0400(1)	0.036(1)
Fe2	0.3333	0.6667	0.1667	0.029(1)
Cl2	0.1321(1)	0.6467(1)	0.1282(1)	0.051(1)
Cl3	0.6667	0.3333	0.1895(1)	0.032(1)
N1	0.6667	0.3333	0.1011(1)	0.023(1)
H11	0.6667	0.3333	0.1271	0.027*
C1	0.5359(3)	0.1864(3)	0.0876(1)	0.027(1)
H31	0.5646	0.1098	0.0873	0.033*
H32	0.5094	0.1980	0.0617	0.033*
C2	0.4009(3)	0.1375(3)	0.1136(1)	0.032(1)
H41	0.4276	0.1280	0.1396	0.038*
H42	0.3697	0.2122	0.1132	0.038*
N2	0.2760(3)	-0.0091(2)	0.1002(1)	0.036(1)
H21	0.1968	-0.0380	0.1154	0.053*
H22	0.3049	-0.0774	0.1008	0.053*
H23	0.2513	0.0004	0.0764	0.053*
O1	0.0578(4)	0.4320(4)	0.0240(1)	0.072(1)
O2	0.3333	0.6667	0.0448(3)	0.066(2)
O3	0.3333	0.6667	0.0074(5)	0.099(4)
H1	0.034(10)	0.482(10)	0.010(3)	0.09(4)*
H2	0.057(7)	0.369(5)	0.0085(14)	0.12(2)*
H3	0.146(3)	0.503(6)	0.027(2)	0.05(2)*
H4	0.258(13)	0.600(20)	0.057(4)	0.14(8)*
H5	0.390(19)	0.640(20)	0.018(5)	0.15(9)*

9.1.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **1**

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe1	0.031(1)	0.031(1)	0.025(1)	0.000	0.000	0.016(1)
Cl1	0.036(1)	0.037(1)	0.033(1)	-0.005(1)	-0.005(1)	0.016(1)
Fe2	0.022(1)	0.022(1)	0.045(1)	0.000	0.000	0.011(1)
Cl2	0.037(1)	0.035(1)	0.079(1)	-0.002(1)	-0.025(1)	0.016(1)
Cl3	0.034(1)	0.034(1)	0.028(1)	0.000	0.000	0.017(1)
N1	0.020(1)	0.020(1)	0.028(2)	0.000	0.000	0.010(1)
C1	0.023(1)	0.020(1)	0.034(1)	-0.004(1)	-0.001(1)	0.008(1)
C2	0.022(1)	0.030(1)	0.037(1)	-0.003(1)	0.001(1)	0.008(1)
N2	0.026(1)	0.027(1)	0.048(1)	0.003(1)	-0.001(1)	0.009(1)
O1	0.090(2)	0.061(2)	0.069(2)	-0.003(2)	0.014(2)	0.042(2)
O2	0.070(4)	0.070(4)	0.057(6)	0.000	0.000	0.035(2)
O3	0.087(6)	0.087(6)	0.123(12)	0.000	0.000	0.043(3)

9.2.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **2**

	x	y	z	U _{eq} (*U _{iso})
Rh1	0.0000	0.0000	0.0000	0.025(1)
Cl1	0.1918(2)	0.1807(2)	0.0396(1)	0.034(1)
Rh2	0.3333	0.6667	0.1667	0.025(1)
Cl2	0.1351(2)	0.6463(2)	0.1286(1)	0.050(1)
Cl3	0.6667	0.3333	0.1896(1)	0.033(1)
N1	0.6667	0.3333	0.1007(2)	0.023(2)
H11	0.6667	0.3333	0.1269	0.027*
C1	0.5367(6)	0.1868(6)	0.0874(2)	0.028(1)
H31	0.5657	0.1101	0.0874	0.034*
H32	0.5101	0.1978	0.0613	0.034*
C2	0.4008(6)	0.1378(7)	0.1136(2)	0.032(1)
H41	0.4275	0.1295	0.1399	0.039*
H42	0.3687	0.2122	0.1130	0.039*
N2	0.2763(6)	-0.0103(5)	0.1003(2)	0.035(1)
H21	0.1966	-0.0398	0.1155	0.053*
H22	0.3062	-0.0782	0.1011	0.053*
H23	0.2516	-0.0017	0.0762	0.053*
O1	0.0590(9)	0.4320(8)	0.0238(2)	0.069(2)
O2	0.3333	0.6667	0.0454(7)	0.061(5)
O3	0.3333	0.6667	0.0101(12)	0.112(10)
H1	0.019(16)	0.475(15)	0.012(4)	0.08(7)*

H2	0.143(6)	0.510(8)	0.028(3)	0.13(5)*
H3	0.074(10)	0.388(9)	0.0053(18)	0.04(3)*
H4	0.252(9)	0.631(17)	0.057(3)	0.05(4)*

9.2.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **2**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.026(1)	0.026(1)	0.023(1)	0.000	0.000	0.013(1)
Cl1	0.034(1)	0.035(1)	0.032(1)	-0.005(1)	-0.005(1)	0.015(1)
Rh2	0.017(1)	0.017(1)	0.042(1)	0.000	0.000	0.008(1)
Cl2	0.035(1)	0.034(1)	0.080(1)	-0.004(1)	-0.023(1)	0.017(1)
Cl3	0.034(1)	0.034(1)	0.030(1)	0.000	0.000	0.017(1)
N1	0.021(2)	0.021(2)	0.026(4)	0.000	0.000	0.010(1)
C1	0.024(3)	0.021(3)	0.036(3)	-0.006(2)	-0.003(2)	0.010(2)
C2	0.021(3)	0.030(3)	0.039(3)	-0.004(2)	0.000(2)	0.008(2)
N2	0.027(3)	0.027(3)	0.046(3)	0.004(2)	0.000(2)	0.009(2)
O1	0.094(5)	0.063(4)	0.061(4)	-0.005(3)	0.007(3)	0.048(4)
O2	0.064(9)	0.064(9)	0.056(13)	0.000	0.000	0.032(5)
O3	0.067(10)	0.067(10)	0.200(40)	0.000	0.000	0.034(5)

9.3.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **3**

	x	y	z	U_{eq} (* U_{iso})
Zn1	0.0000	0.0000	-0.02050(4)	0.0392(3)
Cl1	0.23182(13)	0.0000	0.0000	0.0533(3)
Cl2	0.0000	0.0000	-0.1016(3)	0.047(2)
Cl2A	0.0000	0.0000	-0.1114(4)	0.0396(13)
Cl3	0.6667	0.3333	-0.02316(4)	0.0380(3)
Cl4	0.42696(14)	0.09362(14)	-0.1667	0.0461(3)
N1	0.3333	-0.3333	-0.08642(13)	0.0310(9)
H1	0.3333	-0.3333	-0.0540(7)	0.08(2)*
N2	-0.0850(5)	-0.3787(6)	-0.08913(13)	0.0538(9)
H2	-0.170(4)	-0.424(5)	-0.0694(13)	0.077(15)*
H3	-0.118(6)	-0.426(5)	-0.1170(10)	0.078(16)*
H4	-0.062(7)	-0.274(3)	-0.0890(19)	0.10(2)*
C1	0.1994(4)	-0.3028(5)	-0.10251(12)	0.0334(7)
H11	0.174(4)	-0.346(4)	-0.1324(12)	0.044(10)*
H12	0.243(5)	-0.193(6)	-0.1000(11)	0.043(10)*

C2	0.0552(4)	-0.3841(5)	-0.06957(12)	0.0370(7)
H21	0.024(5)	-0.494(6)	-0.0651(10)	0.050(9)*
H22	0.081(5)	-0.310(5)	-0.0386(13)	0.057(11)*

9.3.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von 3

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn1	0.0343(4)	0.0343(4)	0.0490(6)	0.000	0.000	0.0171(2)
Cl1	0.0415(5)	0.0634(9)	0.0625(8)	-0.0024(7)	-0.0012(3)	0.0317(5)
Cl2	0.055(2)	0.055(2)	0.030(4)	0.000	0.000	0.0274(10)
Cl2A	0.0488(18)	0.0488(18)	0.021(3)	0.000	0.000	0.0244(9)
Cl3	0.0411(4)	0.0411(4)	0.0319(6)	0.000	0.000	0.0205(2)
Cl4	0.0501(5)	0.0501(5)	0.0433(6)	-0.0026(3)	0.0026(3)	0.0291(7)
N1	0.0296(14)	0.0296(14)	0.034(2)	0.000	0.000	0.0148(7)
N2	0.0340(19)	0.075(3)	0.053(2)	0.0214(19)	0.0033(15)	0.0276(18)
C1	0.0332(17)	0.0339(18)	0.0360(17)	0.0013(14)	-0.0005(12)	0.0189(14)
C2	0.0329(19)	0.040(2)	0.0390(16)	0.0038(15)	-0.0018(15)	0.0186(16)

9.4.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von 4

	x	y	z	U_{eq} (* U_{iso})
Fe1	0.0000	0.5000	0.0000	0.017(1)
Cl1	0.2622(1)	0.4639 (1)	0.1585(1)	0.026(1)
Cl2	0.1759(1)	0.7426(1)	0.0754(1)	0.026(1)
Cl3	-0.1775(1)	0.5005(1)	0.1400(1)	0.026(1)
Fe2	1.0000	1.0000	0.5000	0.020(1)
Cl4	0.9272(1)	1.0162(1)	0.6809(1)	0.029(1)
Cl5	0.6648(1)	0.9897(1)	0.3863(1)	0.029(1)
Cl6	0.8614(1)	0.7513(1)	0.4649(1)	0.031(1)
N1	0.2510(4)	0.7305(2)	0.3800(2)	0.037(1)
H11	0.1554	0.7501	0.3994	0.055*
H12	0.2124	0.7079	0.2992	0.055*
H13	0.3680	0.8043	0.4097	0.055*
C1	0.2801(4)	0.6120(3)	0.4331(2)	0.034(1)
H41	0.4044	0.6050	0.4286	0.040*
H42	0.1669	0.5267	0.3849	0.040*
C2	0.2929(4)	0.6279(2)	0.5647(2)	0.030(1)
H51	0.2749	0.5394	0.5880	0.035*
H52	0.1822	0.6534	0.5714	0.035*

C3	0.4982(3)	0.7355(2)	0.6521(2)	0.024(1)
H61	0.6036	0.7065	0.6524	0.029*
H62	0.5176	0.8231	0.6262	0.029*
N2	0.4848(3)	0.7533(2)	0.7776(2)	0.025(1)
H21	0.4785	0.6745	0.8040	0.030*
H22	0.3690	0.7654	0.7731	0.030*
C4	0.6600(4)	0.8709(2)	0.8697(2)	0.029(1)
H71	0.6647	0.9572	0.8446	0.034*
H72	0.7864	0.8603	0.8745	0.034*
C5	0.6404(3)	0.8764(2)	0.9945(2)	0.027(1)
H81	0.7367	0.9647	1.0482	0.032*
H82	0.5040	0.8698	0.9866	0.032*
C6	0.6812(3)	0.7601(2)	1.0502(2)	0.026(1)
H91	0.5970	0.6727	0.9920	0.031*
H92	0.8230	0.7735	1.0675	0.031*
N3	0.6373(3)	0.7538(2)	1.1643(2)	0.027(1)
H31	0.7165	0.8332	1.2185	0.041*
H32	0.6623	0.6841	1.1944	0.041*
H33	0.5068	0.7404	1.1486	0.041*
O1	0.1333(4)	0.7885(3)	0.7798(2)	0.051(1)
H1	0.0736	0.8272	0.7294	0.070(13)*
H2	0.0795	0.7371	0.8211	0.120(20)*

9.4.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von 4

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.018(1)	0.017(1)	0.017(1)	0.005(1)	0.007(1)	0.008(1)
Cl1	0.028(1)	0.033(1)	0.021(1)	0.007(1)	0.006(1)	0.019(1)
Cl2	0.023(1)	0.018(1)	0.036(1)	0.003(1)	0.011(1)	0.007(1)
Cl3	0.030(1)	0.028(1)	0.031(1)	0.013(1)	0.020(1)	0.015(1)
Fe2	0.020(1)	0.019(1)	0.018(1)	0.005(1)	0.007(1)	0.006(1)
Cl4	0.027(1)	0.035(1)	0.022(1)	0.004(1)	0.013(1)	0.005(1)
Cl5	0.022(1)	0.034(1)	0.032(1)	0.006(1)	0.005(1)	0.014(1)
Cl6	0.035(1)	0.017(1)	0.038(1)	0.007(1)	0.013(1)	0.007(1)
N1	0.042(1)	0.042(1)	0.022(1)	0.010(1)	0.011(1)	0.012(1)
C1	0.039(2)	0.033(1)	0.025(1)	-0.001(1)	0.009(1)	0.014(1)
C2	0.037(1)	0.022(1)	0.024(1)	0.005(1)	0.009(1)	0.007(1)
C3	0.027(1)	0.029(1)	0.019(1)	0.007(1)	0.010(1)	0.012(1)

N2	0.030(1)	0.024(1)	0.020(1)	0.007(1)	0.009(1)	0.006(1)
C4	0.031(1)	0.022(1)	0.025(1)	0.004(1)	0.010(1)	0.002(1)
C5	0.033(1)	0.025(1)	0.023(1)	0.004(1)	0.011(1)	0.012(1)
C6	0.031(1)	0.033(1)	0.019(1)	0.006(1)	0.010(1)	0.018(1)
N3	0.025(1)	0.034(1)	0.022(1)	0.008(1)	0.008(1)	0.009(1)
O1	0.057(1)	0.066(2)	0.055(1)	0.043(1)	0.031(1)	0.037(1)

9.5.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **5**

	x	y	z	$U_{eq} (*U_{iso})$
Rh1	0.0000	0.5000	0.0000	0.021(1)
Cl1	0.2588(1)	0.4649(1)	0.1569(1)	0.031(1)
Cl2	0.1740(1)	0.7414(1)	0.0763(1)	0.032(1)
Cl3	-0.1765(1)	0.4996(1)	0.1366(1)	0.032(1)
Rh2	1.0000	1.0000	0.5000	0.019(1)
Cl4	0.9225(1)	1.0155(1)	0.6774(1)	0.033(1)
Cl5	0.6714(1)	0.9926(1)	0.3873(1)	0.032(1)
Cl6	0.8594(1)	0.7554(1)	0.4639(1)	0.034(1)
N1	0.2546(5)	0.7297(3)	0.3804(3)	0.042(1)
H11	0.1565	0.7501	0.3970	0.063*
H12	0.2199	0.7083	0.2995	0.063*
H13	0.3733	0.8031	0.4128	0.063*
C1	0.2767(5)	0.6089(3)	0.4334(3)	0.037(1)
H41	0.4007	0.5991	0.4298	0.045*
H42	0.1602	0.5246	0.3842	0.045*
C2	0.2879(5)	0.6254(3)	0.5643(3)	0.034(1)
H51	0.2680	0.5365	0.5880	0.042*
H52	0.1766	0.6517	0.5702	0.042*
C3	0.4916(5)	0.7338(3)	0.6539(3)	0.029(1)
H61	0.6027	0.7035	0.6557	0.036*
H62	0.5188	0.8213	0.6276	0.036*
N2	0.4818(4)	0.7528(3)	0.7780(3)	0.031(1)
H21	0.3646	0.7648	0.7721	0.038*
H22	0.4761	0.6746	0.8057	0.038*
C4	0.6590(5)	0.8731(3)	0.8696(3)	0.035(1)
H71	0.6618	0.9588	0.8437	0.042*
H72	0.7872	0.8633	0.8746	0.042*
C5	0.6409(5)	0.8789(3)	0.9948(3)	0.033(1)
H81	0.7377	0.9680	1.0481	0.040*

H82	0.5030	0.8716	0.9867	0.040*
C6	0.6839(5)	0.7636(3)	1.0512(3)	0.034(1)
H91	0.6008	0.6756	0.9925	0.041*
H92	0.8277	0.7785	1.0695	0.041*
N3	0.6391(4)	0.7552(3)	1.1639(3)	0.033(1)
H31	0.7199	0.8338	1.2195	0.051*
H32	0.6624	0.6840	1.1928	0.051*
H33	0.5076	0.7424	1.1477	0.051*
O1	0.1281(5)	0.7876(3)	0.7790(3)	0.055(1)
H1	0.0783	0.8308	0.7294	0.089(19)*
H2	0.0685	0.7396	0.8201	0.075(16)*

9.5.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von 5

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh1	0.022(1)	0.022(1)	0.022(1)	0.005(1)	0.008(1)	0.009(1)
Cl1	0.034(1)	0.037(1)	0.028(1)	0.007(1)	0.009(1)	0.020(1)
Cl2	0.029(1)	0.024(1)	0.040(1)	0.003(1)	0.012(1)	0.008(1)
Cl3	0.035(1)	0.035(1)	0.038(1)	0.014(1)	0.021(1)	0.017(1)
Rh2	0.020(1)	0.019(1)	0.020(1)	0.004(1)	0.007(1)	0.006(1)
Cl4	0.032(1)	0.039(1)	0.025(1)	0.004(1)	0.015(1)	0.007(1)
Cl5	0.025(1)	0.036(1)	0.035(1)	0.006(1)	0.005(1)	0.014(1)
Cl6	0.038(1)	0.020(1)	0.040(1)	0.006(1)	0.012(1)	0.007(1)
N1	0.044(2)	0.047(2)	0.029(2)	0.009(1)	0.010(1)	0.011(1)
C1	0.043(2)	0.035(2)	0.029(2)	-0.002(1)	0.008(2)	0.014(2)
C2	0.040(2)	0.026(2)	0.032(2)	0.006(1)	0.011(1)	0.007(1)
C3	0.033(2)	0.032(2)	0.026(2)	0.008(1)	0.011(1)	0.013(1)
N2	0.035(2)	0.031(1)	0.026(1)	0.007(1)	0.010(1)	0.008(1)
C4	0.038(2)	0.029(2)	0.030(2)	0.005(1)	0.010(1)	0.005(1)
C5	0.039(2)	0.029(2)	0.030(2)	0.003(1)	0.011(1)	0.013(1)
C6	0.039(2)	0.041(2)	0.026(2)	0.005(1)	0.011(1)	0.021(2)
N3	0.032(1)	0.036(1)	0.028(1)	0.006(1)	0.008(1)	0.010(1)
O1	0.058(2)	0.070(2)	0.061(2)	0.040(2)	0.030(2)	0.034(2)

9.6.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **6**

	x	y	z	U _{eq} (*U _{iso})
Rh1	0.2500	0.2500	0.5000	0.01442(13)
Cl1	0.30357(4)	0.15203(6)	0.36024(4)	0.01911(16)
Cl2	0.18197(4)	0.44496(6)	0.37375(5)	0.02252(17)
Cl3	0.37037(4)	0.40149(6)	0.56865(4)	0.02213(16)
Cl4	0.5000	0.28717(11)	0.2500	0.0277(2)
N1	0.36274(14)	0.5023(2)	0.31408(16)	0.0223(4)
H11	0.3943	0.4372	0.2892	0.036*
H12	0.3197	0.5347	0.2544	0.036*
H13	0.3428	0.4549	0.3646	0.036*
C1	0.41463(17)	0.6344(3)	0.3702(2)	0.0228(5)
H31	0.4361	0.6803	0.3204	0.027*
H32	0.4576	0.6022	0.4304	0.027*
C2	0.3615(2)	0.7477(2)	0.4109(3)	0.0238(6)
H41	0.3273	0.8035	0.3478	0.029*
H42	0.3262	0.6947	0.4440	0.029*
N2	0.41689(14)	0.8552(2)	0.49770(18)	0.0229(4)
H21	0.3832	0.9274	0.5171	0.040*
H22	0.4446	0.8006	0.5637	0.040*
C3	0.48081(16)	0.9362(3)	0.4577(2)	0.0229(5)
H51	0.4548	0.9776	0.3828	0.027*
H52	0.5236	0.8665	0.4539	0.027*

9.6.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **6**

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh1	0.0143(2)	0.01504(18))	0.01519(18)	0.00025(8)	0.00653(13)	0.00114(8)
Cl1	0.0210(3)	0.0198(3)	0.0190(3)	-0.00171(19)	0.0099(2)	0.0017(2)
Cl2	0.0247(4)	0.0230(3)	0.0223(3)	0.0065(2)	0.0109(2)	0.0078(2)
Cl3	0.0205(3)	0.0269(3)	0.0200(3)	-0.0027(2)	0.0079(2)	-0.0064(2)
Cl4	0.0256(5)	0.0257(4)	0.0321(5)	0.000	0.0094(4)	0.000
N1	0.0258(12)	0.0213(10)	0.0208(10)	0.0009(8)	0.0087(8)	-0.0014(9)
C1	0.0220(14)	0.0225(11)	0.0243(11)	-0.0009(9)	0.0080(10)	-0.0018(10)
C2	0.0236(17)	0.0210(14)	0.0273(14)	-0.0009(8)	0.0087(12)	-0.0005(9)
N2	0.0223(12)	0.0204(10)	0.0268(10)	-0.0026(8)	0.0089(9)	0.0005(9)
C3	0.0200(13)	0.0207(11)	0.0294(12)	-0.0010(10)	0.0100(10)	0.0021(10)

9.7.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von 7

	x	y	z	U _{eq} (*U _{iso})
Fe1	0.2590(1)	0.8251(1)	0.1875(1)	0.027(1)
C11	0.5109(2)	0.6608(1)	0.2217(1)	0.036(1)
C12	0.2221(2)	0.8824(1)	0.3460(1)	0.038(1)
C13	0.4725(2)	1.0160(1)	0.1617(1)	0.035(1)
C14	0.0056(2)	1.0051(1)	0.1526(1)	0.033(1)
C15	0.2850(2)	0.7767(1)	0.0321(1)	0.041(1)
C16	0.0294(2)	0.6508(1)	0.2179(1)	0.039(1)
C17	0.3097(2)	0.7938(2)	0.6073(1)	0.045(1)
N1	0.7563(7)	0.8202(5)	1.0236(3)	0.044(1)
H11	0.8263	0.8394	1.0697	0.066*
H12	0.6358	0.8309	1.0409	0.066*
H13	0.7810	0.8810	0.9752	0.066*
C1	0.7996(8)	0.6677(5)	0.9985(3)	0.039(1)
H14	0.7560	0.6019	1.0486	0.047*
H15	0.9343	0.6518	0.9911	0.047*
C2	0.7125(8)	0.6327(5)	0.9125(3)	0.031(1)
H23	0.7121	0.5282	0.9104	0.038*
H24	0.5834	0.6701	0.9137	0.038*
N2	0.8105(6)	0.6934(4)	0.8283(2)	0.027(1)
H21	0.8195	0.7893	0.8327	0.032*
H22	0.9276	0.6531	0.8251	0.032*
C3	0.7184(7)	0.6704(5)	0.7421(3)	0.029(1)
H33	0.5941	0.7174	0.7435	0.035*
H34	0.7055	0.5675	0.7371	0.035*
C4	0.8303(8)	0.7308(6)	0.6607(3)	0.035(1)
H44	0.8515	0.8320	0.6680	0.042*
H45	0.9512	0.6786	0.6567	0.042*
N3	0.7317(6)	0.7181(4)	0.5759(2)	0.027(1)
H31	0.6096	0.7423	0.5864	0.032*
H32	0.7407	0.6248	0.5615	0.032*
C5	0.8035(8)	0.8097(5)	0.4963(3)	0.032(1)
H51	0.9366	0.7880	0.4859	0.038*
H52	0.7855	0.9111	0.5088	0.038*
C6	0.7026(8)	0.7815(6)	0.4130(3)	0.040(1)
H61	0.7325	0.6826	0.3972	0.048*
H62	0.5689	0.7911	0.4268	0.048*
N4	0.7508(6)	0.8811(4)	0.3333(3)	0.035(1)
H41	0.6774	0.8671	0.2874	0.052*
H42	0.8699	0.8640	0.3153	0.052*
H43	0.7341	0.9723	0.3490	0.052*
O1	0.2018(7)	0.6477(6)	0.8193(4)	0.071(1)

H101	0.232(10)	0.606(7)	0.771(3)	0.08(3)*
H102	0.257(10)	0.717(6)	0.839(5)	0.10(3)*
O2	0.2394(10)	0.5704(5)	0.4552(4)	0.090(2)*
H201	0.250(15)	0.631(8)	0.410(4)	0.14(4)*
H202	0.257(12)	0.623(7)	0.498(4)	0.11(3)*

9.7.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **7**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.025(1)	0.026(1)	0.031(1)	-0.003(1)	0.000(1)	-0.002(1)
C11	0.030(1)	0.027(1)	0.050(1)	-0.005(1)	-0.004(1)	0.002(1)
C12	0.043(1)	0.043(1)	0.029(1)	-0.006(1)	-0.002(1)	0.003(1)
C13	0.028(1)	0.027(1)	0.048(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.006(1)
C14	0.026(1)	0.029(1)	0.042(1)	0.000(1)	-0.006(1)	-0.001(1)
C15	0.043(1)	0.052(1)	0.030(1)	-0.008(1)	0.002(1)	-0.006(1)
C16	0.030(1)	0.030(1)	0.056(1)	-0.005(1)	0.005(1)	-0.007(1)
C17	0.032(1)	0.051(1)	0.052(1)	-0.013(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
N1	0.054(4)	0.051(3)	0.029(2)	-0.017(2)	0.001(2)	-0.009(2)
C1	0.038(4)	0.045(3)	0.033(3)	0.000(2)	-0.002(2)	0.003(3)
C2	0.039(4)	0.028(3)	0.027(3)	0.002(2)	0.001(2)	-0.010(2)
N2	0.027(3)	0.029(2)	0.026(2)	-0.006(2)	-0.002(2)	-0.004(2)
C3	0.030(3)	0.033(3)	0.024(2)	-0.001(2)	-0.005(2)	-0.005(2)
C4	0.038(4)	0.042(3)	0.027(3)	-0.002(2)	-0.002(2)	-0.010(2)
N3	0.026(3)	0.026(2)	0.029(2)	-0.003(2)	0.000(2)	-0.002(2)
C5	0.031(3)	0.035(3)	0.028(3)	0.001(2)	-0.003(2)	-0.004(2)
C6	0.046(4)	0.044(3)	0.031(3)	0.003(2)	-0.001(3)	-0.012(3)
N4	0.035(3)	0.042(2)	0.027(2)	-0.003(2)	-0.001(2)	0.001(2)
O1	0.041(4)	0.076(4)	0.095(4)	-0.009(3)	-0.001(3)	0.001(3)
O2	0.175(7)	0.035(3)	0.061(3)	-0.003(2)	-0.010(4)	-0.014(3)

9.8.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **8**

	x	y	z	U_{eq} (* U_{iso})
Fe1	0.0000	0.0000	0.5000	0.029(1)
C11	0.0792(1)	-0.2246(1)	0.6088(1)	0.041(1)
C12	0.1012(1)	0.0242(1)	0.4619(1)	0.042(1)
C13	0.0648(1)	0.2436(1)	0.6053(1)	0.036(1)
C14	0.2328(1)	-0.0006(1)	0.3501(1)	0.045(1)
N1	0.4038(1)	0.0055(2)	0.5320(1)	0.040(1)
H11	0.4439	-0.0600	0.5343	0.060*
H12	0.4128	0.1260	0.5297	0.060*

H13	0.3573	-0.0265	0.4842	0.060*
C1	0.3995(2)	-0.0326(4)	0.6112(2)	0.049(1)
H14	0.4441	0.0297	0.6613	0.059*
H15	0.4057	-0.1651	0.6229	0.059*
C2	0.3225(2)	0.0296(3)	0.6021(2)	0.042(1)
H24	0.2780	-0.0367	0.5537	0.051*
H25	0.3151	0.1611	0.5881	0.051*
C3	0.3213(2)	-0.0036(3)	0.6848(2)	0.040(1)
H31	0.3263	-0.1357	0.6974	0.048*
H32	0.3672	0.0582	0.7336	0.048*
N2	0.2462(1)	0.0655(4)	0.6772(1)	0.052(1)
H21	0.2488	0.0512	0.7284	0.079*
H22	0.2043	0.0017	0.6356	0.079*
H23	0.2401	0.1853	0.6628	0.079*
O1	0.0537(2)	0.1007(6)	0.2541(2)	0.048(1)
H1	0.0000	0.003(7)	0.2500	0.088(17)*
H2	-0.044(4)	-0.126(12)	0.299(5)	0.24(3)*
O2	-0.0545(2)	-0.0809(6)	0.2456(2)	0.045(1)
H3	0.058(4)	0.134(11)	0.221(4)	0.22(3)*
H4	0.092(3)	-0.010(6)	0.284(3)	0.12(2)*

9.8.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **8**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.030(1)	0.028(1)	0.029(1)	0.000(1)	0.016(1)	0.001(1)
C11	0.047(1)	0.036(1)	0.035(1)	0.006(1)	0.016(1)	0.009(1)
C12	0.035(1)	0.057(1)	0.041(1)	-0.006(1)	0.026(1)	-0.004(1)
C13	0.036(1)	0.034(1)	0.034(1)	-0.007(1)	0.016(1)	-0.002(1)
C14	0.036(1)	0.062(1)	0.038(1)	-0.001(1)	0.019(1)	0.000(1)
N1	0.039(1)	0.048(1)	0.040(1)	0.001(1)	0.025(1)	0.003(1)
C1	0.054(2)	0.058(1)	0.045(1)	0.011(1)	0.033(1)	0.017(1)
C2	0.038(1)	0.056(1)	0.037(1)	0.003(1)	0.021(1)	0.003(1)
C3	0.045(1)	0.041(1)	0.039(1)	0.002(1)	0.025(1)	0.006(1)
N2	0.045(1)	0.076(1)	0.047(1)	0.001(1)	0.031(1)	-0.001(1)
O1	0.044(2)	0.064(2)	0.039(2)	0.005(2)	0.024(2)	-0.004(2)
O2	0.040(2)	0.057(2)	0.039(2)	0.008(2)	0.021(2)	0.000(2)

9.9.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **9**

	x	y	z	U _{eq} (*U _{iso})
Fe1	0.0000	0.5000	0.5000	0.031(1)
Fe2	0.5000	0.5000	0.0000	0.033(1)
C11	-0.0422(2)	0.2943(1)	0.4851(1)	0.049(1)
C12	0.2347(2)	0.4290(2)	0.4314(1)	0.050(1)
C13	-0.0106(2)	0.5502(1)	0.3415(1)	0.035(1)
C14	0.2579(2)	0.5280(1)	0.0618(1)	0.039(1)
C15	0.5068(2)	0.4431(2)	0.1596(1)	0.044(1)
C16	0.4945(2)	0.7117(1)	0.0291(1)	0.048(1)
C17	0.9126(2)	0.3351(2)	0.1723(1)	0.049(1)
C18	0.6159(2)	0.7089(2)	0.3493(1)	0.048(1)
C19	0.9563(2)	0.1269(2)	-0.1737(1)	0.055(1)
N1	0.7181(5)	0.4269(4)	0.3829(4)	0.038(1)
C1	0.5881(6)	0.3802(6)	0.4022(5)	0.046(2)
C2	0.6068(7)	0.2509(6)	0.3704(5)	0.049(2)
C3	0.6798(8)	0.1577(6)	0.4218(5)	0.054(2)
C4	0.7169(8)	0.0295(6)	0.3782(5)	0.053(2)
C5	0.7882(8)	-0.0594(6)	0.4335(5)	0.058(2)
N2	0.8418(6)	-0.1781(4)	0.3846(4)	0.047(1)
N3	0.7786(5)	0.2117(4)	0.0436(4)	0.044(1)
C6	0.7820(8)	0.0887(6)	0.0909(5)	0.051(2)
C7	0.6970(8)	0.0111(6)	0.0691(6)	0.062(2)
C8	0.7143(7)	-0.1202(6)	0.1116(5)	0.055(2)
C9	0.8253(7)	-0.2055(6)	0.0446(5)	0.052(2)
C10	0.8680(8)	-0.3303(7)	0.0897(7)	0.075(3)
N4	0.7595(7)	-0.3970(6)	0.1331(5)	0.068(2)
N5	0.2595(6)	-0.3130(5)	0.2516(4)	0.052(1)
C11	0.3281(8)	-0.2496(7)	0.2965(5)	0.077(2)
C12	0.2623(9)	-0.1175(7)	0.3244(5)	0.051(3)
C13	0.3072(12)	-0.0303(10)	0.2461(9)	0.046(3)
C14	0.2176(15)	0.0968(11)	0.2778(10)	0.024(3)
C15	0.2811(16)	0.1976(12)	0.2072(10)	0.024(4)
N6	0.184(2)	0.3155(13)	0.2278(14)	0.039(5)
C12A	0.326(4)	-0.113(3)	0.257(3)	0.114(8)
C13A	0.355(3)	-0.007(3)	0.290(3)	0.114(8)
C14A	0.298(3)	0.117(2)	0.2758(19)	0.141(8)
C15A	0.216(3)	0.1821(19)	0.2299(18)	0.105(7)
N6A	0.200(5)	0.318(3)	0.236(3)	0.070(10)
H11	0.7016	0.5038	0.4038	0.057*
H12	0.7624	0.4257	0.3197	0.057*
H13	0.7676	0.3787	0.4137	0.057*
H14	0.5390	0.3846	0.4708	0.055*

H15	0.5344	0.4336	0.3688	0.055*
H24	0.6559	0.2470	0.3016	0.058*
H25	0.5193	0.2290	0.3801	0.058*
H34	0.6241	0.1521	0.4888	0.065*
H35	0.7612	0.1860	0.4206	0.065*
H44	0.6360	0.0004	0.3791	0.063*
H45	0.7741	0.0338	0.3115	0.063*
H54	0.8614	-0.0244	0.4408	0.069*
H55	0.7266	-0.0727	0.4975	0.069*
H21	0.8844	-0.2286	0.4188	0.071*
H22	0.8986	-0.1661	0.3260	0.071*
H23	0.7745	-0.2115	0.3795	0.071*
H31	0.8310	0.2541	0.0603	0.065*
H32	0.6948	0.2520	0.0621	0.065*
H33	0.8081	0.2031	-0.0203	0.065*
H67	0.7535	0.0992	0.1603	0.062*
H68	0.8741	0.0461	0.0708	0.062*
H71	0.7194	0.0066	-0.0004	0.075*
H72	0.6036	0.0491	0.0953	0.075*
H81	0.7327	-0.1168	0.1717	0.066*
H82	0.6311	-0.1528	0.1263	0.066*
H91	0.9029	-0.1640	0.0190	0.062*
H92	0.7977	-0.2217	-0.0093	0.062*
H101	0.9370	-0.3803	0.0400	0.090*
H102	0.9064	-0.3154	0.1383	0.090*
H41	0.7888	-0.4671	0.1590	0.102*
H42	0.7258	-0.4136	0.0885	0.102*
H43	0.6957	-0.3516	0.1791	0.102*
H51	0.2662	-0.3920	0.2701	0.077*
H52	0.2960	-0.3075	0.1877	0.077*
H53	0.1733	-0.2790	0.2689	0.077*
H111	0.4188	-0.2487	0.2528	0.093*
H112	0.3345	-0.2955	0.3541	0.093*
H113	0.4211	-0.2854	0.2751	0.093*
H114	0.2937	-0.2622	0.3652	0.093*
H121	0.1657	-0.1118	0.3428	0.062*
H122	0.2831	-0.0958	0.3800	0.062*
H131	0.2978	-0.0566	0.1874	0.055*
H132	0.4007	-0.0246	0.2229	0.055*
H141	0.2548	0.1451	0.3417	0.169*
H142	0.3771	0.1569	0.2515	0.169*
H151	0.1286	0.1573	0.2568	0.126*
H152	0.2514	0.1597	0.1623	0.126*

H61	0.1746	0.3484	0.1728	0.059*
H62	0.2151	0.3678	0.2550	0.059*
H63	0.1048	0.3007	0.2677	0.059*
H123	0.3835	-0.1181	0.1902	0.136*
H124	0.2352	-0.0859	0.2544	0.136*
H133	0.4516	0.0105	0.2634	0.136*
H134	0.3346	-0.0183	0.3596	0.136*
H143	0.1277	0.0956	0.2768	0.029*
H144	0.2118	0.1143	0.3430	0.029*
H153	0.3001	0.1726	0.1411	0.029*
H154	0.3647	0.2070	0.2155	0.029*
H64	0.2121	0.3517	0.1767	0.105*
H65	0.2594	0.3382	0.2594	0.105*
H66	0.1171	0.3469	0.2738	0.105*

9.9.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **9**

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe1	0.031(1)	0.031(1)	0.030(1)	0.000(1)	-0.009(1)	-0.003(1)
Fe2	0.036(1)	0.032(1)	0.031(1)	0.002(1)	-0.012(1)	-0.006(1)
Cl1	0.070(1)	0.032(1)	0.059(1)	0.006(1)	-0.037(1)	-0.014(1)
Cl2	0.029(1)	0.072(1)	0.042(1)	-0.007(1)	-0.009(1)	0.004(1)
Cl3	0.041(1)	0.034(1)	0.030(1)	0.001(1)	-0.012(1)	-0.002(1)
Cl4	0.034(1)	0.041(1)	0.040(1)	0.005(1)	-0.009(1)	-0.006(1)
Cl5	0.049(1)	0.053(1)	0.031(1)	0.006(1)	-0.015(1)	-0.006(1)
Cl6	0.055(1)	0.031(1)	0.063(1)	-0.004(1)	-0.025(1)	-0.008(1)
Cl7	0.048(1)	0.052(1)	0.043(1)	-0.011(1)	-0.011(1)	-0.003(1)
Cl8	0.047(1)	0.044(1)	0.045(1)	0.004(1)	-0.010(1)	-0.002(1)
Cl9	0.050(1)	0.069(1)	0.047(1)	0.001(1)	-0.020(1)	-0.003(1)
N1	0.045(3)	0.031(3)	0.038(3)	0.003(2)	-0.014(2)	-0.007(2)
C1	0.041(4)	0.040(3)	0.055(4)	-0.004(3)	-0.011(3)	-0.006(3)
C2	0.049(4)	0.038(3)	0.060(4)	-0.002(3)	-0.018(3)	-0.009(3)
C3	0.065(5)	0.044(4)	0.054(4)	-0.008(3)	-0.026(4)	0.003(3)
C4	0.069(5)	0.038(4)	0.049(4)	-0.003(3)	-0.025(4)	0.005(3)
C5	0.081(6)	0.039(4)	0.051(4)	-0.009(3)	-0.026(4)	0.004(4)
N2	0.056(4)	0.033(3)	0.053(3)	0.001(2)	-0.022(3)	0.002(2)
N3	0.049(3)	0.036(3)	0.046(3)	0.007(2)	-0.018(3)	-0.006(2)
C6	0.084(5)	0.034(3)	0.049(4)	0.010(3)	-0.038(4)	-0.014(3)
C7	0.054(5)	0.045(4)	0.089(6)	0.017(4)	-0.028(4)	-0.011(3)
C8	0.057(5)	0.041(4)	0.062(5)	0.011(3)	-0.011(4)	-0.017(3)
C9	0.060(5)	0.049(4)	0.043(4)	0.004(3)	-0.012(3)	-0.014(3)

C10	0.058(5)	0.043(4)	0.101(7)	-0.012(4)	0.007(5)	-0.012(4)
N4	0.085(5)	0.052(4)	0.072(5)	-0.006(3)	-0.030(4)	-0.012(3)
N5	0.051(4)	0.044(3)	0.059(4)	-0.005(3)	-0.015(3)	-0.008(3)
C11	0.088(6)	0.080(5)	0.078(5)	-0.008(4)	-0.039(5)	-0.023(4)
C12	0.065(7)	0.057(5)	0.034(6)	-0.012(4)	-0.015(5)	0.015(5)
C13	0.052(6)	0.037(5)	0.054(6)	-0.001(4)	-0.026(5)	-0.002(4)
C14	0.029(7)	0.017(5)	0.025(6)	-0.008(5)	-0.007(5)	-0.005(5)
C15	0.024(7)	0.016(6)	0.021(6)	-0.006(5)	0.005(5)	-0.001(5)
N6	0.061(12)	0.015(5)	0.028(7)	0.006(5)	-0.003(7)	0.003(6)
C12A	0.118(13)	0.101(9)	0.125(13)	-0.003(8)	-0.040(9)	-0.025(9)
C13A	0.122(12)	0.102(9)	0.119(12)	-0.002(8)	-0.041(9)	-0.020(8)
C14A	0.148(12)	0.127(10)	0.141(11)	0.005(8)	-0.054(9)	0.006(8)
C15A	0.111(10)	0.089(9)	0.117(11)	-0.012(8)	-0.040(8)	-0.012(8)
N6A	0.060(16)	0.075(12)	0.10(2)	-0.006(15)	-0.048(15)	-0.021(13)

9.10.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **10a**

	x	y	z	U_{eq} (* U_{iso})
Fe1	0.5000	1.0000	0.0000	0.014(1)
C11	0.5861(1)	0.9248(1)	0.1245(1)	0.017(1)
C12	0.4967(1)	0.8096(1)	-0.0674(1)	0.018(1)
C13	0.2716(1)	0.9365(1)	0.0248(1)	0.017(1)
Fe2	0.8304(1)	0.3350(1)	0.6730(1)	0.014(1)
C14	0.7462(1)	0.3796(1)	0.5387(1)	0.017(1)
C15	0.6047(1)	0.2703(1)	0.6989(1)	0.018(1)
C16	1.0577(1)	0.4043(1)	0.6463(1)	0.018(1)
C17	0.8192(1)	0.5363(1)	0.7205(1)	0.018(1)
C18	0.8387(1)	0.1332(1)	0.6268(1)	0.018(1)
C19	0.9204(1)	0.2916(1)	0.8056(1)	0.017(1)
C110	0.9823(1)	0.0297(1)	0.1649(1)	0.018(1)
C111	0.6471(1)	0.7159(1)	0.5019(1)	0.020(1)
C112	0.6713(1)	0.5934(1)	0.1411(1)	0.019(1)
N1	1.0572(2)	1.3586(2)	0.4530(1)	0.020(1)
C1	0.9766(3)	1.2711(2)	0.3893(2)	0.022(1)
C2	0.9351(3)	1.1507(2)	0.4213(2)	0.021(1)
C3	0.8625(3)	1.0592(2)	0.3551(2)	0.019(1)
C4	0.8111(3)	0.9380(2)	0.3855(2)	0.019(1)
C5	0.7366(3)	0.8456(2)	0.3200(2)	0.018(1)
N2	0.8293(2)	0.8176(2)	0.2633(1)	0.017(1)
N3	0.6312(2)	0.3270(2)	0.8953(1)	0.021(1)
C6	0.7198(3)	0.3843(2)	0.9707(2)	0.020(1)

C7	0.8110(3)	0.4987(2)	0.9556(2)	0.020(1)
C8	0.7329(3)	0.5973(2)	0.9237(2)	0.018(1)
C9	0.8271(3)	0.7137(2)	0.9133(2)	0.021(1)
C10	0.9117(3)	0.7763(2)	0.9898(2)	0.020(1)
N4	0.8205(2)	0.8120(2)	1.0452(1)	0.018(1)
N5	0.4908(2)	0.4870(2)	0.3871(1)	0.018(1)
C11	0.5852(3)	0.4637(3)	0.3304(2)	0.022(1)
C12	0.5346(3)	0.3441(2)	0.2828(2)	0.022(1)
C13	0.5456(3)	0.2358(2)	0.3329(2)	0.022(1)
C14	0.4934(3)	0.1143(2)	0.2873(2)	0.020(1)
C15	0.3380(3)	0.0937(2)	0.2638(2)	0.021(1)
N6	0.2879(2)	-0.0238(2)	0.2173(1)	0.019(1)
O1	0.4455(3)	0.8974(2)	0.4890(2)	0.039(1)
O2	0.8844(3)	0.4218(2)	0.1662(1)	0.025(1)
O3	0.7899(2)	0.2103(2)	0.1707(1)	0.023(1)
H11	1.0731	1.4305	0.4335	0.030*
H12	1.1370	1.3348	0.4706	0.030*
H13	1.0097	1.3627	0.4930	0.030*
H14	1.0316	1.2619	0.3477	0.026*
H15	0.8948	1.3018	0.3659	0.026*
H24	0.8743	1.1587	0.4599	0.025*
H25	1.0163	1.1227	0.4482	0.025*
H34	0.9255	1.0484	0.3182	0.023*
H35	0.7850	1.0901	0.3262	0.023*
H44	0.8890	0.9069	0.4139	0.023*
H45	0.7493	0.9492	0.4229	0.023*
H54	0.7018	0.7727	0.3437	0.022*
H55	0.6586	0.8761	0.2913	0.022*
H21	0.7852	0.7588	0.2284	0.026*
H22	0.9040	0.7948	0.2900	0.026*
H23	0.8540	0.8826	0.2375	0.026*
H31	0.5944	0.2527	0.9038	0.031*
H32	0.6826	0.3250	0.8570	0.031*
H33	0.5645	0.3696	0.8807	0.031*
H64	0.7769	0.3282	0.9939	0.024*
H65	0.6612	0.4023	1.0087	0.024*
H71	0.8695	0.4798	0.9179	0.024*
H72	0.8703	0.5290	1.0050	0.024*
H81	0.6708	0.6136	0.9600	0.022*
H82	0.6776	0.5690	0.8728	0.022*
H91	0.7712	0.7688	0.8877	0.025*
H92	0.8898	0.6964	0.8776	0.025*
H101	0.9696	0.7227	1.0156	0.024*

H102	0.9711	0.8469	0.9770	0.024*
H41	0.8702	0.8625	1.0838	0.028*
H42	0.7813	0.7472	1.0663	0.028*
H43	0.7556	0.8478	1.0186	0.028*
H51	0.5274	0.5528	0.4177	0.026*
H52	0.4786	0.4249	0.4174	0.026*
H53	0.4101	0.4971	0.3600	0.026*
H111	0.6764	0.4629	0.3596	0.026*
H112	0.5915	0.5279	0.2941	0.026*
H121	0.4393	0.3415	0.2589	0.027*
H122	0.5880	0.3391	0.2400	0.027*
H131	0.4937	0.2422	0.3762	0.026*
H132	0.6412	0.2383	0.3560	0.026*
H141	0.5359	0.1110	0.2398	0.024*
H142	0.5200	0.0509	0.3203	0.024*
H151	0.2953	0.0947	0.3113	0.025*
H152	0.3110	0.1582	0.2320	0.025*
H61	0.1968	-0.0337	0.2043	0.029*
H62	0.3114	-0.0832	0.2467	0.029*
H63	0.3259	-0.0243	0.1733	0.029*
H1	0.5000	1.0000	0.5000	0.13(3)*
H2	0.495(4)	0.835(4)	0.485(2)	0.053(12)*
H3	0.387(6)	0.881(5)	0.444(3)	0.093(18)*
H4	0.835(5)	0.300(5)	0.174(3)	0.094(17)*
H5	0.947(5)	0.447(4)	0.201(3)	0.059(14)*
H6	0.835(4)	0.476(4)	0.163(2)	0.052(13)*
H7	0.719(4)	0.185(4)	0.136(2)	0.054(13)*
H8	0.846(4)	0.153(3)	0.165(2)	0.040(10)*

9.10.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **10a**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.014(1)	0.014(1)	0.013(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.003(1)
C11	0.018(1)	0.018(1)	0.015(1)	0.003(1)	0.000(1)	0.004(1)
C12	0.018(1)	0.015(1)	0.020(1)	-0.002(1)	0.000(1)	0.004(1)
C13	0.014(1)	0.019(1)	0.019(1)	0.004(1)	0.003(1)	0.002(1)
Fe2	0.014(1)	0.015(1)	0.014(1)	0.002(1)	0.002(1)	0.002(1)
C14	0.018(1)	0.017(1)	0.014(1)	0.002(1)	-0.001(1)	0.002(1)
C15	0.013(1)	0.021(1)	0.021(1)	0.005(1)	0.003(1)	0.002(1)
C16	0.014(1)	0.020(1)	0.020(1)	0.005(1)	0.004(1)	0.002(1)
C17	0.018(1)	0.016(1)	0.019(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.003(1)
C18	0.021(1)	0.015(1)	0.018(1)	0.000(1)	0.002(1)	0.004(1)

C19	0.017(1)	0.019(1)	0.015(1)	0.002(1)	0.000(1)	0.003(1)
C110	0.018(1)	0.017(1)	0.020(1)	0.003(1)	0.002(1)	0.002(1)
C111	0.019(1)	0.018(1)	0.021(1)	0.004(1)	0.003(1)	0.002(1)
C112	0.020(1)	0.017(1)	0.020(1)	0.002(1)	0.002(1)	0.003(1)
N1	0.021(1)	0.015(1)	0.022(1)	0.000(1)	0.001(1)	0.001(1)
C1	0.022(2)	0.021(2)	0.018(2)	-0.001(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
C2	0.027(2)	0.019(2)	0.014(1)	0.001(1)	0.004(1)	0.001(1)
C3	0.020(2)	0.020(2)	0.016(1)	0.002(1)	-0.001(1)	0.002(1)
C4	0.021(2)	0.022(2)	0.016(1)	0.001(1)	0.006(1)	0.003(1)
C5	0.016(2)	0.019(2)	0.020(2)	0.005(1)	0.005(1)	0.001(1)
N2	0.020(1)	0.015(1)	0.016(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.003(1)
N3	0.022(1)	0.015(1)	0.024(1)	0.001(1)	0.003(1)	0.001(1)
C6	0.023(2)	0.019(2)	0.018(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.004(1)
C7	0.020(2)	0.018(2)	0.022(2)	0.000(1)	0.000(1)	0.003(1)
C8	0.020(2)	0.017(1)	0.016(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.003(1)
C9	0.027(2)	0.019(2)	0.018(2)	0.000(1)	0.004(1)	0.004(1)
C10	0.019(2)	0.018(2)	0.023(2)	0.003(1)	0.005(1)	-0.001(1)
N4	0.023(1)	0.017(1)	0.016(1)	0.003(1)	0.003(1)	0.003(1)
N5	0.020(1)	0.015(1)	0.017(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.003(1)
C11	0.022(2)	0.019(2)	0.025(2)	0.002(1)	0.008(1)	-0.001(1)
C12	0.025(2)	0.024(2)	0.019(2)	-0.002(1)	0.010(1)	0.002(1)
C13	0.020(2)	0.020(2)	0.024(2)	-0.002(1)	-0.002(1)	0.005(1)
C14	0.020(2)	0.020(2)	0.019(2)	-0.001(1)	0.001(1)	0.004(1)
C15	0.022(2)	0.018(2)	0.022(2)	0.001(1)	0.003(1)	0.003(1)
N6	0.019(1)	0.018(1)	0.019(1)	0.002(1)	-0.001(1)	0.002(1)
O1	0.034(1)	0.022(1)	0.054(2)	-0.005(1)	-0.017(1)	0.007(1)
O2	0.023(1)	0.020(1)	0.030(1)	-0.001(1)	-0.004(1)	0.006(1)
O3	0.020(1)	0.022(1)	0.026(1)	0.001(1)	-0.003(1)	0.004(1)

9.11.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **10b**

	x	y	z	U_{eq} (* U_{iso})
Fe1	0.0000	0.0000	0.5000	0.0409(6)
Cl1	0.0963(4)	0.2024(4)	0.7472(3)	0.0507(8)
Cl2	-0.1696(4)	0.1393(4)	0.4190(3)	0.0486(8)
Cl3	0.2800(4)	0.1595(4)	0.4674(3)	0.0494(8)
Cl4	0.1248(4)	0.4300(4)	0.2708(3)	0.0567(8)
N1	0.2169(13)	0.5003(12)	0.6115(10)	0.050(2)
H11	0.1869	0.4878	0.5197	0.076*
H12	0.1467	0.5433	0.6558	0.076*

H13	0.1951	0.4019	0.6123	0.076*
C1	0.4221(17)	0.6145(16)	0.6899(13)	0.056(3)
H14	0.4473	0.7209	0.6870	0.067*
H15	0.4993	0.5677	0.6425	0.067*
C2	0.472(2)	0.638(2)	0.8450(15)	0.079(5)
H24	0.6084	0.6806	0.8854	0.095*
H25	0.4169	0.5304	0.8463	0.095*
H24A	0.4323	0.5296	0.8458	0.095*
H25A	0.6086	0.6949	0.8895	0.095*
C3	0.405(8)	0.756(5)	0.944(3)	0.15(2)
H31	0.2781	0.7369	0.8934	0.184*
H32	0.4895	0.8709	0.9734	0.184*
C4	0.407(2)	0.719(2)	1.0790(18)	0.054(6)
H41	0.3363	0.6007	1.0484	0.065*
H42	0.5367	0.7508	1.1358	0.065*
C5	0.320(2)	0.815(3)	1.1683(19)	0.053(5)
H51	0.3802	0.9303	1.1864	0.064*
H52	0.1866	0.7719	1.1154	0.064*
N2	0.3416(15)	0.8023(14)	1.3034(10)	0.057(3)
H21	0.2913	0.8623	1.3567	0.085*
H22	0.4642	0.8405	1.3514	0.085*
H23	0.2827	0.6966	1.2868	0.085*
H21A	0.2759	0.7234	1.3265	0.085*
H22A	0.2917	0.8760	1.3145	0.085*
H23A	0.4616	0.8531	1.3617	0.085*
C3A	0.388(5)	0.730(4)	0.932(3)	0.023(8)
H31A	0.2671	0.6430	0.9136	0.028*
H32A	0.3586	0.7890	0.8771	0.028*
C4A	0.429(7)	0.853(4)	1.090(3)	0.065(14)
H41A	0.5638	0.9164	1.1427	0.078*
H42A	0.3687	0.9285	1.0935	0.078*
C5A	0.334(9)	0.724(5)	1.143(3)	0.082(17)
H51A	0.3963	0.6492	1.1337	0.098*
H52A	0.2026	0.6580	1.0818	0.098*
O1	-0.0442(18)	0.0524(14)	0.1067(11)	0.083(3)
H1	0.047(15)	0.134(14)	0.112(18)	0.100*
H2	-0.05(2)	-0.001(17)	0.157(15)	0.100*

9.11.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **10b**

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe1	0.0336(11)	0.0474(13)	0.0384(12)	0.0130(10)	0.0088(9)	0.0203(10)
Cl1	0.0476(15)	0.0538(17)	0.0360(14)	0.0053(12)	0.0065(11)	0.0224(13)
Cl2	0.0473(15)	0.0606(18)	0.0444(14)	0.0213(13)	0.0138(11)	0.0320(14)
Cl3	0.0399(14)	0.0535(17)	0.0558(16)	0.0213(13)	0.0200(12)	0.0206(13)
Cl4	0.0560(17)	0.0604(19)	0.0534(16)	0.0151(14)	0.0233(13)	0.0307(15)
N1	0.050(5)	0.052(6)	0.040(5)	0.005(4)	0.011(4)	0.028(5)
C1	0.048(6)	0.058(7)	0.053(7)	0.014(6)	0.022(5)	0.019(6)
C2	0.054(8)	0.110(13)	0.062(8)	0.025(8)	0.012(7)	0.039(9)
C3	0.15(2)	0.16(2)	0.15(2)	0.059(12)	0.052(12)	0.069(13)
C4	0.036(9)	0.071(13)	0.041(9)	0.008(8)	0.007(7)	0.025(9)
C5	0.041(9)	0.075(14)	0.054(10)	0.026(9)	0.024(8)	0.032(9)
N2	0.058(6)	0.070(7)	0.041(5)	0.015(5)	0.016(4)	0.035(6)
C3A	0.020(10)	0.035(11)	0.010(10)	-0.001(7)	0.008(7)	0.016(8)
C4A	0.065(16)	0.069(17)	0.060(16)	0.028(10)	0.024(10)	0.025(10)
C5A	0.08(2)	0.083(19)	0.080(19)	0.034(12)	0.029(11)	0.035(11)
O1	0.116(9)	0.075(7)	0.059(6)	0.033(5)	0.044(6)	0.029(7)

9.12.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **11**

	x	y	z	U _{eq} (*U _{iso})
Fe1	0.0000	0.2500	0.6250	0.048(1)
Cl1	0.1157(1)	0.2050(1)	0.6191(1)	0.054(1)
Cl2	0.0000	0.2500	0.4685(1)	0.060(1)
Fe2	0.0000	0.2500	0.1250	0.105(1)
Cl3	0.0772(1)	0.2975(1)	0.2100(2)	0.181(1)
Cl4	0.2727(1)	0.3516(1)	0.6525(1)	0.083(1)
N1	0.1675(2)	0.3418(2)	0.4902(2)	0.067(1)
H11	0.1290	0.3258	0.5148	0.101*
H12	0.1582	0.3810	0.4620	0.101*
H13	0.1989	0.3497	0.5316	0.101*
C1	0.1945(3)	0.2902(3)	0.4273(4)	0.093(2)
H14	0.2054	0.2482	0.4591	0.112*
H15	0.1583	0.2792	0.3855	0.112*
C2	0.2551(4)	0.3119(4)	0.3795(5)	0.145(3)
H24	0.2916	0.3193	0.4222	0.173*
H25	0.2694	0.2733	0.3431	0.173*
C3	0.2527(4)	0.3703(4)	0.3258(5)	0.131(3)
H31	0.2463	0.4105	0.3630	0.158*
H32	0.2123	0.3666	0.2884	0.158*

C4	0.3140(5)	0.3829(5)	0.2689(6)	0.181(4)
H41	0.3541	0.3882	0.3065	0.217*
H42	0.3215	0.3418	0.2335	0.217*
C5	0.3115(5)	0.4379(4)	0.2143(6)	0.175(4)
H51	0.3052	0.4789	0.2499	0.210*
H52	0.2705	0.4331	0.1781	0.210*
C6	0.3736(5)	0.4506(4)	0.1527(7)	0.185(4)
H61	0.3585	0.4838	0.1090	0.222*
H62	0.4089	0.4734	0.1875	0.222*
C7	0.4032(5)	0.4019(4)	0.1117(5)	0.159(4)
H71	0.3668	0.3741	0.0859	0.191*
H72	0.4254	0.3733	0.1557	0.191*
N2	0.4551(2)	0.4138(2)	0.0418(3)	0.078(1)
H21	0.4669	0.3735	0.0180	0.117*
H22	0.4923	0.4338	0.0648	0.117*
H23	0.4371	0.4411	0.0008	0.117*

9.12.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **11**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.049(1)	0.049(1)	0.045(1)	0.000	0.000	0.000
C11	0.048(1)	0.055(1)	0.059(1)	0.003(1)	0.005(1)	0.004(1)
C12	0.082(1)	0.056(1)	0.042(1)	0.000	0.000	0.005(1)
Fe2	0.105(1)	0.105(1)	0.105(1)	0.000	0.000	0.000
C13	0.214(2)	0.143(2)	0.185(3)	-0.012(2)	-0.083(2)	-0.019(2)
C14	0.071(1)	0.098(1)	0.082(1)	0.008(1)	-0.018(1)	-0.017(1)
N1	0.061(2)	0.080(2)	0.061(2)	0.014(2)	0.008(2)	0.005(2)
N2	0.088(2)	0.065(2)	0.080(3)	-0.007(2)	0.028(2)	0.001(2)
C1	0.111(4)	0.086(3)	0.081(4)	0.000(3)	0.020(3)	0.000(3)
C2	0.147(6)	0.138(6)	0.149(7)	-0.012(5)	0.086(5)	-0.001(5)
C3	0.136(5)	0.121(5)	0.136(6)	0.013(4)	0.063(5)	-0.002(4)
C4	0.212(9)	0.148(7)	0.183(9)	0.064(6)	0.123(7)	0.051(6)
C5	0.200(8)	0.134(6)	0.191(9)	0.023(6)	0.114(7)	0.021(6)
C6	0.234(10)	0.129(6)	0.191(9)	0.016(6)	0.125(8)	0.006(6)
C7	0.174(7)	0.165(7)	0.139(7)	0.021(5)	0.094(6)	0.055(6)

9.13.1 Atomkoordinaten und äquivalent isotrope (*isotrope) Auslenkungsparameter von **12**

	x	y	z	$U_{\text{eq}} (*U_{\text{iso}})$
Fe1	0.8489(1)	0.7500	0.1517(1)	0.033(1)
C11	0.6539(3)	0.7500	0.3581(3)	0.052(1)
C12	0.8660(2)	0.6064(1)	0.1350(2)	0.041(1)
C13	0.7785(2)	0.3825(1)	0.2478(2)	0.044(1)
N1	0.6286(7)	0.5423(3)	0.4163(7)	0.050(1)
H11	0.6873	0.4996	0.3748	0.059*
H12	0.6785	0.5900	0.3853	0.059*
C1	0.6907(8)	0.5373(3)	0.6400(8)	0.052(1)
H13	0.6398	0.5861	0.6878	0.062*
H14	0.8428	0.5363	0.7065	0.062*
C2	0.6014(9)	0.4604(3)	0.6953(8)	0.054(1)
H21	0.6646	0.4116	0.6615	0.065*
H22	0.6345	0.4598	0.8415	0.065*
O1	0.5804(7)	0.7500	-0.1092(7)	0.042(1)
H1	0.509(6)	0.7062(17)	-0.125(7)	0.042(13)*
O2	1.1213(7)	0.7500	0.4082(7)	0.041(1)
H2	1.138(8)	0.708(2)	0.485(6)	0.045(14)*
O3	1.0256(8)	0.7500	-0.0309(8)	0.046(1)
H3	1.068(9)	0.708(2)	-0.076(9)	0.07(2)*

9.13.2 Anisotrope Auslenkungsparameter von **12**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.038(1)	0.027(1)	0.037(1)	0.000	0.019(1)	0.000
C11	0.066(1)	0.040(1)	0.069(1)	0.000	0.049(1)	0.000
C12	0.053(1)	0.028(1)	0.048(1)	0.00(1)	0.027(1)	0.001(1)
C13	0.055(1)	0.033(1)	0.052(1)	-0.001(1)	0.028(1)	0.002(1)
N1	0.066(3)	0.033(2)	0.071(3)	0.000(2)	0.050(2)	-0.002(2)
C1	0.044(3)	0.049(3)	0.058(3)	-0.009(2)	0.015(2)	-0.004(2)
C2	0.068(4)	0.049(3)	0.041(3)	0.007(2)	0.016(3)	0.006(3)
O1	0.040(3)	0.030(3)	0.050(3)	0.000	0.011(2)	0.000
O2	0.049(3)	0.032(3)	0.040(3)	0.000	0.015(2)	0.000
O3	0.064(3)	0.033(3)	0.061(3)	0.000	0.047(3)	0.000

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Walter Frank für die interessante Aufgabenstellung, die von ihm gewährte Freiheit zur eigenständigen Gestaltung des Projektes und nicht zuletzt für die immer währende Diskussionsbereitschaft.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens geht mein ausdrücklicher Dank an Herrn Prof. Dr. Christian Ganter.

Für die Diskussionen und Unterstützung rund um kristallographische Probleme und für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich bei Herrn Dr. Guido J. Reiß und Frau Dr. Sara Bajorat.

Frau Vivian Verheyen danke ich für die stets gute Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung besonders zu Beginn meiner Promotion.

Frau Eleonore Hammes, Herrn Peter Roloff und Herrn Dr. Wolfgang Poll danke ich für die vielseitige Unterstützung bei Messungen, technischen Problemen und den vielen interessanten Diskussionen.

Meinen Kollegen Andre Schäfer, Sarah Wallus, Christos Nikolaou, Nne Meyer, Lasse Langner, Andreas Kühne, Nina van Gellecom, Michaela Meyer, Maik Finze, Jan Sprenger und Alexander Jablonka danke ich unter anderem für die tolle Atmosphäre im Arbeitskreis, unzählige Hilfen und die schöne Zeit.

Mein besonderer Dank geht an meine Familie und Freunde, die mich stets unterstützt, bestärkt und immer wieder motiviert und inspiriert haben.