

**Darstellung, Strukturen und Eigenschaften von
Koordinationspolymeren
auf der Basis von Übergangsmetallen
und aromatischen N-Donorliganden**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel
vorgelegt von

Jan Greve

Kiel, Dezember 2003

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Bensch
Koreferent: Priv. Doz. Dr. Christian Näther
Tag der mündlichen Prüfung: 16.02.2004
Zum Druck genehmigt: Kiel, 16.02.2004

Der Dekan

Meiner Familie gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Motivation zur Darstellung von Koordinationspolymeren	1
1.2 Einteilung von Koordinationspolymeren	4
1.3 Auswahl geeigneter Liganden	8
1.4 Zielsetzung und Übersicht	13
1.5 Literatur	14
2. Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallsquaraten und 4,4'-Bipyridin	21
2.1 Einleitung und Motivation	21
2.2 Darstellung der Verbindungen Poly[Diaqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0)	22
2.3 Kristallstrukturen der Verbindungen Poly[Diaqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0)	24
2.4 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen Poly[Diaqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0)	31
2.5 Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen Poly[Diaqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0)	43
2.6 Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften der Verbindungen Poly[Diaqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0)	44
2.7 Strukturelle Überlegungen zur Entfernung der koordinierten Wassermoleküle	48
2.8 Literatur	49
3. Koordinationspolymere auf der Basis von Kupferhalogeniden und -pseudohalogeniden mit Dimethylpyrazinen	51
3.1 Einleitung und Motivation	51
3.2 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupferhalogeniden mit 2,5-Dimethylpyrazin	53
3.2.1 Darstellung der Verbindungen	53
3.2.2 Kristallstrukturen der Verbindungen	55
3.2.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen	61
3.2.4 UV-Vis-Untersuchungen	75
3.3 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupferhalogeniden mit 2,3-Dimethylpyrazin	77
3.3.1 Darstellung der Verbindungen	77
3.3.2 Kristallstrukturen der Verbindungen	78
3.3.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen	81
3.3.4 UV-Vis-Untersuchungen	89
3.4 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupferhalogeniden mit 2,6-Dimethylpyrazin	90
3.4.1 Darstellung der Verbindung	90
3.4.2 Kristallstrukturen der Verbindungen	91
3.4.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindung	93

3.4.4 UV-Vis-Untersuchungen	96
3.5 Überlegungen zu den synthetischen, strukturellen und Eigenschafts-Aspekten diese Verbindungsklasse	96
3.6 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)pseudohalogeniden mit Dimethylpyrazinen	100
3.6.1 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)thiocyanat mit Dimethylpyrazinen	100
3.6.1.1 Darstellung der Verbindungen	100
3.6.1.2 Kristallstrukturen der Verbindungen	101
3.6.1.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen	107
3.6.1.4 UV-Vis-Untersuchungen	112
3.6.2 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)cyaniden mit Dimethylpyrazinen	117
3.6.2.1 Darstellung der Verbindungen	117
3.6.2.2 Kristallstrukturen der Verbindungen	118
3.6.2.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen	126
3.6.2.4 UV-Vis-Untersuchungen	138
3.7 Literatur	139
4. Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallthiocyanaten und Pyrazin sowie Pyrazin-N,N'-dioxid	142
4.1 Einleitung und Motivation	142
4.2 Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallthiocyanaten und Pyrazin	143
4.2.1 Darstellung der Verbindungen	143
4.2.2 Kristallstrukturen der Verbindungen	145
4.2.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen	149
4.2.4 UV-Vis-Untersuchungen	158
4.2.6 Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)	160
4.3 Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallthiocyanaten und Pyrazin-N,N'-dioxid	161
4.3.1 Einführung	161
4.3.2 Darstellung der Verbindung	162
4.3.3 Kristallstruktur der Verbindungen	162
4.3.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen	165
4.4 Literatur	167
5. Weitere Verbindungen	169
5.1 Einleitung	169
5.2 [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Me(II)] (Me = Mn, Co)	169
5.2.1 Darstellung der Verbindungen	169
5.2.2 Kristallstrukturen der Verbindungen	170

5.3 Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)]	173
5.3.1 Darstellung der Verbindungen	173
5.3.2 Kristallstrukturen der Verbindungen	174
5.4. [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetato-Kupfer(II)]	177
5.4.1 Darstellung der Verbindung	177
5.4.2 Kristallstruktur der Verbindung	177
5.5 [Di-Chloro-tetrakis-(2-Methylpyrazin)-Nickel(II)] · H ₂ O · NC ₂ H ₃	180
5.5.1 Darstellung der Verbindung	180
5.5.2 Kristallstruktur der Verbindung	180
5.6 [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')-tetra-Kupfer(II)]	182
5.6.1 Darstellung der Verbindung	182
5.6.2 Kristallstruktur der Verbindung	183
5.7 Catena[Di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)]	185
5.7.1 Darstellung der Verbindung	185
5.7.2 Kristallstruktur der Verbindung	185
5.8 Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)]	189
5.8.1 Darstellung der Verbindung	189
5.8.2 Kristallstruktur der Verbindung	189
5.9 Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')-Nickel(II)]	192
5.9.1 Darstellung der Verbindung	192
5.9.2 Kristallstruktur der Verbindung	193
5.10 Literatur	195
6. Zusammenfassung	198
7. Ausblick	219
8. Liste der Veröffentlichungen	222
9. Liste der Konferenzbeiträge	224
10. Experimenteller Teil	227
10.1 Methoden und Geräte	227
10.2 Verwendete Programme	229
10.3 Verwendete Chemikalien	230
10.4 Daten zu den Einkristallstrukturbestimmungen	231
10.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Di aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Mn(II)]-3-Hydrat	231
10.4.2 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Di aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Fe(II)]-3-Hydrat	236
10.4.3 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Di aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Co(II)]-3-Hydrat	241
10.4.4 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Di aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Ni(II)]-1.7-Hydrat	246
10.4.5 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	251

10.4.6	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	254
10.4.7	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Cu ₂ Br ₂ (μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	258
10.4.8	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Cu ₂ I ₂ (μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	260
10.4.9	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]	263
10.4.10	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Cu ₂ I ₂ (μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]	266
10.4.11	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[CuI(μ_2 -6-dimethylpyrazin-N)]	270
10.4.12	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)	272
10.4.13	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)	276
10.4.14	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I)	279
10.4.15	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)	284
10.4.16	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)	287
10.4.17	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)	290
10.4.18	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II)	293
10.4.19	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)	296
10.4.20	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II)	299
10.4.21	Einkristallstrukturbestimmung von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Mangan(II)]	302
10.4.22	Einkristallstrukturbestimmung von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Cobalt(II)]	305
10.4.23	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(μ_2 -4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)]	309
10.4.24	Einkristallstrukturbestimmung von [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetato-Kupfer(II)]	313
10.4.25	Einkristallstrukturbestimmung von Di-Chloro-(tetrakis(2-Methylpyrazine)-Nickel(II))	317
10.4.26	Einkristallstrukturbestimmung von [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tetra-Kupfer(II)]	322
10.4.27	Einkristallstrukturbestimmung von Catena[Di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-Kupfer(II)]	326
10.4.28	Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)]	330
10.4.29	Einkristallstrukturbestimmung von Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')]-Nickel(II)]	335

11. Danksagung

339

1 Einleitung

1.1 Motivation zur Darstellung von Koordinationspolymeren

Zu Beginn dieses Kapitels sollen die Gründe für die Auswahl der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen geschildert werden. Hierzu ist es jedoch zunächst notwendig, sich etwas eingehender mit Festkörperverbindungen zu beschäftigen.

Die Darstellung neuer Verbindungen mit bestimmten physikalischen oder chemischen Eigenschaften gehört nach wie vor mit zu den vornehmlichen Aufgaben in der Chemie. Einen großen Anteil daran bilden Festkörperverbindungen, welche die Grundlage für viele wichtige industriell genutzte Bereiche bilden [1-6]. Leider erfolgt die Entdeckung neuer Materialien auch heute noch zum großen Teil zufällig. In der Regel werden neue Verbindungen systematisch auf das Vorliegen bestimmter Eigenschaften hin getestet, wobei die Auswahl der Verbindungsklasse zum Teil auf Erfahrungen basiert. In den letzten Jahren wurden jedoch verstärkt Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, zu einem mehr rationalen Design neuer Festkörperverbindungen mit bestimmten Eigenschaften zu gelangen.

Ausgangspunkt hierfür ist die Tatsache, dass die Eigenschaften kristalliner chemischer Verbindungen von der Kristallstruktur abhängen. Ein sehr einfaches Beispiel stellen die Kristallstrukturen der beiden Kohlenstoffmodifikationen Graphit [7] und Diamant dar [8]. Graphit kristallisiert in einer Schichtstruktur, ist ein weiches Material und ein Halbleiter, während Diamant in einer dreidimensional vernetzten Struktur kristallisiert, über eine außerordentliche Härte verfügt und einen elektrischen Isolator darstellt [9]. Es finden sich auch bestimmte Eigenschaften die immer nur dann auftreten, wenn eine ganz bestimmte Kristallstruktur vorliegt. So können nicht-lineare optische Eigenschaften [2,3,10], Pyro- oder Piezoelektrizität [11] überhaupt nur dann auftreten, wenn die Verbindungen in nicht-zentrosymmetrischen Strukturen kristallisieren, d. h. in Strukturen, die über kein Inversionszentrum verfügen.

Für ein gezielteres Design von kristallinen Verbindungen ist es daher zunächst notwendig, solche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen systematisch zu untersuchen.

Sind nun für einige Verbindungen oder Verbindungsklassen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen bekannt, so muss in einem nächsten Schritt unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung versucht werden, Verbindungen mit ähnlichen Kristallstrukturen darzustellen, um somit ganz bestimmte Eigenschaften zu Erzeugen. Damit kommt der Kontrolle von Kristallstrukturen eine enorme Bedeutung zu.

Da die Kristallstruktur zum überwiegendem Teil von den Wechselwirkungen zwischen den Atomen, Ionen oder Molekülen abhängt, ist es für ein rationales Strukturdesign unbedingt notwendig diese eingehender zu untersuchen. Eine derartige Vorgehensweise wird beispielsweise auch heute schon in der pharmazeutischen Industrie für ein verbessertes Wirkstoffdesign eingesetzt [12]. Was die Art der Wechselwirkungen angeht, so sind insbesondere gerichtete Wechselwirkungen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen oder Metall-Ligand-Wechselwirkungen von Bedeutung, während isotrope Wechselwirkungen wie beispielsweise die Coloumb-Anziehung nur bedingt für ein Strukturdesign verwendet werden kann. Für die bislang vorgestellte Vorgehensweise eines mehr rationalen "Materialdesigns" hat sich in den letzten Jahren der Begriff des "Crystal Engineering" etabliert, der aufbauend auf einem umfassenden Verständnis der Wechselwirkungen in Kristallen sowie die gezielte Erzeugung ganz bestimmter Kristallstrukturen mit definierten Eigenschaften beinhaltet [12-15].

Möchte man nun etwas über die in einer kristallinen Verbindung wirkenden Kräfte bzw. Wechselwirkungen erfahren, stehen im Prinzip zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Als erstes sind hier die modernen quantenmechanischen Verfahren zu erwähnen. Obwohl die Leistungsfähigkeit und Geschwindigkeit der den Wissenschaftlern zur Verfügung stehenden Rechnern in den letzten Jahren erheblich zugenommen hat und auch die Programme für solche Verfahren immer wieder optimiert wurden, ist es auch heute noch nahezu unmöglich eine vollständige Vorhersage einer Kristallstruktur zu erstellen [16]. Die Probleme hierbei hängen von der Grösse des zu berechnenden Systems, sowie von der angestrebten Genauigkeit ab. Es ist allerdings schon heute möglich, Erkenntnisse, die man aus der Einkristallstrukturanalyse erhalten hat, mit Hilfe der modernen quantenmechanischen Methoden zu bestätigen [17,18]. Eine weitere leistungsfähige Methode besteht darin, Strukturen mit Hilfe von modernen Strukturdatenbanken systematisch zu durchsuchen [19-25]. Hierbei kann insbesondere untersucht werden, ob für bestimmte Atome oder Atomgruppen Vorzugsorientierungen vorliegen, die daran beteiligten Wechselwirkungen also gerichtet sind. Mit derartigen Untersuchungen sind die von Bürgi

und Dunitz geprägten Begriffe der “Structure-Structure Correlation“ sowie der “Structure-Activity Correlation“ eng verbunden [26,27]. Insbesondere polymorphe Modifikationen bieten sich für diese Untersuchungen an [28].

Soll nun versucht werden Kristallstrukturen gezielte aufzubauen, so empfiehlt es sich zunächst Festkörperverbindungen zu untersuchen, deren Struktur zum überwiegenden Teil von gerichteten Wechselwirkungen bestimmt werden. Da es sich bei Metall-Ligand-Wechselwirkungen meist um gerichtete Wechselwirkungen handelt, bieten sich insbesondere koordinationspolymere Verbindungen für diese Untersuchungen an. Diese bestehen aus einem von Liganden umgebenen Zentralatom. Im Gegensatz zu den “diskreten“ Koordinationsverbindungen sind hier benachbarte Zentralatome jedoch zusätzlich durch mehrzählige Liganden miteinander verbrückt (Abb. 1.1).

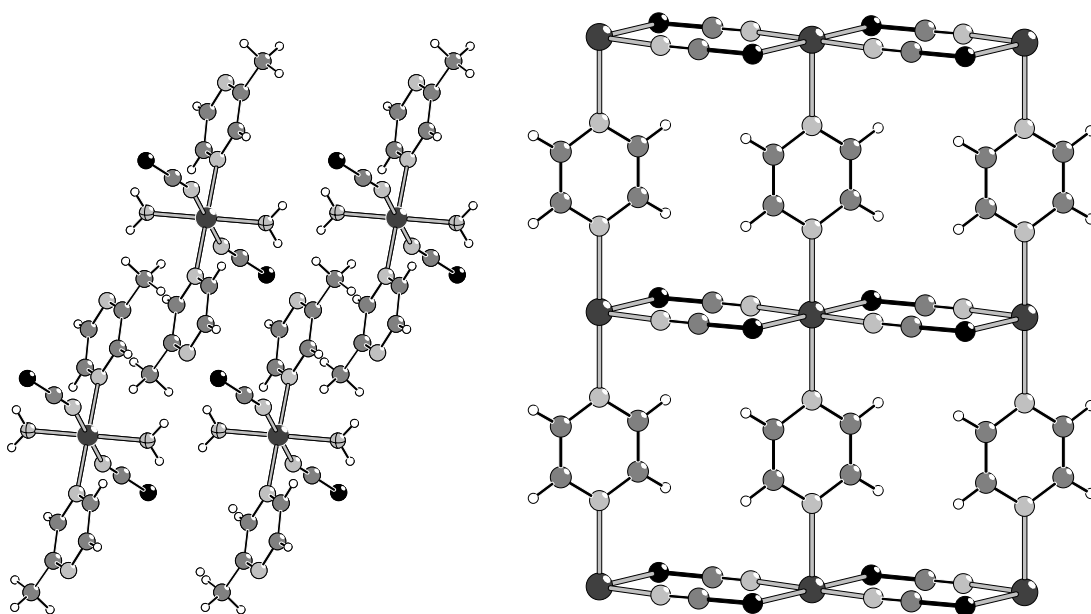


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der strukturellen Unterschiede zwischen “diskreten“ Koordinationsverbindungen (links) und Koordinationspolymeren (rechts).

In Abhängigkeit der Zusammensetzung dieser Verbindungen sowie der koordinativen Eigenschaften der Liganden und der Metallatome können ein-, zwei- oder dreidimensionale Koordinationsnetzwerke zum Teil gezielt aufgebaut werden. Darüber hinaus kann bei “molekular“ aufgebauten Verbindungen die Zusammensetzung und Struktur auf Grund einfacher chemischer oder struktureller Überlegungen meist wesentlich effektiver kontrolliert werden, als bei rein anorganischen Verbindungen. Werden weiterhin zur Darstellung von Koordinationspolymeren beispielsweise paramagnetische Übergangsmetallkationen verwendet und ist der verbrückende Ligand nicht

zu groß gewählt, kann das Auftreten kooperativer magnetischer Eigenschaften erwartet werden [29,30]. Darüber hinaus kann die Zusammensetzung von Koordinationsverbindungen in den meisten Fällen auf Grund einfacher Überlegungen, wie hinsichtlich der Ladung und Stöchiometrie der beteiligten Bausteine, meist recht einfach eingestellt werden.

Vom Standpunkt des "Crystal Engineering" aus betrachtet, besitzen Koordinationspolymere weitere wichtige Vorteile. Im Gegensatz zu beispielsweise "diskreten" Koordinationsverbindungen in denen die Kristallstruktur zum überwiegenden Teil von nicht-gerichteten van-der-Waals-Wechselwirkungen dominiert wird, liegt die Orientierung benachbarter Komplexe in Koordinationspolymeren fest. Die Struktur oder zumindest die Topologie der auftretenden Koordinations-Netzwerke und damit auch deren Eigenschaften kann somit weitaus effektiver vorherbestimmt werden [31]. Zum Aufbau bestimmter Strukturen kann hier auch auf die aus der Supramolekularen Chemie stammenden Konzepte der molekularen Erkennung und der molekularen Selbstorganisation zurückgegriffen werden [32-34]. Zwar handelt es sich bei typischen Festkörperverbindungen im engeren Sinne nicht um diskrete "Super-Moleküle", jedoch repräsentieren diese durchaus supramolekulare Spezies [35,36].

1.2 Einteilung von Koordinationspolymeren

Aufgrund der oben angeführten Eigenschaften von Koordinationspolymeren, ist dieser Verbindungsklasse in letzter Zeit viel Aufmerksamkeit gewidmet worden [37-86]. Im folgenden sollen nun in Kürze an einigen ausgewählten Beispielen strukturelle Merkmale der Koordinationspolymere, die in Bezug auf diese Arbeit als wichtig erachtet werden, vorgestellt werden.

Ein gutes Unterscheidungskriterium von Koordinationspolymeren, welches auch häufig in der Literatur verwendet wird, stellt die Dimensionalität der Koordinationsnetzwerke dar [37]. Diese ist jedoch kein eindeutiges Kriterium für die Einteilung von Koordinationspolymeren, da ohne die Festlegung, welche Art von Wechselwirkungen in den Verbindungen für die Einteilung in die Dimensionalität berücksichtigt werden, keine vergleichbaren Angaben erstellt werden können. Berücksichtigt man zum Beispiel neben den Metall-Ligand-Wechselwirkungen auch die Wasserstoffbrückenbindungen, so erhält man sehr häufig eine höhere Dimensionalität der Netzwerke. Darüber hinaus enthalten Koordinationspolymere neben Neutralliganden auch geladene, welche zwei oder mehrere

Metallatome verknüpfen können, nur an ein Metallatom koordiniert sind oder gar keine Bindung zum Metallatom aufweisen. Es sollte daher auch berücksichtigt werden, auf welcher bindenden Wechselwirkung die Verknüpfung beruht.

Werden ausschließlich Metall-Ligand-Wechselwirkungen berücksichtigt, so finden sich eine Vielzahl von Strukturen von eindimensionalen Koordinationspolymeren in der Literatur, wobei diese überwiegend aus zick-zack-förmigen [52-54] oder helixartigen Ketten [55-57] aufgebaut sind. Ein weiteres Motiv, welches bei den Koordinationspolymeren immer wieder auftritt, ist die Leiterstruktur [58-61]. Diese Leiterstrukturen besitzen, im Vergleich zu den beiden oben aufgeführten Strukturelementen, eine veränderte Stöchiometrie, da sich das Verhältnis von Ligand und Metallzentren ändert. Viele der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen sind aus leiterartigen Koordinationsnetzwerken aufgebaut.

Auch zweidimensionale Koordinationsnetzwerke sind in grosser Anzahl in der Literatur zu finden [63-70]. Diese entstehen meist, wenn lineare „Spacerliganden“ verwendet werden. Sehr viele dieser Strukturen sind aus quadratischen Gittern aufgebaut. Es können jedoch auch andere Koordinationsnetzwerke auftreten. Die zweidimensionalen Netzwerke enthalten Poren, deren Grösse von der Grösse und Topologie der „Spacerliganden“ abhängt. Cyanoliganden bilden zum Beispiel kleine Poren [63,64]. Werden grössere Liganden verwendet, vergrössert sich dementsprechend auch die Porengrösse. Als Beispiel hierfür wären Pyrazin und 4,4'-Bipyridin zu erwähnen [65-69]. Eine grosse Gefahr bei der Vergrösserung der Liganden, dementsprechend der Poren, ist die Interpenetration der Netzwerke. Hierdurch wird die Porengrösse stark reduziert, so dass der Raum für Gastmoleküle meist nicht mehr vorhanden ist. Allerdings gibt es Fälle, bei denen auch nach der Interpenetration von Netzwerken noch Poren vorhanden sind, die gross genug sind Gastmoleküle aufzunehmen. Ein Beispiel hierfür findet sich in Kapitel 2 dieser Arbeit

Das übergeordnete Ziel ist allerdings der gezielte Aufbau von dreidimensionalen Netzwerken. Dreidimensionale Netzwerke können nur durch wenige Architekturen aufgebaut werden. Zu den bekanntesten zählen sicherlich die diamantartigen und kubischen Netzwerke [71-76]. Auch sind hier neben den einfachen die interpenetrierten Netzwerke zu beobachten. In den diamantartigen Koordinationsnetzwerken sind die Metallzentren tetraedrisch von den Liganden umgeben [71-73]. Im Gegensatz hierzu

sind in den kubischen Koordinationsnetzwerken die Metallzentren oktaedrisch von den Liganden umgeben. Neben den diamantartigen und den oktaedrischen dreidimensionalen Netzwerken finden sich noch eine Vielzahl anderer, die beispielsweise dadurch entstehen, indem zweidimensionale Netzwerke durch unterschiedliche Liganden miteinander verknüpft werden (Pillaring) [37].

Die bisher erwähnten Verbindungen bestehen aus Metallzentren, die über organische Anionen sowie neutrale organische Liganden verbrückt werden. Eine zweite Spezies von Koordinationspolymeren besteht neben den organischen auch aus typisch anorganischen Baueinheiten. Diese Verbindungen, welche zum Teil als anorganisch-organische Hybridverbindungen bezeichnet werden, haben in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen [38]. Ein besonderes charakteristisches Merkmal solcher anorganisch-organischen Hybridverbindungen ist, dass die physikalischen Eigenschaften der rein anorganischen Verbindungen durch den Einbau von organischen Liganden modifiziert werden können. Zu den anorganisch-organischen Hybridverbindungen zählen auch Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden und -pseudohalogeniden sowie N-Donorliganden, eine Verbindungsklasse, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit sehr intensiv untersucht wurde. Die bisher in der Literatur publizierten Arbeiten über diese Art von Koordinationspolymeren beschäftigen sich fast ausschliesslich mit den strukturellen Merkmalen dieser Verbindungen, aber kaum mit den physikalischen Eigenschaften [77-89]. In diesen Verbindungen treten typische CuX-Substrukturen (X = Cl, Br, I, SCN, CN) wie 4- und 6-Ringe, Einfach- und Doppelketten (Leiterstrukturen) sowie helixartige Ketten auf, wobei letztere sehr häufig in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren und daher von besonderem Interesse sind (Abb. 1.2).

Durch geeignete organische Liganden ist es möglich, diese CuX-Substrukturen zu mehrdimensionalen Koordinationspolymeren zu verknüpfen (Abb. 1.3). Es ist von der Art des organischen Liganden abhängig, welche Dimensionalität das resultierende Koordinationspolymer besitzt. Wird zum Beispiel Pyridin verwendet, welches nur über eine Koordinationsstelle verfügt, wird nur eine eindimensionale Struktur erhalten. Anders ist dies bei organischen Liganden, die mindestens zwei Koordinationsstellen besitzen, wie beispielsweise Pyrazin. Durch die Verwendung von Pyrazin werden die einzelnen CuX-Substrukturen miteinander zu zweidimensionalen Netzwerken verknüpft (Abb. 1.3).

Die Art der auftretenden CuX-Substruktur kann jedoch bislang nur bedingt, beispielsweise durch die Stöchiometrie der Bausteine, vorherbestimmt werden. Kettenartige CuX-Substrukturen werden in der Regel gefunden, wenn das Verhältnis von Kupfer(I)halogenid zu Ligand 1:1 beträgt, während leiterartige CuX-Substrukturen überwiegend in Koordinationspolymeren der Stöchiometrie 2:1 vorkommen. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde aufgrund der Beobachtung, dass sich viele der aminreichen Koordinationspolymere der Stöchiometrie 1:1 durch thermische Abbaureaktionen in die aminärmeren 2:1-Verbindungen überführen lassen, sehr viel Aufmerksamkeit entgegengebracht. Eine Methode, die sich daher zur Darstellung von neuen Koordinationspolymeren eignet.

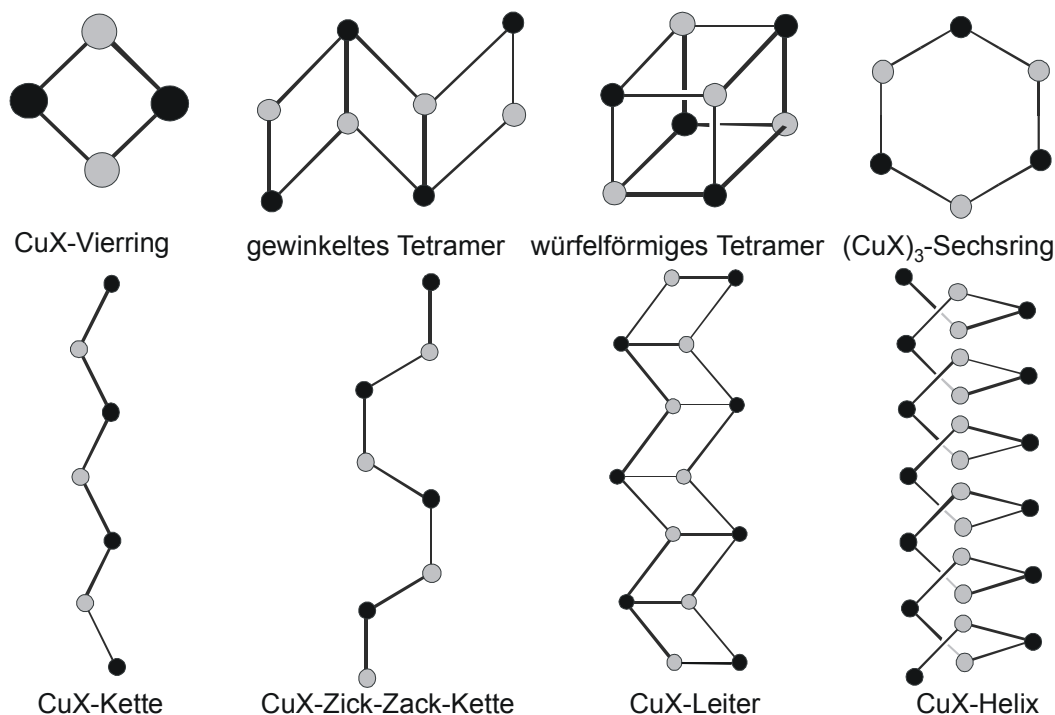


Abb. 1.2: Typische CuX-Substrukturen in Koordinationspolymeren auf der Basis von Kupfer(I) halogeniden oder Pseudohalogeniden und aromatischen Stickstoffbasen.

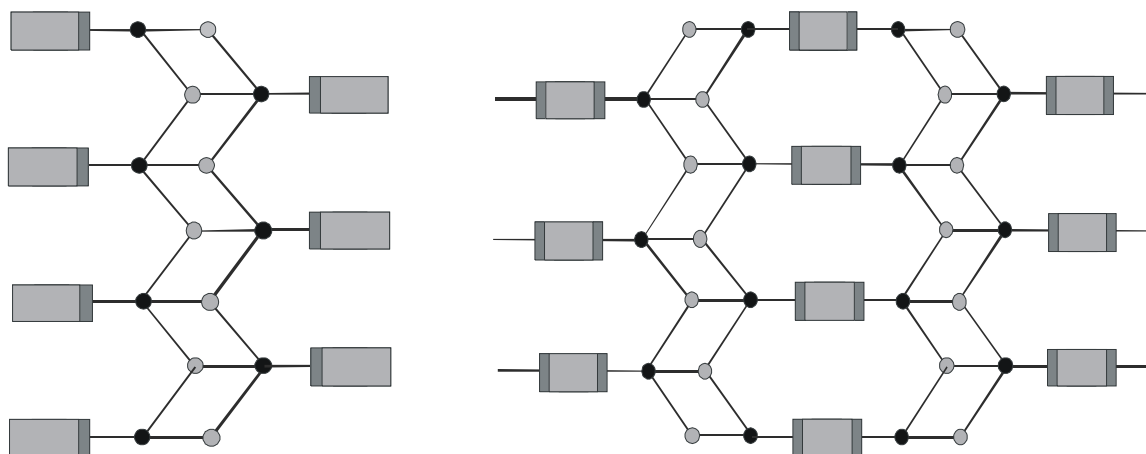


Abb. 1.3: Ausbildung von Ketten (links) und Schichtstrukturen (rechts) infolge unterschiedlicher Koordinationseigenschaften der verwendeten Liganden.

1.3 Auswahl geeigneter Liganden

Wie bereits erwähnt, ist in den letzten Jahren ein dramatischer Anstieg an Arbeiten zu verzeichnen, welche sich im allgemeineren Sinn mit Koordinationspolymeren beschäftigen [37-86]. In diesen Arbeiten wurden die unterschiedlichsten geladenen und ungeladenen Liganden verwendet. Ist es jedoch das Ziel, die Struktur zu kontrollieren oder interessante physikalische Phänomene zu erhalten, ist es unabdingbar, sich genauer mit diesen Liganden zu beschäftigen. Diese sollten hierfür einige Voraussetzungen erfüllen. Die Überlegungen hierzu und die daraus resultierende Auswahl an organischen Liganden werden in dem folgenden Abschnitt dargelegt.

Um mehrdimensionale Netzwerke zu erhalten, sollten die organischen Liganden über mindestens zwei potentielle Koordinationsstellen verfügen, da nur so unterschiedliche Metallzentren miteinander verbunden werden können. Weiterhin sollten die Koordinationsstellen möglichst weit voneinander entfernt sein. Dies ist von besonderem Interesse, da sonst immer die Gefahr besteht, dass Chelatkomplexe entstehen und somit keine zwei Metallzentren miteinander verbunden werden können. Weiterhin ist es erstrebenswert, über möglichst wenige konformationelle Freiheitsgrade im organischen Ligandensystem zu verfügen. Letzteres hat zur Folge, dass durch die Steifheit im Molekül der organischen Liganden eine Strukturvorhersage erheblich erleichtert wird. Ferner müssen die koordinativen Eigenschaften des organischen Ligandensystems sehr intensiv betrachtet werden. Hilfreich für eine Strukturkontrolle ist es, wenn nur wenige

Möglichkeiten für die Metallzentren bestehen, um sich relativ zu dem Liganden anzuordnen. Es sollte eine eindeutige Vorzugsorientierung vorliegen. Es reicht also nicht aus nur die Koordinationssphäre der Metallzentren zu betrachten. Um dies zu verdeutlichen, wurde anhand zweier Beispiele eine datenbankgestützte Untersuchung durchgeführt. In vielen Untersuchungen, welche sich mit der Chemie von Koordinationspolymeren beschäftigen, werden N-Donorliganden verwendet, da diese an den Stickstoffatomen nur über ein freies Elektronenpaar verfügen. So sind die Möglichkeiten zur Orientierung der Metallzentren relativ zum Liganden schon eingeschränkt. Neben aromatischen Aminen werden dabei auch oftmals aliphatische Amine als Liganden verwendet, die auch noch über mehrere konformationelle Freiheitsgrade verfügen. Hierdurch kann nun festgestellt werden, welcher Typ dieser Liganden eine eindeutige Vorzugsorientierung vom Metallatom relativ zum Liganden aufweist und so für eine verbesserte Strukturkontrolle geeignet ist. Derartige Untersuchungen können recht einfach mit Hilfe von Datenbankanalysen, in der "Cambridge Structure Data Base" (CSD) durchgeführt werden. Hierzu wurde in der CSD zunächst nach Strukturen gesucht, die neben Übergangsmetallkationen, Pyrazin als aromatischen oder Dimethylamin als aliphatischen Liganden enthalten. Anschließend wurde die Orientierung der Metallkationen relativ zum Liganden analysiert [90,91] (Abb. 1.4).

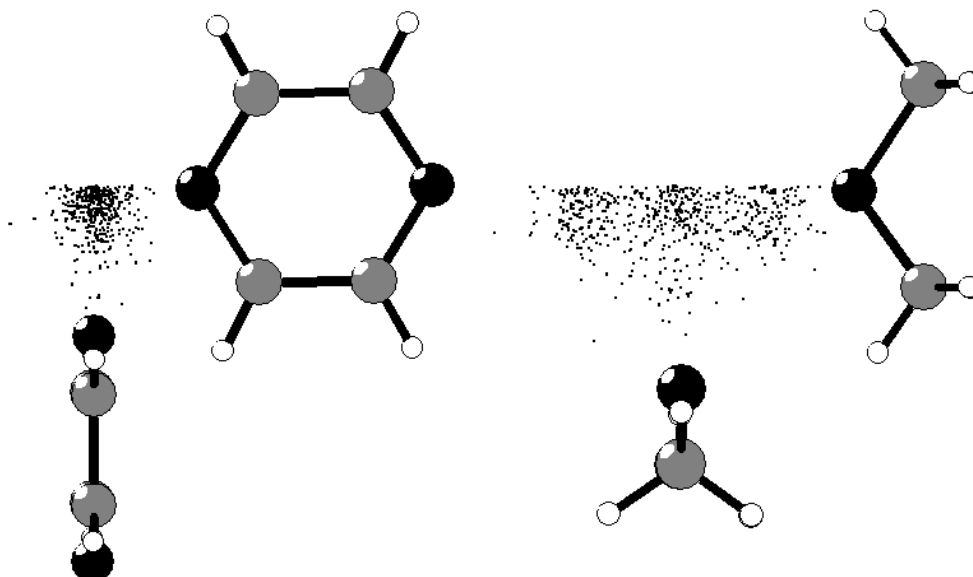


Abb. 1.4: Punktdiagramm (Scatterplot), welches die Lage von Metallkationen relativ zu Pyrazin (links) oder Dimethylamin (rechts) zeigt.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist festzuhalten, dass im Falle des Pyrazins erwartungsgemäss eine eindeutige Vorzugsorientierung zu erkennen ist. Hier ordnen sich die Metallzentren in Richtung der N-N-Achse, sowie innerhalb der Molekülebene des Pyrazins an (Abb. 1.4: links). Bei dem sp^3 -hybridisierten Stickstoffatom des Dimethylamins ist eine wesentlich diffusere Verteilung zu beobachten (Abb. 1.4: rechts). Für das Dimethylamin kann keine Vorzugsorientierung der Metallzentren relativ zur Lage des organischen Liganden festgestellt werden.

Aufgrund dieser Untersuchungen ist ersichtlich, dass aromatische Diamine für den gezielten Aufbau von mehrdimensionalen Koordinationsnetzwerken sehr gut geeignet sind (Abb. 1.5). Bei sp^3 -hybridisierten aliphatischen Aminliganden kann die Struktur nicht mehr eindeutig kontrolliert werden. In der vorliegenden Arbeit wurden daher nahezu ausschließlich aromatische N-Donorliganden verwendet.

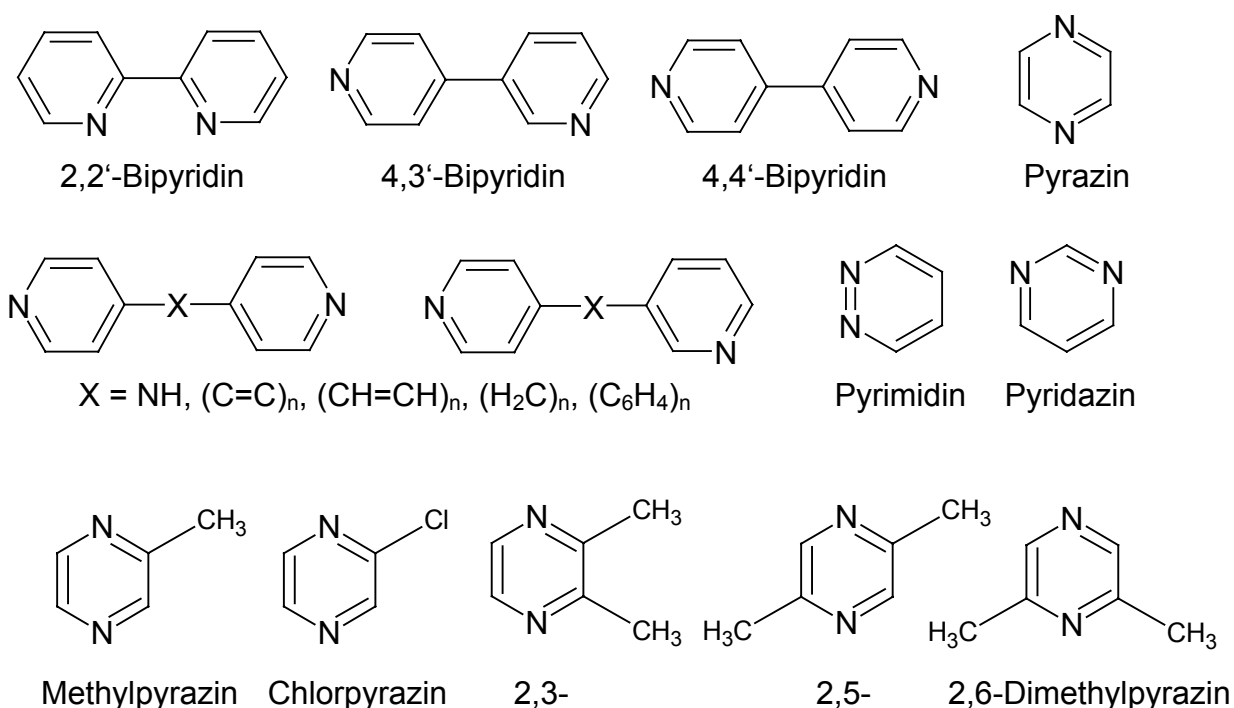


Abb. 1.5: Strukturformeln ausgewählter aromatischer Diamine sowie Diaminderivate.

Für Pyrazin oder 4,4'-Bipyridin können aufgrund dieser Recherchen Strukturen erwartet werden, welche aus linearen Ligand-Metall-Ligand-Ketten aufgebaut sind. Werden andere N-Donorliganden wie beispielsweise Pyrimidin oder Pyridazin verwendet, in denen die Stickstoffatome unterschiedliche Positionen einnehmen, können neben linearen auch gewinkelte Metall-Ligand-Metall-Ketten aufgebaut werden.

Welchen Einfluss die Art des an das Metallzentrum koordinierende Atom hat, kann am Beispiel zweier während dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen gezeigt werden. Hierbei handelt es sich um zwei Mangan-Thiocyanat-Koordinationspolymere, von denen das eine Pyrazin, das andere Pyrazin-N,N'-dioxid als organischen Liganden enthält.

In beiden Verbindungen sind die Manganatome oktaedrisch von zwei Thiocyanatanionen sowie vier Pyrazin- oder Pyrazin-N,N'-dioxid-Liganden umgeben (Abb. 1.6). Da es sich bei Pyrazin um einen rein aromatischen N-Donorligand mit einem freien Elektronenpaar handelt, werden in der Kristallstruktur von $\text{Poly}[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{Pyrazin})_2]$ lineare Metall-Ligand-Metall-Ketten gefunden (Abb. 1.6: links). Der Austausch von Pyrazin gegen Pyrazin-N,N'-dioxid in der Kristallstruktur von $\text{Poly}[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{Pyrazin-N,N'-dioxid})_2]$ führt auf Grund der nun veränderten Metall-Ligand-Wechselwirkungen zu gewinkelten Metall-Ligand-Ketten (Abb. 1.6: rechts). Grund hierfür sind die beiden ungepaarten Elektronenpaare der nun an die Metallzentren koordinierenden Sauerstoffatome. Da die beiden Metallatome bei gewinklter Anordnung auf einer Seite oder auf gegenüberliegenden Seiten des Liganden angeordnet sein können, stehen daher im Prinzip zwei Möglichkeiten zur Verfügung, wodurch eine Strukturvorhersage enorm erschwert wird.

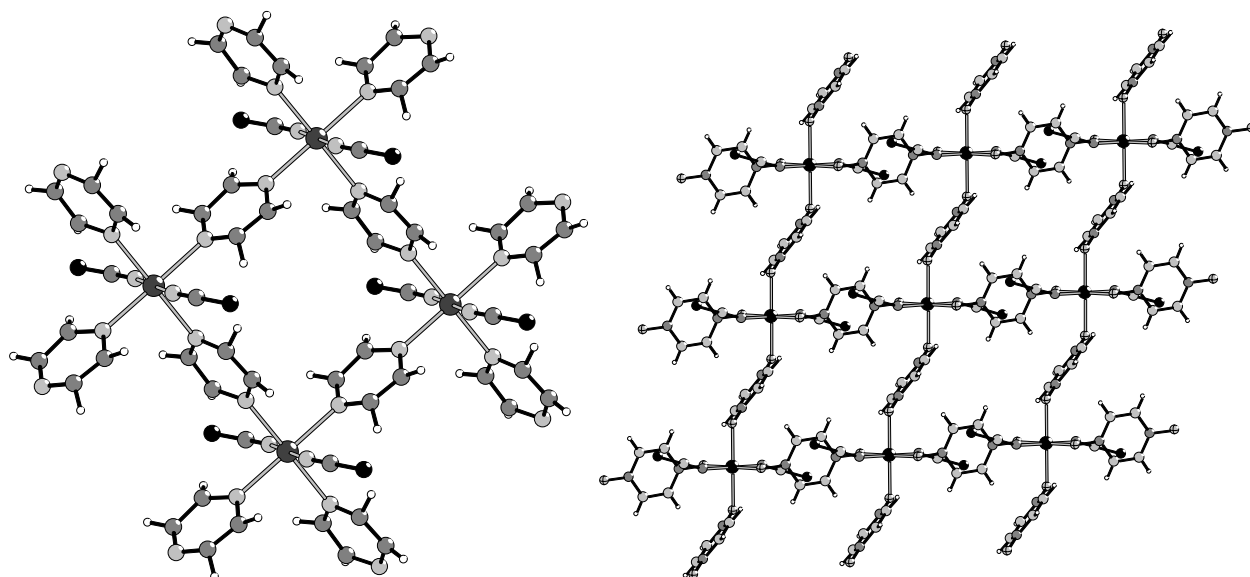


Abb. 1.6: Kristallstruktur von $\text{Poly}[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{Pyrazin})_2]$ (links) und $\text{Poly}[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{Pyrazin-N,N'-dioxid})_2]$ (rechts).

Bisher wurden nur neutrale organische Liganden betrachtet. Da aber zur Ladungskompensation Anionen benötigt werden, sollten auch diese genauer analysiert

werden. Möchte man gezielt Verbindungen mit kooperativen magnetischen Phänomenen darstellen, so bieten sich kleine Anionen wie das Azid-, das Thiocyanat-, oder das Cyanid-Anion an. Diese Anionen sollten auch verbrückend und nicht chelatisierend wirken und nur über wenige konformationelle Freiheitsgrade verfügen. Geeignete Gegenionen für den gezielten Aufbau mehrdimensionaler Koordinationsnetzwerke könnten daher Derivate der Squarate, Oxalate- oder Carbonate darstellen (Abb. 1.8). So finden sich in der Literatur eine Vielzahl von Verbindungen mit Metalloxalaten, welche zum Teil überaus interessante magnetische Eigenschaften aufweisen [92-94]. Auch ist eine grosse Anzahl von Verbindungen mit Übergangsmetallen und der Terephthalsäure [95-113], bzw. der 4,4'-Biphenyldicarbonsäure [110, 114-120] zu finden, die teilweise über eine sehr grosse Porosität verfügen.

Dass in Metallcarboxylaten nur wenige Möglichkeiten für eine Orientierung der Metallkationen relativ zum Liganden möglich sind, geht aus einer entsprechenden strukturellen Studie über die Bindungsverhältnisse in Metallcarboxylaten hervor [121]. Eine systematische Analyse von Kristallstrukturen über die Orientierung von Metallkationen relativ zu den Sauerstoffatomen in Carboxylat-Anionen belegt, dass insgesamt nur drei Vorzugsorientierungen auftreten, welche als syn-, anti- und direkte-Orientierung bezeichnet werden (Abb. 1.9) [121]. Je nach Art des Metallkations und des Me...O-Abstandes, treten die unterschiedlichen Anordnungen in verschiedenen Anteilen auf. Bei kleinen Abständen wird überwiegend eine direkte Anordnung, bei größeren Abständen überwiegend eine "syn-Anordnung" als am häufigst auftretende Koordination gefunden (Abb. 1.9) [121]. Auch bei der Verwendung von Squaraten als Gegenionen in Übergangsmetallverbindungen ist daher zu erwarten, dass die Metallkationen in Abhängigkeit ihrer Natur und Größe nur bestimmte Orientierungen einnehmen. Ähnlich wie bei den Carboxylatanionen können auch hier die syn- und die direkte-Koordination auftreten [121-130] (Abb. 1.7). Werden daher Squaratanionen für den Aufbau von Koordinationspolymeren verwendet, so können bei direkter Koordination der Metallkationen lineare Metall-Squarat-Metall-Ketten erwartet werden (Abb. 1.8), wohingegen bei nur einfacher Koordination lineare oder zick-zack-förmige Metall-Squarat-Metall-Ketten auftreten sollten.

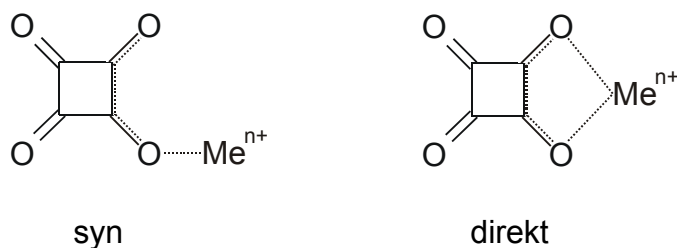


Abb. 1.7: Wahrscheinlichste Orientierungen von Metallkationen relativ zu Squaratanionen.

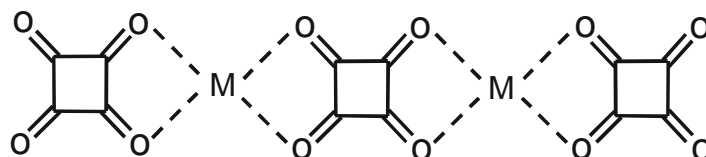


Abb. 1.8: Mögliche Strukturen von Metallsquaraten bei „direkter“ Koordination.

1.4 Zielsetzung und Übersicht

Aus den bisherigen Schilderungen wird offensichtlich, dass sich insbesondere Koordinationspolymere für einen gezielten Aufbau von Kristallstrukturen eignen. Dies ist daher Bestandteil der vorliegenden Arbeit, in der neue Koordinationspolymere von Übergangsmetallen dargestellt, strukturell charakterisiert sowie hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften umfangreich untersucht werden. Viele der hier vorgestellten Untersuchungen knüpfen direkt an die in meiner Diplomarbeit erhaltenen Ergebnisse an. Es soll hier versucht werden, mit einer gezielten Auswahl von aromatischen Aminliganden und Anionen, deren Kriterien im Abschnitt 1.3 erläutert wurden, den Aufbau von Strukturen zu kontrollieren oder zumindest stark zu beeinflussen. Auf diesem Wege sollte es möglich die Topologie der Netzwerke innerhalb gewisser Grenzen vorherzubestimmen.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden zunächst Untersuchungen zur Darstellung von „Koordinationspolymeren“ auf der Basis von Übergangsmetallsquaraten sowie dem N-Donor-Liganden 4,4'-Bipyridin vorgestellt. Diese zeigen, dass die bereits erwähnten Koordinationsgeometrien tatsächlich gefunden werden und für 4,4'-Bipyridin zu Verbindungen führen, in denen dreidimensional vernetzte Koordinationsnetzwerke auftreten, welche interessante Eigenschaften aufweisen (Kapitel 2).

In Kapitel 3 dieser Arbeit werden Untersuchungen zu Koordinationspolymeren auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden und Kupfer(I)pseudohalogeniden sowie unterschiedlich

substituierten Dimethylpyrazinen vorgestellt. Derartige Verbindungen verfügen über eine interessante thermische Reaktivität, deren Untersuchungen einen wesentlichen Bestandteil dieser Kapitel bildet. Darüber hinaus weisen die Verbindungen mit Kupfer(I)pseudohalogeniden interessante optische Eigenschaften auf.

In Kapitel 4 dieser Arbeit werden Verbindungen auf der Basis von Übergangsmetallthiocyanaten vorgestellt. Diese Untersuchungen bauen zum großen Teil auf den Ergebnissen von Kapitel 3 auf. Es wird gezeigt, dass sich thermische Abbaureaktionen auch zur Darstellung von Koordinationspolymeren mit interessanten magnetischen Eigenschaften eignen.

Im letzten Kapitel werden zusätzlich Verbindungen vorgestellt die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und strukturell charakterisiert wurden, sich jedoch nur zum Teil in die ursprüngliche Fragestellung einordnen lassen. Deren Strukturen weisen jedoch einige interessante Merkmale auf.

1.5 Literatur

- [1] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik, *Prog. Inorg. Chem.*, **1995**, 43, 151.
- [2] H. Eckert, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1723.
- [3] G. Sakane, S. Shi, et. al., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4785.
- [4] W. Buckel; *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*; 5., überarb. u. erg. Aufl.; Weinheim; VCH; **1994**.
- [5] B.E. Conway, J. O'M. Bockris, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol 7: Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes*, **1987**.
- [6] J. M. Thomas, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 3588.
- [7] O. Hassel, *Zeitschrift für Physik*, **1924**, 25, 317.
- [8] M. E. Strausanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 5643.
- [9] H. J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber, *„Einführung in die Kristallographie“*, 17. Auflage, Verlag Technik GmbH, Berlin, Deutschland, **1990**.
- [10] J. P. Glusker with M. Lewis and M. Rossi, *„Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists“*, Verlag Chemie, Deutschland, **1994**.
- [11] CD *Römpp Chemielexikon*, Version 2.00, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, **1995**.

- [12] W. Schubert, Hoechst Marion Roussel Frankfurt, Deutschland, Vortrag zum Thema: "Zu was und zu welchem Ende braucht man Strukturen in der Wirkstoffforschung", Workshop des Arbeitskreises Chemische Kristallographie (ChemKrist) der Fachgruppe Analytische Chemie der GDCh und des Arbeitskreises "Molekülverbindungen" der DGK, **1999**.
- [13] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647.
- [14] G. R. Desiraju, "Crystal Engineering: The Design of Organic Solids", Materials Science Monographs, Elsevier, Amsterdam - Oxford – New York – Tokio, **1989**.
- [15] G. R. Desiraju (Hrsg.), "Organic Solid State Chemistry", *Studies in Organic Chemistry* 32, Elsevier, Amsterdam - Oxford – New York – Tokio, **1987**.
- [16] A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 27, 309.
- [17] Diplomarbeit, Wolf Ragnar Kiebach, Kiel **2002**.
- [18] Michael Schaefer, Christian Näther, Nicolai Lehnert and Wolfgang Bensch, *Inorg. Chem.* **2003**, submitted 15.8.2003
- [19] F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A., Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr.*, **1979**, B35, 2331.
- [20] W. B. Schweitzer, "Practical Applications of data bases", in *Crystallographic Computing* 3. (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Kruger, R. Goddard). 119-127, Clarendon Press, Oxford, England, **1995**.
- [21] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 146.
- [22] G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, "The Inorganic Crystal Structure Database", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1983**, 23, 66.
- [23] G. Bergerhoff, I. D. Brown, "Inorganic Crystal Structure Database", in *Crystallographic Databases. Information Content, Software Applications, Scientific Applications*, Section 2.2, 77-95, International Union of Crystallography, Bonn, Cambridge, Chester, **1987**.
- [24] I. D. Brown, S. M. Bradley, D. Altermatt, "Using the Inorganic Crystal Structure Database for the systematic examination of inorganic crystal structures", in *Molecular Structure: Chemical Reactivity and Biological Activity* (Hrsg. J. J. Stezowski, J.-L. Huang, M.-C. Shao), Ch. 52, 513-519., Oxford University Press, Oxford, England, **1988**.
- [25] R. E. Rosenfield, Jr., R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4860.

- [26] H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, "Structure Correlation", Vol. 1 und 2., VCH, Deutschland, **1995**.
- [27] H.-B. Bürgi, in Perspectives in Coordination Chemistry ed. A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, VCH, **1992**.
- [28] J. Bernstein, *J. Phys.*, **1993**, B66, 26.
- [29] A. Weiss, H. Witte, "Magnetochemie – Grundlagen und Anwendungen", Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1973**.
- [30] R. L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo, **1986**.
- [31] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 23, 283.
- [32] J. M. Lehn, "Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives", Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1995**.
- [33] J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871.
- [34] F. Vögtle, "Supramolekulare Chemie", Teubner Studienbücher, Stuttgart, Deutschland, **1999**.
- [35] J. D. Dunitz in "The Crystal as a Supramolecular Entity", in *Perspectives in Supramolecular Chemistry* Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **1996**.
- [36] J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 177.
- [37] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629.
- [38] P. J. Hagerman, D. Hagerman, J. Zubieta, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2638.
- [39] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 1460.
- [40] R. Robson, *In Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Pergamon: New York, **1996**, Chapter 22, 733.
- [41] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Grable, B. F. Hoskins, J. Liu, *In Supramolecular Architecture*, ACS publications, Washington DC., **1992**, Chapter 19.
- [42] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.*, **1998**; 31, 474.
- [43] S. R. Batten, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2001**, 5, 107.
- [44] S. R. Batten, *Cryst. Eng. Comm.*, **2001**, 18.
- [45] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *Aust. J. Chem.*, **2001**, 54, 409.

- [46] A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, 17.
- [47] B. J. Holiday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 2022.
- [48] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, *6*, 117.
- [49] D. Braga, L. Maini, M. Polito, L. Scaccianoce, G. Cijazzi, F. Greponi, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *216*, 225.
- [50] C. Janiak, *Nachr. Chem.*, **2000**, *48*, 245.
- [51] C. Janiak, *Nachr. Chem.*, **2001**, *49*, 272.
- [52] Y. B. Dong, M. D. Smith, H. C. Zur Loye, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1943.
- [53] B. F. Abrahams, K. D. Lu, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Dalton Trans.*, **2000**, 1793.
- [54] M. Mimura, T. Matsuo, T. Nakashima, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3553.
- [55] C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 920.
- [56] W. W. Ellis, M. Schmitz, A. A. Arif, P. J. Stang, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2547.
- [57] R. W. Saalfrank, H. Maid, F. Hampel, K. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1859.
- [58] C. M. Liu, X. Z. You, W. J. Chen, *Coord. Chem.*, **1998**, *46*, 183.
- [59] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Chem. Commun.*, **1999**, 449.
- [60] C. B. Aakeroy, A. M. Beatty, *Cryst. Eng.*, **1998**, *1*, 39.
- [61] A. J. Blake, N. R. Champness, A. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W. S. Li, M. Schroder, *Chem. Commun.*, **1997**, 2027.
- [62] P. Losier, M. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 2779.
- [63] S. Nishikiori, T. Iwamoto, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 788.
- [64] S. Nishikiori, T. Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 3246.
- [65] J. L. Manson, A. M. Arif, J. S. Miller, *Chem. Commun.*, **1999**, 1479.
- [66] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *New. J. Chem.*, **1998**, *22*, 173.
- [67] J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 923.
- [68] A. Fu, X. Huang, J. Li, T. Yuen, C. L. Lin, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 2239.
- [69] D. Hagman, R. P. Hammond, R. Haushalter, J. Zubieta, *J. Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2091.
- [70] C. Janiak, J. Heinze, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *318*, 103.
- [71] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. J. Robson, *Chem. Commun.*, **1990**, 762.

- [72] B. F. Hoskins, R. J. Robson. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1546.
- [73] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. P. Liu, R. J. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3045.
- [74] J. F. Keggin, *Nature*, **1936**, *137*, 577.
- [75] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1895.
- [76] S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 2081.
- [77] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, L. R. Hanton, P. Hubberstey, M. Schröder, *Pure Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 2351.
- [78] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, P. A. Cook, A. M. Deveson, D. Fenske, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2103.
- [79] B. Roßenbeck, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **2000**, *55b*, 467.
- [80] B. Roßenbeck B, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1999**, *54b*, 1510.
- [81] T. Kromp, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1999**, *54b*, 1175.
- [82] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, P. A. Cooke, M. Crew, A. M. Deveson, L. R. Hanton, P. Hubberstey, D. Fenske, M. Schröder, *Crystal Engineering*, **1999**, *2*, 181.
- [83] N. S. Persky, J. M. Chow, K. A. Poschmann, N. N. Lacuesta, S. L. Stoll, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 29.
- [84] J. M. Moreno, J. Suarez-Varela, E. Colacio, J. C. Avila-Roson, M. A. Hidalgo, D. Martin-Ramos, *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*, 1591.
- [85] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kurnagai, S. Iwabuchi, M. Katada, *Inorganica Chimica Acta*, **1998**, *267*, 143.
- [86] O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 207.
- [87] S. R. Batten, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *292*, 231.
- [88] Y. L. Jack, B. R. Cabrera, R.-J. Wang, J. Li. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4608.
- [89] P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat R. D. Bailey W. T. Pennington, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5121.
- [90] F. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News*, **1993**, *8*, 31.
- [91] CSD, Conquest, Version 1.2, **1999**.
- [92] R. Pellaux, H. W. Schmalte, R. Huber, P. Fischer, T. Hauss, B. Ouladdiaf, S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **1997**, *26*, 2301.

- [93] S. Decurtins, H. W. Schmalke, P. Schneuwly, R. Pellaux, J. Ensling, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, 273, 167.
- [94] R. Sieber, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, C. Wilson, D. Yufit, J. A. K. Howard, S. C. Capelli, A. Hauser, *Chemistry*, **2000**, 6, 361.
- [95] Hoong-Kun Fun, S. S. S. Raj, Ren-Gen Xiong, Jing-Lin Zuo, Zhi Yu, Xiao-Zeng You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1915.
- [96] Jun Tao, Ming-Liang Tong, Xiao-Ming Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3669.
- [97] Daofeng Sun, Rong Cao, Yucang Liang, Qian Shi, Weipeng Su, Maochun Hong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2335.
- [98] O. A. Michaelides, D. Tsaousis, S. Skoulika, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, *Acta Crystallogr.*, **1998**, B54, 657.
- [99] Chang Seop Hong, Sang-Kil Son, Yoon Sup Lee, Moo-Jin Jun, Youngkyu Do, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5602.
- [100] J. Cano, G. De Munno, J. Sanz, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3465.
- [101] J.A. Kaduk, *Acta Crystallogr.*, **2002**, B58, 815.
- [102] M. Kurmoo, H. Kumagai, M. A. Green, B. W. Lovett, S. J. Blundell, A. Ardavan, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 159, 343.
- [103] R. H. Groeneman, L. R. Mac Gillivray, J. L. Atwood, *Chem. Commun.*, **1998**, 2735.
- [104] R. H. Groeneman, L. R. Mac Gillivray, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 208
- [105] Zhong-Le Huang, M. Drillon, N. Masciocchi, A. Sironi, Jing-Tai Zhao, P. Panissod, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2805.
- [106] Zhi-Young Fu, Xin-Tao Wu, Jing-Cao Dai, Sheng-Min Hu, Wen-Xin Du, Han Hui Zhang, Rui-Qing Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2730.
- [107] Ruihu Wang, Maochun Hong, Yucang Liang, Rong Cao, *Acta Crystallogr.*, **2001**, E57, m277.
- [108] G. Guilera, J. W. Steed, *Chem. Commun.*, **1999**, 1563.
- [109] M. Edgar, R. Mitchell, A. M. Z. Slawin, P. Lightfoot, P. A. Wright, *Chem.-Eur. J.*, **2001**, 7, 5168.
- [110] M. Eddaoudi, Jaheon Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469.
- [111] Hailian Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8571.

- [112] Jun Tao, Xian-Ming Zhang, Ming-Liang Tong, Xiao-Ming Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 770.
- [113] Shi-Yao Yang, La-Sheng Long, Rong-Bin Huang, Lan-Sun Zheng, *Main Group Metal Chemistry*, **2001**, 25, 329.
- [114] Log Pan, B. S. Finkel, Xiaoying Huang, Jin Li, *Chem. Commun.*, **2001**, 105.
- [115] Long Pan, N. Ching, Xiaoying Huang, Jing Li, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5333.
- [116] N. L. Rosi, M. Eddaoudi, Jaheon Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, 284.
- [117] Yucang Liang, Maochun Hong, Rong Cao, Jiabao Weng, Weiping Su, *Inorganic Chemistry Communication*, **2001**, 4, 599.
- [118] Jun Tao, Xin Yin, Rongbin Huang, Lansun Zheng, S. W. Ng, *Inorganic Chemistry Communication*, **2002**, 5, 975.
- [119] Qian-Rong Fang, Xin Shi, Gang Wu, Ge Tian, Guang-Shan Zhu, Ya-Feng Li, Li-Feng Wang, Chun-Lei Wang, Yue Chen, Zheng-Dong Zhang, Zhuo Guo, Tie-Cun Shang, Xiao-Hui Cai, Shi-Lun Qui, *Acta Chim. Sinica*, **2002**, 60, 2087.
- [120] F. A. A. Paz, Y. Z. Khimyak, A. D. Bond, J. Rocha, J. Klinowski, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2002**, 2823.
- [121] C. J. Carell, H. L. Carell, J. Erlebacher, J., J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8651.
- [122] D. S. Yufit, D. J. Price, J. A. K. Howard, S. O. H. Gutschke, A. K. Powell, P. T. Wood, *Chem. Commun.*, **1999**, 1561.
- [123] O. Simonsen, H. Toftlund, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 4044.
- [124] A. S. Wilson, *Cryst. Struct. Commun.*, **1982**, 11, 809.
- [125] G. Doyle, K. A. Eriksen, M. Modrick, G. Ansell, *Organometallics*, **1982**, 1, 1613.
- [126] A. Weiss, E. Riegler, I. Alt, H. Böhme, C. Robl, *Z. Naturforsch.*, **1986**, 41, 18.
- [127] A. Weiss, E. Riegler, I. Alt, H. Böhme, C. Robl, *Z. Naturforsch.*, **1986**, 41, 1329.
- [128] C. Robl, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 546, 161.
- [129] J.-C. Trombe, J.-F. Petit, *New. J. Chem.*, **1988**, 12, 197.
- [130] J.-C. Trombe, J.-F. Petit, A. Gleizes, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 167, 69.

2. Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallsquaraten und 4,4'-Bipyridin

2.1 Einleitung und Motivation

Im folgendem Kapitel werden Verbindungen auf der Basis von Übergangsmetallsquaraten und 4,4'-Bipyridin vorgestellt, die teilweise bereits in meiner Diplomarbeit dargestellt und charakterisiert wurden [1]. In der Literatur sind noch keine Verbindungen von Übergangsmetallsquaraten und 4,4'-Bipyridin bekannt, nur das 4,4'-Bipyridiniumsquarat ist in einer Arbeit zu finden [2]. Übergangsmetallsquarate sind nur für 2,2'-Bipyridin bekannt, wobei dann das Übergangsmetallkation von den beiden Stickstoffatomen des 2,2'-Bipyridin-Liganden chelatisiert wird und überwiegend diskrete Metallkomplexe gebildet werden [3].

In den untersuchten Verbindungen sind die Übergangsmetallatome durch die 4,4'-Bipyridinliganden zu Ketten verknüpft, welche über die Squaratdianionen zu Schichten verbunden sind. Es wird keine direkte, d. h. bidentate Koordination der Squaratdianionen über zwei benachbarte Sauerstoffatome gefunden, sondern das Squaratdianion koordiniert an jedes Übergangsmetallatom nur mit einem der beiden Sauerstoffatome. Das entstandene Koordinationsnetzwerk ist daher gewinkelt. Die beiden verbleibenden Koordinationsstellen am Übergangsmetallatom sind von Wassermolekülen besetzt. Da die gebildeten Schichten große Poren aufweisen, interpenetrieren diese mit benachbarten Schichten unter Ausbildung eines dreidimensionalen Koordinationsnetzwerkes, welches Kanäle aufweist, die mit Wasser gefüllt sind. Dieses „Kanalwasser“ kann beispielsweise durch Erwärmen oder im Vakuum entfernt werden.

Die damaligen Untersuchungen waren jedoch noch nicht abgeschlossen, viele Fragen noch offen. Es stellte sich beispielsweise heraus, dass einige dieser Verbindungen das „Kanalwasser“ schon bei Raumtemperatur verlieren können. Die genaue Zusammensetzung der Proben war daher nicht bekannt. Aus diesem Grund wurden alle Verbindungen nochmals unter identischen Bedingungen dargestellt und strukturell sowie hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht. Es wurde nur diesmal darauf geachtet, dass die Proben während der Lagerung kein Wasser verlieren.

2.2 Darstellung der Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0)

Einkristalle der Titelverbindungen wurden durch Umsetzung von 0.05 mmol der Übergangsmetallhalogenide mit 0.05 mmol Quadratsäure, sowie 0.05 mmol 4,4'-Bipyridin in 10 ml Wasser erhalten (Tab 2.1). Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz sieben Tage bei 150 °C erhitzt und mit einer Abkühlrate von 3 °C / h abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser aus dem Teflongefäß gespült und über eine Glasfritte (Por. 3) abgesaugt. Die Verbindungen fallen als tiefgefärbte, teilweise bis zu 2 mm grosse Kristalle an. Da sich das Wasser, welches sich in den Kanälen dieser Verbindungen befindet, schon bei Raumtemperatur teilweise entfernen lässt, wurden die Versuchsansätze mit den Einkristallen der Titelverbindungen in einem Exsikkator mit einer gesättigten Wasseratmosphäre aufbewahrt. Unter diesen angegebenen Reaktionsbedingungen werden keine phasenreinen Verbindungen erhalten, da als Nebenprodukte die reinen Übergangsmetallsquarate enthalten sind (Mn [1], Fe [4,5], Co [4,6], Ni [7,8]).

Tab. 2.1: Versuchsbedingungen und Einwagen zur Darstellung von Einkristallen der Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0) sowie die Farbe der Einkristalle.

	Mn	Fe	Co	Ni
Farbe	farblos	rot	hellrot	grünblau
Verweildauer im Ofen	203 h	128 h	128 h	128 h
Abkühlrate	0.65 K/h	3 K/h	3 K/h	3 K/h
Metallhalogenid	MnCl ₂ ·4H ₂ O	FeCl ₂ ·4H ₂ O	CoBr ₂	NiBr ₂
Metallhalogenid	99.95 mg	99.85 mg	109.25 mg	108.47 mg
Quadratsäure	57.48 mg	58.87 mg	58.45 mg	57.14 mg
4,4'-Bipyridin	78.04 mg	78.11 mg	79.41 mg	78.75 mg
Lösungsmittel	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Lsgm-Menge	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml

Phasenreine Verbindungen werden erhalten, wenn ein zweifacher stöchiometrischer Überschuss an 4,4'-Bipyridin unter ansonsten gleichen Bedingungen verwendet wird (Tab. 2.2).

Der Überschuss an 4,4'-Bipyridin ist notwendig, um die Quadratsäure zu neutralisieren. Sind noch Verunreinigungen vorhanden, so können diese durch Rühren in einer wässrigen Salzsäurelösung mit dem pH-Wert 3.0 über einen Tag und anschliessendem abfiltrieren über eine Glasfritte (Por. 3) entfernt werden. Nach gründlichem Waschen mit der Salzsäurelösung und mit Wasser, war es möglich die Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0) phasenrein mit einer Ausbeute von 74-82 % bezogen auf das Metallhalogenid zu erhalten. Die Phasenreinheit wurde durch die Röntgen-Pulverbeugung und die Elementaranalyse (Tab. 2.3) überprüft.

Tab. 2.2: Versuchsbedingungen und Einwaagen zur phasenreinen Darstellung der Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0).

	Mn	Fe	Co	Ni
Verweildauer im Ofen	128h	128 h	128 h	128 h
Abkühlrate	3 K/h	3 K/h	3 K/h	3 K/h
Metallhalogenid	MnCl ₂ ·4H ₂ O	FeCl ₂ ·4H ₂ O	CoBr ₂	NiBr ₂
Metallhalogenid	162.46 mg	200.10 mg	219.09 mg	219.11 mg
Quadratsäure	116.41 mg	114.68 mg	116.41 mg	114.91 mg
4,4'-Bipyridin	316.02 mg	314.16 mg	313.40 mg	314.98 mg
Lösungsmittel	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Lsgm-Menge	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml

Durch die beim Eisen auftretende Fluoreszenz bei Verwendung von Cu-K α -Strahlung, konnte die Verbindung Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Eisen(II)]-Pentahydrat nicht auf diesem Wege charakterisiert werden. Eine Elementaranalyse dieser Verbindung (Tab. 2.3) zeigt jedoch keine erhebliche Abweichung von den berechneten Werten. Eine Untersuchung mit Hilfe der Fe-Mössbauer-Spektroskopie ergab jedoch, dass sehr geringe Mengen an Fe(OH)₂ als Nebenphase in der Probe enthalten war. Es gelang leider nicht diese Verunreinigung vollständig aus der Probe zu entfernen. Die thermischen Untersuchungen wurden daher mit dieser leicht verunreinigten Probe durchgeführt. Auf magnetische Messungen wurde jedoch verzichtet.

Tab. 2.3: CHN-Analyse der Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0) mit den berechneten CHN-Werten.

	Mn	Fe	Co	Ni
C _{theo}	40.69%	40.60%	40.30%	40.33%
C _{exp}	40.44%	40.39%	40.42%	40.37%
N _{theo}	6.78%	6.76%	6.71%	6.72%
N _{exp}	6.87%	6.69%	6.83%	6.85%
H _{theo}	4.39%	4.38%	4.35%	4.35%
H _{exp}	4.51%	4.11%	4.22%	4.18%

2.3 Kristallstrukturen der Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)] x Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0)

Alle vier Verbindungen sind isotyp und kristallisieren in der monoklinen und zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/c mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 2.4). In der Kristallstruktur sind die Metallkationen von jeweils zwei Squaratanionen, zwei 4,4'-Bipyridin-Liganden sowie zwei Wassermolekülen verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 2.1). Der 4,4'-Bipyridin-Ligand und die beiden Wassermoleküle befinden sich in allgemeiner Lage. Sowohl die beiden kristallographisch unabhängigen Metallkationen als auch die zwei kristallographisch unabhängigen Squaratanionen, liegen auf einem Inversionszentrum.

Wie erwartet nehmen die Me-O- und Me-N-Bindungen mit abnehmenden Ionenradius der Metallkationen ab [9,10] (Tab. 2.5). Eine CSD-Recherche zeigt, dass die Bindungslängen im Bereich von denen liegen, welche auch in vergleichbaren Verbindungen beobachtet werden [11,12]. Die Me-O-Bindungsabstände zu den an das Metallkation koordinierten Wassermoleküle sind im Vergleich zu den Abständen, zu den negativ geladenen Sauerstoffatomen der Squaratanionen etwas verkürzt.

Die Metallatome werden durch die Squaratanionen über eine μ_2 -O,O'-Koordination zu „zick-zack“-förmigen Ketten verknüpft, welche in Richtung der kristallographischen c-Achse verlaufen (Abb. 2.2). Nur jeweils ein Sauerstoffatom von jedem Squaratanion ist an der Koordination der Metallkationen beteiligt. Eine direkte Koordination der Metallzentren durch die Squaratanionen wird nicht beobachtet.

Tab. 2.4: Gitterparameter für die Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0).

Verbindung	Mn	Fe	Co	Ni
a / Å	18.716 (1)	18.893 (1)	18.937 (1)	18.271 (1)
b / Å	11.544 (1)	11.450 (1)	11.342 (1)	11.340 (1)
c / Å	8.1738 (5)	8.0985 (4)	8.0545 (5)	7.8946 (4)
β / °	90.54 (1)	93.03 (1)	91.83 (1)	90.69 (1)
V / Å ³	1766.0 (2)	1749.5 (2)	1725.3 (2)	1633.1 (2)
Wassergehalt	5	5	5	3.7
Kanalvolumen / Å ³	382	371	357	295

Tab. 2.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0).

	Mn	Fe	Co	Ni	
Me1-O1	2.190 (1)	2.157 (2)	2.136 (2)	2.075 (2)	(×2)
Me1-O5	2.160 (2)	2.091 (2)	2.064 (2)	2.069 (2)	(×2)
Me1-N1	2.290 (2)	2.215 (3)	2.169 (2)	2.096 (2)	(×2)
Me2-O3	2.159 (2)	2.129 (2)	2.103 (2)	2.075 (2)	(×2)
Me2-O6	2.146 (2)	2.074 (2)	2.048 (2)	2.067 (2)	(×2)
Me2-N2	2.320 (2)	2.261 (3)	2.227 (2)	2.094 (2)	(×2)
O5-Me1-O1	87.9 (1)	87.4 (1)	87.4 (1)	87.7 (1)	(×2)
O5-Me1-O1	92.1 (1)	92.6 (1)	92.7 (1)	92.3 (1)	(×2)
O1-Me1-N1	85.1 (1)	86.1 (1)	86.1 (1)	88.6 (1)	(×2)
O1-Me1-N1	94.9 (1)	93.9 (1)	93.9 (1)	91.4 (1)	(×2)
O5-Me1-N1	93.0 (1)	92.2 (1)	91.8 (1)	90.1 (1)	(×2)
O5-Me1-N1	87.0 (1)	87.8 (1)	88.2 (1)	89.9 (1)	(×2)
O5-Me1-O5	180.0	180.0	180.0	180.0	
O1-Me1-O1	180.0	180.0	180.0	180.0	
N1-Me1-N1	180.0	180.0	180.0	180.0	
O6-Me2-O3	87.0 (1)	86.0 (1)	86.0 (1)	85.7 (1)	(×2)
O6-Me2-O3	93.1 (1)	94.0 (1)	94.0 (1)	94.3 (1)	(×2)
O3-Me2-N2	86.3 (1)	87.4 (1)	86.8 (1)	88.3 (1)	(×2)
O3-Me2-N2	93.7 (1)	92.7 (1)	93.3 (1)	91.7 (1)	(×2)
O6-Me2-N2	90.9 (1)	90.6 (1)	90.8 (1)	92.7 (1)	(×2)
O6-Me2-N2	89.1 (1)	89.4 (1)	89.2 (1)	87.3 (1)	(×2)
O6-Me1-O6	180.0	180.0	180.0	180.0	
O3-Me1-O3	180.0	180.0	180.0	180.0	
N2-Me1-N2	180.0	180.0	180.0	180.0	

Offensichtlich ist der Kationenradius zu klein und eine direkte Koordination an beide Sauerstoffatome energetisch ungünstig. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Metallkationen in den Strukturen in Richtung des freien "syn"-Elektronenpaares des Sauerstoffatoms orientiert sind und somit eine optimale Überlappung gewährleistet wird (Kapitel 1). Dies zeigt sich auch in den geringen Abweichungen der Metallkationen von den Squaratanion-Molekülebenen sowie in den C-O-Me-Bindungswinkeln, welche zwischen 127 und 133° betragen (Tab. 2.6).

Tab. 2.6: Auslenkungen (Å) der Metallkationen von einer durch die Squaratanionen berechneten besten Ebene sowie ausgewählte Winkel (°) für die Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0).

	Mn	Fe	Co	Ni
Abweichung für M1/Å	0.7048	0.6727	0.2999	-0.6162
Abweichung für M2/Å	0.4089	-0.3830	-0.6097	-0.8738
Winkel C1-O1-Me1/°	130.8	129.4	129.4	127.9
Winkel C1-O3-Me2/°	132.7	131.5	131.5	128.4

Die 4,4'-Bipyridin-Liganden verknüpfen die „zick-zack“-förmigen Ketten aus Metallkationen und Squaratanionen zu Schichten (Fig. 2.2). Die Metallkationen weichen nur wenig von der Molekülebene des C₅N-Ringes des 4,4'-Bipyridin-Liganden ab (Tab. 2.7).

Tab. 2.7: Auslenkungen (Å) der Metallkationen von einer durch den koordinierenden Sechsring des 4,4'-Bipyridin-Liganden berechneten besten Ebene sowie ausgewählte Winkel (°) für die Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0).

	Mn	Fe	Co	Ni
Abweichung für M1/Å	0.0764	-0.0072	0.1907	-0.0754
Abweichung für M2/Å	0.3257	-0.6872	0.0642	-0.0377
Winkel C13-N1-Me1/°	119.3	120.5	120.5	119,8
Winkel C23-N2-Me2/°	121.3	120.9	120.4	120.5

Erwartungsgemäß findet sich auch für die Metall-Stickstoffligand-Koordination eine Vorzugsorientierung in Richtung des N-N-Vektors, d. h. in Richtung der freien

Elektronenpaare der Stickstoffatome (Kapitel 1). Die Winkel C-N-Me betragen zwischen 119 und 122° und entsprechen somit nahezu dem Idealwert von 120° (Tab. 2.7).

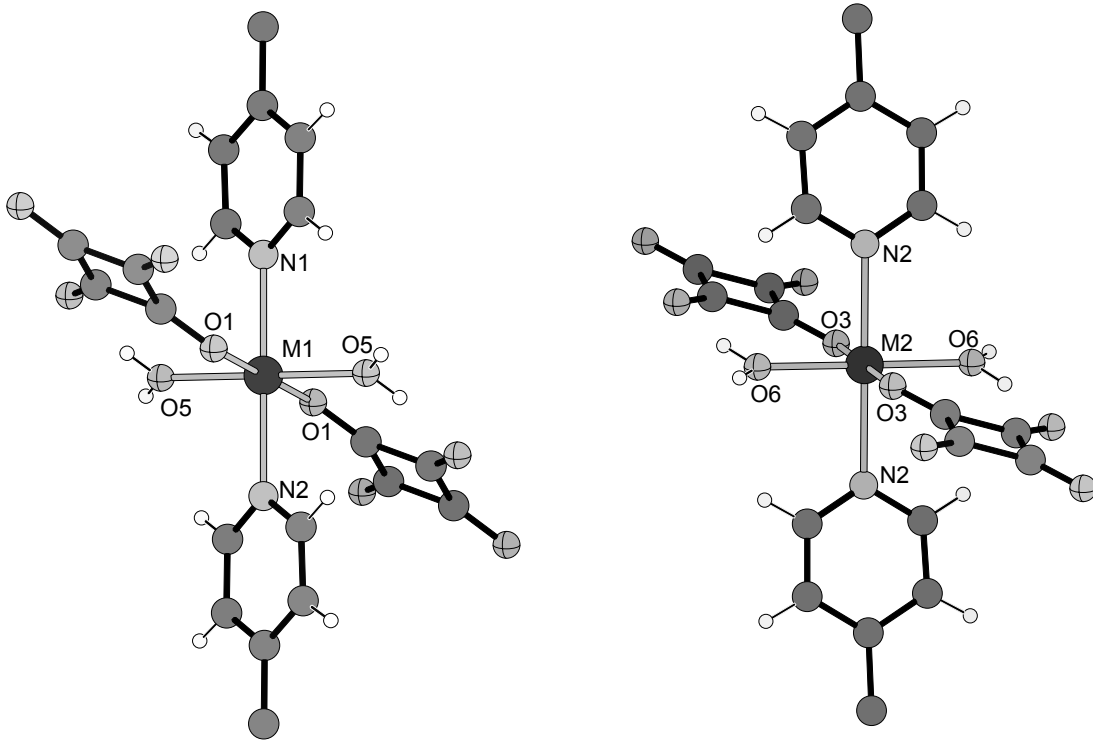


Abb. 2.1: Koordination der beiden kristallographisch unabhängigen Metallatome in Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0); Me = ●, O = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○.

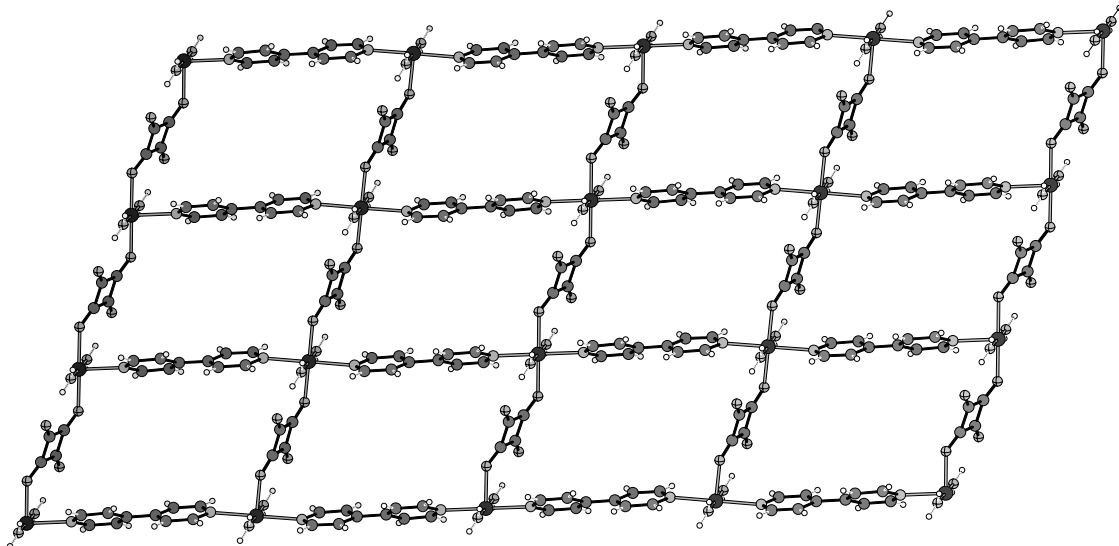


Abb. 2.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0); Me = ●, O = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○) mit Blick auf das metallverbrückte, zweidimensionale Koordinations-Netzwerk.

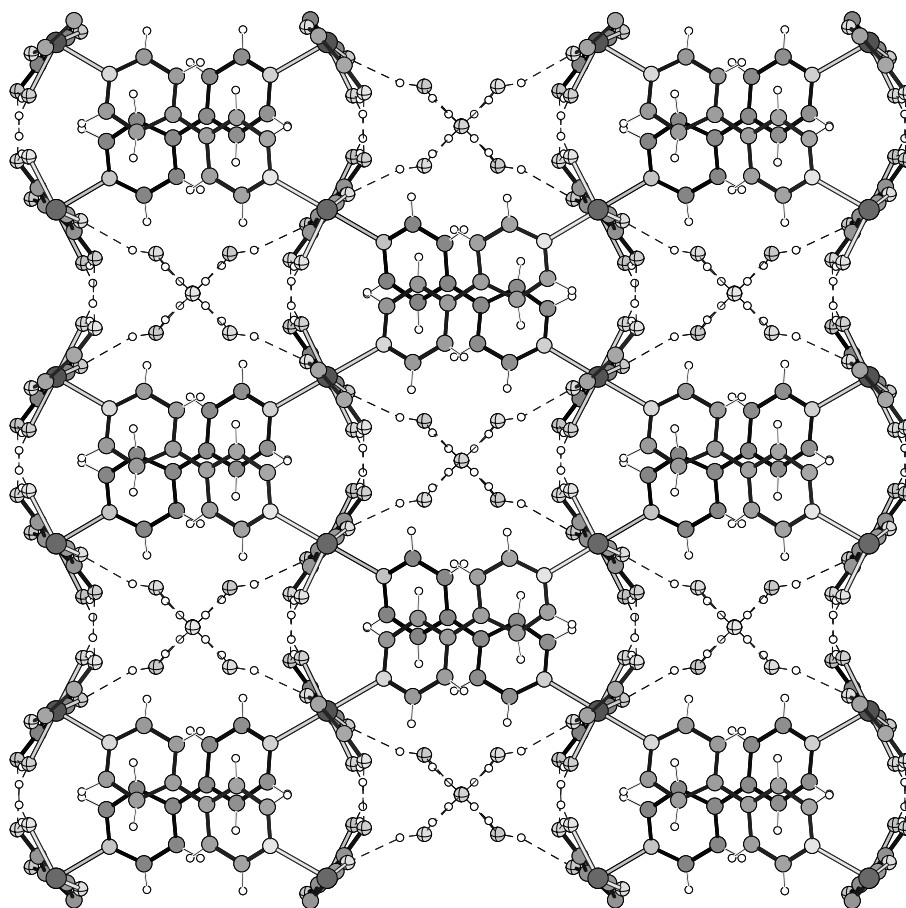


Abb. 2.3: Kristallstruktur von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0) mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse (Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet; Me = ●, O = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

Durch diese Koordination werden Schichten entlang der (010)-Ebene gebildet, in denen sich Löcher von rund 8 mal 11 Å befinden. Da derartig locker gepackte Strukturen thermodynamisch ungünstig sind und mit dem Prinzip einer dichtesten Packung unvereinbar sind [13], werden die Hohlräume aufgefüllt, indem die Schichten interpenetrieren, d. h. miteinander verwoben sind (Abb. 2.3). Derartige interpenetrierende Netzwerke finden sich recht häufig in zweidimensionalen Koordinationspolymeren und haben ihre Ursache immer darin, möglichst dicht gepackte Strukturen auszubilden [14]. Wenn Interpenetration auf Grund von geometrischen Einschränkungen nicht möglich ist, werden meist Lösungsmittelmoleküle in die entstehenden Hohlräume eingelagert. Die nahezu aufeinander senkrecht stehenden interpenetrierenden Schichten werden durch Anwendung der Symmetrioperation der 2_1 -Schraubenachse ineinander überführt. Die Verknüpfung dieser Schichten erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen

jeweils einem Wasserstoffatom der beiden an die Metallkationen koordinierten Wassermoleküle, sowie eines Sauerstoffatoms der Squaratanionen (Tab. 2.8). Die intermolekularen Bindungslängen und Winkel deuten auf relativ starke Wasserstoffbrückenbindungen hin. Zwei der vier Wasserstoffbrückenbindungen nehmen von der Mn- zur Ni-Verbindung zu, die beiden restlichen zeigen einen gegensätzlichen Trend (Tab. 2.8). Es ist daher nicht möglich die Wasserstoffbrückenbindungsstärke in Abhängigkeit der Metallkationen einzuschätzen. Durch die Interpenetration der Schichten werden Kanäle gebildet, welche in Richtung der kristallographischen c-Achse verlaufen. In diesen Kanälen werden zusätzliche Wassermoleküle gefunden, die über O-H...O Wasserstoffbrücken mit den Sauerstoffatomen der Squaratanionen verbunden sind (Abb. 2.3 und 2.4). Insgesamt sind drei Wassermoleküle in den Kanälen der Mn-, Fe- und Co-Verbindung enthalten, während die Kanäle der Nickel-Verbindung nur 1.7 Wassermoleküle beinhalten. Es wurden für alle Verbindungen mehrere Einkristalle untersucht und meist unterschiedliche Kanalwassergehalte erhalten.

Tab. 2.8: Geometrische Parameter (Å,°) für die Wasserstoffbrückenbindungen in Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0) (At' bezeichnet symmetrieequivalente Atome, welche benachbarten Komplexen angehören).

	Mn	Fe	Co	Ni
O5...O2	2.719	2.643	2.643	2.629
H1...O2	1.922	1.843	1.839	1.834
O5-H1-O2	163.6	164.9	166.3	162.8
O5...O2'	2.664	2.726	2.732	2.797
H2...O2'	1.865	1.918	1.919	1.994
O5-H1-O2'	164.3	171.0	165.8	162.8
O6-O4	2.687	2.695	2.704	2.696
H3-O4	1.901	1.884	1.890	1.879
O6-H3-O4	160.3	169.9	171.6	174.1
O6-O4'	2.638	2.621	2.617	2.641
H4-O4'	1.850	1.827	1.823	1.832
O6-H4-O4'	160.6	162.5	162.9	168.3

Es muss betont werden, dass dieser Kanalwassergehalt sehr stark von der Lagerung und Darstellung der Verbindungen abhängt, da das Kanalwasser sehr leicht abgegeben wird

(siehe thermische Eigenschaften). Daher wurden die hier untersuchten Einkristalle nach ihrer Synthese in einem Exsikkator in einer gesättigten Wasseratmosphäre gelagert. Durch den geringeren Wassergehalt in der Kristallstruktur der Nickel- im Gegensatz zu den restlichen Verbindungen, ist es nur eingeschränkt möglich diese zu vergleichen. Dennoch nimmt das Volumen der Elementarzellen erwartungsgemäss von der Mn- zur Ni-Verbindung zu, was mit der Abnahme der Ionenradien zu erklären ist [9,10]. Gleiches ist für das Kanalvolumen, welches mit Platon berechnet wurde, zu beobachten (Tab.2.4). Dies könnte eine Erklärung für den geringeren Kanalwassergehalt der Ni-Verbindung sein, da die Kanäle für die Einlagerung von drei Wassermolekülen zu klein sein könnten.

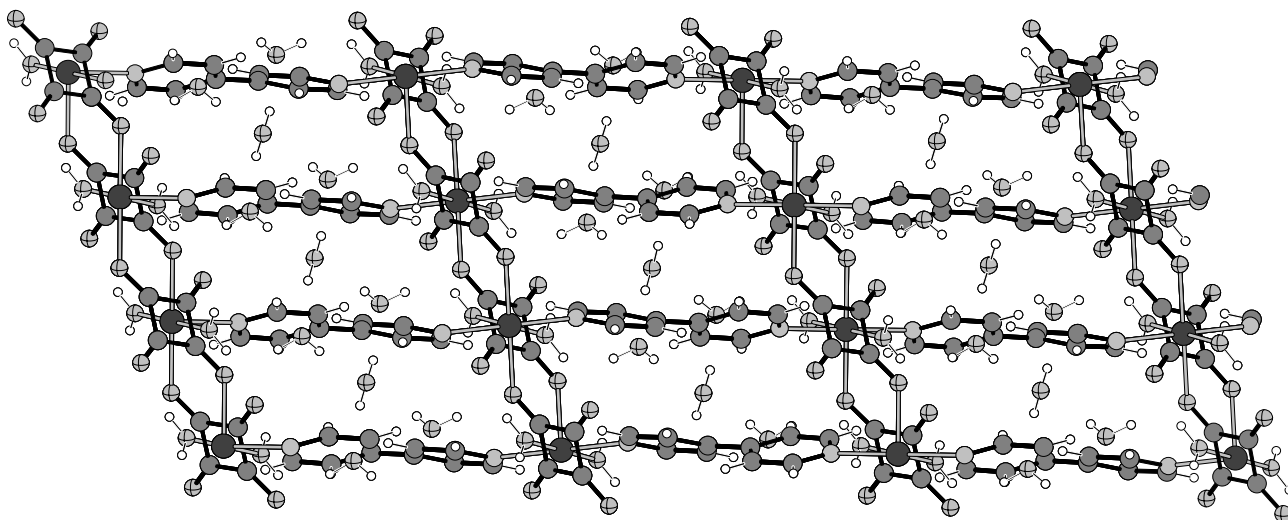


Abb. 2.4: Kristallstruktur von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0) mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse (Me = ●, O = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

Für die Achsen der Elementarzelle wird ein unterschiedliches Verhalten gefunden. Während die b- und c-Achse von der Mn- zur Ni-Verbindung abnimmt, nimmt die a-Achse von der Mn- zur Co-Verbindung zu. Die Länge der a-Achse der Ni-Verbindung ist kleiner als die aller anderer Verbindungen, was wahrscheinlich im geringeren Kanalwassergehalt begründet ist (Tab. 24).

2.4 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0).

Die thermischen Eigenschaften der Verbindungen wurden umfangreich mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA), der Thermogravimetrie (TG) gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS), der Dynamischen-Differenz-Kalometrie (DDK), sowohl mit der in-situ, als auch mit der ex-situ temperaturlösten Röntgenpulverbeugung und mit der Thermomikroskopie untersucht.

Untersuchungen mit der DTA-TG-MS

Beim Aufheizen aller vier Verbindungen wird ein erstes endothermes Signal zwischen 76 und 94°C beobachtet, welches mit einem Massenverlust zwischen -6,54 und -11,7% verbunden ist (Abb. 2.5). Aus dem simultan hierzu aufgenommenen Massenspektrum ist zu entnehmen, dass ausschliesslich Wasser ($m/z = 18$) freigesetzt wird (Abb. 2.5). Dieser erste Massenverlust kann dem Entfernen des Kanalwassers zugeordnet werden. Dieser ist jedoch kleiner als der, welcher auf der Basis der durch Strukturverfeinerung ermittelten Wassergehalte erwartet wird (Tab. 2.9). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass schon ein Teil des Kanalwassers verloren gegangen ist. Die Massenverluste der ersten Massenstufe liegen daher für alle vier Verbindungen unterhalb der für drei Kanalwasser berechneten Werte (Tab. 2.9). Diese Messungen wurden mehrfach wiederholt und jedes Mal wurden unterschiedliche Werte für den Kanalwassergehalt ermittelt.

Wird weiter aufgeheizt, wird das an den Metallkationen koordinierte Wasser ($m/z = 18$) entfernt, was wiederum den simultan hierzu aufgenommenen Massenspektren zu entnehmen ist. Dies wird von jeweils einem endothermen Signal zwischen 128 und 223°C begleitet (Abb. 2.5). Die Massenverluste zwischen 8.47 und 8.96 % entsprechen jeweils dem Verlust der zwei an das Metallkation koordinierten Wassermoleküle (Tab.2.9). Eine Elementaranalyse der Rückstände nach der zweiten Massenstufe stimmen mit den berechneten Werte für die völlig dehydratisierte Verbindung überein (Tab. 2.10). Der Anstieg der Peaktemperatur für das zweite endotherme Signal von der Mn-Verbindung zur Ni-Verbindung deutet auf eine zunehmende Stärke der Bindung des Kristallwassers an das Metallkation hin (Abb. 2.5).

Tab. 2.9: Berechnete und experimentell ermittelte Massenverluste (%) für den Verlust der Kanalwassermoleküle, der an die Metallkationen koordinierten Wassermoleküle sowie der berechneten Massenverlust für den Verlust der organischen Liganden von den Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)] x Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0).

	Mn	Fe	Co	Ni
$\Delta m_{\text{theo.}}$ für 3 Kanalwasser	13.08	13.05	12.95	12.96
Δm für 1 Stufe berechnetes Kanalwasser	11.7	7.03	6.54	6.84
$\Delta m_{\text{theo.}}$ koordinativ gebundenes Wasser	2.7	1.6	1.5	1.6
$\Delta m_{\text{theo.}}$ für 2 Stufe	8.72	8.7	8.64	8.64
Δm für den organischen Rest	8.5	8.47	8.96	8.61
	64.91	64.77	64.29	64.33

Tab. 2.10: CHN-Analyse der Rückstände, welche nach Abbruch von TG-Experimenten der Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)] x Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0) nach der zweiten Massenstufe isoliert wurden sowie die berechneten CHN-Werte für die völlig dehydratisierten Proben.

	Mn	Fe	Co	Ni
C_{theo}	52.03 %	51.89 %	51.40 %	51.44 %
C_{exp}	51.84 %	51.93 %	51.05 %	50.98 %
N_{theo}	8.67 %	8.64 %	8.56 %	8.57 %
N_{exp}	8.45 %	8.55 %	8.61 %	8.61 %
H_{theo}	2.50 %	2.49 %	2.47 %	2.47 %
H_{exp}	2.60 %	2.35 %	2.30 %	2.52 %

Der weitere Verlauf der TG-Kurve ist für die Verbindung sehr unterschiedlich (Abb. 2.5). Alle haben sie jedoch gemein, dass die 4,4'-Bipyridin-Liganden ($m/z = 156$) entfernt werden und anschliessend die Squaratanionen zersetzt werden ($m/z = 44$) (Abb. 2.5). Die Rückstände der Proben konnten durch Röntgenpulverbeugung als die jeweiligen Metalle bzw. deren Metalloxide identifiziert werden.

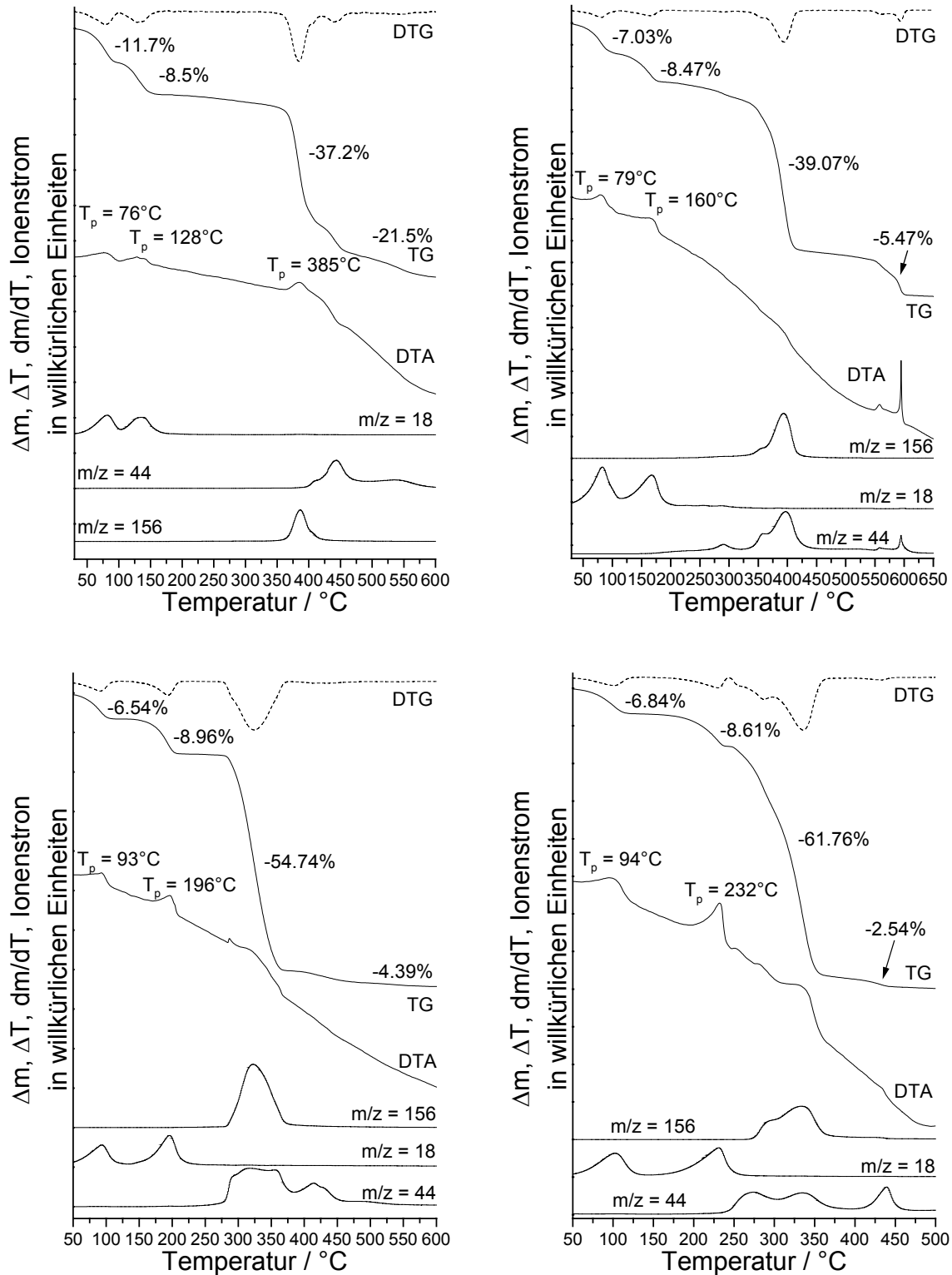


Abb. 2.5: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für die Mn- (oben links), Fe- (oben rechts), Co- (unten links) und Ni-Verbindung (unten rechts) (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al_2O_3 -Tiegel; Einwaagen: Mn: 13.9 mg, Fe: 36.7 mg, Co: 38.8 mg, Ni: 35.7 mg;).

Untersuchungen mit der in-situ, als auch mit der ex-situ temperaturlösten Röntgen-Pulverbeugung

Um die Reversibilität des Ein- und Ausbaus des Kanalwassers sowie des an die Metallkationen koordinierten Wassers zu überprüfen, wurden die Ni- sowie die Mn-Verbindung ex-situ mit der Röntgenpulverbeugung untersucht. Für die Fe-Verbindung war aufgrund der starken Röntgenfluoreszenz bei verwendeter Cu-K α -Strahlung die Qualität der Daten sehr schlecht und nicht auswertbar. Die Co-Verbindung ohne Kanalwasser wurde nicht untersucht, da diese sehr schnell Wasser aus der umgebenden Atmosphäre absorbiert. Wenn das Kanalwasser der Ni- sowie der Mn-Verbindung thermisch entfernt wird und der Rückstand mit der Röntgenpulverbeugung untersucht wird, sind nur geringe Änderungen, überwiegend in den Intensitäten der Beugungsreflexe zu erkennen (Abb. 2.10). Diese nur schwachen Änderungen in den Beugungsdiagrammen zeigen, dass die Strukturen der voll hydratisierten Verbindungen und denen ohne Kanalwasser stark miteinander verwandt sind. Lässt man die Verbindungen ohne Kanalwasser längere Zeit an einer feuchten Atmosphäre stehen, so erhält man Beugungsdiagramme, die mit denen der Ausgangsdiffraktogramme identisch sind (Abb. 2.10). Dieser Ein- und Ausbau des Kanalwasser verläuft also reversibel und auch topotaktisch. Diese Annahme wird durch Einkristalluntersuchungen gestützt. Zunächst wurde ein Datensatz eines frisch präparierten Einkristalls der Ni-Verbindung mit einem IPDS gemessen, anschließend das Kanalwasser in diesem Kristall im Vakuum entfernt und erneut ein Datensatz gemessen. Es gelang die Reflexe des partiell dehydratisierten Einkristalls mit der gleichen monoklinen Metrik zu indizieren, die auch der voll hydratisierte Einkristall aufweist. Der Habitus des Kristalls hat sich nicht geändert, nur eine Verbreiterung einiger Reflexe wurde beobachtet. Zusätzlich hierzu wurden für alle vier Verbindungen die Einkristallstruktur bestimmt, nachdem diese in einen Exsikkator, der mit Silica Gel gefüllt war, gelagert wurden. Die Einkristallstrukturuntersuchung hat gezeigt, dass alle Strukturen verfeinert werden konnten. Die Position der Kanalwassermoleküle sind nur partiell besetzt und teilweise ungeordnet. Abschliessend ist zu sagen, dass die Deinterkalation der Kanalwassermoleküle zu kleinen aber signifikanten Änderungen der Metallkationenkoordination und besonders der Wasserstoffbrückenbindungen führt. Der Ein- und Ausbau der Kanalwassermoleküle verläuft reversibel und auch topotaktisch.

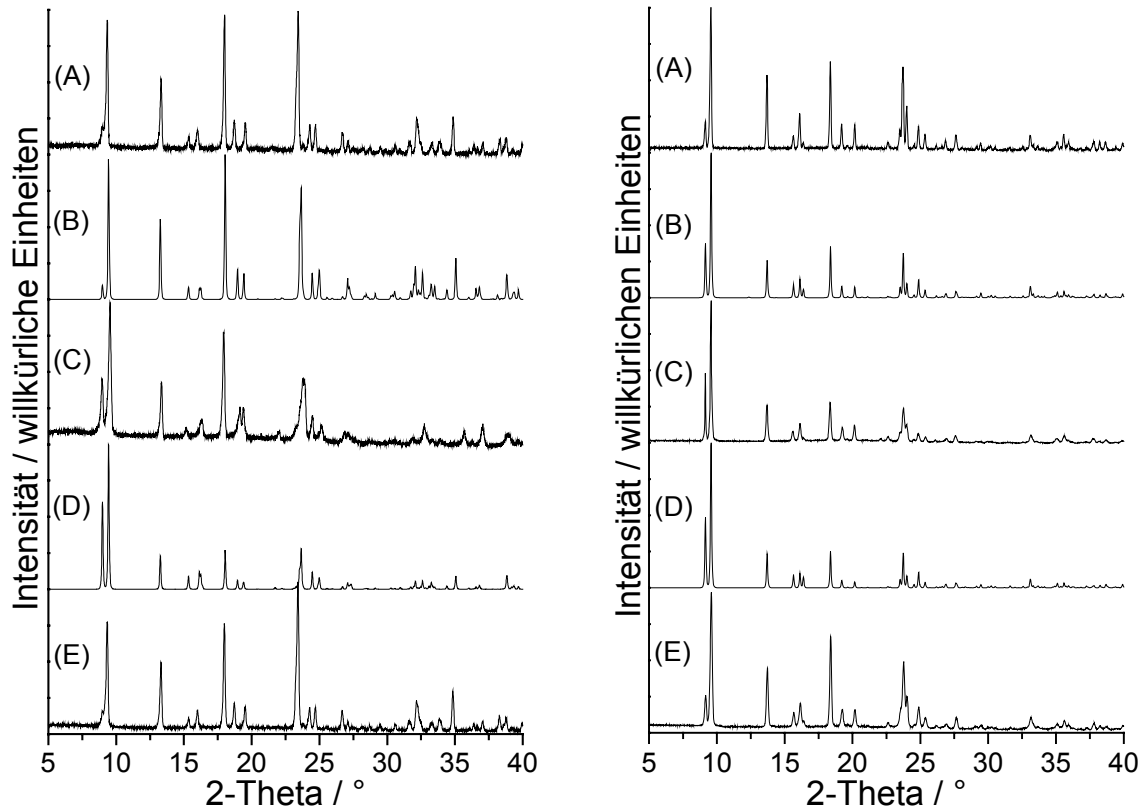


Abb 2.6: Ex-situ, zeitaufgelöste Röntgen-Pulverdiffraktogramme von der Mn- (links) und der Ni-Verbindung (rechts). Röntgen-Pulverdiffraktogramm der frisch preparierten Probe (A), nach dem thermischen Entfernen des Kanalwassers (C) und nach Lagerung der Probe an einer gesättigten Wasseratmosphäre (E). Zusätzlich ist das theoretisch berechnete Röntgen Pulverdiffraktogramm der hydratisierten Probe (B) sowie das der Probe ohne Kanalwasser (D) angegeben (das Diffraktogramm wurde aus den Einkristalldaten ohne Einbeziehung der Kanalwassermoleküle berechnet).

Um den Dehydratisierungsprozess der Wassermoleküle, die direkt an die Metallkationen koordiniert sind, zu untersuchen, wurden weitere Messungen mit Hilfe der ex-situ-Röntgenpulverbeugung durchgeführt (Abb. 2.7). Hier wurden Proben der Mn-, Co- und Ni-Verbindungen thermisch bis zum Verlust des an die Metallkationen koordinierten Wassers behandelt. Die Pulverbeugungsdiagramme dieser Proben weisen starke Unterschiede zu denen der Ausgangsverbindungen auf (Abb. 2.7). Die Reflexe der völlig dehydratisierten Proben sind signifikant breiter, was auf eine geringere Größe der Kristallite hinweist. Werden die völlig dehydratisierten Proben einige Tage einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt, so werden anschließend Beugungsdiagramme erhalten, die wiederum identisch mit denen der Ausgangsverbindungen sind (Abb. 2.7). Dies zeigt,

dass auch die Entfernung des an die Metallkationen koordinierten Wassers reversibel ist. Der Ein- und Ausbau der an die Metallkationen koordinierten Wassermoleküle verläuft allerdings im Gegensatz zu dem Ein- und Ausbau der Kanalwassermoleküle sicherlich nicht topotaktisch.

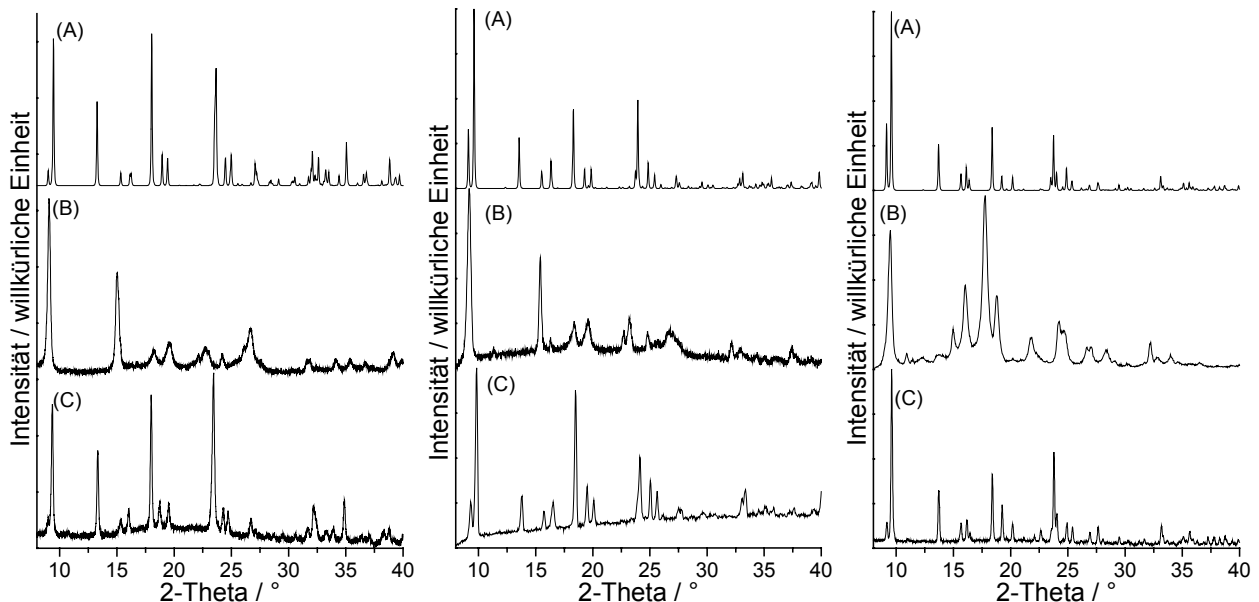


Abb 2.7: Ex-situ, zeitaufgelöste Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Mn- (links), der Co- (Mitte) sowie der Ni-Verbindung (rechts) sowie berechnete Pulverdiffraktogramme der Proben (A), nach der Entfernung des gesamten Wassers (B) und nach längerem Lagern an einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre (C).

Um sicher zu gehen, dass keine zusätzlichen Phasen während des Entfernen des Wassers auftreten, wurden weitere Untersuchungen mit Hilfe der in-situ-temperatur-aufgelösten Röntgenpulverbeugung durchgeführt (Abb. 2.8).

Während des Aufheizens der Mn-, Co- und Ni-Verbindungen ist eine kontinuierliche Änderung der Reflexlagen zu beobachten, was durch eine anisotrope Änderungen der Gitterparameter zu erklären ist. Eine Änderung des Diffraktogramms, beginnend bei 110°C für die Mn- und Ni-Verbindung und 150°C für die Co-Verbindung, geht mit der vollständigen Deinterklation der Kanalwassermoleküle einher. Bei weiterem Aufheizen tritt eine zweite Änderung bei 190°C für die Mn-, bei 210°C für die Co- und bei 240°C für die Ni-Verbindung auf, welche mit dem Entfernen des an die Metallkationen koordinierten Wassers zu begründen ist. Diese zusätzlich durchgeführten Untersuchungen weisen nicht auf die Anwesenheit weiterer Phasen bei dem thermischen Entfernen des Wasser

hin. Die Änderungen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme sind im Gegensatz zu den ex-situ durchgeführten Untersuchungen grösser, was aber vermutlich mit der temperaturabhängigen, anisotropen Änderung der Kristallparameter im Zusammenhang steht.

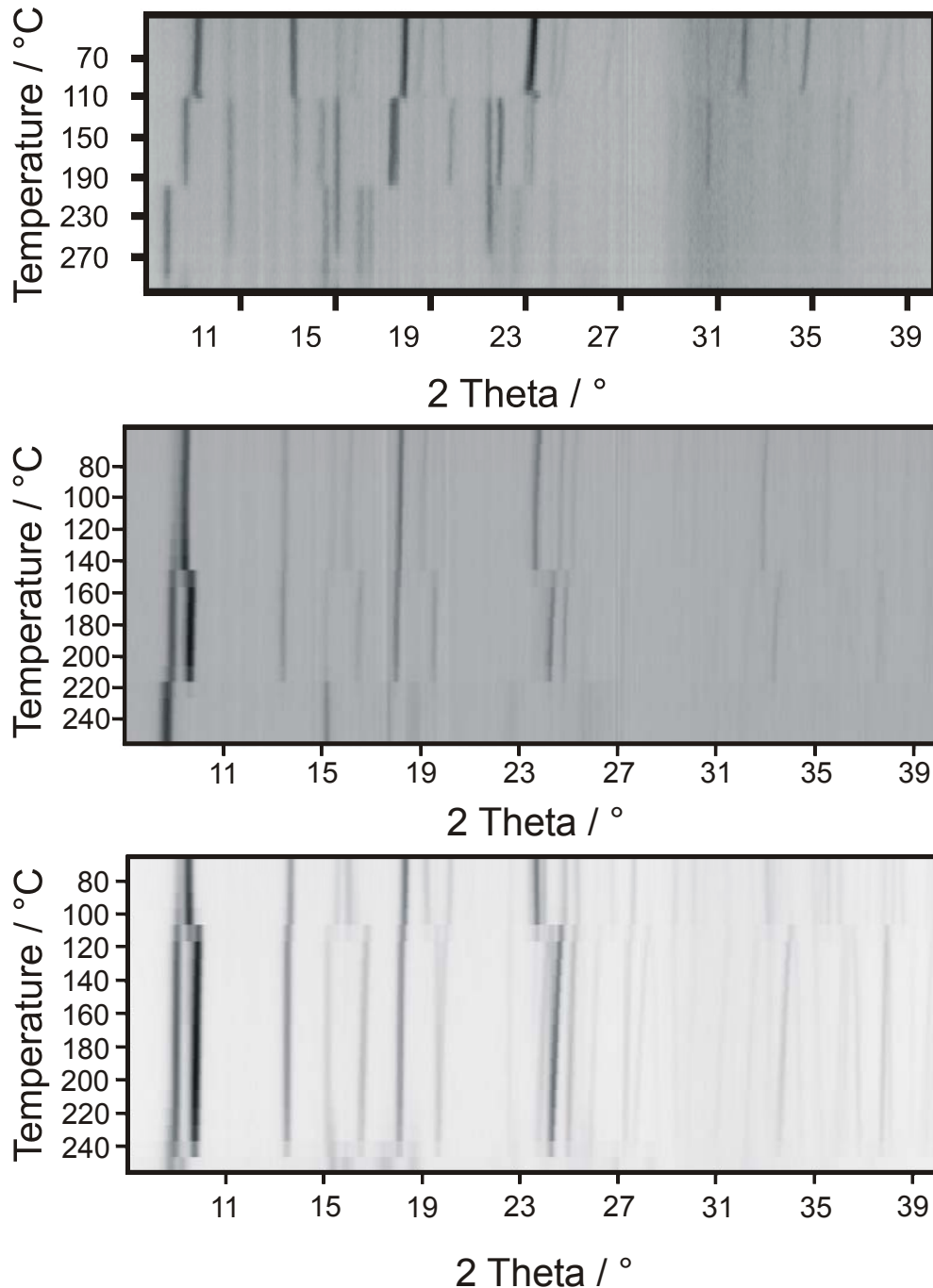


Abb. 2.8: Ergebnisse der Messungen mit in-situ temperaturlöser Röntgen-Pulverbeugung an der Mn- (oben), der Co- (Mitte) und Ni-Verbindung (unten) in Transmissionsgeometrie (Cu-K α -Strahlung; gepulverte Einkristalle; Glaskapillare, statische Luftatmosphäre; Heizrate 5°C / min.; Aufnahme der Diffraktogramme alle 5°C).

Die höheren Übergangstemperaturen und die bessere Auflösung der Reaktionen bei der temperaturlösten Röntgen-Pulverbeugung im Vergleich zu den DTA-TG-Experimenten liegt an den unterschiedlichen Versuchsbedingungen. Im Falle der temperaturlösten Röntgen-Pulverbeugung wird in dünnen Glaskapillaren gemessen und die Reaktion läuft quasi unter einer selbst erzeugten Atmosphäre ab. Die thermisch ausgebaute Abbauprodukte werden nicht, wie im Falle eines DTA-TG-Experimentes, von einem Gasstrom wegtransportiert, sondern diffundieren nur sehr langsam aus dieser Glaskapillare heraus.

Untersuchungen mit Hilfe der DDK

Die Dehydratisierungsreaktionen wurde zusätzlich mit Hilfe der Dynamischen-Differenz-Kalometrie (DDK) untersucht. Im Gegensatz zu der DTA-TG-MS-Untersuchungen wurden hier die Proben in Aluminiumpfannen mit Deckeln untersucht, in denen ein Loch gestanzt wurde. Auch hier findet die Reaktion unter einer „quasi“ selbst-erzeugten Atmosphäre statt. Im Gegensatz zu den DTA-TG-MS-Untersuchungen sind hier die Peaktemperaturen daher zu höheren Werten verschoben. Heizt man frisch preparierte Proben der vier Verbindungen auf, so sind zwei endotherme Signale in der DDK-Kurven zu erkennen. Ersteres ist durch das Entweichen des Kanalwassers zu begründen, das zweite Signal entspricht dem Entfernen des an das Metallkation koordinierten Wassers (Abb. 2.9). Für die Fe-Verbindung sind zwei unterschiedliche Peaks bei der Entfernung des Kanalwassers zu beobachten. Die Gründe hierfür sind unklar. Diese Messungen wurden öfters wiederholt, wobei immer leicht unterschiedliche Kurven erhalten wurden. Die Zersetzungstemperatur für die Entfernung der an die Metallkationen koordinierten Wassermoleküle nimmt von der Mn- zur Ni-Verbindung zu. Dies ist mit der steigenden Stärke der Bindung an das Metallkation zu erklären. Auch die Analyse der benötigten thermischen Energien unterstützt diese Annahme. Da alle Proben leicht unterschiedliche Mengen an Kanalwasser aufweisen, sind die gemessenen Enthalpien nur bedingt vergleichbar. Es wurden jedoch immer mehrere Messungen durchgeführt, die diesen Trend bestätigten.

Die Peaktemperaturen für das Entfernen des Kanalwassers nehmen von der Mn- zur Ni-Verbindung zu. Für die Mn-Verbindung wird hier ein relativ scharfer Peak, für die Ni-Verbindung ein relativ breiter Peak erhalten. Für die Verbindungen der schwereren Metallkationen beginnt der Ausbau des Kanalwassers schon teilweise bei Raumtemperatur. Dies würde die Beobachtung erklären, dass für die Ni-Verbindung

keinen Einkristall gefunden wurde in dem die Kanäle vollständig mit drei Kanalwassermolekülen gefüllt sind. Die Enthalpien für den Ausbau des Kanalwassers nehmen von der Mn- zur Ni-Verbindung ab. Auch hier ist klar zu erkennen, dass der Ausbau der Kanalwassermoleküle von der Mn- zur Ni-Verbindung hin immer leichter erfolgt.

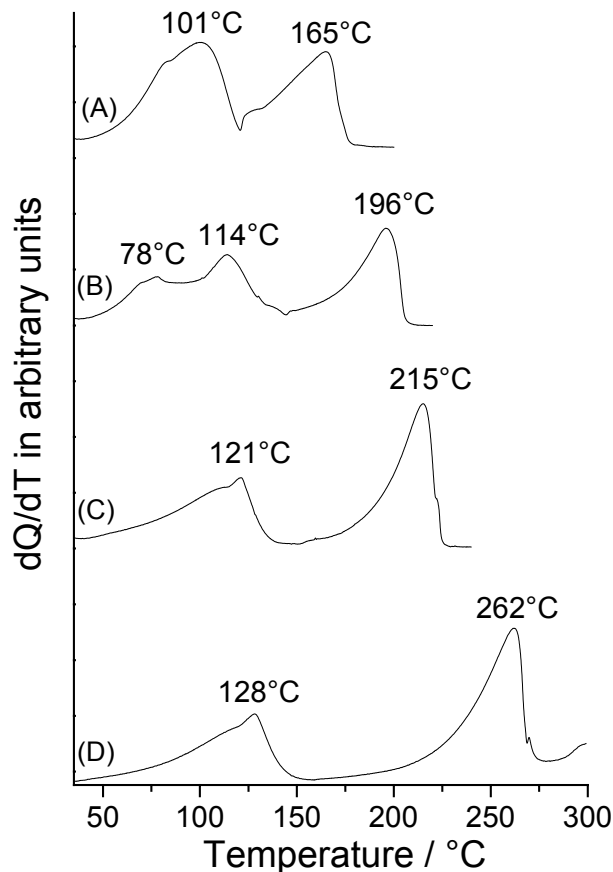


Abb. 2.9: DDK-Kurven der Mn- (A), der Fe- (B), der Co- (C) und der Ni-Verbindung (D). (Heizrate 3 °C/min.; dynamische Stickstoffatmosphäre (60 ml/min.); offene Al-Tiegel; Einwaagen: Mn: 15.70 mg, Fe: 14.54 mg, Co: 13.51 mg, Ni: 13.18 mg)

Untersuchungen mit Hilfe der Thermomikroskopie

Die Hydratisierung und Dehydratisierung der Proben ist zum Teil mit einer drastischen Farbänderung verbunden. Um dies zu verdeutlichen wurden die vier Proben Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)]-x-Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0) mit Hilfe der Thermomikroskopie untersucht.

Beim thermischen Ausbau der Kanalwassermoleküle der Mn-Verbindung ändert sich die Farbe von farblos bis weiss zu einer hellgelben Farbe (Abb. 2.10 oben).

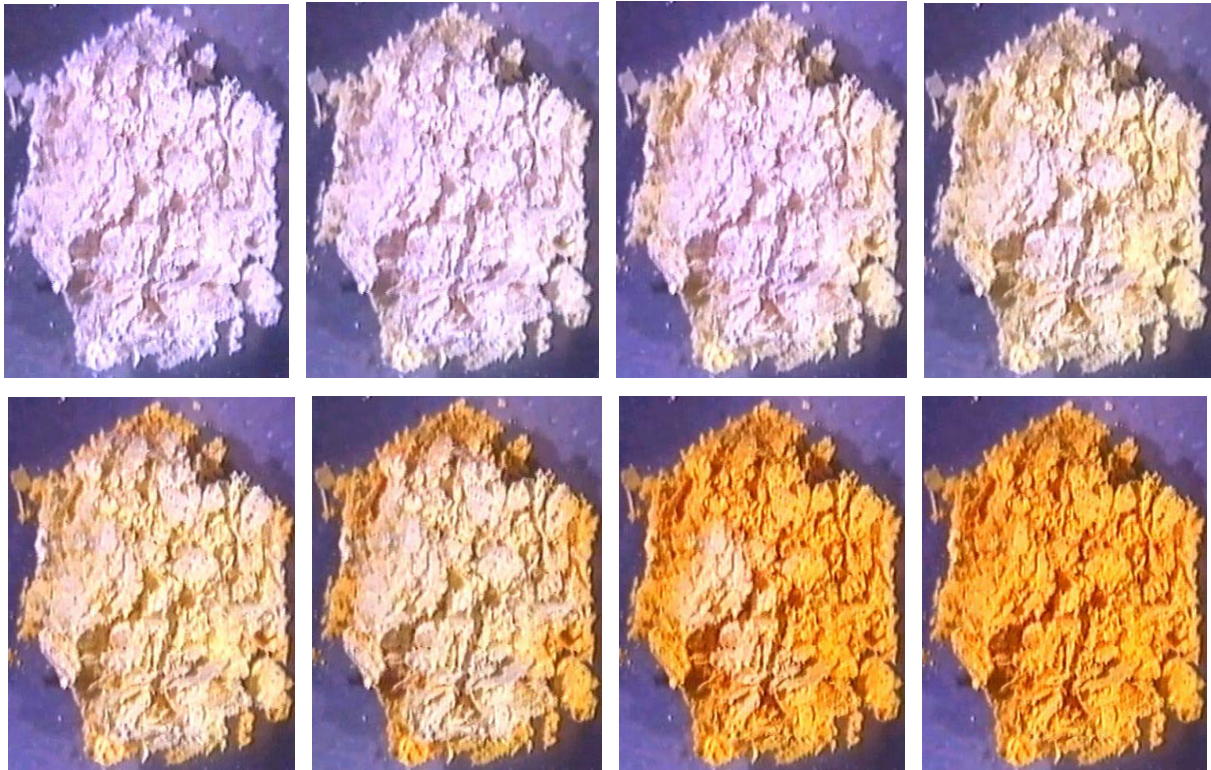


Abb. 2.10: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei dem schrittweisen thermischen Entfernen des Wassers der Mn-Verbindung. Der Wassergehalt nimmt von links nach rechts und von oben nach unten ab.

Wird das an die Metallkationen koordinierte Wasser bei höheren Temperaturen entfernt, so wird aus der hellgelben Färbung der Mn-Verbindung ohne Kanalwasser ein intensives gelb der vollständig dehydratisierten Probe (Abb. 2.10 unten).

Für die Fe-Verbindung sind diese Farbänderung beim Entfernen der Kanalwassermoleküle sowie des an die Fe-Kationen koordiniertem Wassers nicht so auffällig. Entfernt man das Kanalwasser so verdunkelt sich der rote Farbton (Abb. 2.11).

Wird nun allerdings das an das Metallkation koordinierte Wasser thermisch ausgebaut so erhält man eine braun gefärbte, völlig dehydratisierte Fe-Verbindung (Abb. 2.11 unten).

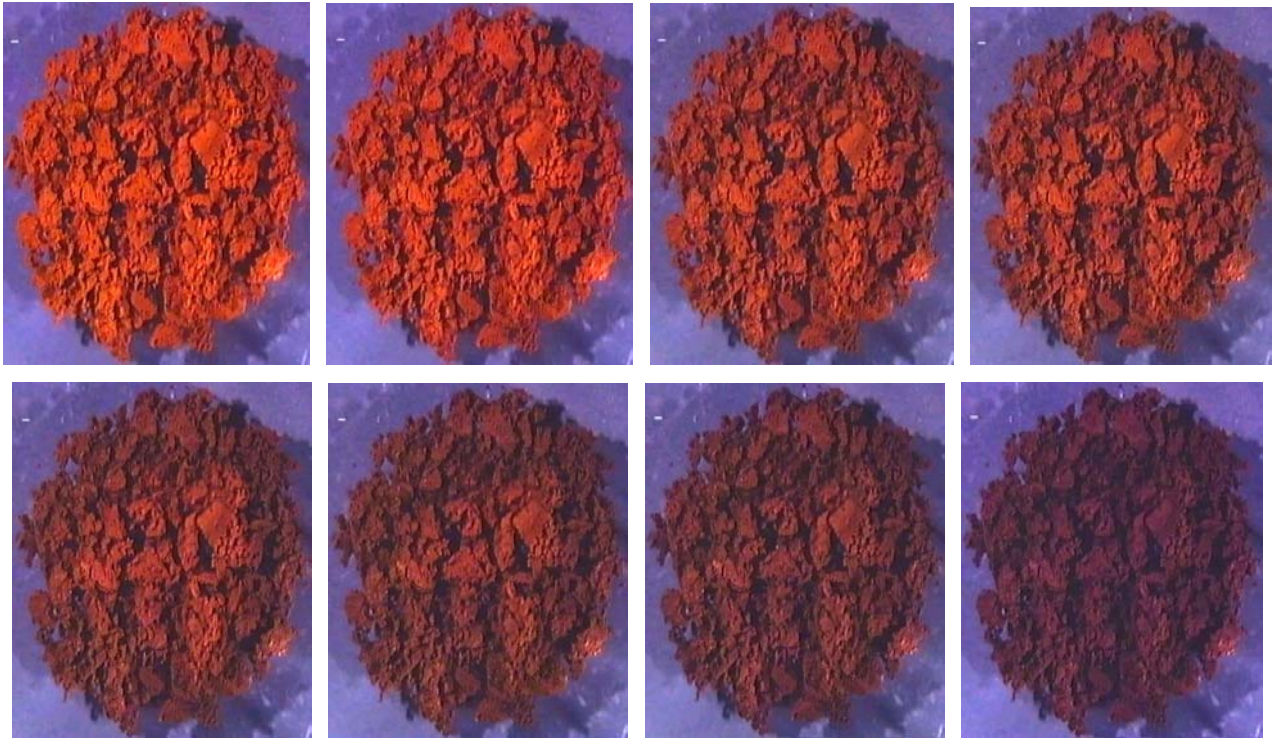
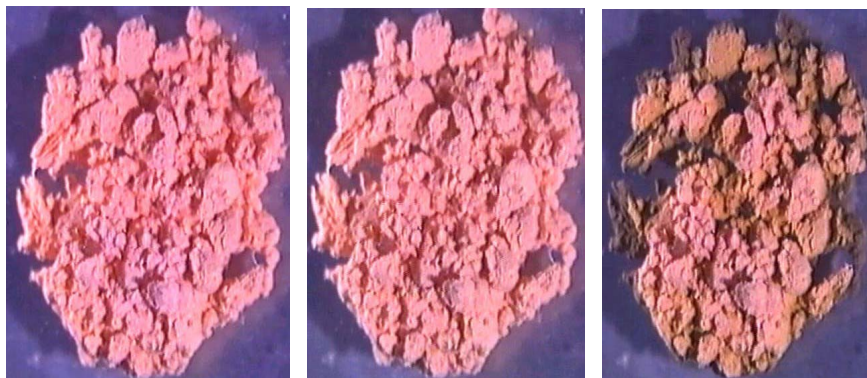


Abb. 2.11: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei dem schrittweisen thermischen Entfernen des Wassers der Fe-Verbindung. Der Wassergehalt nimmt von links nach rechts und von oben nach unten ab.

Die violette Farbe der Co-Verbindung mit Kanalwasser vertieft sich beim Ausbau des Wassers (Abb. 2.12).

Im Falle der Ni-Verbindung verdunkelt sich die Farbe während des thermischen Ausbaus der Kanalwassermoleküle (Abb. 2.13 oben). Der nachfolgende Ausbau der an das Metallkation koordinierten Wassermoleküle erfolgt mit einer Farbänderung zu einer orange gefärbten, völlig dehydratisierten Ni-Verbindung (Abb. 2.13 unten).



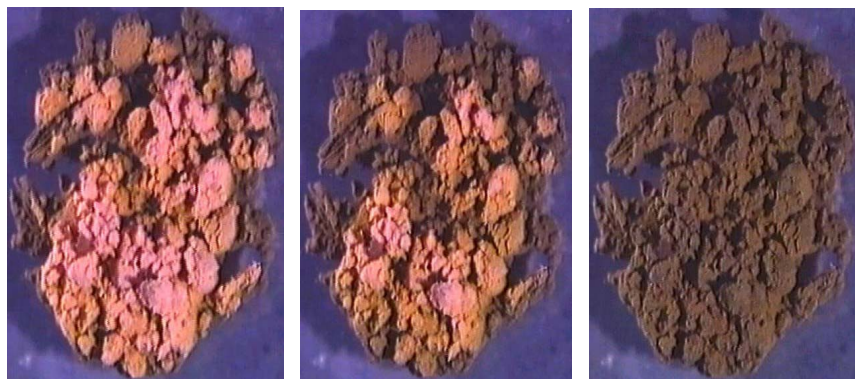


Abb. 2.12: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei dem schrittweisen thermischen Entfernen des Wassers der Co-Verbindung. Der Wassergehalt nimmt von links nach rechts und von oben nach unten ab.

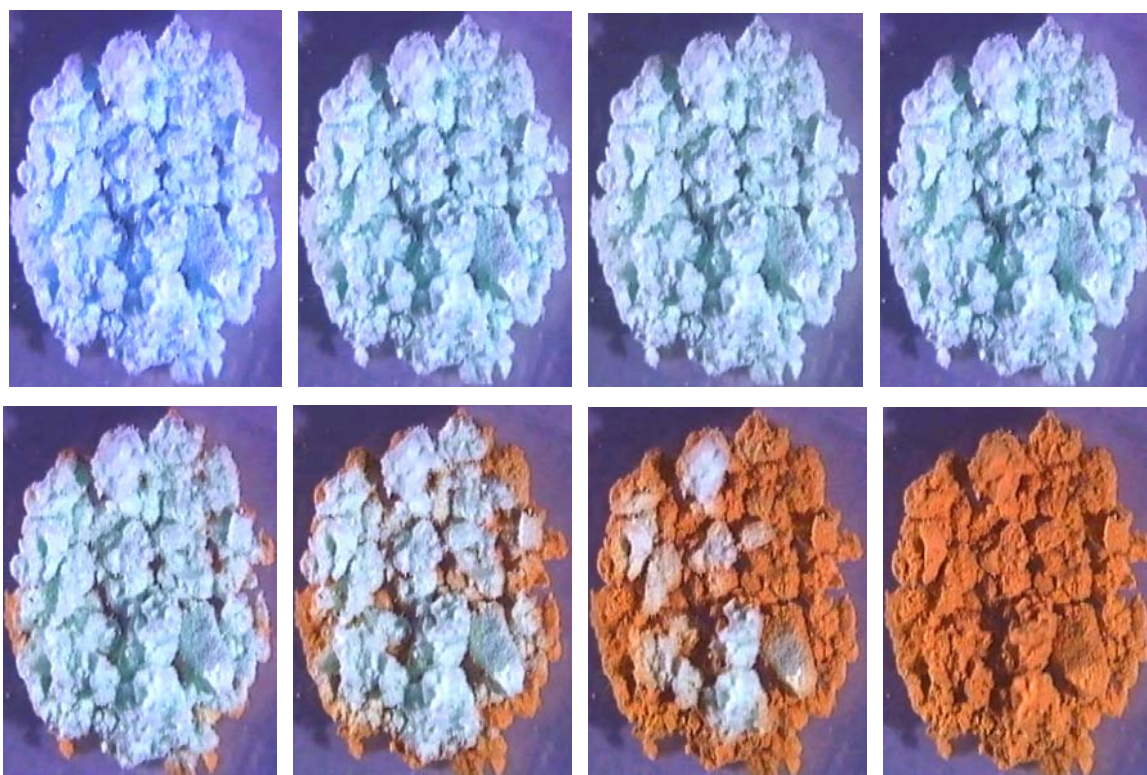


Abb. 2.13: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei dem schrittweisen thermischen Entfernen des Wassers der Mn-Verbindung. Der Wassergehalt nimmt von links nach rechts und von oben nach unten ab.

2.5 Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)] x Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0).

Wie schon in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, ist der Aus- und Einbau der Wassermoleküle zum Teil mit charakteristischen Farbänderungen verbunden. Die Farbe der völlig hydratisierten Mn-Verbindung ist farblos, die der Fe-Verbindung rot, die der Co-Verbindung violett und die der Ni-Verbindung hellblau. Dehydratisiert man diese Proben vollständig, so ändert sich die Farbe der Mn-Verbindung nach gelb, die der Fe-Verbindung nach braun, die der Co-Verbindung nach grün und die der Ni-Verbindung nach orange.

Es wurde daher für die völlig dehydratisierten Proben der Mn- und Ni-Verbindungen UV-Vis-Spektren aufgenommen. Die Proben wurden dann für einige Zeit an einer feuchten Luftatmosphäre gelagert und wiederum ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Dies wurde so lange wiederholt, bis sich die Spektren nicht mehr änderten (Abb. 2.14).

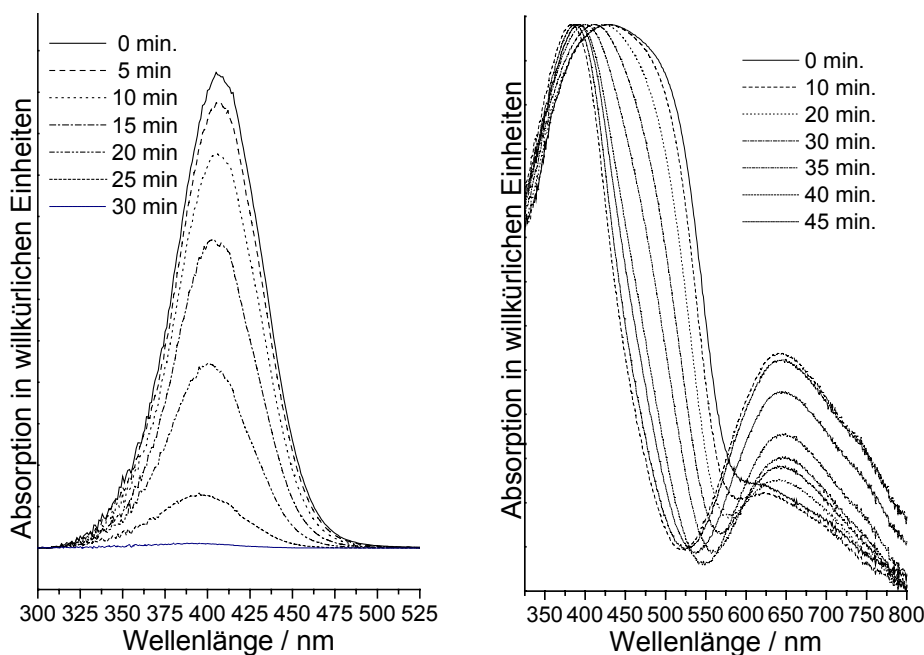


Abb. 2.14: Zeitaufgelöste UV-Vis-Spektren der Mn- (links) und der Ni-Verbindung (rechts). Die Verbindungen wurden völlig dehydratisiert und an der Luft gelagert.

Gut zu erkennen für die Mn-Verbindung ist, dass die Absorption in einem Wellenlängenbereich um 400 nm in Abhängigkeit des Wassergehalts kontinuierlich abnimmt. Im Gegensatz hierzu beobachtet man für die Ni-Verbindung eine kontinuierliche

Zunahme der Absorption in einem Wellenlängenbereich um 650 nm in Abhängigkeit des Wassergehalts. Für die Fe- und Co-Verbindungen wurden nur Spektren der komplett hydratisierten und völlig dehydratisierten Proben aufgenommen (Abb. 2.15). Auch hier ist eine dramatische Änderung der Spektren klar zu erkennen.

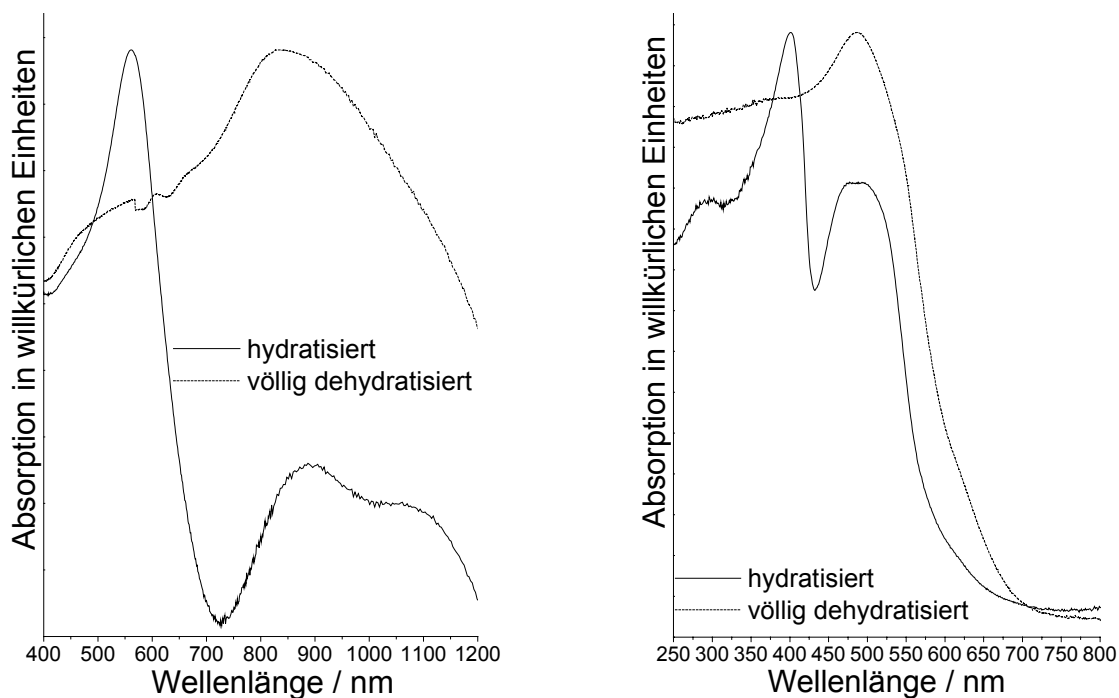


Abb. 2.15: UV-Vis-Spektren von der hydratisierten sowie der völlig dehydratisierten Fe- (links) und der Co-Verbindung (rechts)

2.6 Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften der Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)] x Hydrat (Me = Mn, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0).

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der hydratisierten Proben wurden mit einem Squid-Magnetometer durchgeführt (Abb. 2.16). Die Auswertung der magnetischen Messungen erfolgte mit einem Curie-Weiss-Gesetz, die Daten wurden für Core-Diamagnetismus korrigiert [15].

Die Curie-Konstante und die paramagnetischen Curie-Temperatur steigt von der Mangan- ($C = 4.3$, $T_C = -1.9$) über die Co- ($C = 2.2$, $T_C = -1.6$) zur Ni-Verbindung ($C = 1.5$, $T_C = 0.25$) hin an (Abb. 2.16). Es ergibt sich, dass die Metallkationen in den evakuierten Proben in einer "high-spin"-Anordnung vorliegen (Abb 3.10). Im Falle der Cobalt- und Nickelverbindungen sind die experimentell ermittelten magnetischen Momente wesentlich

größer als die, welche für eine "high-spin"-Anordnung unter Berücksichtigung von ausschließlich "spin-only"-Paramagnetismus berechnet werden (Abb. 2.16). Diese Differenz zwischen dem theoretisch berechneten und dem experimentell ermittelten Wert ist auf den unterschiedlichen Beitrag der Bahnmomente von Cobalt und Nickel zurückzuführen [16]. Im Gegensatz hierzu ergibt sich für die Manganverbindung ein magnetisches Moment, welches mit dem theoretisch berechneten Wert für ausschließlich "spin-only"-Paramagnetismus sehr gut übereinstimmt (Abb. 2.16). Dieses war zu erwarten, da das Mn-Kation kein Bahnmoment aufweist [16].

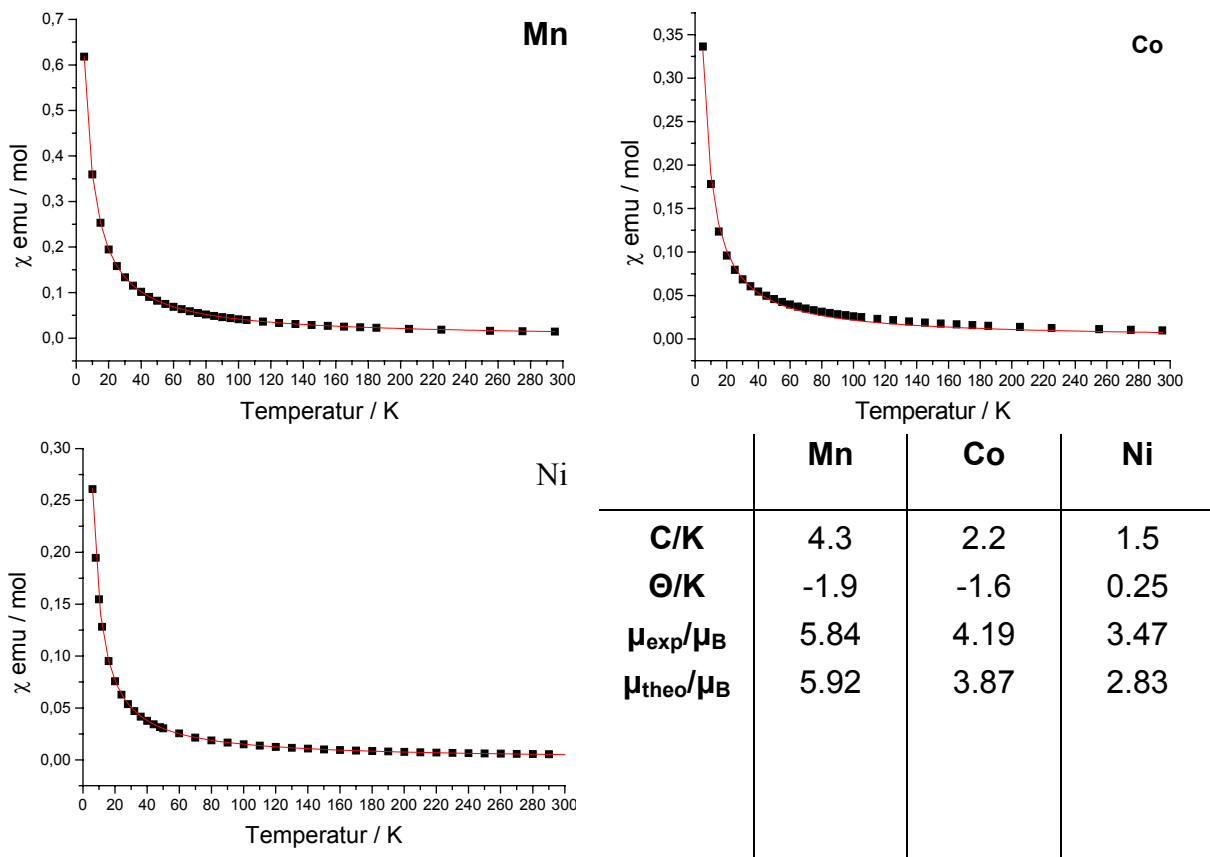


Abb. 2.16: Magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für die Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ₂-Squarato-O,O')-(μ₂-4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)] (Me = Mn, Co, Ni) mit charakteristischen Daten. Die angegebenen Werte für C, θ und μ_{exp}/μ_B beziehen sich auf die Auswertung der hier abgebildeten Kurven; μ_{theo}/μ_B ist nur unter Berücksichtigung von "spin-only"-Paramagnetismus berechnet worden.

Wird das Produkt aus Suszeptibilität χ und der Temperatur T gegen die Temperatur aufgetragen, so ergibt sich für die drei Verbindungen ein unterschiedliches Bild. Während sich für Me = Ni eine Gerade ergibt, zeigen die Mn- und die Co-Verbindung eine deutliche negative Abweichung vom linearen Verlauf. Dies zeigt sich auch dadurch, dass die

experimentell bestimmten paramagnetischen Curie-Temperaturen nicht 0 K betragen (Abb. 2.17). Daraus kann jedoch nicht mit Sicherheit auf eine Kopplung der Spins beim Abkühlen geschlossen werden, da die beobachteten Abweichungen auch auf die bei den untersuchten Elementen auftretende Nullfeld-Aufspaltung ("zero-field-splitting") zurückgeführt werden kann. Letzteres ist auch wahrscheinlicher, da ein Austausch zwischen den magnetischen Zentren unwahrscheinlich ist.

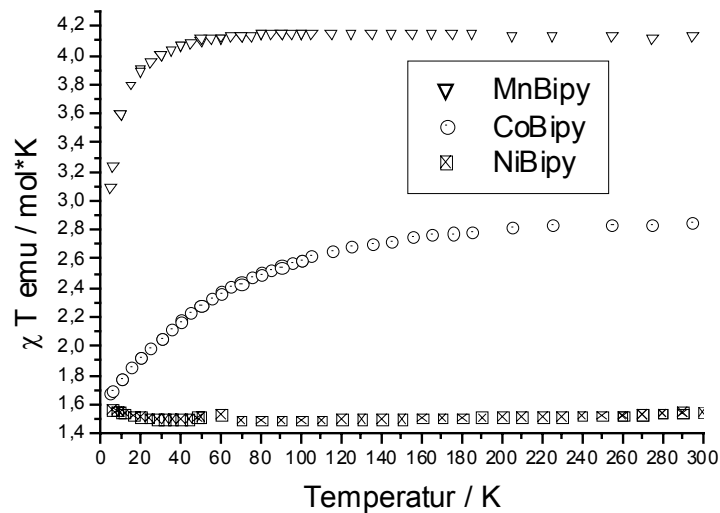


Abb 2.17: $\chi \cdot T$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die Verbindungen Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)] (Me = Mn, Co, Ni).

Zusätzlich zu diesen Messungen wurde noch die vollständig hydratisierte, die partiell dehydratisierte sowie die völlig dehydratisierte Mn-Verbindung untersucht (Abb. 2.18 und 2.19).

Die Magnetkurven der vollständig hydratisierten Verbindung und der ohne Kanalwasser zeigen nur einen "normalen" Curie-Paramagnetismus und geben keinerlei Hinweise auf kooperative magnetische Phänomene. Die erhaltenen magnetischen Momente entsprechen denen, welche für Mn^{2+} -Kationen berechnet werden (Abb.2.18). Im Gegensatz hierzu tritt beim Abkühlen der vollständig dehydratisierten Verbindung eine antiferromagnetische Kopplung auf.

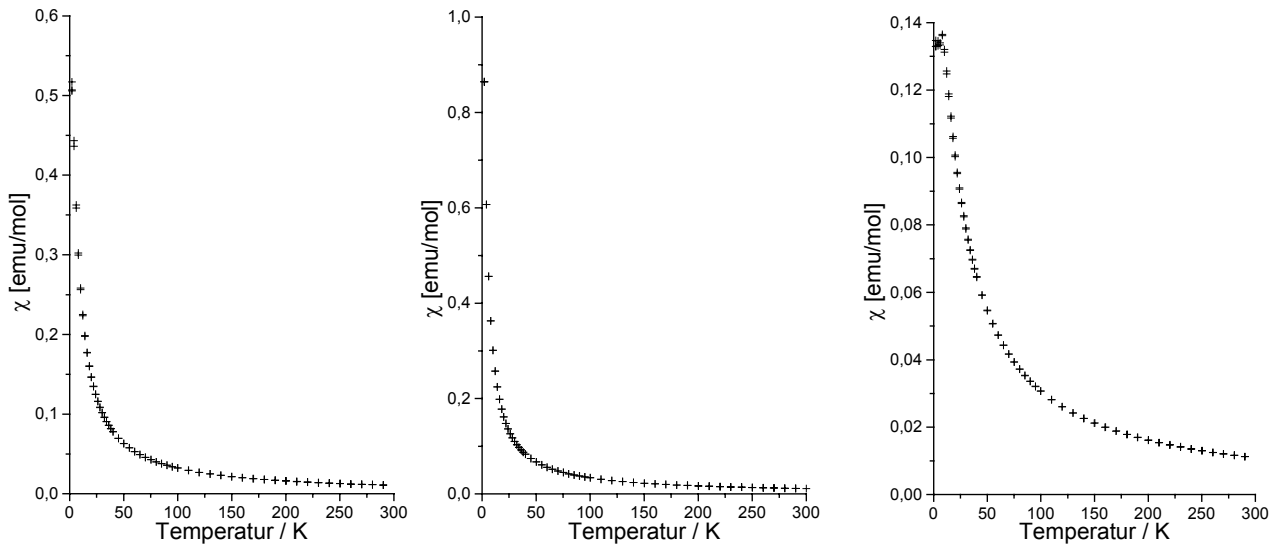


Abb. 2.18: Magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur während der stufenweisen Dehydratisierung von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Mangan(II)] Trihydrat: Voll hydratisierte Probe (oben links), Probe nach Entfernung des Kanalwassers (Mitte) und voll dehydratisierte Probe (rechts).

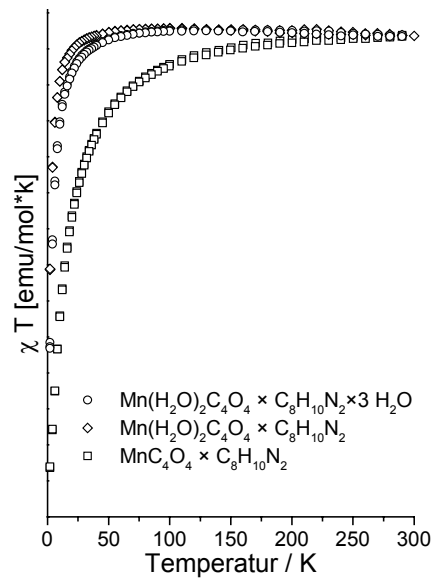


Abb 2.19: $\chi \cdot T$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die voll hydratisierte Mn-Probe, die Mn-Probe nach Entfernung des Kanalwassers und die völlig dehydratisierte Mn-Probe.

2.7 Strukturelle Überlegungen zur Entfernung der koordinierten Wassermoleküle

Im Kapitel 2.4.2 wurde gezeigt, dass die Beugungsdiagramme der Ausgangsverbindung Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Mangan(II)]-Trihydrat und der völlig dehydratisierten Mn-Verbindung sich stark unterscheiden und die Dehydratisierung sicherlich nicht topotaktisch, jedoch reversibel verläuft. Da die Schichten interpentrieren, kann erwartet werden, dass die Struktur trotz des Ausbaus der koordinierten Wassermoleküle nicht vollständig zusammenbricht. So lange keine Metall-Ligand-Bindung gebrochen wird, sollten die Strukturen daher noch über eine gewisse Ähnlichkeit verfügen.

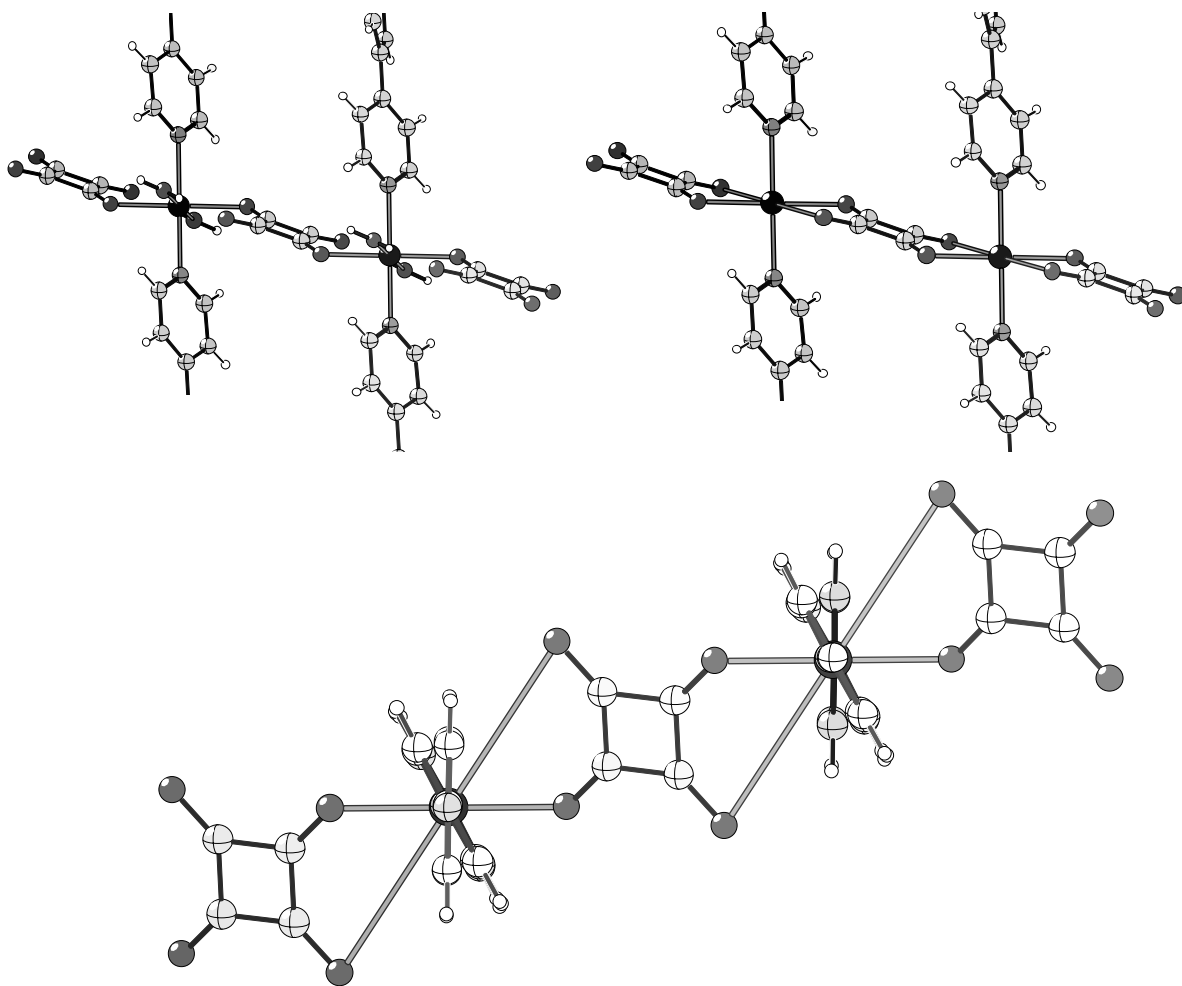


Abb. 2.20: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Mangan(II)] Trihydrat (links oben) und hypothetische Struktur der vollständig dehydratisierten Verbindung mit direkter Koordination der Squaratanionen mit Vorderansicht (rechts oben) und Aufsicht (unten).

Durch das Entfernen der beiden an das Mn-Kation koordinierten Wassermoleküle wird jedoch ein Mn-Kation mit tetragonal-planarer Umgebung erhalten, eine Struktur, die energetisch sicherlich ungünstig ist. Durch eine geringfügige Rotation und Translation der Squaratdianionen ist es allerdings möglich wieder die ursprüngliche verzerrt oktaedrische Koordination zurückzubilden. Hierzu müssen nur die beiden zuvor nicht an der Koordination beteiligten Sauerstoffatome an das Mn-Kation koordinieren (Abb. 2.20). Einen Hinweis auf eine solche Koordination liefert die magnetische Untersuchung der Mn-Verbindung (Kapitel 2.6). Das Auftreten eines antiferromagnetischen Ordnungspunktes bei der magnetischen Messung der völlig dehydratisierten Mn-Verbindung, weist auf eine geänderte Koordination der Mn-Kationen hin, wodurch diese antiferromagnetisch koppeln können. Durch eine direkte Koordination der Mn-Kationen an die Squaratdianionen wäre dies zu erklären.

Ein Beweis für diesen Mechanismus konnte bislang jedoch noch nicht gefunden werden. Hierzu sind umfangreiche spektroskopische Untersuchungen geplant. Es werden auch Versuche unternommen, die Kristallstruktur der völlig dehydratisierten Verbindung aufzuklären. Die durchgeführten magnetischen Messungen geben jedoch erste Hinweise auf diesen Mechanismus. Während für die Ausgangsverbindung sowie die partiell dehydratisierte Verbindung nur Curie-Paramagnetismus gefunden wird, tritt beim Abkühlen der vollständig dehydratisierten Verbindung eine antiferromagnetische Kopplung der Spins auf. Dies könnte beispielsweise mit einer Änderung der Mangankoordination erklärt werden.

2.8 Literatur

- [1] Diplomarbeit Jan Greve, Kiel **2000**.
- [2] (a) M. T. Reetz, S. Hoger, K. Harms, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 181.
- [3] (a) R. Soules, F. Dahan, J.-P. Laurent, P. Castan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 587. (b) I. Castro, J. Faus, M. Julve, M. Verdaguer, A. Monge, E. Gutierrez-Puebla, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 170, 251. (c) G. Bernardinelli, D. Deguenon, R. Soules, P. Castan, *Can. J. Chem.*, **1989**, 67, 1158. (d) I. Castro, J. Sletten, L. K. Glaerum, J. Cano, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 3207.
- [4] C.-R. Lee, C.-C. Wang, Y. Wang, *Acta Crystallogr.*, **1996**, B52, 966.

- [5] C. Näther, J. Greve, I. Jeß, *Acta Crystallogr.*, **2002**, *58*, m507.
- [6] C. Näther, J. Greve, I. Jeß, *Acta Crystallogr.*, **2002**, *58*, m653.
- [7] M. Habenschuss, B. C. Gerstein, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *61*, 852.
- [8] A. Ludi, P. Schindler, *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 664.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **1976**, *A32*, 751.
- [10] F. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News*, **1993**, *8*, 31.
- [11] CSD, Conquest, Version 1.2, **1999**.
- [12] D. S. Yufit, D. J. Price, J. A. K. Howard, S. O. H. Gutschke, A. K. Powell, P. T. Wood, *Chem. Commun.*, **1999**, 1561.
- [13] A. I. Kitaigorodskii, *“Molecular Crystals and Molecules“*, Academic Press, New York, USA, **1973**.
- [14] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.*, **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2638.
- [15] Die Korrektur und Auswertung der Daten erfolgte mit einem eigenen Programm.: W. Bensch, Universität Kiel, **2000**.
- [16] (a) A. Weiss, H. Witte, *“Magnetochemie – Grundlagen und Anwendungen“*, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1973**. (b) R. L. Carlin, *“Magnetochemistry“*, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo, **1986**.

3. Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden und –pseudohalogeniden mit Dimethylpyrazinen

3.1 Einleitung und Motivation

Im folgendem Kapitel steht die Darstellung, strukturelle Charakterisierung sowie die Untersuchung der Eigenschaften von Koordinationspolymeren auf Basis von Kupfer(I)halogeniden bzw. –pseudohalogeniden und aromatischen multidentaten Stickstoffliganden im Vordergrund. Die Strukturen dieser Verbindungen zeigen typische anorganische CuX-Substrukturen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}$) (s. Kapitel 1), wie beispielsweise 4- und 6-Ringe, "zick-zack-förmige" oder helicale Einfachketten oder gewellte Doppelketten, welche durch die aromatischen Stickstoffliganden zu ein-, zwei- oder dreidimensionalen Koordinationsnetzwerken verbunden werden [1-26]. In den meisten Fällen existieren für ein gegebenes Kupfer(I)halogenid oder –pseudohalogenid sowie einem bestimmten Stickstoffliganden mehrere Verbindungen, die sich in ihrem Verhältnis zwischen dem anorganischen und organischen Anteil unterscheiden. So werden beispielsweise Verbindungen mit einem CuX : Ligand-Verhältnis von 1:1, 3:2, 2:1 oder 4:1 gefunden. Bereits im Rahmen der Diplomarbeit wurde gefunden, dass viele der ligandenreicheren Kupfer(I)halogenid-Koordinationspolymere beim kontrollierten thermischen Abbau in neue ligandenärmere Koordinationspolymere überführt werden können [6, 7, 19-26]. Dieser neue Syntheseweg ist beispielsweise immer dann von Bedeutung, wenn diese Verbindungen in Lösung überhaupt nicht dargestellt werden können, oder nur als Gemische unterschiedlicher Verbindungen anfallen. Durch diese Methode können auch thermodynamisch metastabile Verbindungen oder polymorphe Modifikationen dargestellt werden, die in Lösung nicht immer isoliert werden können. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass einige der ligandenreicheren Verbindungen beim thermischen Abbau keine Zwischenphasen bilden und direkt zum Kupfer(I)halogenid abgebaut werden [18]. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass kein einfacher Zusammenhang zwischen den Strukturen der ligandenreicheren und den Strukturen der ligandenärmeren Verbindungen und deren thermischer Reaktivität besteht. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Kinetik aller beteiligten Reaktionen bei der Produktbildung eine wichtige Rolle spielt [23]. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden systematischen Untersuchungen zur Struktur und den thermischen Eigenschaften derartiger Koordinationspolymere begonnen. Hierfür wurden Liganden

verwendet, welche sich alle vom Pyrazin ableiten. Um den Einfluss unterschiedlich Disubstituierter Verbindungen auf die Struktur und die Eigenschaften zu untersuchen wurde 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin in der Synthese verwendet. Neben Verbindungen mit Kupfer(I)halogeniden wurden auch Verbindungen mit Kupfer(I)pseudohalogeniden dargestellt und deren thermische Eigenschaften zum ersten Mal untersucht. Insgesamt wurden die folgenden Verbindungen dargestellt und charakterisiert:

- Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]
- Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]
- Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]
- Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]
- Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]
- Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]
- Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)]
- Poly[(di(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N'))]-di-Kupfer(I)]
- Poly[(di(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N'))]-di-Kupfer(I)]
- Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I)]
- Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)]
- Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)]
- [Cu₂Br₂(2,3-Dimethylpyrazin)]
- [Cu₂Cl₂(2,5-Dimethylpyrazin)]
- [Cu₄Br₄(2,5-Dimethylpyrazin)]
- [Cu₄I₄(2,5-Dimethylpyrazin)]
- [Di-(Cyano)-(2,3-Dimethylpyrazin)]-di-Kupfer(I)]

3.2 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupferhalogeniden mit 2,5-Dimethylpyrazin

3.2.1 Darstellung der Verbindungen

Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]

Frisch dargestelltes Cu(I)Cl [27] (247.5 mg, 2.5 mmol) und 2,5-Dimethylpyrazin (270.4 mg, 2.5 mmol) wurden in 12 ml Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde wurde der rot gefärbte, mikrokristalline Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 89.3%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 34.79, N: 13.52, H: 3.89; gefunden: C: 35.29, N: 13.19, H: 4.01.

Tiefrot gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von frisch dargestelltem Cu(I)Cl [27] (49.50 mg, 0.5 mmol) und 2,5-Dimethylpyrazin (108 mg, 1 mmol) mit 4 ml Acetonitril in einem Rollrandglas innerhalb einer Stunde erhalten, wobei der Ansatz nicht gerührt werden darf.

Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]

Frisch präpariertes Cu(I)Br [27] (243.9 mg, 1.7 mmol) und 2,5-Dimethylpyrazin (183.8 mg, 1.7 mmol) wurden in 6 ml Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt. Nach drei Tagen wurde der Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit des orange gefärbten und mikrokristallinen Pulvers wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 84.2%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 28.64, N: 11.13, H: 3.20; gefunden: C: 28.96, N: 10.92, H: 3.25.

Orange gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von frisch präpariertem Cu(I)Br [27] (71.73 mg, 0.5 mmol) und 2,5-Dimethylpyrazin (108.1 mg, 1 mmol) mit 4 ml Acetonitril in einem 10 ml Rollrandglas, welches verschlossen wurde, nach zwei Tagen erhalten, wobei nicht gerührt werden darf.

Poly[Cu₂Br₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]

Frisch präpariertes Cu(I)Br [27] (32.4 mg, 0.3 mmol) und 2,5-Dimethylpyrazin (68.9 mg, 0.6 mmol) wurden mit 6 ml Acetonitril bei Raumtemperatur in ein 10 ml Rollrandglas gegeben, und dieses verschlossen. Nach zwei Tagen wurde der Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Niederschlag enthielt ein orange gefärbtes mikrokristallines Pulver der 1:1-Verbindung Poly[CuBr(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] und einige gelb gefärbte Kristalle der 2:1-Verbindung, die für eine Einkristallstrukturbestimmung geeignet waren. Diese Verbindung kann in Lösung nicht phasenrein dargestellt werden. Es werden immer Gemische aus der 2:1- und der 1:1-Verbindung erhalten.

Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]

Frisch präpariertes Cu(I)I [27] (323.3 mg, 1.7 mmol) wurde mit 2,5-Dimethylpyrazin (151.4 mg, 1.4 mmol) in 6 ml Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt. Nach drei Tagen wurde der Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit des gelb gefärbten und mikrokristallinen Pulvers wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 82.3%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 14.74, N: 5.73, H: 1.65; gefunden: C: 15.08, N: 5.73, H: 1.71.

Einkristalle wurden durch Umsetzung von frisch präpariertem Cu(I)I [27] (95.22 mg, 0.5 mmol) mit 2,5-Dimethylpyrazin (60 mg, 0.55 mmol) in 4 ml Acetonitril erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz auf 100 °C erhitzt. Nach fünf Tagen wurde das Reaktionsgemisch mit einer Abkühlrate von 3 °C/h abgekühlt, mit Ethanol aus dem Teflongefäß gespült, über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Niederschlag bestand aus wenigen gelb gefärbten Kristallen.

3.2.2 Kristallstrukturen der Verbindungen

Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Fddd mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.1). Die asymmetrische Einheit enthält ein Kupferatom sowie ein Chloratom in spezieller Lage und ein 2,5-Dimethylpyrazin-Ligand, welcher sich auf einem Inversionszentrum befindet. Jedes Kupferatom wird von zwei Chloratomen und zwei Stickstoffatomen der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 3.1).

Tab. 3.1: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

a/Å	6.6411 (7)	$\alpha/^\circ$	90
b/Å	18.718 (3)	$\beta/^\circ$	90
c/Å	25.074 (3)	$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	3115.8 (11)	Z	16

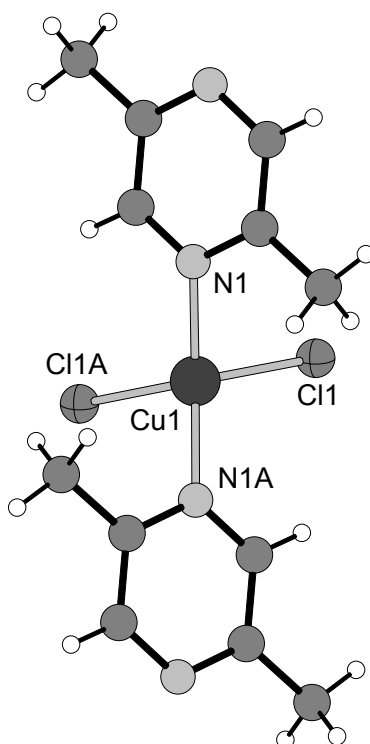


Abb 3.1: Koordination der Kupferatome in der Kristallstruktur von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] mit Nummerierung (Cu = ●, Cl = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

Die Cu-Cl-Bindungslänge beträgt 2.4068 (4) Å, die Cu-N-Bindungslänge 1.985 (2) Å. Die X-Cu-X-Bindungswinkel mit X = Cl, N liegen zwischen 94.95 (4) und 139.22 (8) ° (Tab.

3.2). In der Kristallstruktur bilden die Kupferatome und die Chloratome helicale Ketten, welche entlang der kristallographischen *a*-Achse verlaufen (Abb. 3.2). Die helicalen Ketten werden über die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden durch μ_2 -N,N' Koordination zu einem dreidimensionalen Koordinationsnetzwerk verknüpft (Abb. 3.2).

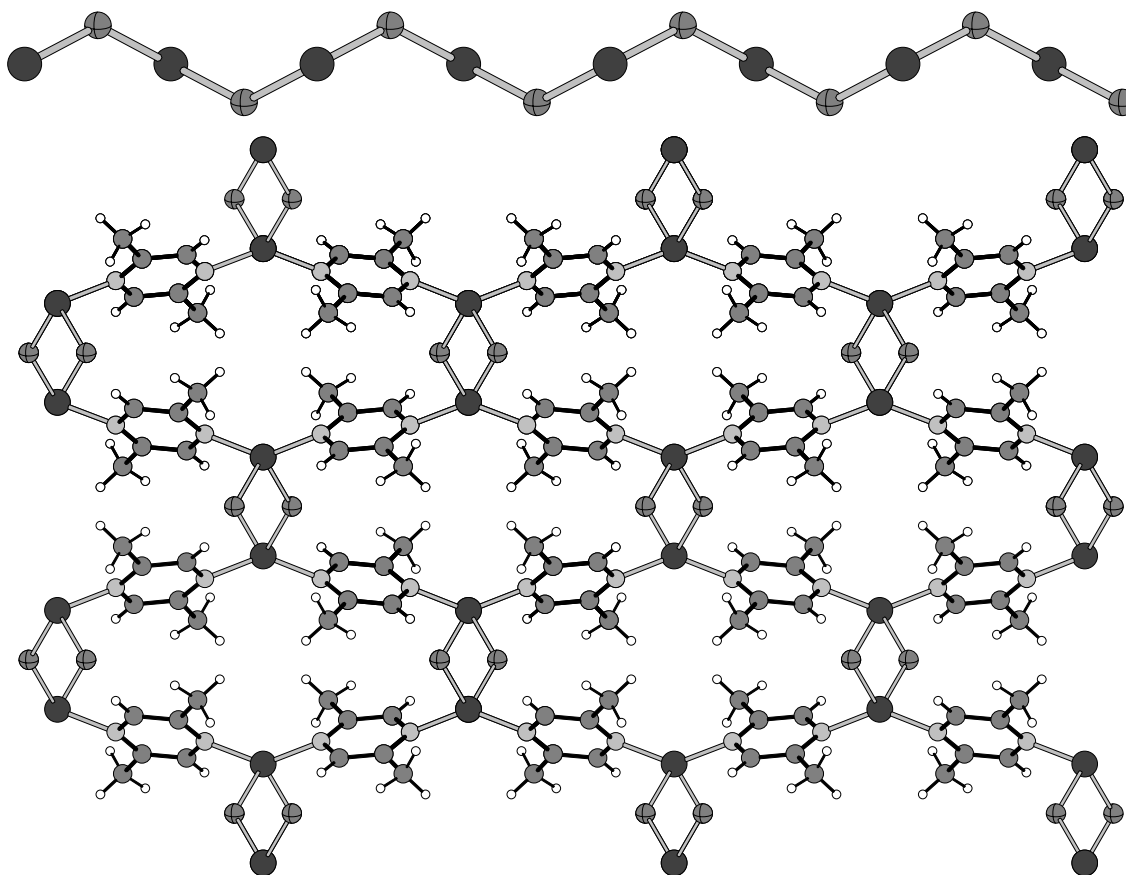


Abb. 3.2: Kristallstruktur von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] mit Blick auf die helicalen CuCl-Ketten (oben) und auf das Koordinationsnetzwerk in Richtung der kristallographischen *a*-Achse (unten) (Cu = ●, Cl = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

Cu(1)-N(1)	1.9853(12)	Cu(1)-Cl(1)	2.4068(4)
N(1A)-Cu(1)-N(1)	139.22(8)	N(1A)-Cu(1)-Cl(1A)	110.48(4)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	94.95(4)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(1A)	102.50(2)

Die 1:1-Verbindung Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.3). In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Kupferatom, ein Bromatom sowie ein 2,5-

Dimethylpyrazin-Ligand in allgemeiner Lage. Die Kupferatome sind von zwei Brom- und zwei Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 3.3).

Tab. 3.3: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

$a/\text{\AA}$	7.5597 (8)	$\alpha/^\circ$	66.26 (2)
$b/\text{\AA}$	7.915 (1)	$\beta/^\circ$	72.95 (2)
$c/\text{\AA}$	8.043 (1)	$\gamma/^\circ$	70.32 (2)
$V/\text{\AA}^3$	407.87 (8)	Z	2

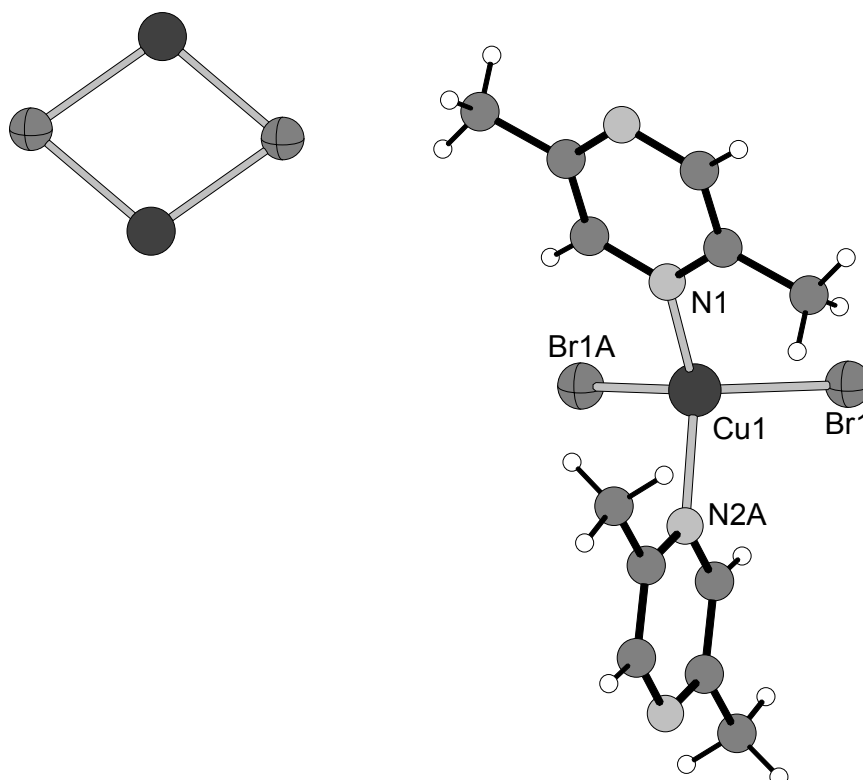


Abb. 3.3: Kristallstruktur von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] mit Blick auf die (CuBr) $_2$ -Dimere (links) und die Koordination der Kupferatome in der Struktur mit Nummerierung (rechts) (Cu = ●, Br = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

Die Cu-Br-Bindungslängen betragen 2.541 (1) Å sowie 2.589 (2) Å und die Cu-N-Bindungslängen 2.012 (5) Å und 2.041 (5) Å. Die X-Cu-X-Bindungswinkel mit X = Br, N liegen zwischen 96.8 (2) und 131.2 (2) ° (Tab. 3.4). Im Gegensatz zu der bereits beschriebenen Struktur von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')], werden hier (CuBr) $_2$ -Dimere als CuX-Substruktur gefunden, welche um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet sind (Abb. 3.3 links). Die (CuBr) $_2$ -Dimere werden durch

die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden zu Schichten verbunden, welche parallel zur (001)-Ebene angeordnet sind (Abb. 3.4).

Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

Br(1)-Cu(1)	2.5891(14)	Br(1)-Cu(1A)	2.5405(11)
Cu(1)-N(1)	2.012(5)	Cu(1)-N(2)	2.041(5)
Br(1A)-Cu(1)-Br(1)	104.35(4)	N1(1)-Cu(1)-N(2)	131.2(2)
Br(1)-Cu(1)-N(2)	96.8(2)	Br(1)-Cu(1)-N(1)	106.3(2)
Br(1A)-Cu(1)-N(2)	100.2(2)	Br(1A)-Cu(1)-N(1)	114.2(2)

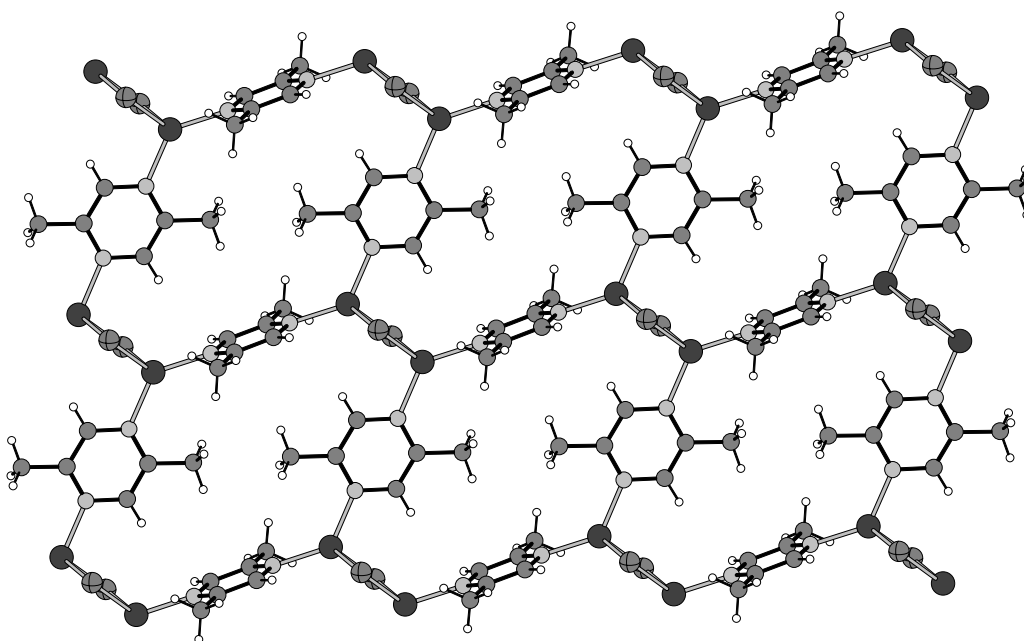


Abb. 3.4: Kristallstruktur von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N') mit Blick auf die Schichten parallel zu (001) (Cu = ●, Br = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

Die 2:1-Verbindungen Poly[Cu₂X₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (X = Br, I) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P-1 mit 1 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.5). In den asymmetrischen Einheiten befinden sich jeweils ein Kupfer- und ein Halogenatom in allgemeiner Lage sowie ein 2,5-Dimethylpyrazin-Ligand, welcher sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum befindet. Die Kupferatome sind von drei Halogenatomen und einem Stickstoffatom der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 3.5). In der Verbindung Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] liegen die Cu-Br-Bindungslängen zwischen 2.5001 (9) und 2.5586 (8) Å, die Cu-N-Bindungslänge beträgt 2.031 (3) Å. Die X-Cu-X-Bindungswinkel (X = Br, N) betragen

zwischen 96.8 (2) und 131.2 (2) ° (Tab. 3.6). In der Verbindung Poly-[Cu₂I₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] liegen die Cu-I-Bindungslängen zwischen 2.6395 (8) und 2.7343 (7) Å, die Cu-N-Bindungslänge beträgt 2.058 (3) Å. Die X-Cu-X-Bindungswinkel (X = I, N) betragen zwischen 101.53 (2) und 118.41 (9) ° (Tab. 3.7).

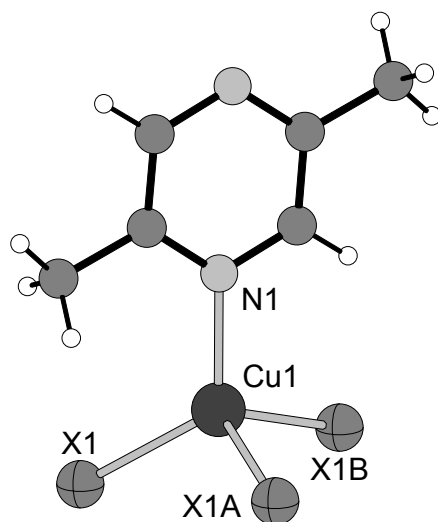


Abb. 3.5: Koordination der Kupferatome in den Kristallstrukturen von Poly[Cu₂X₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (X = Br, I) mit Nummerierung (Cu = ●, X = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

Tab. 3.5: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[Cu₂Br₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (oben) und Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (unten).

a/Å	4.0534 (5)	α/°	111.11 (2)
b/ Å	7.9514 (9)	β/°	93.81 (2)
c/ Å	8.280 (1)	γ/°	100.63 (2)
V/ Å ³	242.09(5)	Z	1
a/Å	4.2937 (9)	α/°	110.86 (2)
b/ Å	8.181 (2)	β/°	102.17 (1)
c/ Å	8.215 (2)	γ/°	94.53 (2)
V/ Å ³	259.80 (9)	Z	1

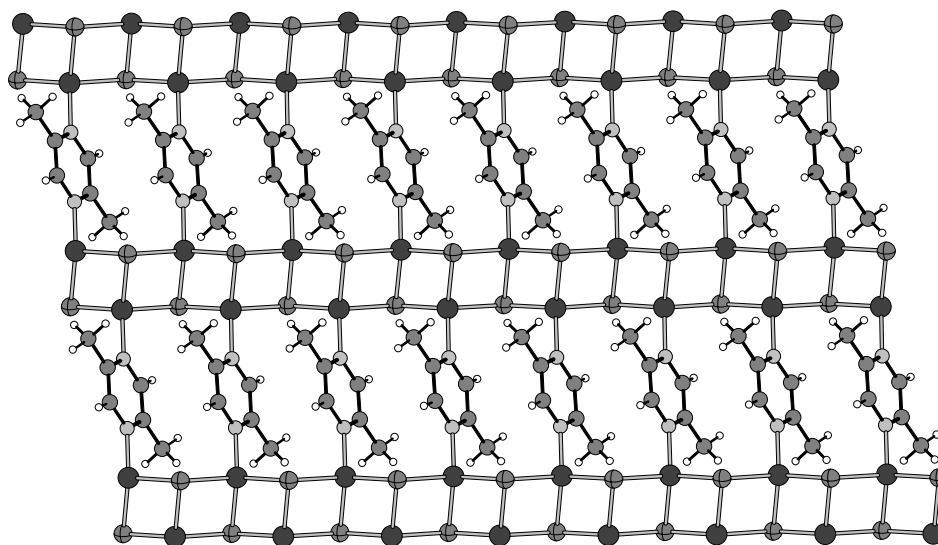
Die Verbindungen sind nicht isotyp, die Topologie der Koordinationsnetzwerke ist jedoch identisch. Die Kupferatome sind über die Halogenatome zu Doppelketten miteinander verknüpft, welche aus je zwei zick-zack-förmigen Cu-X-Einfachketten aufgebaut sind (Abb. 3.6). Der Aufbau der Doppelketten kann auch als aneinander gereihete, CuX₄-Tetraeder beschrieben werden, welche über gemeinsame aus Halogenatomen bestehende Kanten miteinander verknüpft sind. Die Doppelketten sind gewellt und weisen eine Art von "Leiterstruktur" auf. Die CuX-Doppelketten werden durch die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden zu Schichten verknüpft (Abb. 3.6).

Tab. 3.6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[Cu₂Br₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

Br(1)-Cu(1)	2.5108(8)	Br(1A)-Cu(1)	2.5001(9)
Br(1)-Cu(1B)	2.5586(8)	Cu(1)-N(1)	2.031(3)
Cu(1)-Br(1B)	2.5586(8)	Cu(1)-Cu(1A)	2.8181(13)
N(1)-Cu(1)-Br(1A)	109.08(10)	N(1)-Cu(1)-Br(1)	121.47(10)
Br(1A)-Cu(1)-Br(1)	111.56(3)	N(1)-Cu(1)-Br(1B)	105.34(10)
Br(1A)-Cu(1)-Br(1B)	106.50(3)	Br(1)-Cu(1)-Br(1B)	101.43(3)

Tab. 3.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

Cu(1)-I(1)	2.6628(8)	Cu(1)-N(1)	2.058(3)
Cu(1)-I(1A)	2.6395(8)	Cu(1)-I(1B)	2.7343(7)
Cu(1)-Cu(1A)	2.7784 (11)		
N(1)-Cu(1)-I(1A)	107.65(9)	N(1)-Cu(1)-I(1)	118.41(9)
I(1A)-Cu(1)-I(1)	116.80(2)	N(1)-Cu(1)-I(1B)	104.75(9)
I(1A)-Cu(1)-I(1B)	106.06(2)	I(1)-Cu(1)-I(1B)	101.53(2)

**Abb. 3.6:** Kristallstrukturen von Poly[Cu₂X₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] mit X = Br, I mit Blick auf die Schichten (Cu = ●, X = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

3.2.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen

Die thermischen Eigenschaften der Verbindungen wurden mit der Differenzthermoanalyse (DTA), der Thermogravimetrie (TG) gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS), der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK), der in-situ temperaturlösten Röntgen-Pulverbeugung und der Thermomikroskopie untersucht.

Untersuchungen mit simultaner DTA-TG-MS

Beim Aufheizen der Verbindung Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]₂ wird ein endothermes Ereignis bei einer Peaktemperatur von 160°C beobachtet, welches mit einem Massenverlust von 25.6% verbunden ist (Abb. 3.7). Der experimentelle Massenverlust stimmt gut mit dem überein, welcher für den Verlust der Hälfte der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden berechnet wird (Δm_{theo} ($-\frac{1}{2}$ 2,5-Dimethylpyrazin) = 26.1%). Hierbei sollte sich daher eine 2:1-Verbindung der Zusammensetzung Cu₂Cl₂(2,5-Dimethylpyrazin) gebildet haben.

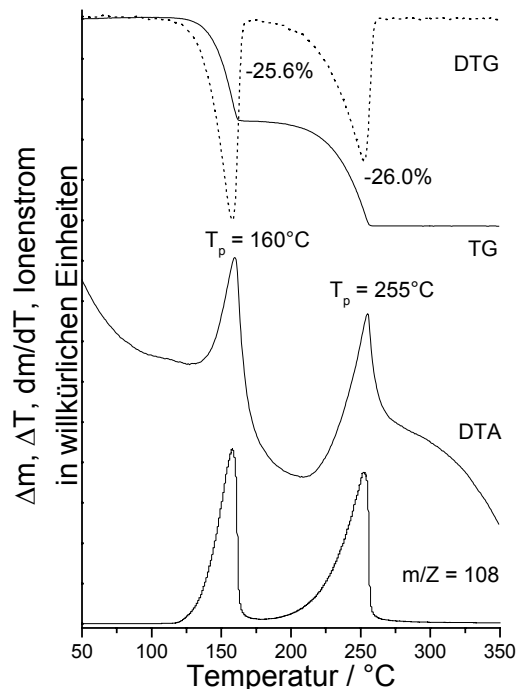


Abb. 3.7: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]₂ (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al₂O₃-Tiegel).

Um zu beweisen, ob es sich um eine 2:1-Verbindung handelt, wurde ein zweites TG-Experiment durchgeführt, in dem der Rückstand nach der ersten Massenstufe isoliert und durch Elementaranalyse (Tab. 3.8) und Röntgen-Pulverbeugung (Abb. 3.8) untersucht wurde. Die experimentell ermittelten Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit den für die 2:1-Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2,5\text{-Dimethylpyrazin})]$ berechneten Werten überein. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des isolierten Rückstandes zeigt klare Unterschiede zu dem berechneten Diffraktogramm der Ausgangsverbindung (Abb. 3.8). Man kann somit davon ausgehen, dass hier tatsächlich eine 2:1-Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2,5\text{-Dimethylpyrazin})]$ gebildet wurde.

Tab. 3.8: CHN-Gehalte des Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von $\text{Poly}[\text{CuCl}(\mu_2\text{-}2,5\text{-Dimethylpyrazin-N,N}')]]$ nach der ersten TG-Stufe bei 176°C isoliert wurde sowie die für die entsprechende 2:1-Verbindung berechneten Werte.

	C	H	N
Experimentell	23.7%	2.63%	8.98%
Berechnet	23.54%	2.63%	9.15%

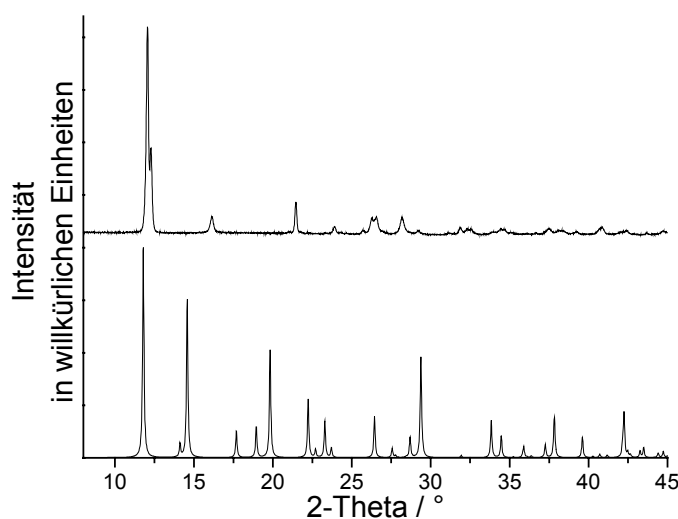


Abb. 3.8: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) des während der thermischen Zersetzung von $\text{Poly}[\text{CuCl}(\mu_2\text{-}2,5\text{-Dimethylpyrazin-N,N}')]]$ nach der ersten TG-Stufe, bei 176°C isolierten Rückstandes (oben) sowie das für $\text{Poly}[\text{CuCl}(\mu_2\text{-}2,5\text{-Dimethylpyrazin-N,N}')]]$ berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm (unten).

Bei weiterem Aufheizen ist eine zweite endotherme Reaktion zu beobachten, deren Massenverlust mit dem Entfernen der restlichen 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden übereinstimmt. Das Endprodukt wurde als Cu(I)Cl durch Röntgenpulverbeugung

identifiziert [28-32]. Im Einklang mit diesen Annahmen stehen die Ergebnisse der Messungen mit simultaner Massenspektrometrie. Diese zeigen, dass bei den beiden beobachteten Massenstufen ausschliesslich 2,5-Dimethylpyrazin ($m/z = 108$) emittiert wird (Abb. 3.7).

Wird Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] aufgeheizt, werden drei endotherme Signale beobachtet, welche alle mit einem Massenverlust verbunden sind (Abb. 3.9). Massenspektrometrische Untersuchungen ergeben, dass bei jedem dieser Ereignisse ausschliesslich 2,5-Dimethylpyrazin ($m/z = 108$) emittiert wird (Abb. 3.9). Der erste Massenverlust mit 20.9% entspricht wiederum dem, welcher für die Bildung einer ligandenärmeren 2:1-Verbindung berechnet wird ($\Delta m_{\text{theo}} (-\frac{1}{2} \text{ 2,5-Dimethylpyrazin}) = 21.5 \%$). Diese Reaktion sollte daher zur Bildung von [Cu₂Br₂(2,5-Dimethylpyrazin)] führen. Diese Annahme wird durch eine Elementaranalyse des nach dem ersten Massenverlust isolierten Rückstandes gestützt (Tab. 3.9).

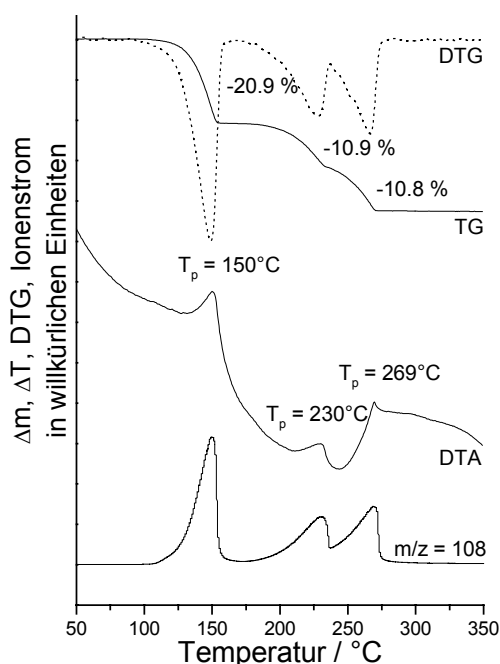


Abb. 3.9: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al₂O₃-Tiegel).

Darüber hinaus ist das Diffraktogramm des Rückstandes in guter Übereinstimmung mit dem, welches für die 2:1-Verbindung Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] aus Einkristallstrukturdaten berechnet wird (Abb. 3.10).

Tab. 3.9: CHN-Werte des Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (2) nach der ersten TG-Stufe isoliert wurde sowie die für die entsprechende 2:1-Verbindung berechneten Werte.

	C	H	N
Experimentell	18.27%	2.11%	6.88%
Berechnet	18.24%	2.04%	7.09%

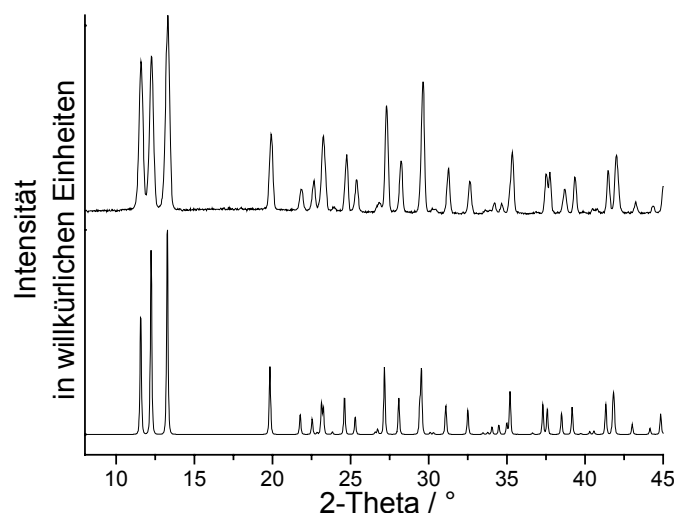


Abb. 3.10: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) des während der thermischen Zersetzung von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] nach der ersten Stufe isolierten Rückstandes sowie das für die 2:1-Verbindung Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] berechnete Diffraktogramm (unten).

Bei weiterem Aufheizen erfolgt ein weiterer Massenverlust von 10.9%, welcher dem Verlust eines Viertels der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden entspricht. Dieser Massenverlust sollte also zu einer neuen, aminärmeren 4:1-Verbindung der formalen Zusammensetzung [Cu₄Br₄(2,5-Dimethylpyrazin)] führen. Die ermittelten CHN-Werte des nach der zweiten TG-Stufe isolierten Rückstandes stimmen gut mit denen überein, welche für eine 4:1-Verbindung berechnet werden (Tab. 3.10). Darüber hinaus zeigt das Röntgen-Pulverbeugungsdiagramm keinerlei Übereinstimmung mit dem der 2:1-Verbindung oder dem von Cu(I)Br (Abb. 3.11).

Tab. 3.10: CHN-Analyse des Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] nach der zweiten TG-Stufe isoliert wurde und die für eine entsprechende 4:1-Verbindung berechneten Werte.

	C	H	N
Experimentell	10.57%	1.23%	3.80%
Berechnet	9.96%	1.18%	4.11%

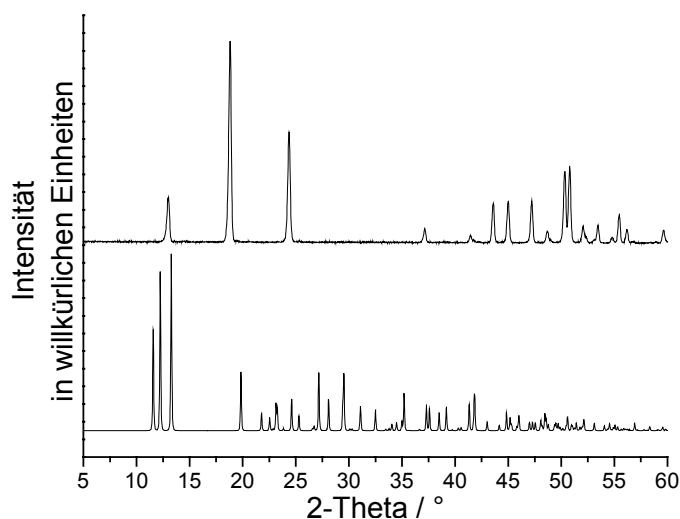


Abb. 3.11: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) des während der thermischen Zersetzung von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] nach der zweiten TG-Stufe bei 252°C isolierten Rückstandes (oben) sowie das für die 2:1-Verbindung Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] berechnete Diffraktogramm (unten).

Beim weiterem Aufheizen werden die restlichen 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden in einer endothermen Reaktion abgegeben. Das Endprodukt dieser thermischen Zersetzung wurde mit Hilfe der Röntgenpulverbeugung als Cu(I)Br identifiziert [33].

Bei der thermischen Zersetzung der 2:1-Verbindung Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] werden zwei endothermen Reaktionen beobachtet, welche jeweils mit einem Massenverlust von 11,1% verbunden sind. Im Gegensatz zur oben aufgeführten thermischen Abbaureaktion von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-dimethylpyrazin-N,N')] sind hier die einzelnen TG-Stufen jedoch wesentlich schlechter aufgelöst. Bei beiden Massenverlusten ist ausschliesslich eine Abgabe von 2,5-Dimethylpyrazin ($m/z = 108$) zu detektieren (Abb. 3.12). Diese Massenverluste sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert, welcher für den Verlust der Hälfte der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden berechnet wird ($\Delta m_{\text{theo}} (-\frac{1}{2} \text{ 2,5-Dimethylpyrazin}) = 11.1\%$). Es sollte daher auch in dieser thermischen Abbaureaktion

ein ligandenärmeres Zwischenprodukt der formalen Zusammensetzung $[\text{Cu}_4\text{I}_4(2,5\text{-Dimethylpyrazin})]$ gebildet worden sein.

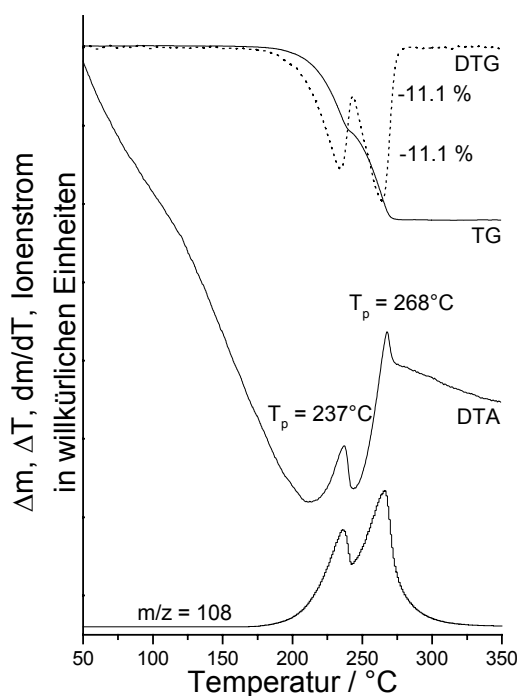


Abb. 3.12: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\mu_2\text{-}2,5\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ (unten) (simultane Messung; Heizrate: $4^\circ\text{C}/\text{min.}$; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al_2O_3 -Tiegel).

Wird der nach der ersten TG-Stufe auftretende Rückstand isoliert und durch Elementaranalyse charakterisiert, so wird eine nur schlechte Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den für eine 4:1-Verbindung berechneten Werten gefunden (Tab. 3.11). Da die beiden TG-Stufen nur schlecht aufgelöst werden können, kann der Rückstand somit nicht phasenrein isoliert werden.

Tab. 3.11: CHN-Analyse der Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von Poly $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\mu_2\text{-}2,5\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ nach der ersten TG-Stufe isoliert wurde sowie die für eine entsprechende 4:1-Verbindung berechneten Werte.

	C	H	N
Experimentell	6.59%	0.79%	2.58%
Berechnet	8.28%	0.93%	3.22%

Aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Intermediates ist zu entnehmen, dass in diesem schon geringe Mengen Cu(I)I enthalten sind (Abb. 3.13). Darauf sind die zu niedrigen Werte der CHN-Analyse zurückzuführen.

Es ist jedoch gut zu erkennen, dass sich das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Intermediates von dem berechneten Diffraktogramm der Ausgangsverbindung stark unterscheidet (Abb. 3.13). Auffällig ist auch eine starke Ähnlichkeit der Röntgen-Pulverdiffraktogramme der beiden Rückstände, welche den 4:1-Verbindungen $\text{Cu}_4\text{I}_4(2,5\text{-Dimethylpyrazin})$ und $\text{Cu}_4\text{Br}_4(2,5\text{-Dimethylpyrazin})$ zugeordnet werden können. Es liegt daher Nahe, dass beide Verbindungen eine ähnliche Struktur aufweisen oder isotyp kristallisieren. Nach dem zweiten Massenverlust wird Cu(I)I gebildet, was durch Röntgen-Pulverbeugung bewiesen wurde [33].

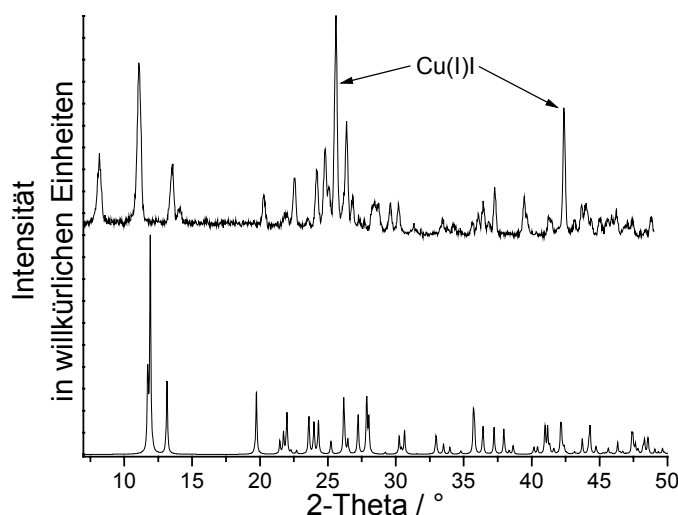


Abb. 3.13: Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Cu-K α -Strahlung) gemessen nach Abbruch eines TG-Experimentes der Verbindung Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] bei 227 °C (oben) sowie das berechnete Beugungsdiagramm der Ausgangsverbindung (unten).

Da Untersuchungen gezeigt haben, dass die Produktbildung bei derartigen thermischen Abbaureaktionen von der Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsschritte, d. h. der Reaktionskinetik abhängen kann [34], wurden heizratenabhängige TG-Messungen durchgeführt (Abb. 3.14). Darüber hinaus kann eine Variation der Heizrate auch die Auflösung von Massenstufen verbessern.

Für die Verbindungen Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] sind keine weiteren Zwischenstufen zu beobachten (Abb. 3.14: oben rechts und unten). Auch ist es nur bedingt möglich in beiden Fällen die thermische

Abbaureaktion von der 2:1- zur 4:1-Verbindung durch höhere Heizraten besser aufzulösen.

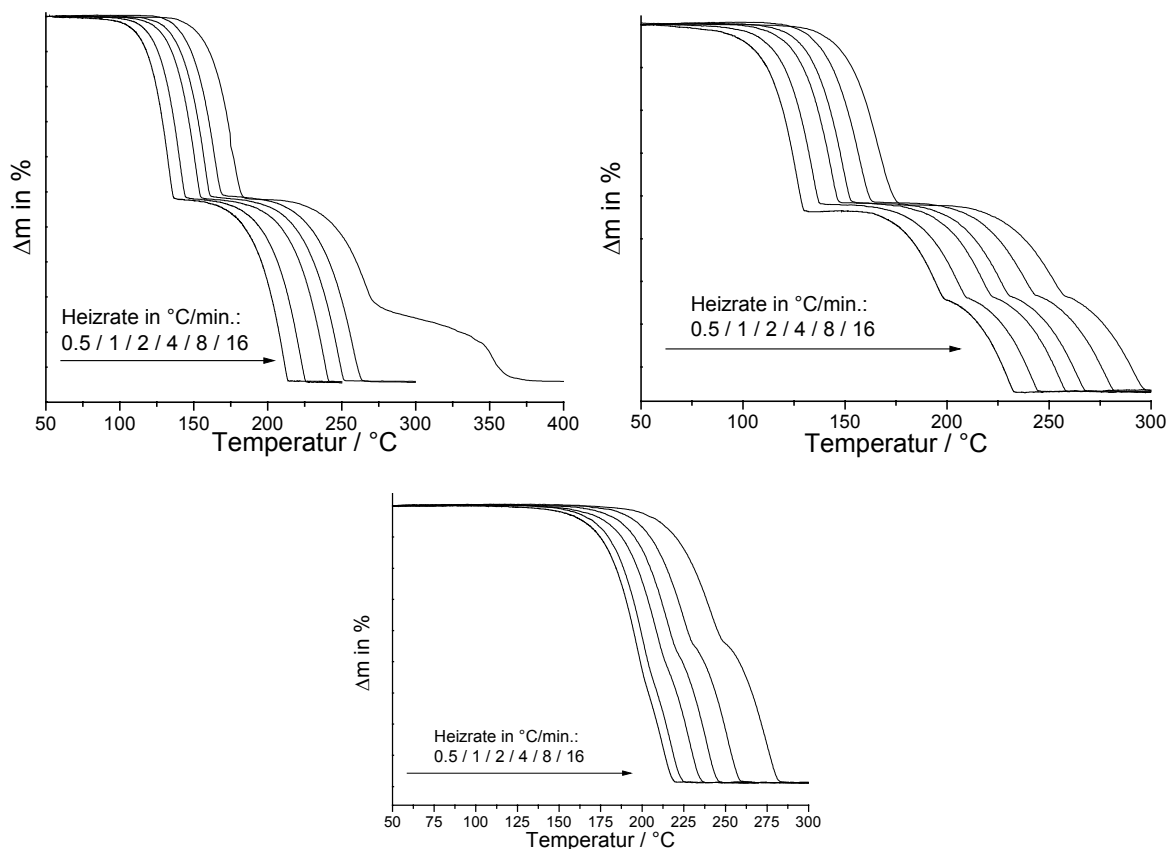


Abb. 3.14: Heizratenabhängige TG-Messungen der Verbindungen Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (oben links), Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (oben rechts) und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (unten).

Für die Verbindung Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] ist aber gut zu erkennen, dass bei einer Heizrate von 16 K/min eine dritte Massestufe auftritt, die auf eine stufenweise Abgabe der Liganden und die Bildung einer 4:1-Verbindung hindeutet (Abb. 3.14: oben links). Allerdings ist diese Auftrennung dieser Massenstufe nur sehr unscharf. Aus diesem Grund wurde ein weiteres DTA-TG-Experiment mit einer Heizrate von 32 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ durchgeführt, welches allerdings nicht zu der erhofften besseren Auflösung geführt hat (Abb. 3.15).

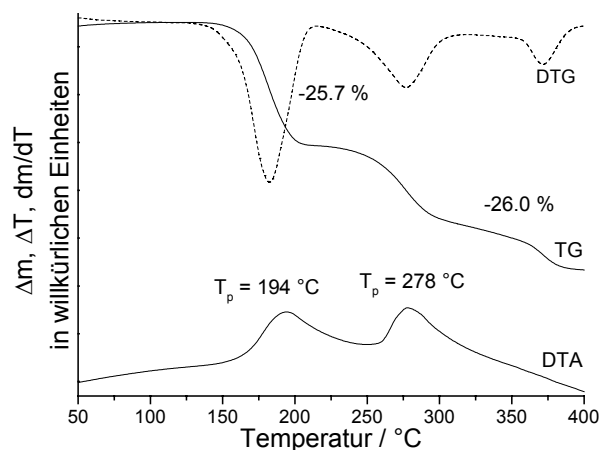


Abb. 3.15: DTA-, TG- und DTG-Kurve (dm/dT) für Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (Heizrate: 32°C/min.; dynamische Stickstoffatmosphäre (75 ml/min); Al₂O₃-Tiegel).

Eine Untersuchung des Intermediates, welches nach dem Abbruch eines TG-Experimentes bei 280°C isoliert wurde, ergab, dass das Zwischenprodukt ausschließlich die 2:1-Verbindung [Cu₂Cl₂(2,5-Dimethylpyrazin)] sowie Cu(I)Cl enthält (Abb. 3.16). In diesem Fall liegt also kein weiteres Zwischenprodukt vor. Die Aufspaltung der zweiten Massenstufe könnte beispielsweise auch darin begründet sein, dass bei derart hohen Heizraten die Diffusion der Liganden im Festkörper den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

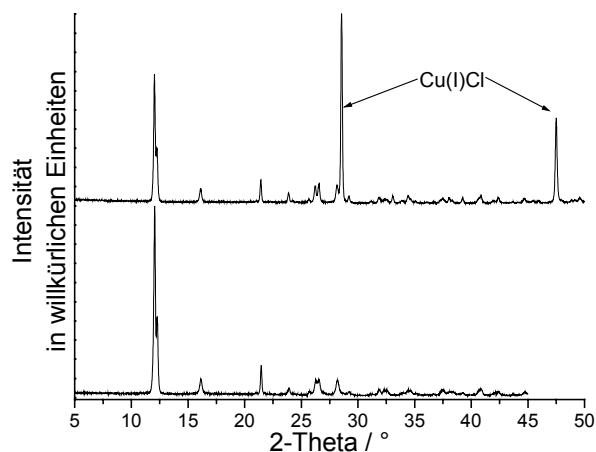


Abb. 3.16: Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Cu-K α -Strahlung) des Rückstandes der nach Abbruch eines TG-Experimentes von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] nach der zweiten Stufe bei 280 °C isoliert wurde (oben) sowie das experimentelle Beugungsdiagramm der 2:1-Verbindung Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (unten).

Untersuchungen mit temperaturofgelöster Röntgen-Pulverbeugung

Um die Intermediate aller thermischen Abbaureaktionen zu identifizieren und nochmals die Abfolge der thermischen Abbaureaktionen zu überprüfen, wurden zusätzliche Untersuchungen mit temperaturofgelöster Röntgenpulverbeugung durchgeführt (Abb. 3.17).

Für Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] werden beim Aufheizen zwei Reaktionen bei etwa 170 und 260 °C beobachtet, was an den Änderungen der Beugungsdiagramme zu erkennen ist (Abb. 3.17 oben). In Übereinstimmung mit den DTA-TG-MS-Untersuchungen und der Elementaranalyse entspricht die erste Reaktion der Bildung der ligandenärmeren Verbindung [Cu₂Cl₂(2,5-Dimethylpyrazin)] und die zweite der Bildung von Cu(I)Cl [A28-32]. Es finden sich keinerlei Hinweise auf die Bildung einer weiteren aminärmeren Verbindung.

Beim Aufheizen von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] sind vier Reaktionen zu erkennen (Abb. 3.17: Mitte). Das gemessene Pulverdiffraktogramm, welches nach der ersten Reaktion bei etwa 170 °C erhalten wird, stimmt gut mit dem überein, welches für die 2:1-Verbindung Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] berechnet wird. Die Bildung der 4:1-Verbindung [Cu₄Br₄(2,5-Dimethylpyrazin)] ist an der zweiten Änderung der Pulverdiffraktogramme bei 270 °C zu erkennen. Schliesslich wird in der dritten Reaktion Cu(I)Br gebildet [33], welches bei weiterem Aufheizen in eine Hochtemperaturmodifikation übergeht [35].

Beim Aufheizen der 2:1-Verbindung Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] wird bei etwa 230 °C die Abbaureaktion zur 4:1-Verbindung beobachtet (Abb. 3.17 unten). Diese Verbindung ist allerdings nur über einen sehr kleinen Temperaturbereich stabil, wodurch auch die oben beschrieben schlechte Auflösung der Massestufen zu erklären ist. Bei weiterem Aufheizen bildet sich Cu(I)I [33].

Die höheren Übergangstemperaturen und die bessere Auflösung der Reaktionen bei der temperaturofgelösten Röntgen-Pulverbeugung im Vergleich zu den DTA-TG-Experimenten liegt an den unterschiedlichen Versuchsbedingungen. Im Falle der temperaturofgelösten Röntgen-Pulverbeugung wird in dünnen Glaskapillaren gemessen und die Reaktion läuft quasi unter einer selbst erzeugten Atmosphäre ab. Das thermisch ausgebaute 2,5-Dimethylpyrazin wird nicht, wie im Falle eines DTA-TG-Experimentes, von einem Gasstrom wegtransportiert, sondern diffundiert nur sehr langsam aus der Kapillare heraus.

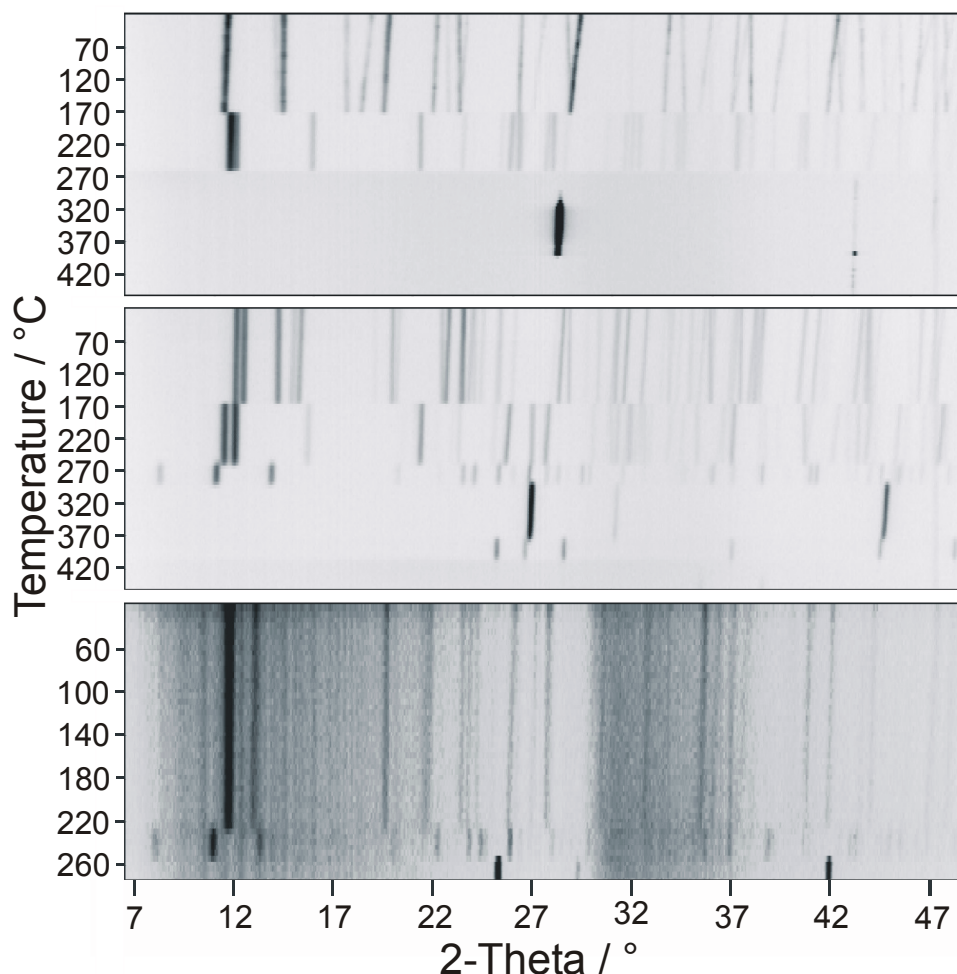


Abb. 3.17: Temperaturaufgelöste Röntgen-Pulverdiffraktogramme für Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (oben), Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (Mitte) und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (unten) gemessen in Transmissionsgeometrie (Cu-K α -Strahlung; gepulverte Einkristalle; Glaskapillare, statische Luftatmosphäre; Heizrate 5°C / min.; Aufnahme der Diffraktogramme alle 5°C).

Untersuchungen mit der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK)

Alle Verbindungen wurden zusätzlich mit der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK) untersucht, da diese Methode im Vergleich zur Differenzthermoanalyse wesentlich empfindlicher ist und auch quantitative Messungen erlaubt. Die Messungen wurden in Aluminiumpfännchen mit Deckeln durchgeführt. Da in die Deckel der Tiegel nur kleine Löcher gestanzt wurden, herrscht in diesen, wie bei der temperaturaufgelösten Röntgenpulverbeugung auch, eine selbst erzeugte Atmosphäre. Die Reaktionstemperaturen sind daher zu höheren Temperaturen verschoben.

Die Ergebnisse der DDK-Messungen aller drei Verbindungen sind mit den bisherigen Untersuchungen im Einklang (Abb. 3.18). Für die CuCl-Verbindung sind zwei endotherme Peaks, für die CuBr-Verbindung drei und für die CuI-Verbindung ein endothermer Peak zu erkennen. Keiner dieser Peaks kann von einem Verdampfen des reinen 2,5-Dimethylpyrazins herrühren, da dieser bereits bei rund 139 °C in die Gasphase übergeht (Abb. 3.18).

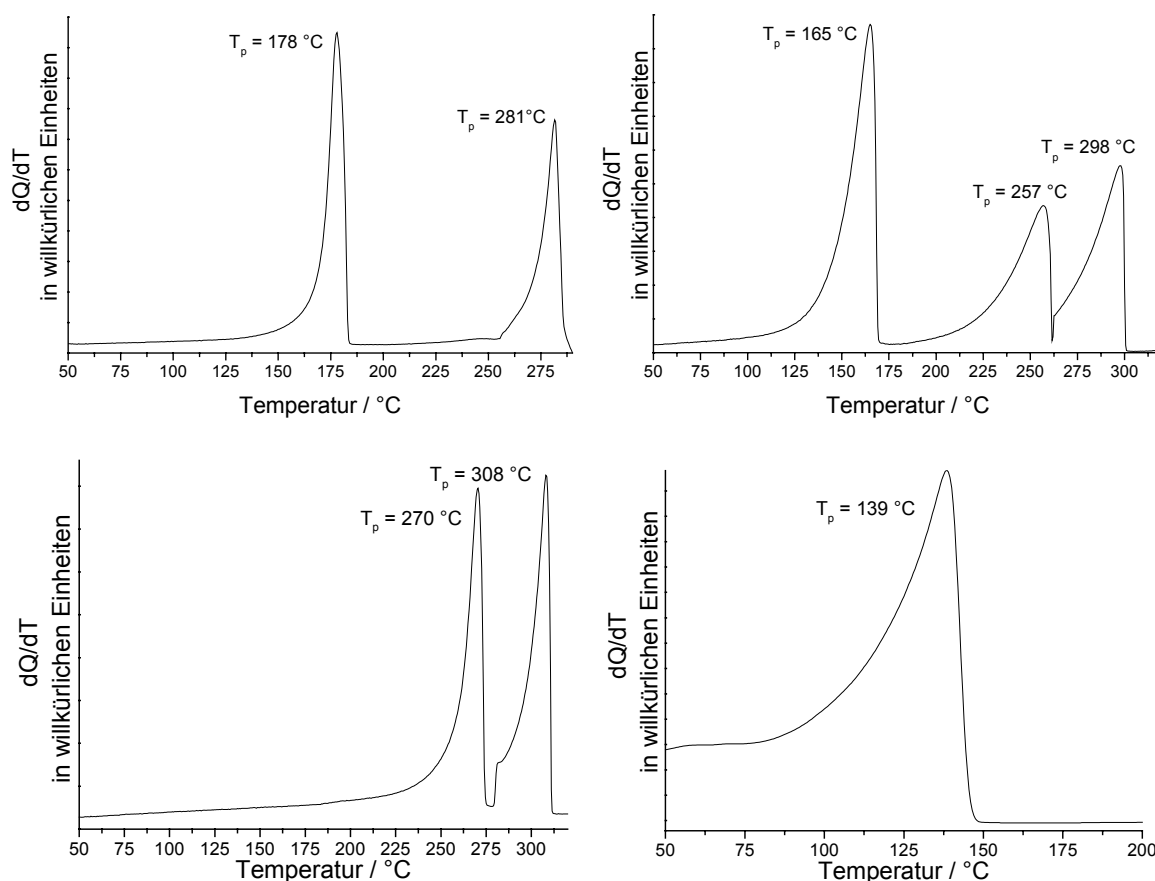


Abb. 3.18: DDK-Kurven von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]

 (oben links), Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (oben rechts), Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (unten links) und von reinem 2,5-Dimethylpyrazin (unten rechts) (Heizrate 3 °C/min.; dynamische Stickstoffatmosphäre (60 ml/min.); Al-Tiegel mit durchbohrten Deckeln.).

Betrachtet man die Reaktionswärmen der einzelnen Abbauschritte so zeigt sich, dass der Übergang der 1:1- in die 2:1-Verbindungen für die CuCl-Verbindung wesentlich mehr Energie als für die CuBr-Verbindung benötigt, wohingegen die benötigte Wärme zur vollständigen Abspaltung der Liganden ausgehend von den 2:1-Verbindungen für die Verbindung mit CuCl am geringsten ist (Tab. 3.12). Die Stabilität der 2:1-Verbindungen

sollte daher für das Chlorid am größten sein. Die Energiemengen für die Bildung der 4:1-Verbindungen sowie der Abspaltung der restlichen Liganden ist für Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] vergleichbar.

Tab. 3.12: Berechnete Enthalpien der einzelnen Reaktionsschritte beim thermischen Abbau von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')], Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N').

Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	
1. Peak T _p = 178 °C	219.0 J/g
2. Peak T _p = 281 °C	156.6 J/g
Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	
1. Peak T _p = 165 °C	169.0 J/g
2. Peak T _p = 257 °C	100.0 J/g
3. Peak T _p = 298 °C	109.6 J/g
Poly[Cu ₂ I ₂ (μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	
1. Peak T _p = 270 °C	98.91 J/g
2. Peak T _p = 308 °C	100.3 J/g

Untersuchungen mit der Thermomikroskopie

Der thermische Ausbau der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden ist mit einer meist deutlichen Änderungen der Farbe der Verbindungen verbunden. Um dies zu verdeutlichen, wurde Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')], Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] mit der Thermomikroskopie untersucht.

Für Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] ist gut zu erkennen, dass die rot gefärbte Ausgangsverbindung in die orange gefärbte 2:1-Verbindung übergeht, bevor bei höheren Temperaturen weisses Cu(I)Cl entsteht (Abb. 3.19).

Wird das tief orange gefärbte Poly[CuBr(μ_2 -2,5-dimethylpyrazin-N:N')] aufgeheizt, so ist die Bildung der 2:1-Verbindung am Auftreten einer hellen, orangen Farbe zu erkennen (Abb. 3.20). Wird weiter aufgeheizt, so ist der Übergang zur 4:1-Verbindung [Cu₄Br₄(2,5-Dimethylpyrazin)] mit einer Farbänderung ins Gelbe verbunden, bevor bei weiterem Aufheizen weisses Cu(I)Br entsteht (Abb. 3.20). An diesem kleinen thermischen Existenzbereich der 4:1-Verbindung wird die schlechte Auflösung des Übergangs der 2:1- in die 4:1-Verbindung wieder sichtbar.

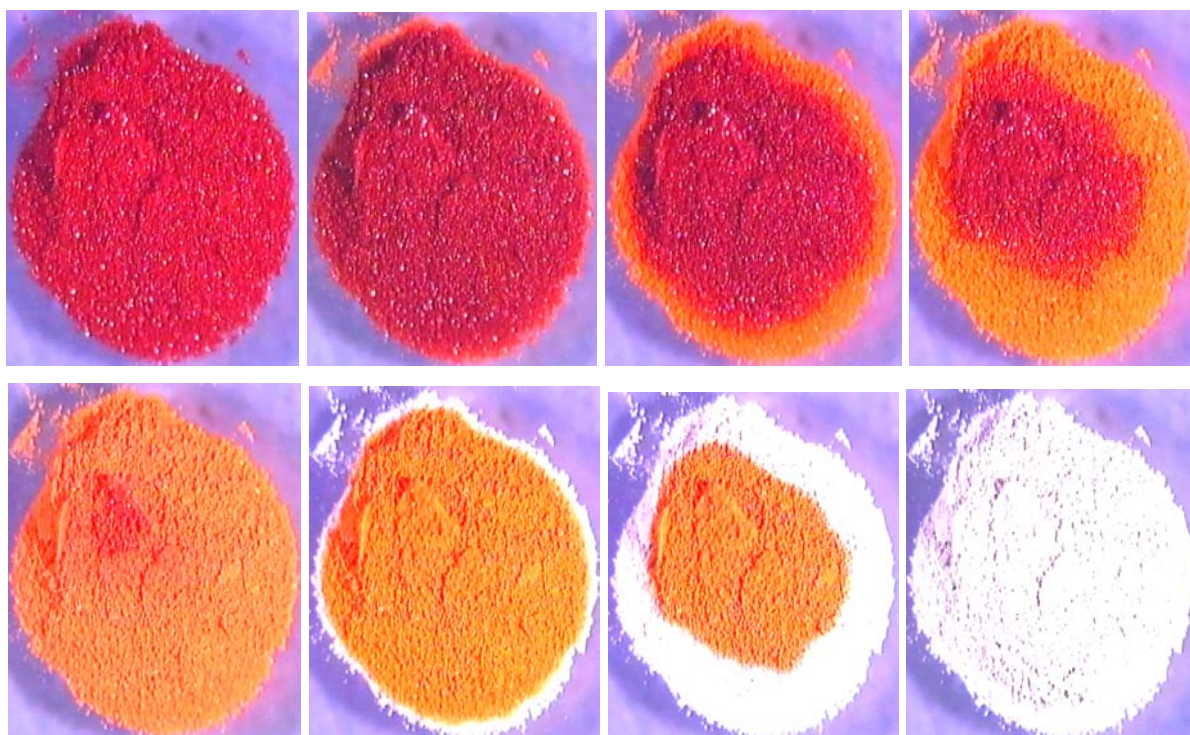


Abb. 3.19: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

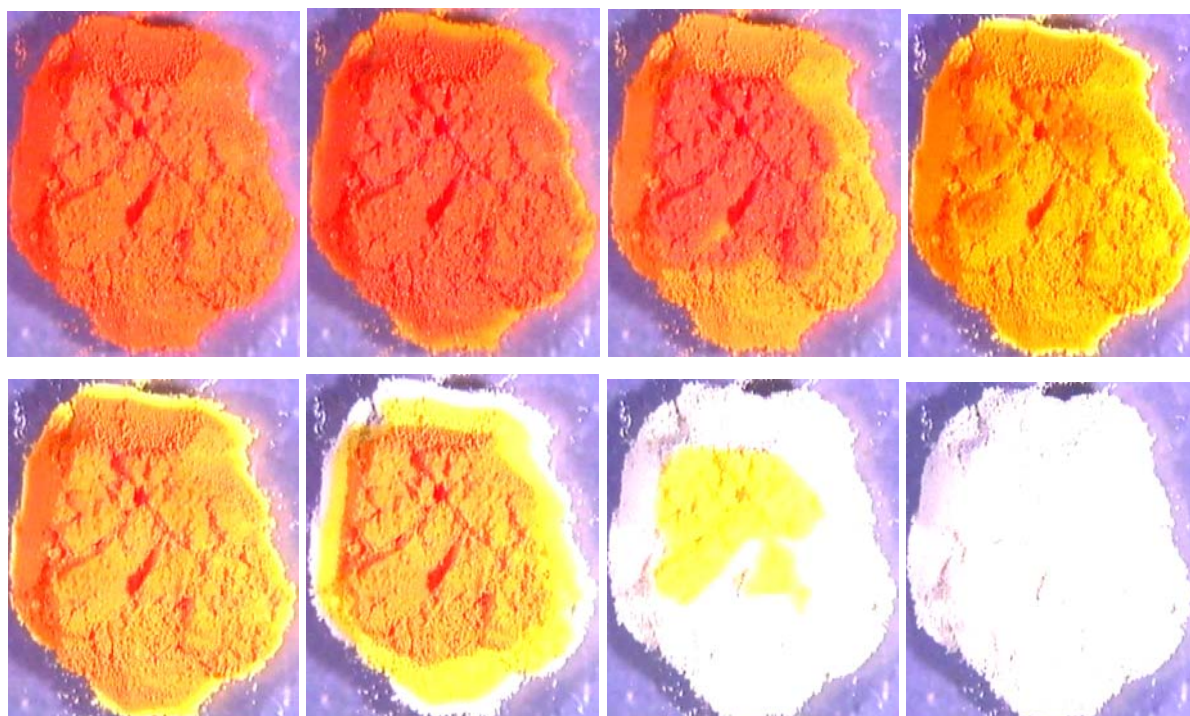


Abb. 3.20: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

Im Falle des thermischen Abbaus von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] geht die orange gefärbte Ausgangsverbindung direkt in weiss gefärbtes Cu(I)I über. Nur an dem Übergang von der orangenen zur weissen Farbe ist ein sehr schmaler gelber Bereich zu erkennen, welcher vermutlich auf das Auftreten von [Cu₄I₄(2,5-Dimethylpyrazin)] zurückzuführen ist (Abb. 3.21).

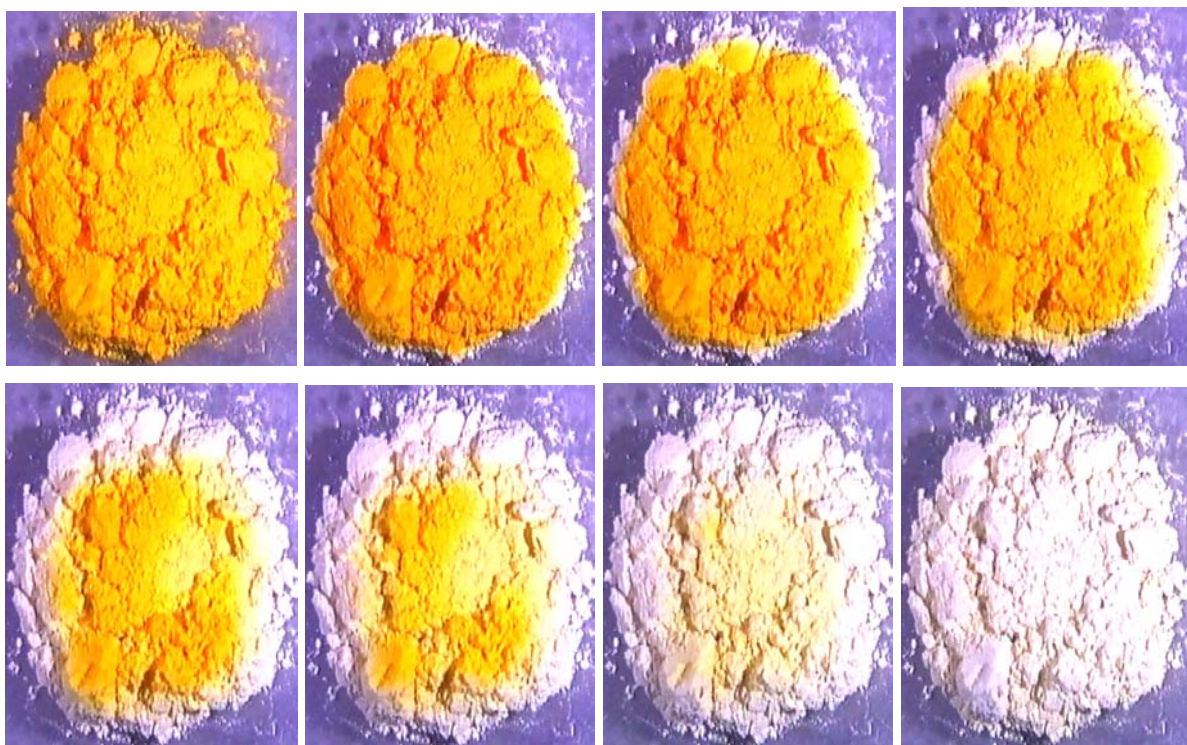


Abb. 3.21: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

3.2.4 UV-Vis-Untersuchungen

Die beobachteten Absorptionsbanden im blauen bis grünen und ultravioletten Spektralbereich entsprechen den beobachteten Farben der einzelnen Verbindungen (Abb. 3.22-3.24). Es fällt auf, dass die Werte für λ_{\max} der 1:1-Verbindungen im Vergleich zu den jeweiligen der 2:1-Verbindungen zu höheren Wellenlängen verschoben sind, was eine mehr ins Rot verschobene Farbe zur Folge hat. Diese Beobachtung hat ihre Ursache darin, dass mit zunehmender Anzahl der an die Kupferatome koordinierten N-Donatoren eine Farbvertiefung einhergeht. Vergleicht man die λ_{\max} -Werte der 2:1-Verbindungen, so zeigt sich, dass diese Werte von der Chloridverbindung über die Bromidverbindung zur Iodidverbindung abnehmen.

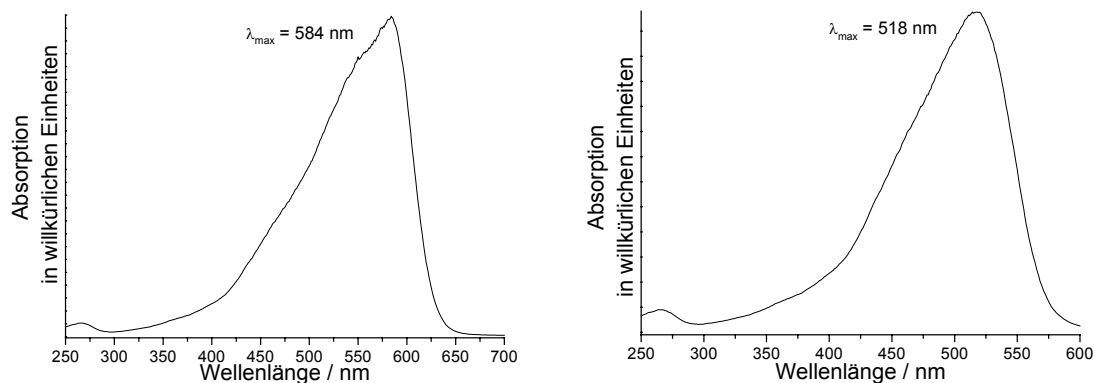


Abb. 3.22: UV-Vis-Spektren von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (links) und von [Cu₂Cl₂(2,5-Dimethylpyrazin)], welches in einem DTA-TG-Experiment isoliert wurde (rechts).

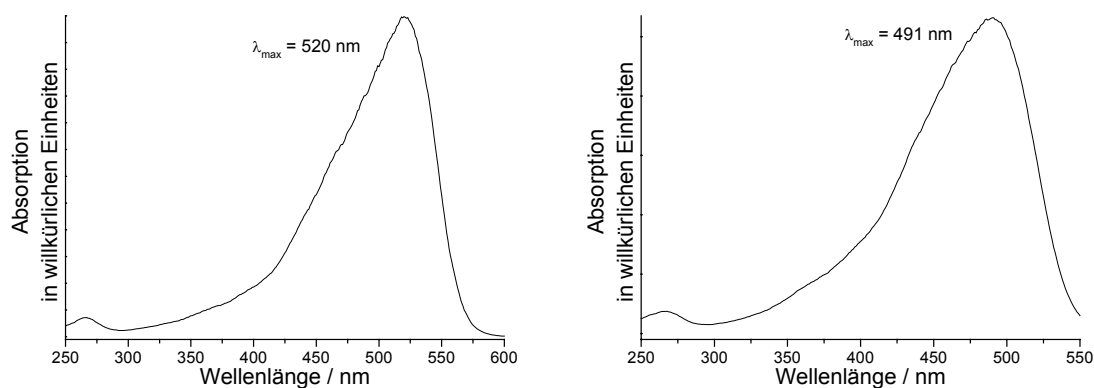


Abb. 3.23: UV-Vis-Spektren von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (links) und von Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')], welches in einem DTA-TG-Experiment isoliert wurde (rechts).

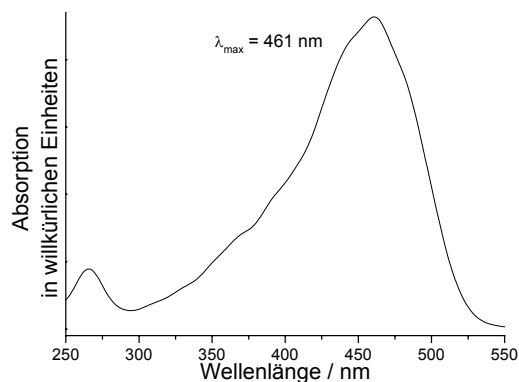


Abb. 3.24 UV-Vis-Spektrum von Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')].

3.3 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupferhalogeniden mit 2,3-Dimethylpyrazin

3.3.1 Darstellung der Verbindungen

Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]

Cu(I)Br [27] (245.3 mg, 1.7 mmol) und 2,3-Dimethylpyrazin (184.1 mg, 1.7 mmol) wurden in 6 ml Acetonitril drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und der Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit des orange gefärbten und mikrokristallinen Pulvers wurde durch Röntgen-Pulverbeugung und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 81.3%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 28.64, N: 11.13, H: 3.20; gefunden: C: 28.81, N: 10.98, H: 3.28.

Orange gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von Cu(I)Br [27] (35.85 mg, 0.25 mmol) und 2,3-Dimethylpyrazin (298 mg, 2.75 mmol) mit 0.75 ml Acetonitril in einem verschlossenen 10 ml Rollrandglas binnen zwei Tagen erhalten, wobei nicht gerührt werden darf.

Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]

Cu(I)I [27] (254.3 mg, 1.33 mmol) wurde mit 2,3-Dimethylpyrazin (160 mg, 1.5 mmol) in 6 ml Acetonitril zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der gelb gefärbte mikrokristalline Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit wurde durch Röntgen-Pulverbeugung und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 89.7%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 14.74, N: 5.73, H: 1.65; gefunden: C: 14.93, N: 5.64, H: 1.66.

Einkristalle wurden durch Reaktion von Cu(I)I [27] (114,4 mg, 0.6 mmol) mit 2,3-Dimethylpyrazin (60 mg, 0.55 mmol) in 6 ml Acetonitril erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz sieben Tage bei 100 °C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 3°C/h abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus dem Teflongefäß gespült und über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Niederschlag war phasenrein und bestand aus gelb gefärbte Kristallen. Die Phasenreinheit wurde durch Röntgen-Pulverbeugung und

Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 85.4%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 14.74, N: 5.73, H: 1.65; gefunden: C: 14.66, N: 5.81, H: 1.67.

3.3.2 Kristallstrukturen der Verbindungen

Die 1:1-Verbindung Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.13). In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Kupferatom, ein Bromatom sowie ein 2,3-Dimethylpyrazin-Ligand in allgemeiner Lage. Die Kupferatome sind von zwei Bromatomen sowie zwei Stickstoffatomen der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 3.25). Die Cu-Br-Bindungslängen betragen 2.4602 (7) Å und 2.6358 (2) Å und die Cu-N-Bindungslängen 2.077 (2) Å und 2.080 (2) Å. Der X-Cu-X-Bindungswinkel mit X = Br, N liegt zwischen 97.8 (2) und 118.14 (7) ° (Tab. 3.14). Es werden hier (CuBr)₂-Dimere als CuX-Substruktur gefunden, welche auf einem Inversionszentrum lokalisiert sind (Abb. 3.25: oben links). Die (CuBr)₂-Dimere werden durch die 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden zu Schichten verbunden, welche in der (010)-Ebene angeordnet sind (Abb. 3.26).

Tab. 3.13: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')].

a/Å	11.458 (3)	$\alpha/^\circ$	90
b/Å	9.707 (2)	$\beta/^\circ$	90
c/Å	13.468 (4)	$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	1498.2(6)	Z	8

Tab. 3.14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')].

Cu(1)-N(2A)	2.077 (2)	Cu(1)-N(1)	2.080 (2)
Cu(1)-Br(1)	2.4602 (7)	Cu(1)-Br(1A)	2.6358 (6)
N(2A)-Cu(1)-N(1)	113.34 (10)	N(2A)-Cu(1)-Br(1)	118.14 (7)
N(1)-Cu(1)-Br(1)	111.79 (7)	N(2A)-Cu(1)-Br(1A)	112.15 (7)
N(1)-Cu(1)-Br(1A)	101.21 (7)	Br(1)-Cu(1)-Br(1A)	97.80 (2)

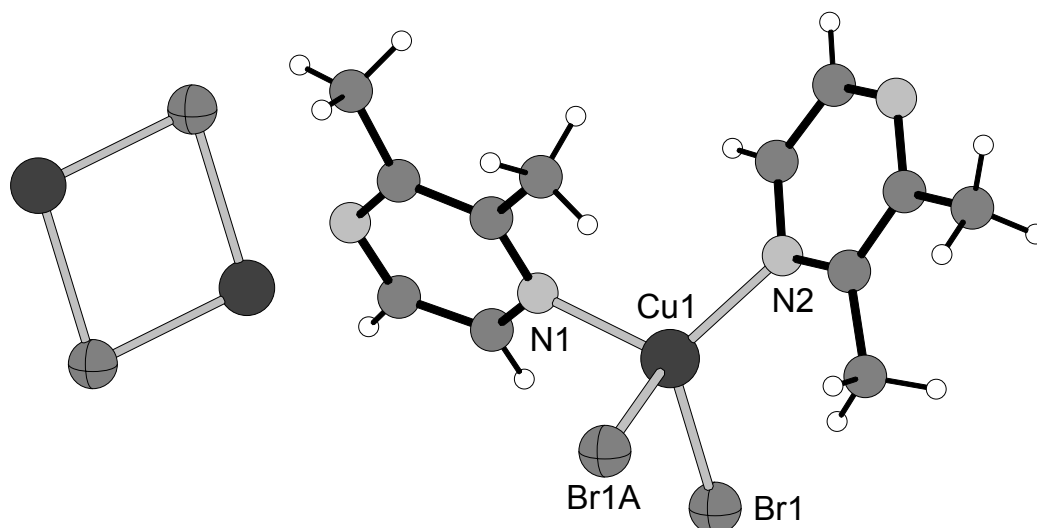


Abb. 3.25: Kristallstruktur von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] mit Blick auf die (CuBr) $_2$ -Dimere (links) und die Koordination der Kupferatome in der Struktur mit Nummerierung (rechts) (Cu = ●, Cl = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

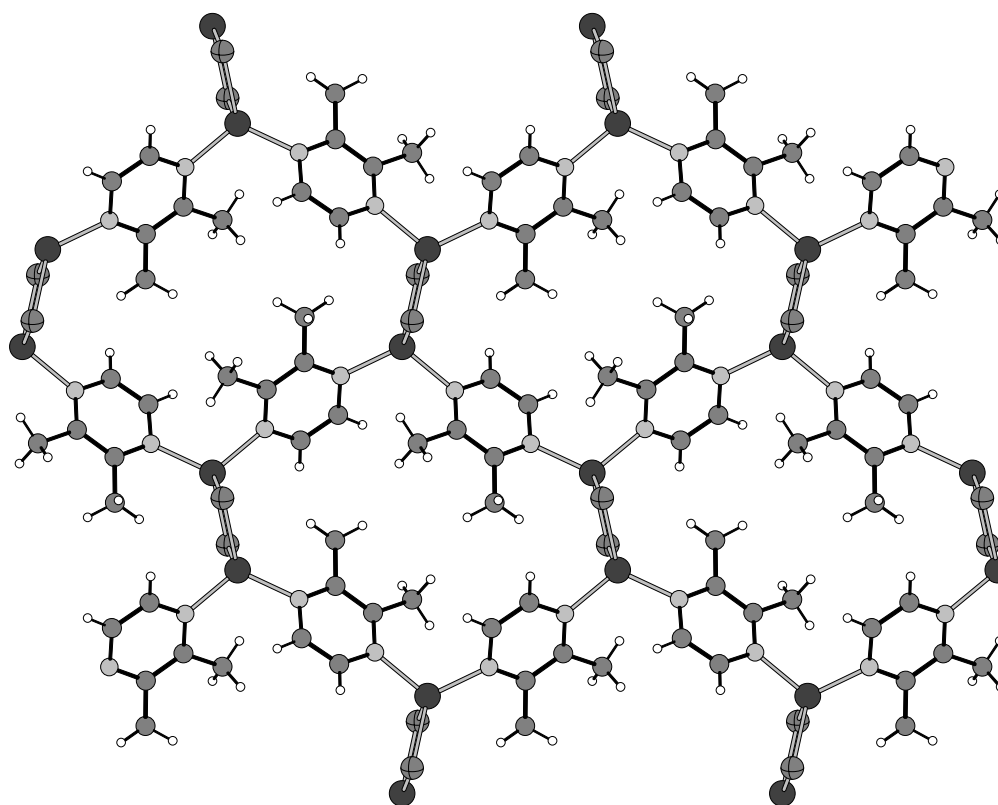


Abb. 3.26: Kristallstruktur von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] mit Blick auf die Schichten (Cu = ●, Cl = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

Die 2:1-Verbindung-Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.14). In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Kupferatome und zwei Iodatome sowie ein 2,3-Dimethylpyrazin-Ligand in allgemeiner Lage. Die Kupferatome werden von drei Iodatomen und einem Stickstoffatom der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 3.27).

Tab. 3.14: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')].

a/Å	4.3210 (9)	α/°	90
b/Å	17.973 (3)	β/°	92.62 (3)
c/Å	13.167 (4)	γ/°	90
V/Å ³	1021.5 (4)	Z	4

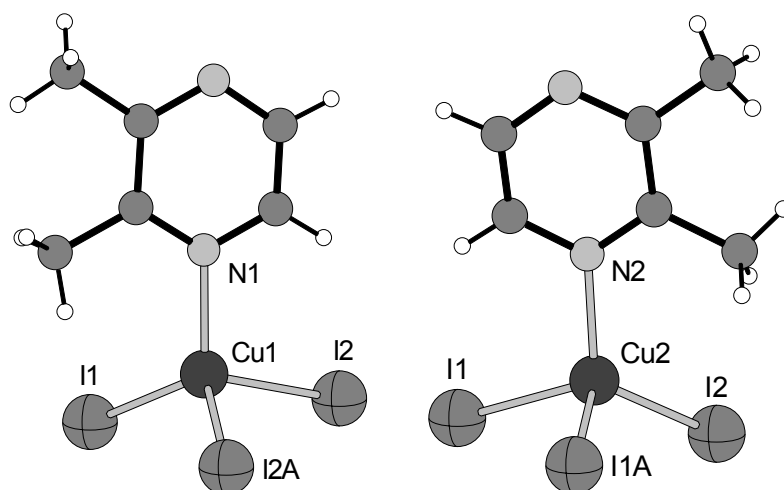
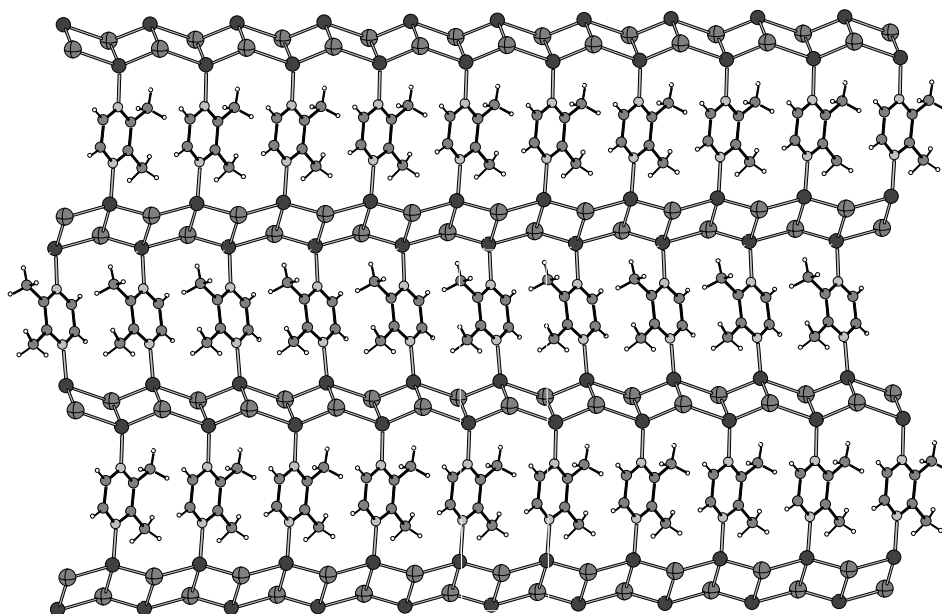


Abb. 3.27: Koordination der Kupferatome in der Struktur von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] mit Nummerierung (Cu = ●, I = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

Die Cu-I-Bindungslängen liegen zwischen 2.628 (2) und 2.752 (2) Å, die Cu-N-Bindungslängen betragen 2.056 (6) und 2.058 (6) Å (Tab. 3.15). Die X-Cu-X-Bindungswinkel mit X = I, N haben einen Betrag zwischen 96.38 (4) und 121.5 (2)°. Als CuX-Substruktur werden gewellte CuX-Doppelketten gefunden, welche durch die 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden zu Schichten verknüpft, die in der (001)-Ebene angeordnet sind (Abb. 3.28).

Tab. 3.15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')].

I(1)-Cu(1)	2.6887(12)	I(1)-Cu(2)	2.6556(13)
I(1)-Cu(2A)	2.7146(13)	I(2)-Cu(1)	2.6271(13)
I(2)-Cu(1A)	2.7515(14)	I(2)-Cu(2)	2.6663(12)
Cu(2)-Cu(1)	2.7358(14)	Cu(1)-N(1)	2.056 (6)
Cu(2)-N(2)	2.058(6)		
N(1)-Cu(1)-I(2)	110.99(17)	N(1)-Cu(1)-I(1)	115.86(17)
I(2)-Cu(1)-I(1)	118.20(4)	N(1)-Cu(1)-I(2A)	106.31(17)
I(2)-Cu(1)-I(2A)	106.88(4)	I(1)-Cu(1)-I(2A)	96.38(4)
N(2A)-Cu(2)-I(1)	102.34(16)	N(2A)-Cu(2)-I(2)	121.42(16)
I(1)-Cu(2)-I(2)	117.98(4)	N(2A)-Cu(2)-I(1A)	109.33(17)
I(1)-Cu(2)-I(1A)	107.14(4)	I(2)-Cu(2)-I(1A)	97.80(4)

**Abb. 3.28:** Kristallstruktur von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] mit Blick auf die Schichten (Cu = ●, I = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

3.3.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen

Die thermischen Eigenschaften der Verbindungen wurden mit der Differenzthermoanalyse (DTA), der Thermogravimetrie (TG) gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS), der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK), der in-situ temperaturlösten Röntgenpulverbeugung und der Thermomikroskopie untersucht.

Untersuchungen mit der DTA-TG-MS

Beim Aufheizen von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] wird ein endothermes Ereignis bei einer Peaktemperatur von 126°C beobachtet, welches mit einem Massenverlust von 21,4% verbunden ist (Abb. 3.29). Der experimentelle Massenverlust stimmt gut mit dem überein, welcher für den Verlust für die Hälfte der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden berechnet wird ($\Delta m_{\text{theo}} (-\frac{1}{2} \text{ 2,3-Dimethylpyrazin}) = 21.5\%$). Hierbei sollte sich daher die 2:1-Verbindung [Cu₂Br₂(2,3-Dimethylpyrazin)] gebildet haben. Um zu beweisen, ob es sich um eine 2:1-Verbindung handelt, wurde ein zweites TG-Experiment nach der ersten Massenstufe abgebrochen und der isolierte Rückstand durch Elementaranalyse (Tab. 3.16) und Röntgen-Pulverbeugung untersucht (Abb. 3.30). Die experimentell ermittelten Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit denen überein, welche für eine 2:1-Verbindung der Zusammensetzung Cu₂Br₂(2,3-Dimethylpyrazin) berechnet werden.

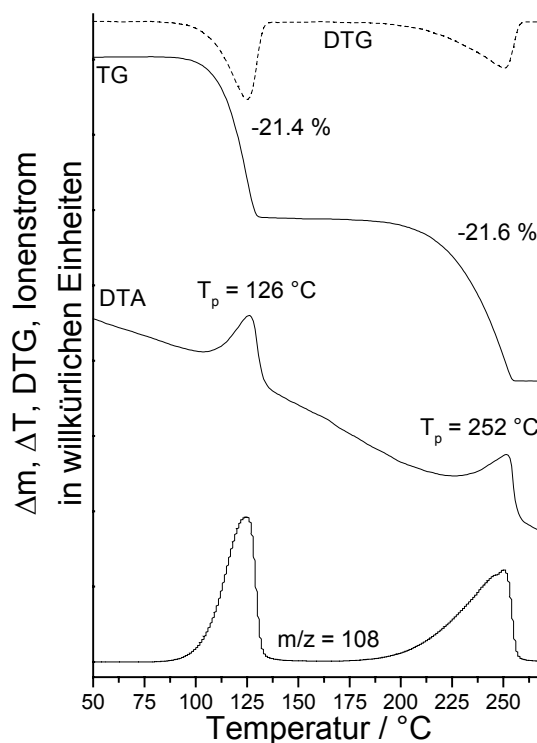


Abb. 3.29: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al₂O₃-Tiegel).

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des isolierten Rückstandes zeigt klare Unterschiede zu dem berechneten Beugungsdiagramm der Ausgangsverbindung (Abb. 3.30). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass hier tatsächlich eine ligandenärmere 2:1-Verbindung entstanden ist.

Tab. 3.16: CHN-Gehalte des Rückstandes nach dem Abbruch eines DTA-TG-Experimentes nach der ersten Stufe der Verbindung Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] und die für [Cu₂Br₂(2,3-Dimethylpyrazin)] berechneten Werte.

	C	H	N
Experimentell	18.21%	2.11%	6.98%
Berechnet	18.24%	2.01%	7.09%

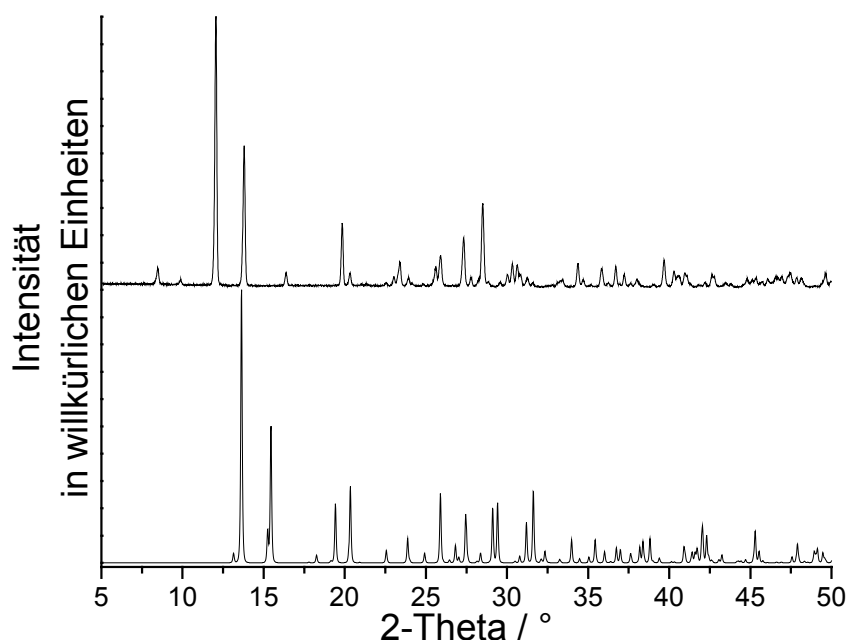


Abb. 3.30: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) gemessen nach Abbruch eines TG-Experimentes bei 176°C der Verbindung Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (oben) sowie das berechnete Diffraktogramm der Ausgangsverbindung (unten).

Bei weiterem Aufheizen ist eine zweite endotherme Reaktion zu beobachten, welche ebenfalls mit einem Massenverlust verbunden ist. Der experimentelle Massenverlust stimmt gut mit dem überein, welcher für das Entfernen der restlichen 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden berechnet wird. Das Endprodukt dieser thermischen Abbaureaktion wurde als Cu(I)Br durch Röntgen-Pulverbeugung identifiziert [33]. Im Einklang mit diesen Annahmen stehen Untersuchungen mit simultaner

Massenspektrometrie, die zeigen, dass in beiden Massestufen ausschliesslich 2,3-Dimethylpyrazin ($m/z = 108$) emittiert wird (Abb. 3.29).

Bei der thermischen Zersetzung der 2:1-Verbindung Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] wird nur eine endotherme Reaktion bei einer Peaktemperatur von 210°C beobachtet, welche mit einem Massenverlust von 22,4% verbunden ist (Abb. 3.31). Bei dieser TG-Stufe ist ausschliesslich eine Abgabe von 2,3-Dimethylpyrazin ($m/z = 108$) zu detektieren (Abb. 3.31).

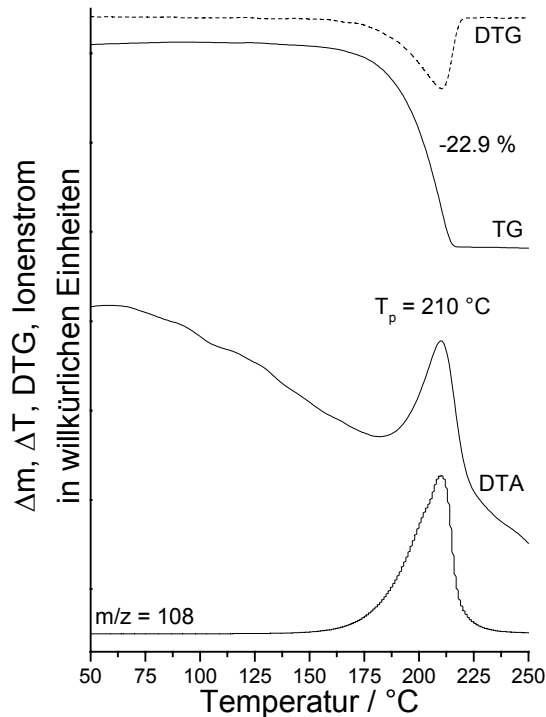


Abb. 3.31: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (rechts) (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al₂O₃-Tiegel).

Der experimentelle Massenverlust ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem, welcher für den Verlust der gesamten 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden berechnet wird (Δm_{theo} (-2,3-Dimethylpyrazin) = 22.2 %). Das Endprodukt des thermischen Abbaus wurde durch die Röntgen-Pulverbeugung als Cu(I) identifiziert [33].

Um den Einfluss der Kinetik auf diese thermischen Abbaureaktionen zu untersuchen, wurden heizratenabhängige Thermogravimetrie-Messungen durchgeführt (Abb. 3.32). Für beide Verbindungen werden jedoch keinerlei Hinweise auf das Auftreten weiterer Zwischenstufen gefunden (Abb. 3.32).

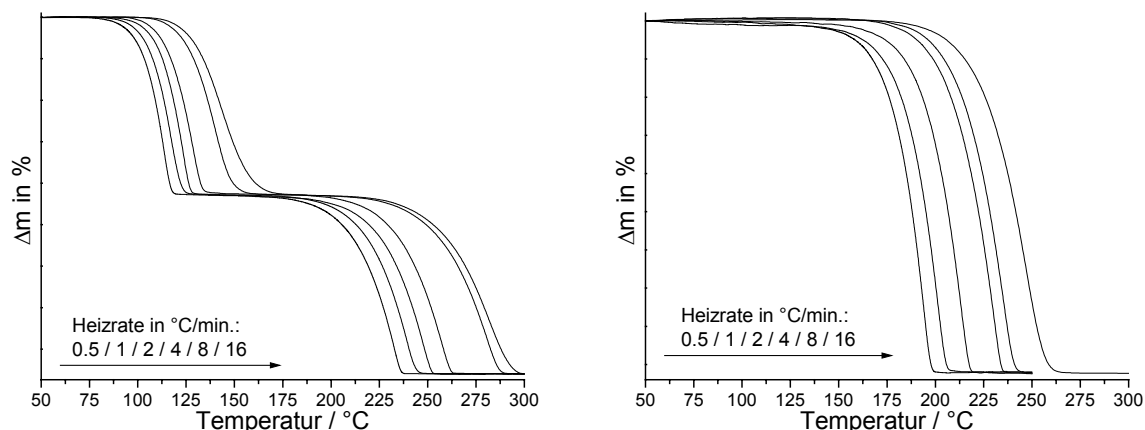


Abb. 3.32: Heizratenabhängige TG-Kurven von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (links) und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (rechts).

Untersuchungen mit temperaturlöser Röntgenpulverbeugung

Um die beim thermischen Abbau auftretenden Intermediate nochmals zu identifizieren und die Reaktionsabfolge zu stützen wurden zusätzliche Untersuchungen mit temperaturlöser Röntgen-Pulverbeugung durchgeführt (Abb. 3.33).

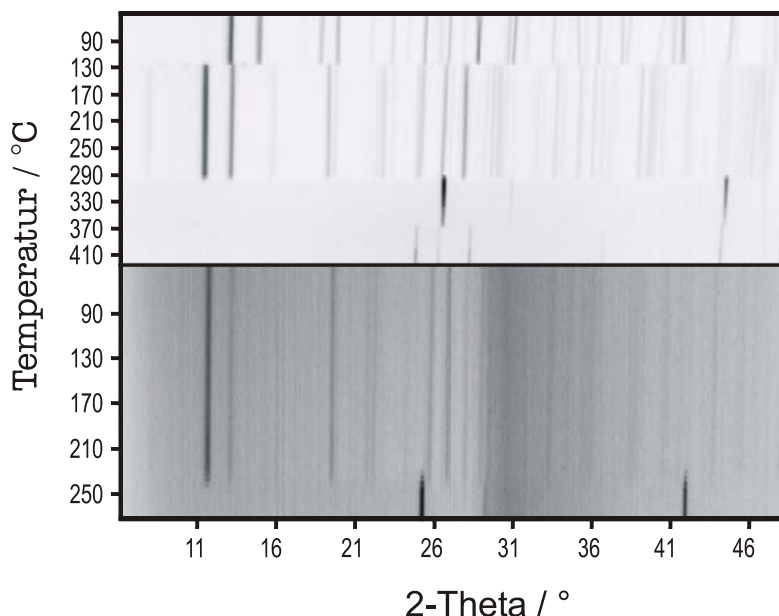


Abb. 3.33: Temperaturlöste Röntgen-Pulverdiffraktogramme für Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (oben) und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (unten) gemessen in Transmissionsgeometrie (Cu-K α -Strahlung; gepulverte Einkristalle; Glaskapillare, statische Luftatmosphäre; Heizrate 5°C/min.; Aufnahme der Diffraktogramme alle 5°C).

Für Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] werden beim Aufheizen drei Reaktionen bei etwa 130, 260 und 370°C beobachtet, welche an den Änderungen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zu erkennen sind (Abb. 3.33). In Übereinstimmung mit den DTA-TG-MS-Untersuchungen und der Elementaranalyse entspricht die erste Reaktion der Bildung der aminärmeren Verbindung [Cu₂Br₂(2,3-Dimethylpyrazin)] und die zweite der Bildung des reinen Cu(I)Br [33], welches bei weiterem Aufheizen in eine Hochtemperaturmodifikation übergeht [35].

Beim Aufheizen der 2:1 Verbindung Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] wird bei etwa 230 °C die Abbaureaktion zum Cu(I) beobachtet (Abb. 3.33) [33].

Untersuchungen mit Hilfe der DDK

Alle Verbindungen wurden zusätzlich mit der dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK) untersucht.

Beim Aufheizen von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] sind drei endotherme Peaks bei Temperaturen von 137, 146 und 295°C zu beobachten (Abb. 3.34). Im Vergleich zu den DTA-TG-Experimenten wird hier ein Peak zusätzlich beobachtet. Wird die DDK-Kurve dieser Verbindung mit der von reinem 2,3-Dimethylpyrazin verglichen, so zeigt sich, dass der zusätzliche Peak bei 146°C dem Siedepunkt von 2,3-Dimethylpyrazin entspricht (Abb. 3.34). Das bei 137°C freigewordene 2,3-Dimethylpyrazin verbleibt daher zunächst im Aluminiumpfännchen, bis es bei einer Temperatur von 146 °C verdampft. Auch diese Messungen geben keinerlei Hinweise auf einen komplizierteren Reaktionsverlauf.

Betrachtet man die Enthalpien der einzelnen Abbauschritte, so ist anzumerken, dass die Bildung der aminärmeren Verbindung Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] wesentlich weniger Energie benötigt als die Bildung von Cu(I)Br (Tab. 3.17).

Diese 1:1-Verbindung sollte daher eine geringere Stabilität als die entsprechende 2:1-Verbindung aufweisen.

Für Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] ist wie erwartet nur ein Peak in der DDK-Kurve zu erkennen, welcher dem Verlust des gesamten 2,3-Dimethylpyrazins zugeordnet werden kann (Abb. 3.34).

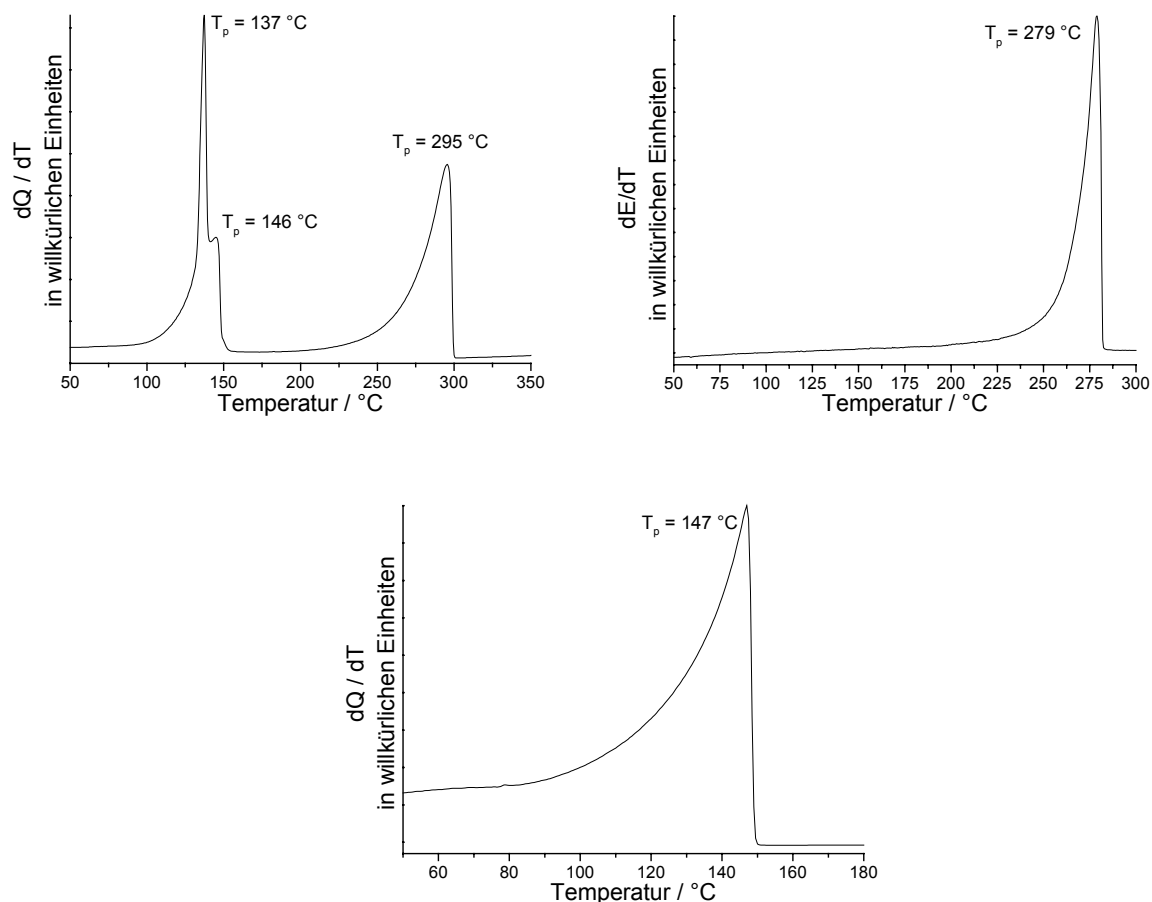


Abb. 3.34: DDK-Kurven von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (oben links), Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (oben rechts) und 2,3-Dimethylpyrazin (unten) (Heizrate 3 °C/min.; dynamische Stickstoffatmosphäre (60 ml/min.); Al-Tiegel mit durchbohrten Deckeln).

Tab. 3.17: Berechnete Enthalpien der einzelnen Peaks bei dem thermischen Ausbau des 2,3-Dimethylpyrazins aus den Verbindungen Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')].

Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]	
1.+2. Peak $T_p = 137\text{ °C} + 146\text{ °C}$	171.4 J/g
2. Peak $T_p = 295\text{ °C}$	230.9 J/g
Poly[Cu ₂ I ₂ (μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]	
1. Peak $T_p = 279\text{ °C}$	204.1 J/g

Untersuchungen mit der Thermomikroskopie

Der thermische Ausbau der 2,3-Dimethylpyrazin Liganden ist oftmals mit einer signifikanten Farbänderung verbunden. Der thermische Abbau von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] wurde daher mit der Thermomikroskopie untersucht.

Für die Verbindung Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] ist der Übergang der 1:1- in die 2:1 Verbindung jedoch nicht gut zu erkennen. Nur der Abbau zu Cu(I)Br ist nachzuweisen (Abb. 3.35).

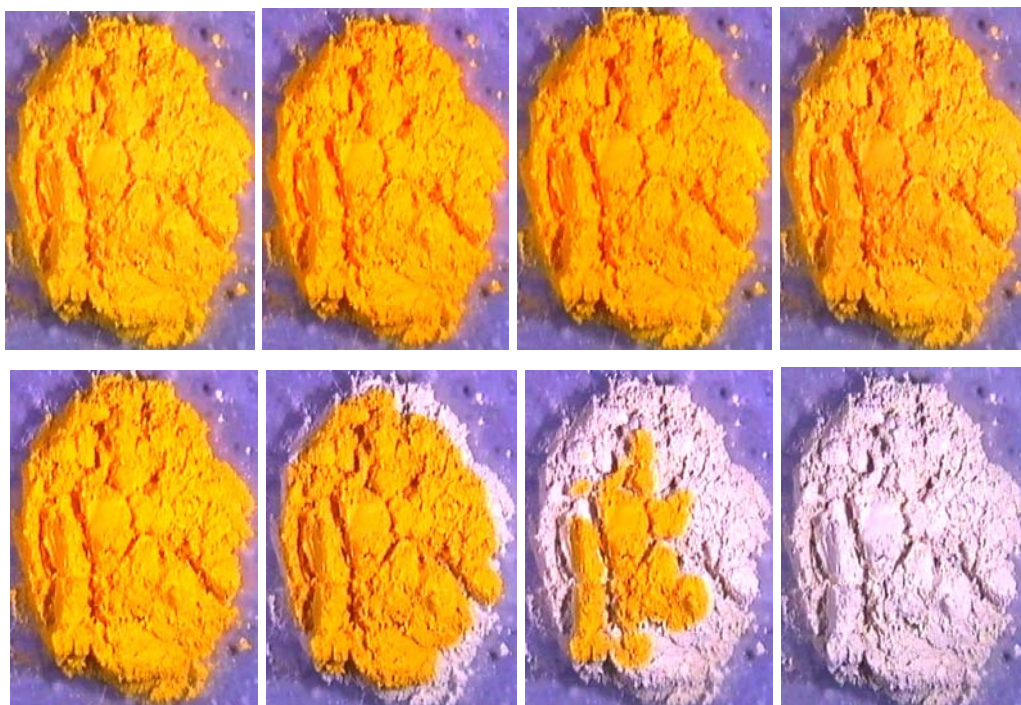


Abb. 3.35: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')].

Im Falle des thermischen Abbaus der Verbindung Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] wandelt sich die gelb gefärbte Ausgangsverbindung direkt in weisses Cu(I)I um (Abb. 3.36).

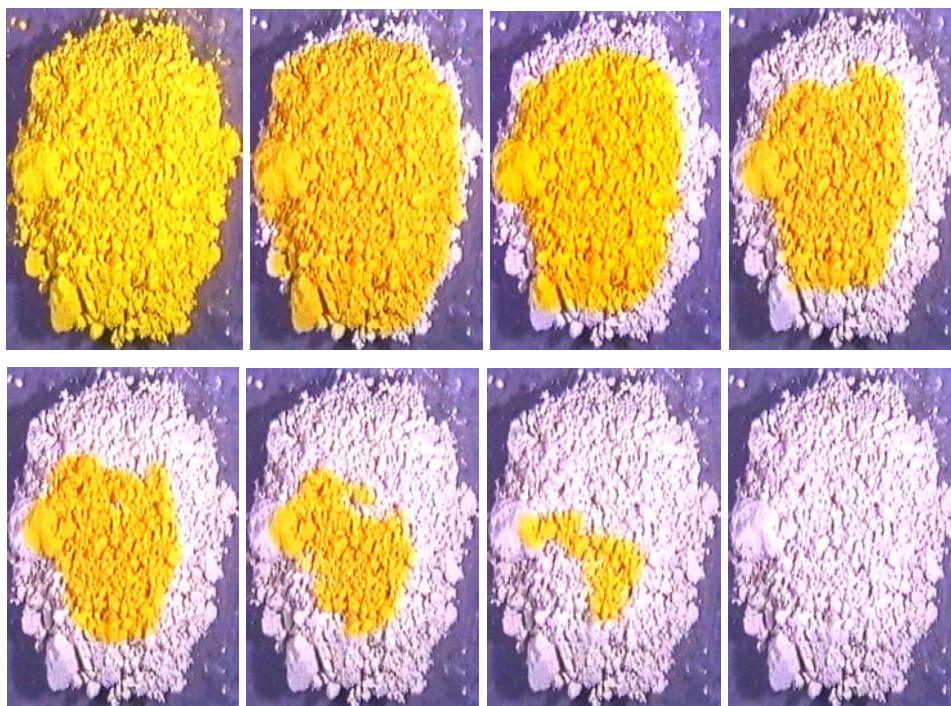


Abb. 3.36: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')].

3.3.4 UV-Vis-Untersuchungen

Die Verbindungen wurden zusätzlich mit der UV-Vis-Spektroskopie untersucht (Abb. 3.37 und 3.38). Es fällt auf, dass das Absorptionsmaximum für die 1:1-Verbindung Poly[CuBr(μ₂-2,3-DimethylpyrazinN,N')] im Vergleich zu dem der 2:1-Verbindung [Cu₂Br₂(2,3-Dimethylpyrazin)] geringfügig zu höheren Wellenlängen, d. h. rotverschoben ist. Werden die λ_{max}-Werte der 2:1-Verbindungen verglichen, so zeigt sich, dass diese von der Bromidverbindung zur Iodidverbindung hin abnehmen.

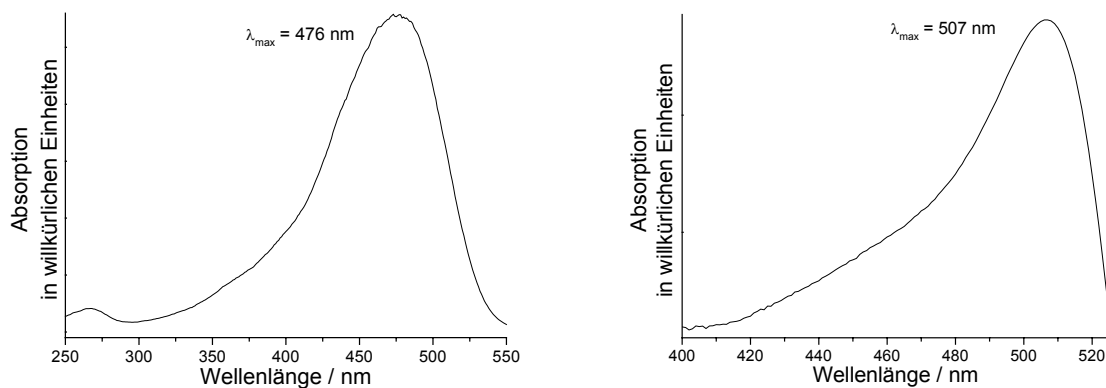


Abb. 3.37: UV-Vis-Spektren von Poly[CuBr(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (links) und von [Cu₂Br₂(2,3-Dimethylpyrazin)] (rechts).

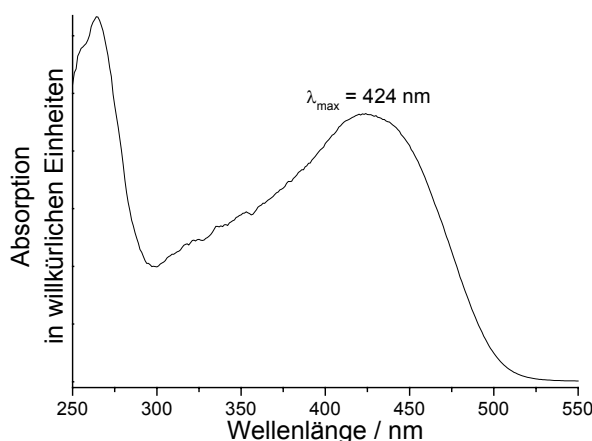


Abb. 3.38: UV-Vis-Spektrum von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')].

3.4 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupferhalogeniden mit 2,6-Dimethylpyrazin

3.4.1 Darstellung der Verbindung

Poly[CuI(μ-2,6-Dimethylpyrazin-N)]

Cu(I)I [27] (360.3 mg, 1.9 mmol) wurde mit 2,6-Dimethylpyrazin (116 mg, 1.1 mmol) in 6 ml Acetonitril drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der gelb gefärbte mikrokristalline Rückstand wurde anschließend über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit wurde durch Röntgen-Pulverbeugung und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 84.7%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 14.74, N: 5.73, H: 1.65; gefunden: C: 14.98, N: 5.70, H: 1.81.

Einkristalle wurden durch Reaktion von Cu(I)I [27] (95.75 mg, 0.5 mmol) mit 2,6-Dimethylpyrazin (108 mg, 1 mmol) in 6 ml Acetonitril erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden zwei Tage unter solvothermalen Bedingungen in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz auf 120 °C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 3°C/h abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus dem Teflongefäß gespült, über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Niederschlag bestand aus wenigen gelb gefärbten Kristallen.

3.4.2 Kristallstrukturen der Verbindungen

Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.18). Im Gegensatz zu den in diesem Kapitel schon beschriebenen 2:1-Verbindungen mit CuI, wird hier ein Verhältnis von 1:1 zwischen Kupfer(I)iodid und dem Stickstoffliganden gefunden. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Kupferatom, ein Iodatome sowie ein 2,6-Dimethylpyrazin-Ligand in allgemeiner Lage. Die Kupferatome sind von drei Iodatomen und einem Stickstoffatomen der 2,6-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 3.39). Die Cu-I-Bindungslängen liegen zwischen 2.6346 (6) und 2.589 (6) Å, die Cu-N-Bindungslänge beträgt 2.057 (3) Å (Tab. 3.19). Die X-Cu-X-Bindungswinkel mit X = I, N haben einen Betrag zwischen 103.59 (2) und 117.40 (2) °.

Tab. 3.18: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)].

a/Å	4.1674 (4)	$\alpha/^\circ$	90
b/Å	27.449 (3)	$\beta/^\circ$	97.26 (2)
c/Å	7.6210 (9)	$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	864.7 (2)	Z	4

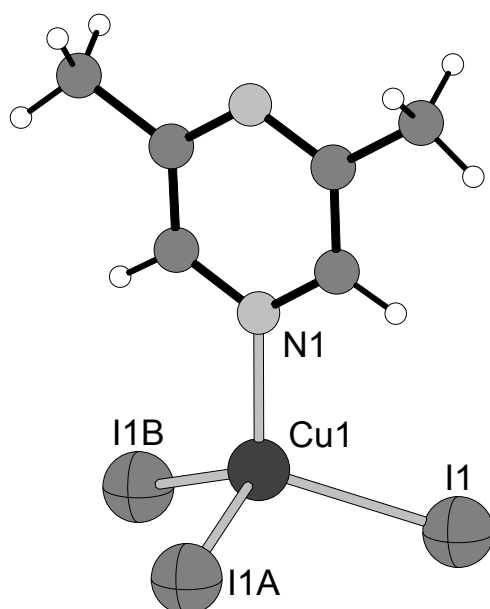


Abb. 3.39: Koordination der Kupferatome in den Kristallstruktur von Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)] mit Nummerierung (Cu = ●, I = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

Die Kupfer- und Iodatome sind über gemeinsame Iodatome zu Doppelketten miteinander verküpft. Die 2,6-Dimethylpyrazin Liganden wirken in dieser Struktur nicht als verbrückende Liganden sondern sind nur mit einem der beiden N-Donoratomen an die Kupferatome koordiniert. Es wird daher nur ein 1-dimensionales Koordinationspolymer gefunden, in dem die Ketten entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen (Abb. 3.40).

Tab. 3.19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)].

Cu(1)-N(1)	2.057(3)	Cu(1)-I(1A)	2.6346(6)
Cu(1)-I(1B)	2.6445(5)	Cu(1)-I(1)	2.6589(6)
Cu(1)-Cu(1B)	2.7430(9)	Cu(1)-Cu(1A)	2.9092(10)
N(1)-Cu(1)-I(1A)	107.64(8)	N(1)-Cu(1)-I(1B)	108.06(8)
I(1A)-Cu(1)-I(1B)	117.391(19)	N(1)-Cu(1)-I(1)	106.21(8)
I(1A)-Cu(1)-I(1)	113.326(19)	I(1B)-Cu(1)-I(1)	103.588(18)

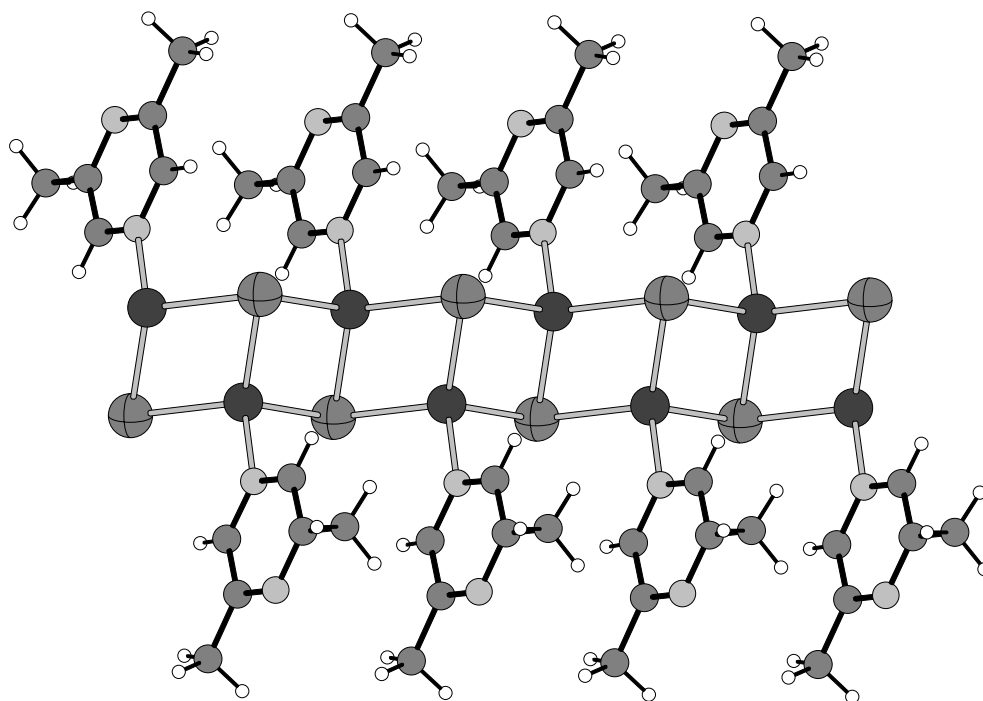


Abb. 3.40: Kristallstruktur von Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)] mit Blick auf die Ketten (Cu = ●, I = ◐, N = ◑, C = ●, H = ○).

3.4.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindung

Untersuchungen mit der DTA-TG-MS

Bei der thermischen Zersetzung der 1:1 Verbindung Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)] wird nur ein endothermes Signal bei einer Peaktemperatur von 164 °C beobachtet, welches mit einem Massenverlust von 36,2% in der Thermogravimetrie-Kurve verbunden ist (Abb. 3.41). Bei dieser Reaktion ist ausschliesslich eine Abgabe von 2,6-Dimethylpyrazin ($m/z = 108$) zu detektieren (Abb. 3.41). Der experimentelle Massenverlust ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem, welcher für den Verlust der gesamten 2,6-Dimethylpyrazin-Liganden berechnet wird ($\Delta m_{\text{theo}}(-2,6\text{-Dimethylpyrazin}) = 36,2\%$). Das Endprodukt dieser Reaktion wurde mit der Röntgen-Pulverbeugung als Cu(I) identifiziert [33].

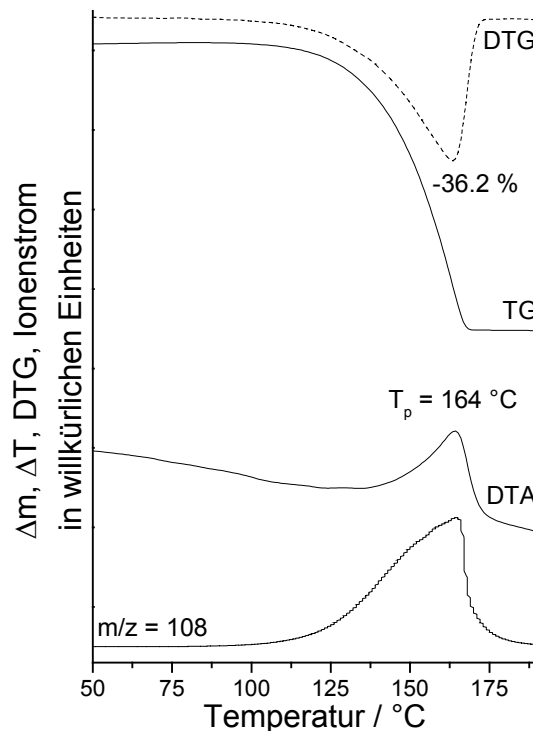


Abb. 3.41: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)] (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al_2O_3 -Tiegel).

Auch heizratenabhängige Thermogravimetriemessungen geben keinerlei Hinweise auf eine kompliziertere Reaktion (Abb. 3.42).

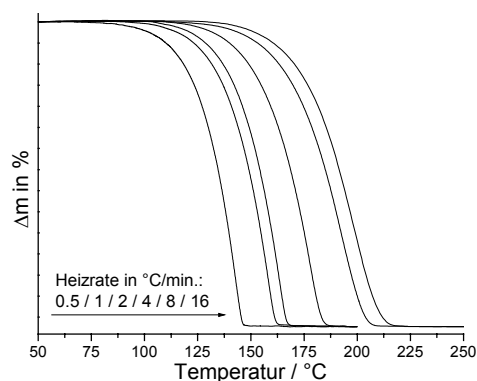


Abb. 3.42: Heizratenabhängige TG-Kurven für Poly[CuI(μ-2,6-Dimethyl-pyrazin-N)].

Untersuchungen mit temperaturlösender Röntgen-Pulverbeugung

Um weitere Reaktionsschritte auszuschließen, wurden zusätzliche Untersuchungen mit der temperaturlösenden Röntgen-Pulverbeugung durchgeführt (Abb. 3.43). Beim Aufheizen von Poly[CuI(μ₂-2,6-Dimethylpyrazin-N)] wird jedoch nur bei etwa 200°C die Abbaureaktion zum Cu(I) beobachtet (Abb. 3.43) [33].

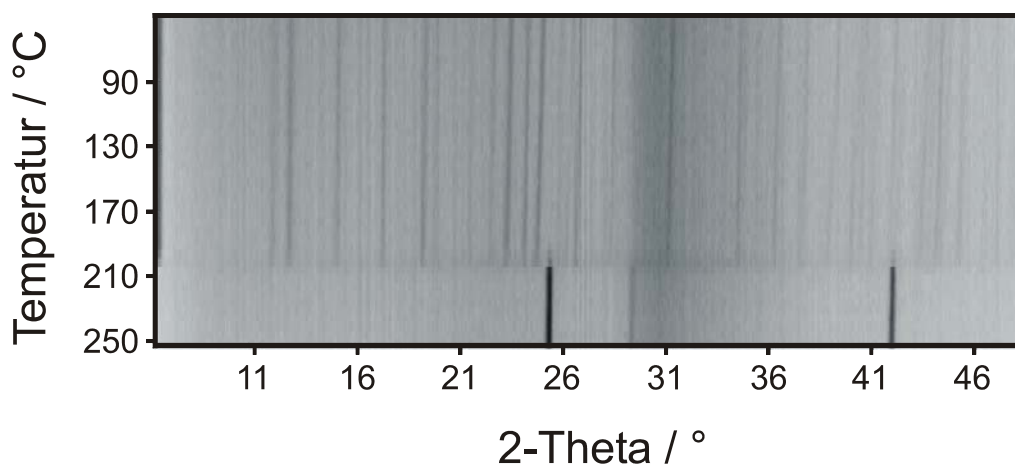


Abb. 3.43: Temperaturlösende Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Poly[CuI(μ-2,6-Dimethylpyrazin-N)] gemessen in Transmissionsgeometrie (Cu-Kα-Strahlung; gepulverte Einkristalle; Glaskapillare, statische Luftatmosphäre; Heizrate 5°C/min.; Aufnahme der Diffraktogramme alle 5°C).

Untersuchungen mit der DDK

Wird Poly[CuI(μ-2,6-Dimethylpyrazin-N)] mit der dynamischen Differenz-Kalorimetrie untersucht, wird ausschließlich ein endothermes Signal bei 226°C gefunden (Abb. 3.44). Die damit verbundene Wärmetönung beträgt 275,6 J/g.

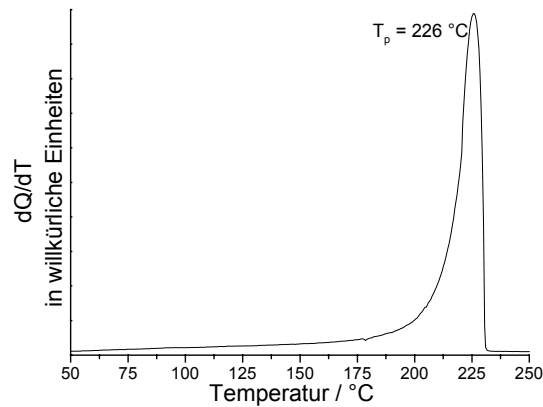


Abb. 3.44: DDK-Kurve von Poly[Cu(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)] (Heizrate 3 °C/min.; dynamische Stickstoffatmosphäre (60 ml/min.); offene Al-Tiegel).

Untersuchungen mit der Thermomikroskopie

Wird Poly[Cu(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)] aufgeheizt, so wandelt sich die gelb gefärbte Ausgangsverbindung direkt in das weiss gefärbte Cu(I) um (Abb.3.45).

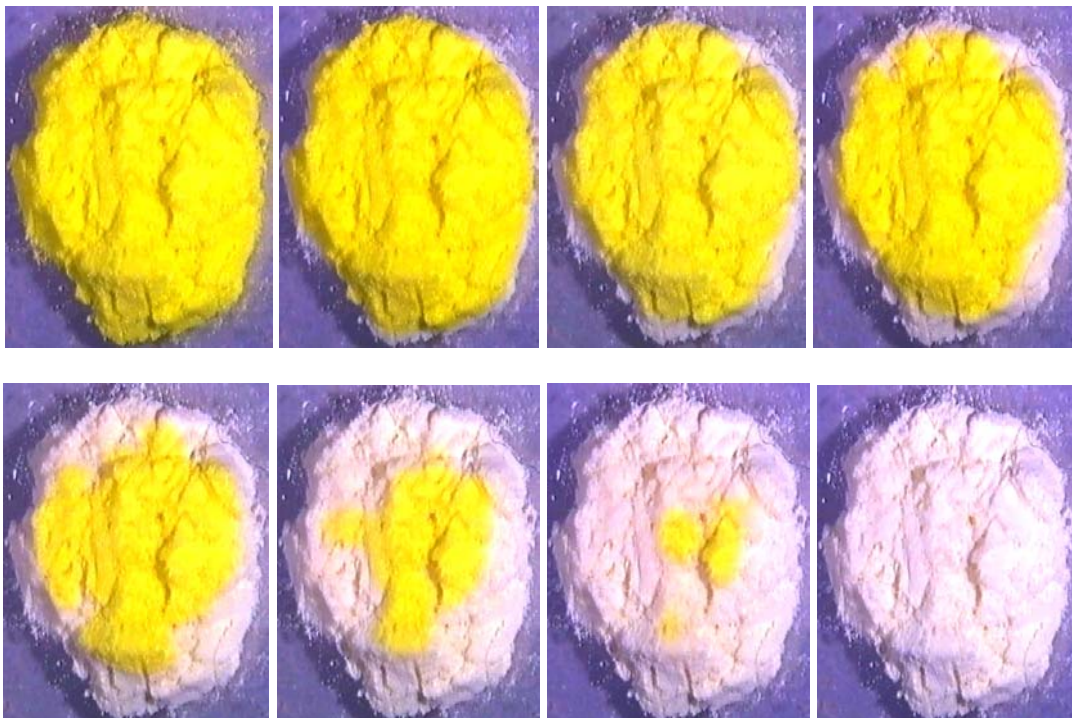


Abb. 3.45: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[Cu(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)].

3.4.4 UV-Vis-Untersuchungen

Das UV-Vis-Spektrum von Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)] zeigt ein Absorptionsmaximum bei 440 nm, welches im Einklang mit der gelben Farbe der Verbindung ist (Abb. 3.46).

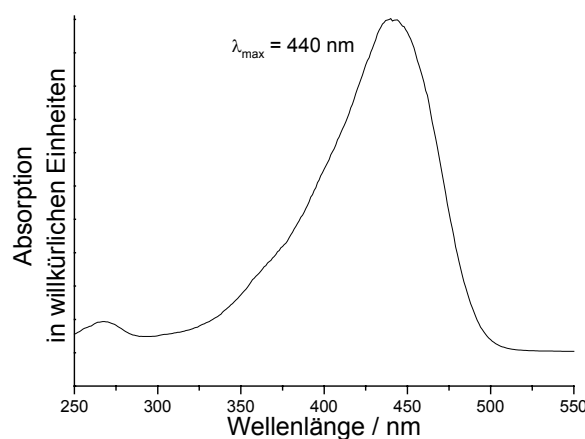


Abb. 3.46: UV-Vis-Spektrum von Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)].

3.5 Überlegungen zu den synthetischen, strukturellen und Eigenschafts-Aspekten dieser Verbindungsklasse

Aus den hier vorgestellten Untersuchungen zur Darstellung, Struktur und thermischen Eigenschaften der Kupfer(I)halogenid-Koordinationspolymere mit 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin lassen sich einige allgemeine Trends zur Synthese, Struktur und Eigenschaften dieser Verbindungsklasse ableiten, die auch durch andere Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen bestätigt werden.

Was die synthetischen Aspekte dieser Verbindungsklasse angeht, so zeigt sich, dass sich die aminreicheren 1:1-Verbindungen mit CuCl und CuBr wesentlich leichter bilden als mit CuI, wohingegen für die aminärmeren 2:1-Verbindungen ein umgekehrter Trend beobachtet wird. Die Stabilität der 1:1-Verbindungen sollte somit vom CuCl zum CuI hin abnehmen, während die der 2:1-Verbindungen vom CuCl zum CuI hin zunimmt. Da die unterschiedlichen Verbindungen in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen, lässt sich auch Schlussfolgern, dass in Lösung für CuCl das Gleichgewicht auf der Seite der aminreicheren, für CuI auf der Seite der aminärmeren Verbindungen liegt.

Eine einfache, plausible jedoch rein qualitative Erklärung hierfür kann auf der Basis des HSAB-Prinzips gegeben werden. In den meisten 1:1-Verbindungen werden CuX-

Einfachketten oder $(\text{CuX})_2$ -Dimere gefunden, in denen die Kupferatome von zwei Stickstoffatomen des organischen Liganden sowie zwei Halogenatomen umgeben sind. In den aminärmeren 2:1-Verbindungen werden fast ausschliesslich CuX -Doppelketten gefunden, in denen die Kupferatome von drei Halogenatomen und einem Stickstoffatom der N-Donorliganden koordiniert ist. Nach dem HSAB-Prinzip führen Reaktionen von „harten“ Säuren und „harten“ Basen und von „weichen“ Säuren und „weichen“ Basen zu stabileren Verbindungen, während die Kombination „hart“ und „weich“ zu weniger stabilen Verbindungen führt. Da das Kupfer(I)kation eine weiche Lewis-Säure, das Stickstoffatom eine harte Lewis-Base ist und die Weichheit der Halogene vom Chlor zum Iod hin zunimmt, sollten vor allem die CuI -Verbindungen besonders stabil sein, in denen die Kupferatome von möglichst vielen Halogenatomen umgeben sind. Dies ist überwiegend in den aminarmen Verbindungen der Fall. Nimmt die Anzahl der N-Donatoren ab, so spielt auch der Einfluss der Art der Halogenatome eine immer geringer werdende Rolle. Warum dann die Verbindungen mit CuCl besonders stabil sind, kann mit Hilfe dieses einfachen Prinzips jedoch nicht erklärt werden.

In jedem Fall zeigen die Ergebnisse, dass die Stabilität dieser Verbindungen direkt mit der Anzahl der N-Donoratome an den Kupferzentren zusammenhängt. Damit wird auch offensichtlich, dass die Stöchiometrie nicht der bestimmende Faktor ist. Bei der Reaktion mit 2,6-Dimethylpyrazin konnte nur eine 1:1-Verbindung mit CuI erhalten werden. Im Gegensatz zu den meisten der aminreichen 1:1-Verbindungen werden hier CuX -Doppelketten gefunden, in denen die Kupferatome von drei Halogenatomen und einem Stickstoffatom des N-Donorliganden umgeben sind (Tab. 3.21).

Die Isolierung dieser Verbindung zeigt jedoch auch, dass die Struktur und Stabilität dieser Verbindungen auch von den koordinierenden Eigenschaften der Stickstoffliganden abhängen. Im Falle der Verbindungen mit Dimethylpyrazin hängen diese wiederum von der Position der sterisch anspruchsvollen Methylgruppen ab. Betrachtet man die Anzahl der Strukturen, die für die drei unterschiedlich substituierten Dimethylpyrazin-Liganden erhalten wurden, so fällt auf, dass mit 2,5-Dimethylpyrazin die meisten Verbindungen erhalten wurden (Tab. 3.21). Die geringere sterische Behinderung durch die Methylgruppen des 2,5-Dimethylpyrazins im Vergleich zum 2,3- und 2,6-Dimethylpyrazin kann hierfür als Ursache angeführt werden.

Tab. 3.20: Ausgewählte Strukturparameter der Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden und 2,3-, 2,5- sowie 2,6-Dimethylpyrazin.

Verbindung	CuX/Ligand	CuX-Substruktur	Dimensionalität
Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	1:1	Helix	3-d
Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	1:1	Dimer	2-d
Poly[Cu ₂ Br ₂ (μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	2:1	Doppelkette	2-d
Poly[Cu ₂ I ₂ (μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	2:1	Doppelkette	2-d
Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]	1:1	Dimer	2-d
Poly[Cu ₂ I ₂ (μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]	2:1	Doppelkette	2-d
Poly[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)]	1:1	Doppelkette	1-d

Die sterische Hinderung durch die Methylgruppen im 2,6-Dimethylpyrazin ist im Vergleich zu der in den anderen beiden Basen am grössten, da hier die beiden Methylgruppen in direkter Nachbarschaft zu einem der beiden Stickstoffatome liegen und dieses stark abschirmen.

Weiterhin scheint auch die Grösse der Halogenatome einen Einfluss auf die Bildung und die Stabilität dieser Verbindungen zu haben. Da der Radius der Halogenatome bzw. Halogenidanionen vom Chlor über Brom zum Iod hin zunimmt, nimmt auch der CuX-Abstand in dieser Richtung zu und der sterische Einfluss großer Substituenten im Liganden ab. Die Bildung von Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Basen wird somit erleichtert. Dies könnte der Grund dafür sein, dass mit 2,6-Dimethylpyrazin nur die Verbindung mit CuI isoliert werden konnte.

Damit verbunden sind vermutlich auch die Bedingungen zur Darstellung von Einkristallen. Eine Nebenreaktion die bei der Darstellung derartiger CuX-Koordinationspolymere insbesondere bei langen Reaktionszeiten auftritt ist die Oxidation der Kupfer(I)kationen zu Kupfer(II)kationen. Die Oxidationsempfindlichkeit nimmt vom Iod zum Chlor hin zu. Schon bei der Darstellung von Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] fällt auf, dass bei längerer Reaktionszeit eine Oxidation eintritt und sich die Reaktionslösung grün verfärbt. In Kapitel 5.7 ist eine Einkristallstruktur beschrieben, die hierdurch entstanden ist. Um phasenreine Proben zu erhalten, muss sehr darauf geachtet werden, dass der Zeitpunkt bei dem die Reaktion zu dem erwünschten Produkt abgeschlossen ist und noch keine Oxidation eingesetzt hat genau bekannt ist. Mit 2,3- und 2,6-Dimethylpyrazin konnten auf diesem Wege keine Einkristalle erhalten werden. Die sterische Hinderung durch die Methylgruppen scheint so gross zu sein, dass eine Oxidation von Cu(I)Cl zu schnell einsetzt. Werden die Ausgangsprodukte unter Luftausschluss in Glasampullen umgesetzt, so ist es gelungen bei der Reaktion von Cu(I)Cl mit 2,3-Dimethylpyrazin einen

Einkristall zu erhalten (Kap. 5.6). Allerdings koordiniert in diesem Fall ein Molekül Acetonitril an die Kupferatome, weshalb dessen Struktur nur aus diskreten Komplexen besteht. Zudem verwittert diese Verbindung sehr schnell und ist daher für weitere Untersuchungen ungeeignet. Im Vergleich zu Cu(I)Cl ist Cu(I)Br schon wesentlich geringer oxidationsempfindlich. Hier konnten sowohl mit 2,3-Dimethylpyrazin als auch mit 2,5-Dimethylpyrazin Verbindungen erhalten werden. Mit Cu(I)I konnten mit allen drei Basen Einkristalle erhalten werden.

Die unterschiedliche Stellung der Methylgruppen in den drei Liganden hat auch einen Einfluss auf die CuX-Substruktur sowie die Topologie der Koordinationsnetzwerke. In allen 1:1- und 2:1-Verbindungen mit 2,3- und 2,5-Dimethylpyrazin sind die Kupferatome durch die Liganden miteinander verbunden. Dies führt beispielsweise in den 2:1-Verbindungen zu CuX-Doppelketten, welche zu Schichten verbunden sind. Die 1:1-Verbindung aus CuI und 2,6-Dimethylpyrazin hingegen besteht schon aus CuX-Doppelketten, da hier die Liganden nicht verbrückend wirken.

Was die thermische Reaktivität dieser Verbindungen angeht, so findet sich kein einfacher Zusammenhang zwischen den Strukturen der aminreicheren Ausgangsverbindungen und den Strukturen der aminärmeren Endverbindungen. Es findet sich auch kein einfacher Zusammenhang zwischen den Strukturen der aminreichen Verbindungen und ihrer thermischen Reaktivität oder Stabilität. In den meisten Fällen bilden die aminärmeren 2:1-Verbindungen welche aus CuX-Doppelketten bestehen keine weiteren aminärmeren Verbindungen. Dennoch sind auch hier zum ersten Mal Ausnahmen von dieser Regel gefunden worden.

3.6 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)pseudohalogeniden mit Dimethylpyrazinen

3.6.1 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)thiocyanat mit Dimethylpyrazinen

3.6.1.1 Darstellung der Verbindungen

Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)

Cu(I)SCN (202 mg, 1.7 mmol) wurde mit 2,3-Dimethylpyrazin (250 mg, 2.3 mmol) in 6 ml Acetonitril drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und der gelb gefärbte und mikrokristalline Rückstand anschließend über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit wurde mit Röntgen-Pulverbeugung und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 78.3%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 27.34, N: 15.94, H: 2.29; gefunden: C: 28.1, N: 15.71, H: 2.23.

Gelb gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von Cu(I)SCN (60.75 mg, 0.5 mmol) und 2,3-Dimethylpyrazin (108 mg, 1 mmol) mit 4 ml Acetonitril in einem Rollrandglas innerhalb von zwei Tagen erhalten, wobei der Ansatz nicht gerührt werden darf.

Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)

Cu(I)SCN (183.1 mg, 1.5 mmol) wurde mit 2,5-Dimethylpyrazin (210 mg, 2 mmol) in 12 ml Acetonitril zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und der gelb gefärbte und mikrokristalline Rückstand anschließend über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit wurde mit Röntgen-Pulverbeugung und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 81.1%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 27.34, N: 15.94, H: 2.29; gefunden: C: 27.25, N: 15.72, H: 2.38.

Einkristalle wurden durch Reaktion von Cu(I)SCN (60.74 mg, 0.5 mmol) mit 2,5-Dimethylpyrazin (75 mg, 0.7 mmol) in 6 ml Acetonitril erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einem Rollrandgläschen innerhalb eines Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz auf 90 °C erhitzt und nach sechs Tagen mit einer Abkühlrate von 3°C/h abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus dem

Rollrandgläschen gespült, über einen Porzellanfildertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Niederschlag bestand aus einigen gelb gefärbten Kristallen.

3.6.1.2 Kristallstrukturen der Verbindungen

Die 2:1 Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.21). Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Kupferatom und ein Thiocyanatanion in allgemeiner Lage sowie einen 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden, welcher sich auf einer zweizähligen Drehachse befindet. Die Kupferatome sind jeweils von zwei Schwefelatomen sowie einem Stickstoffatom von drei symmetrieequivalenten Thiocyanatanionen und einem Stickstoffatom des 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden stark verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 3.47).

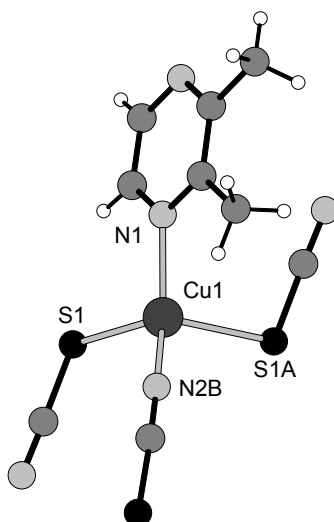


Abb. 3.47: Koordination der Kupferatome in der Struktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) mit Nummerierung (Cu = ●, S = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

Jedes Schwefelatom der Thiocyanatanionen überbrückt zwei symmetrieequivalente Kupferatome, welche in der Richtung der freien Elektronenpaare orientiert sind. Die Stickstoffatome der Thiocyanatanionen hingegen sind linear an nur ein Kupferatom gebunden (Abb. 3.48 oben). Die Kupferatome werden durch die Thiocyanatanionen über eine μ -N,S-Koordination verbunden. Die Cu-N-Bindungslängen von 1.933 (3) und 2.031 (3) Å und die Cu-S-Bindungslängen von 2.472 (2) und 2.475 (2) Å sind im Bereich von

den Werten, welche in anderen Cu(I)SCN-Koordinationspolymeren gefunden werden [6-9,36-39] (Tab.3.22).

Tab. 3.21: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

a/Å	13.7369 (9)	$\alpha/^\circ$	90
b/Å	7.6683 (4)	$\beta/^\circ$	104.452 (7)
c/Å	11.1280 (7)	$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	1135.07 (12)	Z	4

Tab. 3.22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) der Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

Cu(1)-N(2 $^\circ$)	1.933(3)	Cu(1)-N(1)	2.031(3)
Cu(1)-S(1)	2.4729(11)	Cu(1)-S(1A)	2.4754(11)
Cu(1)-Cu(1A)	2.9131(11)		
N(2A)-Cu(1)-N(1)	138.60(14)	N(2A)-Cu(1)-S(1)	102.83(11)
N(1)-Cu(1)-S(1)	99.74(9)	N(2A)-Cu(1)-S(1A)	105.45(12)
N(1)-Cu(1)-S(1A)	99.92(9)	S(1)-Cu(1)-S(1A)	107.87(3)

Als CuSCN-Substruktur werden Cu₂S₂-Quadrate gefunden, die auf einem Inversionszentrum liegen. Diese Cu₂S₂-Quadrate werden durch Thiocyanatanionen zu sechzehngliedrigen Ringen verbunden. Hierdurch entstehen CuSCN-Schichten, welche parallel zu (100) angeordnet sind (Abb. 3.48 oben). Da die Cu₂S₂-Quadrate nahezu senkrecht zu den sechzehngliedrigen Ringen ausgerichtet sind, sind die Schichten gewellt und zeigen einen „zick-zack“-artigen Aufbau (Abb. 3.48 unten).

Die CuSCN-Schichten werden über eine μ_2 -N,N'-Koordination durch die Stickstoffatome der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden zu einem dreidimensionalen Koordinationsnetzwerk verbunden (Abb. 3.49). Durch diese Anordnung entstehen Kanäle, die aus achtzehngliedrigen CuSCN(2,3-Dimethylpyrazin)₄-Ringen aufgebaut sind (Abb. 3.49).

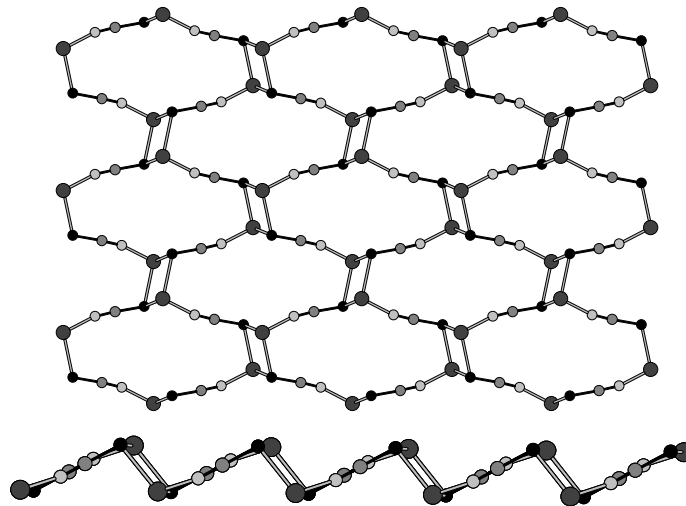


Abb. 3.48: Blick auf die CuSCN-Substruktur der Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]₂-di-Kupfer(I) in Richtung der kristallographischen a- (oben) und b-Achse (unten) (Cu = ●, S = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

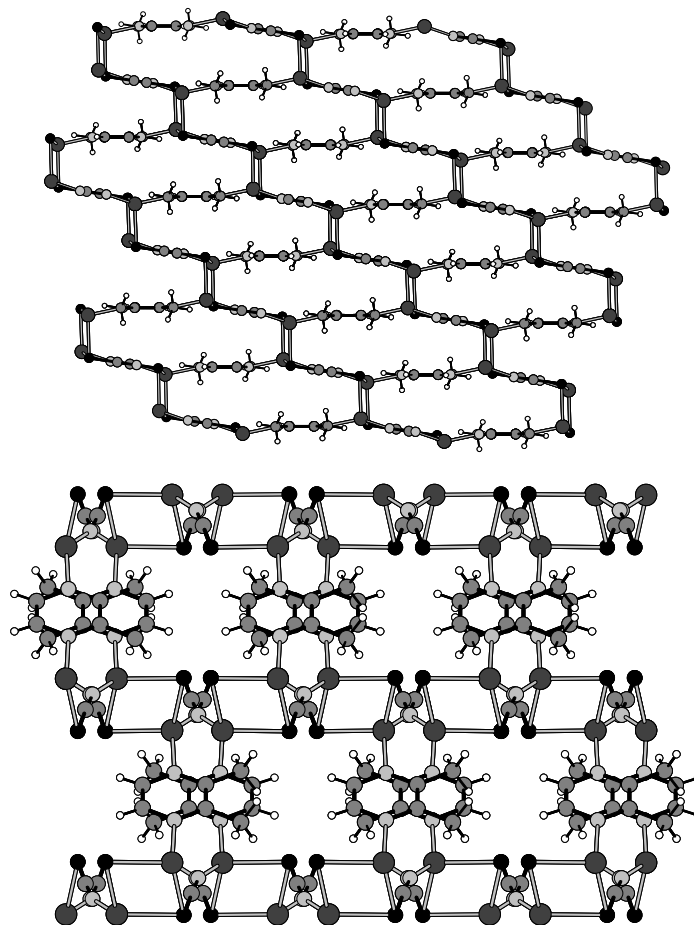


Abb. 3.49: Blick auf die Struktur der Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]₂-di-Kupfer(I) in Richtung der kristallographischen a- (oben) und c-Achse (unten) (Cu = ●, S = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

Die 2:1-Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.23). Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Kupferatom und ein Thiocyanatanion in allgemeiner Lage sowie ein 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden, welcher sich auf einem Inversionszentrum befindet. Die Kupferatome sind jeweils von zwei Schwefelatomen sowie einem Stickstoffatom von drei symmetrieequivalenten Thiocyanatanionen und einem Stickstoffatom des 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 3.50)

Tab. 3.23: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

$a/\text{\AA}$	5.709 (1)	$\alpha/^\circ$	90
$b/\text{\AA}$	6.9441 (8)	$\beta/^\circ$	577.43(16)
$c/\text{\AA}$	14.591 (3)	$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	577.43 (16)	Z	2

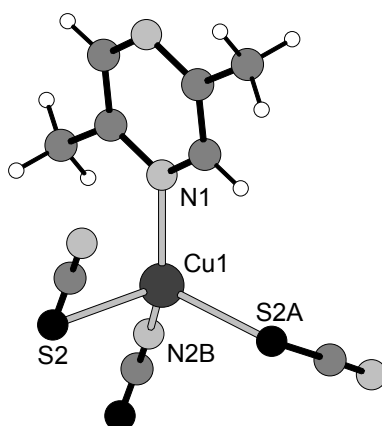


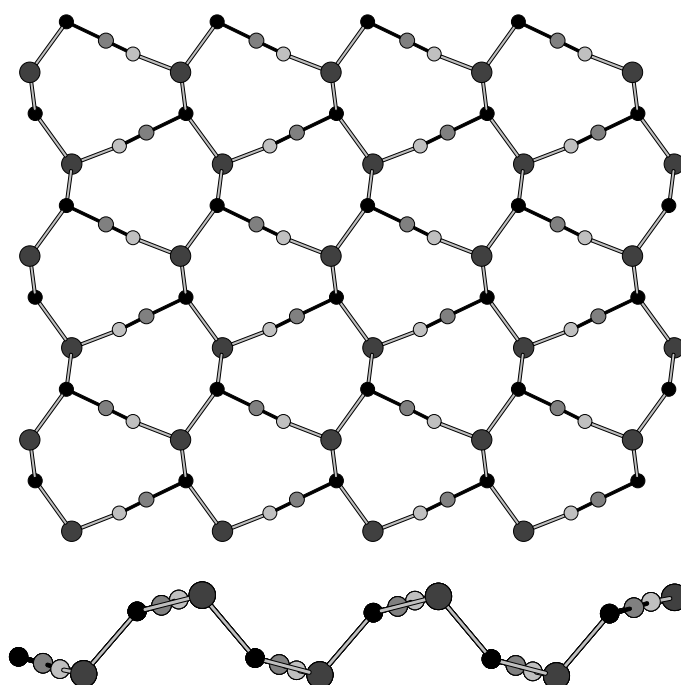
Abb. 3.50: Koordination der Kupferatome in der Struktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) mit Nummerierung (Cu = ●, S = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

Die Cu-N-Bindungslängen betragen 1.924 (3) und 2.041 (3) Å und sind mit denen vergleichbar, die in Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) gefunden werden. Die Cu-S-Bindungslängen von 2.423 (2) und 2.424 (2) Å sind leicht verlängert (Tab. 3.24). Die X-Cu-X-Bindungswinkel mit X = S, N betragen zwischen 97.12 (9) und 133.4 (2) ° (Tab. 3.24).

Tab. 3.24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

Cu(1)-N(2B)	1.924(3)	Cu(1)-N(1)	2.041(3)
Cu(1)-S(2A)	2.4229(11)	Cu(1)-S(2)	2.4243(10)
N(2B)-Cu(1)-N(1)	133.34(13)	N(2B)-Cu(1)-S(2A)	107.51(10)
N(1)-Cu(1)-S(2A)	105.32(9)	N(2B)-Cu(1)-S(2)	104.29(10)
N(1)-Cu(1)-S(2)	97.12(9)	S(2A)-Cu(1)-S(2)	106.38(3)

Jedes Stickstoffatom der Thiocyanatanionen ist linear mit nur einem Kupferatom verbunden, die Schwefelatome jedoch verbrücken jeweils zwei symmetrieequivalente Kupferatome, die in Richtung der freien Elektronenpaare der Schwefelatome orientiert sind (Abb. 3.51 oben). Die Kupferatome werden durch die Thiocyanatanionen über eine μ_2 -N,S-Koordination verbunden. Dadurch wird eine interessante und neue CuSCN-Substruktur gebildet (Abb. 3.51 oben), die aus zehngliedrigen Ringen besteht und die aus drei Kupferatomen und drei Thiocyanatanionen aufgebaut ist. Jedes Kupferatom und jedes Thiocyanatanion gehört zu jeweils drei unterschiedlichen Ringen. Dabei entstehen Schichten parallel zu (001) (Abb. 3.51 oben). Aufgrund der tetraedrischen Koordination der Kupferatome sind die Schichten gewellt (Abb. 3.51 unten).

**Abb. 3.51:** Blick auf die CuSCN-Substruktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) auf (001) (oben) und entlang der kristallographischen a-Achse (unten) (Cu = ●, S = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

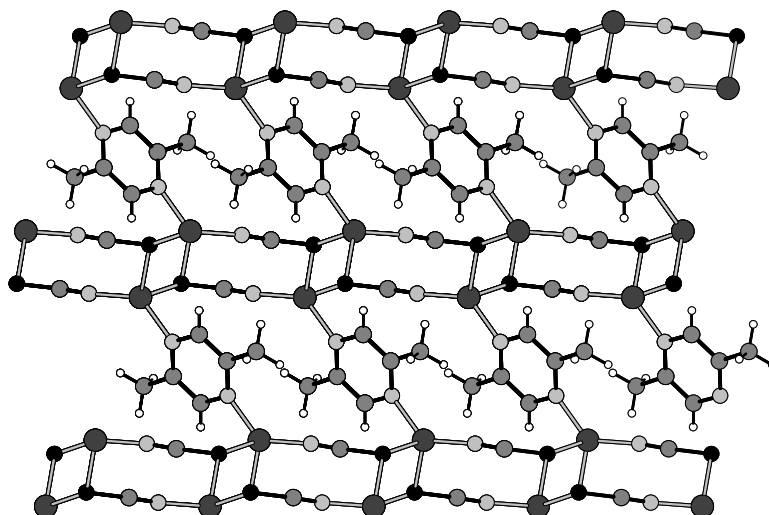


Abb 3.52: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]₂-Kupfer(I) mit Blick auf (010) (Cu = ●, S = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

Die CuSCN-Schichten sind parallel zu (001)-Ebene gestapelt und werden über die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden zu einem dreidimensionalen Koordinationsnetzwerk verknüpft (Abb 3.52). Da jedes dritte Kupferatom innerhalb der CuSCN-Schichten an ein Stickstoffatom der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden koordiniert ist, entstehen Lücken aus achtzehngliedrigen Ringen, deren Raum grössten Teils durch die Methylgruppen der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden ausgefüllt wird (Abb. 3.53).

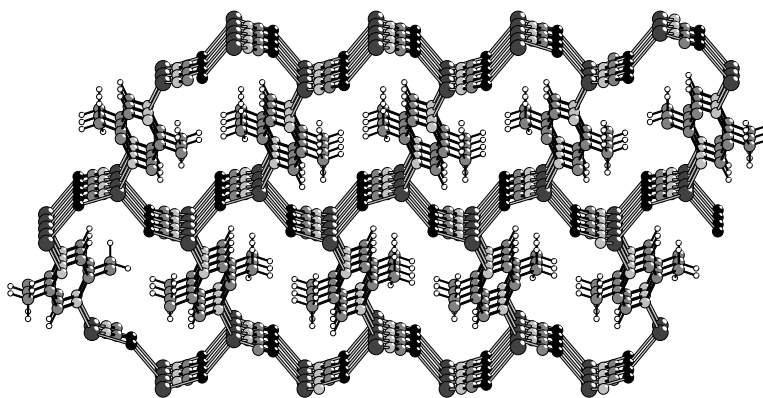


Abb. 3.53: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]₂-Kupfer(I) mit Blick auf (001) (Cu = ●, S = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

3.6.1.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen

Untersuchungen mit der DTA-TG-MS

Beim Aufheizen der Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) sind insgesamt drei TG-Stufen zu beobachten (Abb. 3.54), welche alle mit einem endothermen Signal in der DTA-Kurve verbunden sind. Der experimentelle Massenverlust von 30.3% der ersten TG-Stufe stimmt gut mit dem überein, welcher für den Verlust der gesamten 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden berechnet wird (Δm_{theo} (-2,3-Dimethylpyrazin) = 30.5%). Die simultan durchgeführte MS-Untersuchung unterstützt diese Annahme, da bei der ersten TG-Stufe nur 2,3-Dimethylpyrazin ($m/z = 108$) emittiert wird (Abb. 3.54 links). Auch eine Elementaranalyse des Rückstandes (Tab. 3.25), welcher nach der ersten TG-Stufe durch den Abbruch eines TG-Experimentes isoliert werden konnte, stimmt gut mit den Werten überein, die für reines Cu(I)SCN berechnet werden.

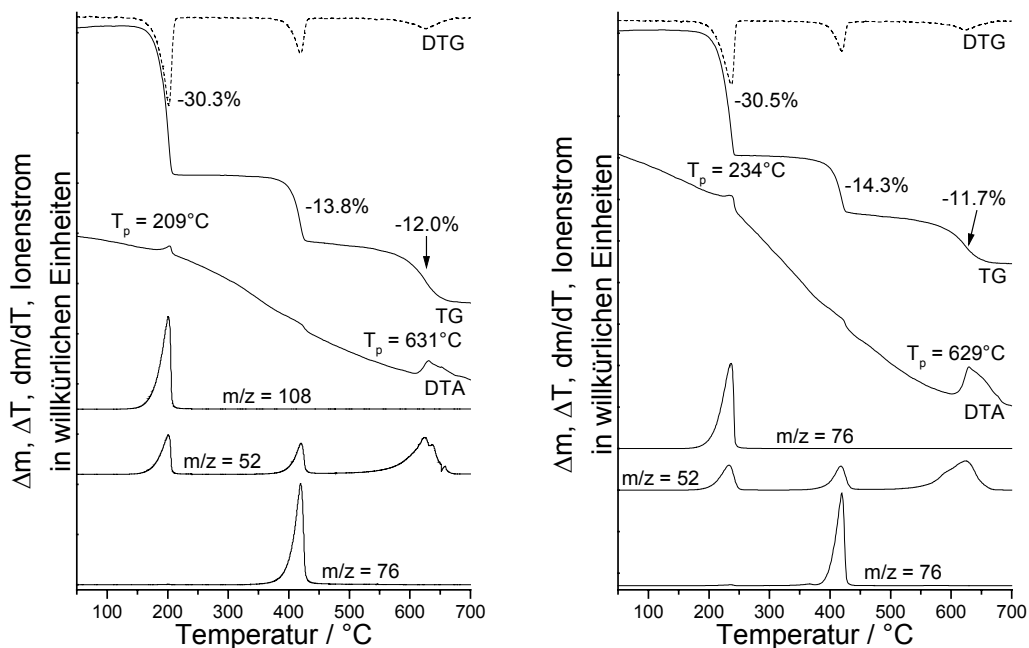


Abb. 3.54: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (links) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts) (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al_2O_3 -Tiegel).

Tab. 3.25: CNS-Gehalte des Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethyl-pyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) nach der ersten TG-Stufe bei 230°C isoliert wurde sowie die für Cu(I)SCN berechneten Werte.

	C	N	S
Experimentell	9.79%	11.48%	22.34%
Berechnet	9.88%	11.52%	22.36%

Bei weiterem Aufheizen zersetzt sich das Cu(I)SCN thermisch in zwei Stufen unter Abgabe von C_2N_2 ($m/z = 52$) und CS_2 ($m/z = 76$) (Abb. 3.54).

Wird Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) aufgeheizt, so wird ein ähnliches thermisches Verhalten wie für Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) gefunden (Abb. 3.54: rechts). Der thermische Ausbau der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden erfolgt bei einer leicht höheren Temperatur von 234°C. Der experimentelle Massenverlust von 30.5% der ersten TG-Stufe stimmt gut mit dem überein, welcher für den Verlust der gesamten 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden berechnet wird ($\Delta m_{\text{theo}}(-2,5\text{-Dimethylpyrazin}) = 30.5\%$).

Die simultan durchgeführte Massenspektrometrie bestätigt, dass nur 2,5-Dimethylpyrazin emittiert wird (Abb. 3.54). Eine Elementaranalyse des Rückstandes (Tab. 3.26), welcher nach der ersten TG-Stufe durch den Abbruch eines TG-Experimentes isoliert werden konnte, stimmt gut mit den Werten überein, die für reines Cu(I)SCN berechnet werden. Somit wird auch hier die Bildung von Cu(I)SCN nach der ersten TG-Stufe bestätigt, welches sich wiederum bei weiterem Aufheizen in zwei Stufen unter Abgabe von C_2N_2 ($m/z = 52$) und CS_2 ($m/z = 76$) thermisch zersetzt (Abb. 3.54).

Tab. 3.26: CNS-Gehalte des Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) nach der ersten TG-Stufe bei 230°C isoliert wurde sowie die für Cu(I)SCN berechneten Werte.

	C	N	S
Experimentell	9.75%	11,48%	22,21%
Berechnet	9.88%	11.52%	22.36%

Um zu überprüfen ob der Reaktionsverlauf von der Geschwindigkeit der beteiligten Reaktionsschritte abhängt und vielleicht doch aminärmere Koordinationspolymere auftreten, wurden heizratenabhängige TG-Messungen durchgeführt (Abb. 3.55). Diese ergeben jedoch keinerlei Hinweise auf weitere Zwischenstufen.

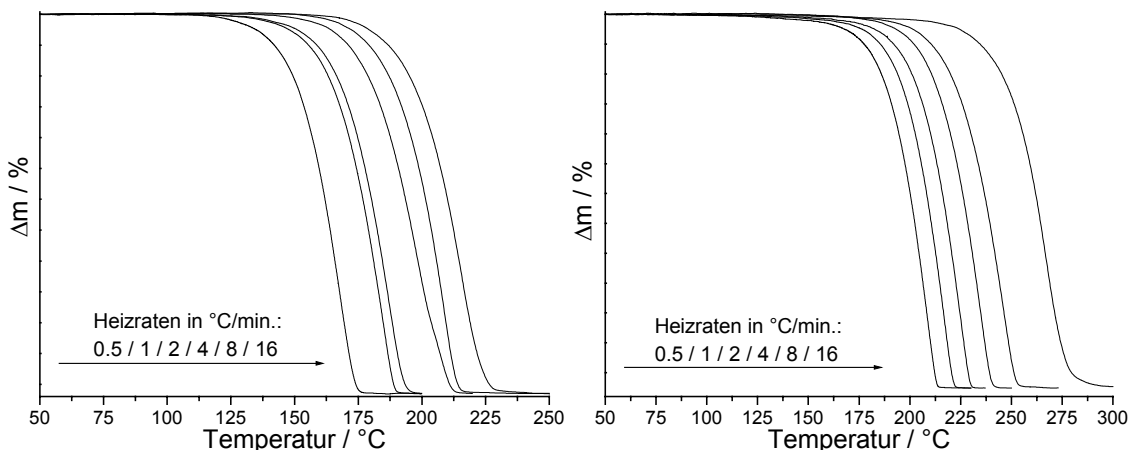


Abb. 3.55: Heizratenabhängige TG-Kurven für Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (links) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts).

Untersuchungen mit temperaturlösender Röntgen-Pulverbeugung

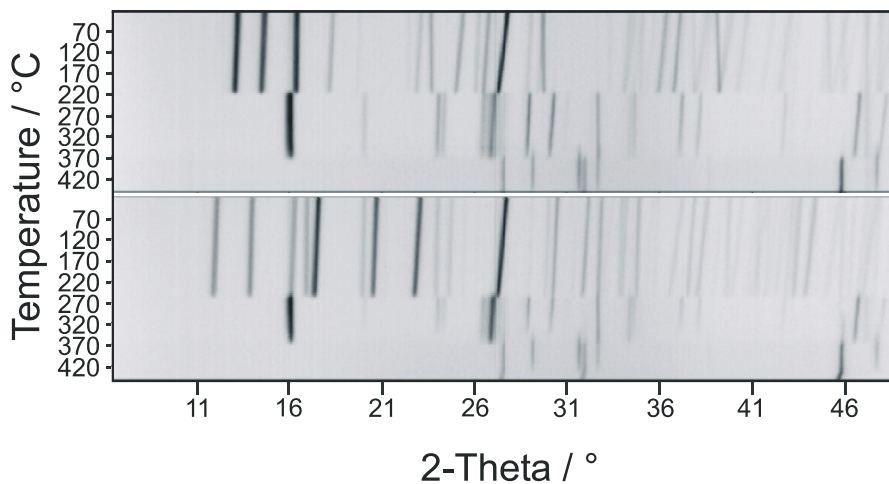


Abb. 3.56: Temperaturlösende Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (oben) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (unten) gemessen in Transmissionsgeometrie (Cu-K α -Strahlung; gepulverte Einkristalle; Glaskapillare, statische Luftatmosphäre; Heizrate 5°C / min.; Aufnahme der Diffraktogramme alle 5°C).

Beim Aufheizen von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) sind bei 220 und bei 250°C Änderungen in den Beugungsdiagrammen zu erkennen, welche auf die Abspaltung der Liganden unter Bildung von CuSCN zurückzuführen sind (Abb. 3.56). Alle weiteren Änderungen sind auf die Zersetzung des intermediär gebildeten CuSCN zurückzuführen. Diese Messungen geben keinerlei Hinweise auf die Bildung weiterer Zwischenphasen.

Untersuchungen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK)

Die Ergebnisse der DDK-Messungen der beiden Verbindungen sind mit den bisherigen Untersuchungen im Einklang (Abb. 3.57). Für beide Verbindungen ist jeweils nur ein endothermes Signal zu erkennen, wobei die Zersetzungstemperatur der Verbindung mit 2,5-Dimethylpyrazin wesentlich höher ist.

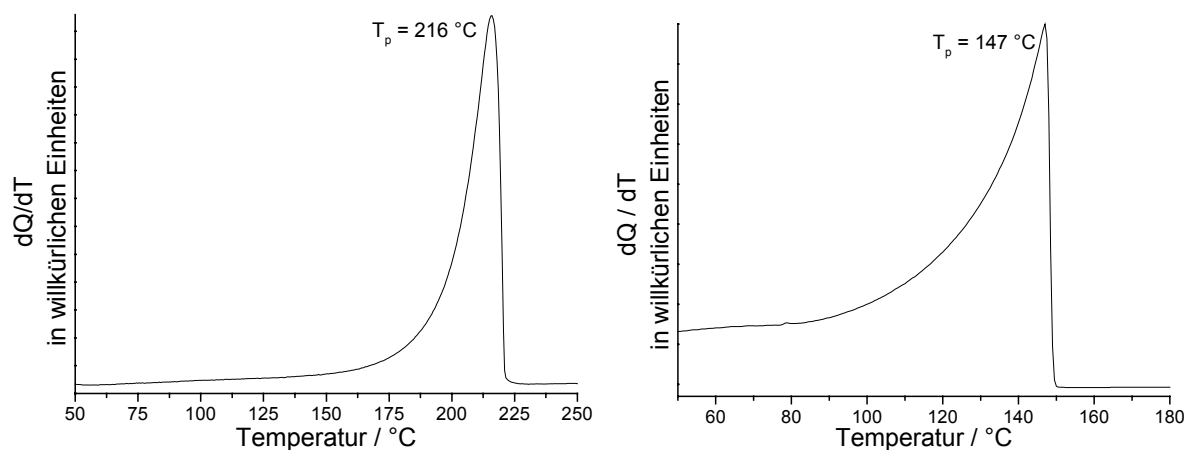


Abb. 3.57: DDK-Kurve von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (links) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts) (Heizrate 3 °C/min.; dynamische Stickstoffatmosphäre (60 ml/min.); offene Al-Tiegel).

Werden die Reaktionswärmen der einzelnen Abbauschritte ermittelt, so zeigt sich, dass der thermische Ausbau der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden weniger Energie benötigt als der der 2,5-Dimethylpyrazin Liganden (Tab. 3.27). Die thermische Stabilität von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) ist somit geringer als die von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

Tab. 3.27: Reaktionswärmern der einzelnen Reaktionsschritte beim thermischen Abbau von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)	1. Peak $T_p = 216 \text{ }^\circ\text{C}$	238.6 J/g
Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)	1. Peak $T_p = 275 \text{ }^\circ\text{C}$	257.6 J/g

Untersuchungen mit der Thermomikroskopie

Beim Aufheizen der beiden Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) ist ausschließlich der Übergang der gelb gefärbten Ausgangsverbindungen in weisses Cu(I)SCN zu erkennen (Abb. 3.58 und 3.59).

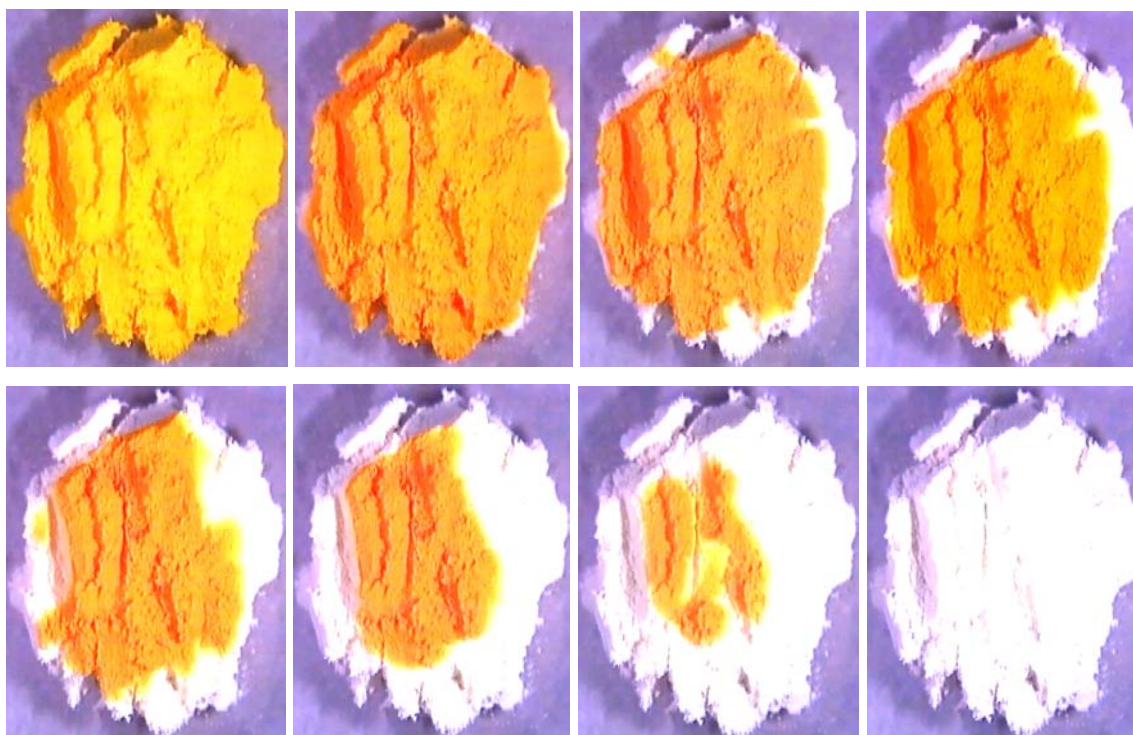


Abb. 3.57: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

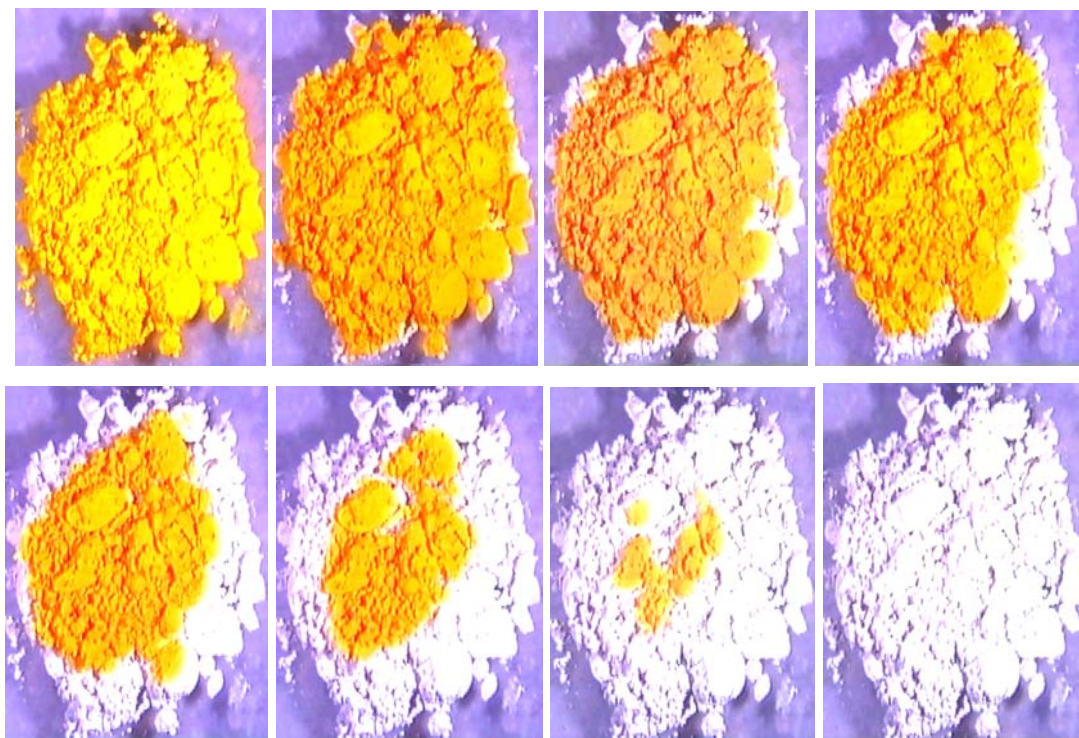


Abb. 3.59: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

3.6.1.4 UV-Vis-Untersuchungen

Die Absorptionsspektren der Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) sind in den Abbildungen 3.60 und 3.61 gezeigt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3.27 zusammengefasst. Beide Verbindungen zeigen drei starke Absorptionsbanden im blauen und im ultravioletten Bereich, worauf die tief gelbe Farbe zurückzuführen ist. Während die einzelnen Übergänge bei Raumtemperatur verschmiert sind, ist es möglich diese bei tieferen Temperaturen aufzulösen. Beide Verbindungen zeigen jeweils 3 Banden, deren Peakmaxima sehr ähnlich sind (Tab. 3.28). Die Banden bei rund 280 nm sind nur als Schultern erkennbar und können Übergängen der Dimethylpyrazin-Liganden zugeordnet werden. Die Zunahme der Absorption unterhalb von $\lambda = 280$ nm entsprechen Übergängen im KBr. Die UV-Bande mit der geringsten Energie sowie die Bande im blauen Spektralbereich werden durch Übergänge innerhalb der Komplexe verursacht. Die Absorptionsspektren sind vergleichbar mit den diffusen Reflektionsspektren des $\text{Cu}_6(\text{di-n-Propylmonothiocarbamat})_6$ für das auch drei Banden mit vergleichbaren Energien beobachtet werden [40].

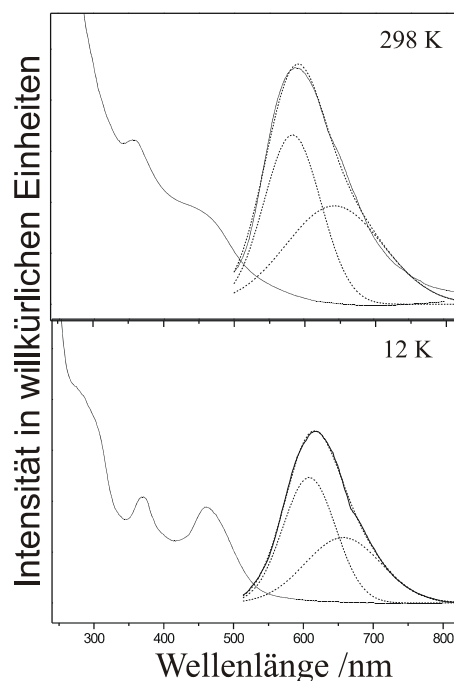


Abb. 3.60: Absorptions- und Emissions-Spektren von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]₂-di-Kupfer(I) bei Raumtemperatur (oben) und bei 12 K (unten). Die Gaussian-Fits und ihre Summe sind als gepunktete Linien dargestellt. Die Intensitäten aller Spektren sind nicht vergleichbar

Bei tiefen Temperaturen zeigen beide Verbindungen eine breite orange Emission. Die entsprechenden Emissionsspektren zeigen breite strukturlose Banden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen (Abb 3.60 und 3.61). Die Maxima sind mit abnehmender Temperatur in den roten Spektralbereich verschoben, was durch eine Abnahme der Halbwertsbreite ($\Delta_{1/2}$) begleitet wird (Tab. 3.28). Die Emissionsintensitäten bei Raumtemperatur sind etwa 20 % geringer als die bei 12 K. Die Emissionsmaxima bei allen Temperaturen sind für beide Verbindungen gut vergleichbar, allerdings ist die Halbwertsbreite ($\Delta_{1/2}$) für Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]₂-di-Kupfer(I) beträchtlich geringer. Alle Emissionsbanden scheinen asymmetrisch zu sein und können in zwei Banden mit Gauss-Profilen aufgeteilt werden (Abb 3.60 und 3.61). Auch bei diesen nehmen die Energien und die Halbwertsbreiten ($\Delta_{1/2}$) mit sinkender Temperatur ab. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Beobachtungen ist hier die Halbwertsbreite ($\Delta_{1/2}$) von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]₂-di-Kupfer(I) nicht immer grösser, aber vergleichbar für beide Verbindungen. Bei Raumtemperatur ist für Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]₂-di-Kupfer(I) die Bande bei geringerer Energie intensiver als die bei höherer Energie,

während für Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) genau das Gegenteil beobachtet wird. Bei tiefen Temperaturen nimmt das Intensitäts-Verhältnis I(Bande höherer Energie) / I(Bande niedriger Energie) zu und für Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) ist der Übergang mit der höchsten Energie auch der intensivste.

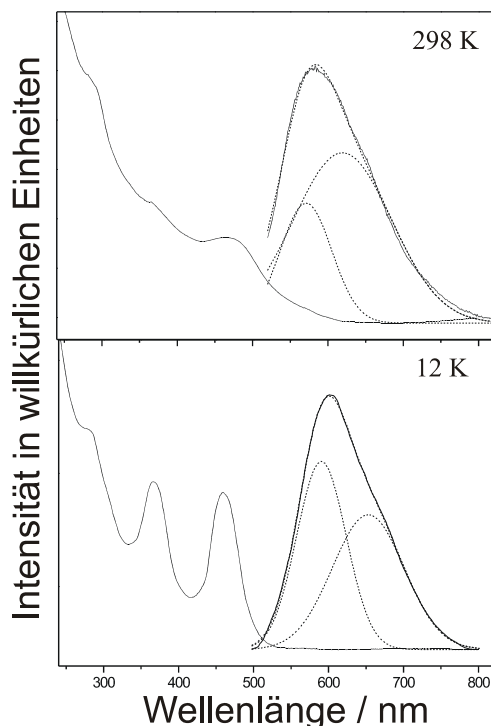


Abb. 3.61: Absorptions und Emissions Spektren von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) bei Raumtemperatur (oben) und bei 12 K (unten). Die Gaussian-Fits und ihre Summe sind als gepunktete Linien dargestellt. Die Intensitäten aller Spektren sind nicht vergleichbar

Messungen der Lebenszeit ergeben ausschliesslich Kurven mit keinem einfachen, sondern doppelt exponentiellen Abfall. Die Analyse ergibt in beiden Fällen jeweils eine längere und eine kürzere Lebenszeit. Mit Messungen bei Wellenlängen im Bereich von höherer und niedriger Energie der Emissionsbanden, welche mit den Maxima der gefitteten Gauss-Profile vergleichbar sind, werden die beobachteten Lebenszeit-Kurven nahezu einfach exponentiell. Die Lebenszeiten die diesen Messungen entnommen werden, sind denen der doppelt exponentiellen Kurven sehr ähnlich, wobei aus den Messungen bei höherer Energie hauptsächlich längere Lebenszeiten resultieren (Tab 3.27) und der Bereich der kurzen Lebenszeit viel geringer ist. Das Gegenteil ist bei den Messungen bei geringerer Energie der Fall. Hier konnte kein scharfe Zunahme eines

Signals detektiert werden, sondern ein längeres mit einer Verzögerung von 3 μs . Keine vorherrschende Lebenszeit konnte für die Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) bei Messungen bei Raumtemperatur und Anregung bei höherer Energie, infolge der vergleichbaren Intensitäten der gefitteten Übergängen bei hoher und niedriger Energie (Abb. 3.61), beobachtet werden. In diesem Fall wurde die angegebene Lebenszeit in der Tabelle 3.27 dem doppelt exponentiellem Abfall entnommen. Die Zunahme der Lebenszeit mit abnehmender Temperatur kann mit der Abnahme der strahlungsfreien Multiphononen-Relaxation bei tiefen Temperaturen erklärt werden, welche auch in der Zunahme der Intensitäten der Emissionsbanden zu erkennen ist.

Grundsätzlich finden sich mehrere Ursachen für die bei Cu(I)-Komplexen auftretenden Emissionen. Dies sind am Liganden lokalisierte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (LC), Ligand zu Metall (LMCT) oder Metall zu Ligand (MLCT) Charge-Transfer-Übergänge sowie am Metall lokalisierte $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ -(MC) Übergänge. In dem hier beschriebenen Fall können die beobachteten Emissionen nicht den LC- oder MLCT-Übergängen zugeordnet werden. LC-Übergänge sollten zu weniger als 1000 cm^{-1} verschoben und denen der freien Liganden vergleichbar sein. Hierfür treten die Banden bei zu geringen Energien auf [41]. Für MLCT-Übergänge müssen die nicht bindenden π^* -Orbitale der Liganden bei vergleichbaren Energien, wie die Orbitale des Metallatoms, liegen, um eine ausreichende Überlappung für effiziente Übergänge zu gewährleisten. Während diese Art von Übergängen Emissionsbanden von $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(2,2'\text{-Bipyridin})]^+$, $[\text{Cu}(\text{cis-bis}(\text{Diphenylphosphino})\text{Ethylene}_2)]^+$ und $[\text{Cu}(2,9\text{-}(\text{Methyl})_2\text{-1,10-Phenanthroline})]^+$ [42] zuzuordnen sind, liegen die π^* -Orbitale der Liganden im vorliegenden Fall erwartungsgemäss bei zu hohen Energien. Ausserdem sind die beobachteten Lebenszeiten beträchtlich kürzer als sie im Falle von MLCT-Übergängen erwartet werden [43.] Aufgrund der bisherigen Überlegungen ist das Auftreten von LMCT- und MC-Übergängen am wahrscheinlichsten. Die entsprechenden $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ -Übergänge für das freie Cu^+ -Ion liegen bei 21930 cm^{-1} für den spinerlaubten und bei 26260 cm^{-1} für den spinverbotenen Übergang [44]. Diese liegen somit bei relativ niedrigen Energien und sind den gemessenen Übergängen vergleichbar. Die Messungen haben jedoch für beide Verbindungen jeweils zwei Absorptions- und zwei Emissionsbanden ergeben, woraus gefolgert werden kann, dass zwei angeregte Zustände vorliegen.

Tab. 3.28: Spektroskopische Daten für Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (I) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (II)

Verbindung		I	II
T = 298 K	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$	470, 360, 260	472, 364, 301
T = 12 K	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$	461, 370, 281	459, 367, 280
T = 298 K	$\lambda_{\max}(\text{em})/\text{nm}$	total 588 1. band 582 2. band 641	total 582 1. band 569 2. band 619
	$\Delta_{1/2}(\text{em})/\text{cm}^{-1}$	total 3522 1. band 2819 2. band 3924	total 4352 1. band 2465 2. band 4003
	$\tau/\mu\text{s}$	35.9 (530 nm exc.) 1.8 (710 nm exc.)	67.1 7.3 (700 nm exc.)
T = 12 K	$\lambda_{\max}(\text{em})/\text{nm}$	total 617 1. band 608 2. band 657	total 603 1. band 590 2. band 653
	$\Delta_{1/2}(\text{em})/\text{cm}^{-1}$	total 2407 1. band 2393 2. band 2984	total 3701 1. band 2193 2. band 2674
	$\tau/\mu\text{s}$	113.5 (540 nm exc.) 23.8 (720 nm exc.)	135.2 (540 nm exc.) 44.5 (710 nm exc.)

Die zwei unterschiedlichen Lebenszeiten deuten darauf hin, dass der langsamere, energetisch höhere Übergang mehr verboten ist, während der schnellere, energetisch geringer Übergang eher einen spinerlaubten Charakter aufweist. Im Gegensatz hierzu werden Emissionsbanden bei geringen Energien, beispielsweise in $[\text{Cu}(\text{X})_4]$ -Clustern (X = Py, 3-Pic, Pip [45], X = Morph [46]) auf Cu-Cu-Wechselwirkungen zurückgeführt, da das polymere $(\text{CuI-py})_\infty$ solche Übergänge nicht aufweist [45]. Der Charakter der emittierenden Zustände von Cu(I)-Verbindungen wird andererseits oft als eine Mischung von am Metall lokalisierten $d \rightarrow s$ Übergängen und Halogenid zu Kupfer Charge-Transfer-Übergänge diskutiert [47]. Jørgensen hat diese Zuordnung für die Interpretation von Emissionsspektren von Kupfer(I)halogeniden vorgenommen [48]. Die Ergebnisse von ab-Initio-Rechnungen sind damit im Einklang [49]. Da bis jetzt keine weiteren Untersuchungen der Lumineszenz von Cu(I)-Komplexen mit Pseudohalogeniden als Liganden bekannt sind, ist eine zuverlässige Zuordnung der beobachteten Übergänge sehr schwierig. Es wird vermutet, dass diese Übergänge auf angeregte Zustände zurückzuführen sind, die sowohl einen MC- als auch einen LMCT-Charakter besitzen.

3.6.2 Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)cyaniden mit Dimethylpyrazinen

3.6.2.1 Darstellung der Verbindungen

Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I)

Cu(I)CN (179.1 mg, 2 mmol) wurde mit 2,3-Dimethylpyrazin (250 mg, 2.3 mmol) in 6 ml Acetonitril drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und der orange gefärbte und mikrokristalline Rückstand anschließend über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit wurde durch Röntgen-Pulverbeugung und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 85.3%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 37.15, N: 20.33, H: 3.33; gefunden: C: 36.94, N: 19.94, H: 3.29.

Orange gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von Cu(I)CN (53.72 mg, 0.6 mmol) und 2,3-Dimethylpyrazin (60 mg, 0.6 mmol) mit 4 ml Acetonitril in einem Rollrandglas innerhalb von sieben Tagen erhalten, wobei der Ansatz nicht gerührt werden darf.

Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)

Cu(I)CN (180.4 mg, 2 mmol) wurde mit 2,5-Dimethylpyrazin (190 mg, 1.75 mmol) in 6 ml Acetonitril fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt und der gelb gefärbte und mikrokristalline Rückstand anschließend über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit wurde durch Röntgen-Pulverbeugung und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 83.4%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 33.45, N: 19.5, H: 2.81; gefunden: C: 33.64, N: 20.01, H: 2.68.

Einkristalle wurden durch Umsetzung von Cu(I)CN (91.35 mg, 1 mmol) mit 2,5-Dimethylpyrazin (108 mg, 1 mmol) in 4 ml Acetonitril erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einem Rollrandgläschen, welches sich in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz befindet, sieben Tage auf 120 °C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 3 °C/h abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus dem Rollrandgläschen gespült, über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Niederschlag bestand aus einigen gelben Kristallen.

Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)

Cu(I)CN (179.93 mg, 2 mmol) wurde mit 2,6-Dimethylpyrazin (198 mg, 1.8 mmol) in 6 ml Acetonitril fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der gelb gefärbte und mikrokristalline Rückstand wurde anschließend über einem Porzellanfildertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit wurde durch Röntgen-Pulverbeugung und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute: 81.7%. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 33.45, N: 19.5, H: 2.81; gefunden: C: 33.33, N: 19.63, H: 2.75.

Einkristalle wurden durch Umsetzung von Cu(I)CN (22.5 mg, 0.25 mmol) mit 2,6-Dimethylpyrazin (27 mg, 0.25 mmol) in 3 ml Acetonitril erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einer Glasampulle sieben Tage bei 120 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus der Glasampulle gespült, über einem Porzellanfildertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Niederschlag bestand aus gelb gefärbten Kristallen.

3.6.2.2 Kristallstrukturen der Verbindungen

Die 3:2-Verbindung Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) kristallisiert in der chiralen, orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.29). Die asymmetrische Einheit besteht aus drei Kupferatomen, drei Cyanidanionen und zwei 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden, die sich alle in allgemeiner Lage befinden.

Tab. 3.29: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I).

a/Å	6.9494 (3)	$\alpha/^\circ$	90
b/Å	9.1996 (4)	$\beta/^\circ$	90
c/Å	28.299 (2)	$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	1809.20 (13)	Z	8

Cu1 ist von zwei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom von drei unabhängigen Cyanidanionen und einem Stickstoffatom des 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 3.62). Die Cu-N-Bindungslängen liegen zwischen 1.976 (3) und 2.187 (2) Å und die Cu-C-Bindungslängen zwischen 1.981 (3) und 2.011 (3) Å. Die

X-Cu-X-Bindungswinkel mit X = C, N sind im Bereich von 98.9 (2) bis 119.4 (2) ° (Tab. 3.30).

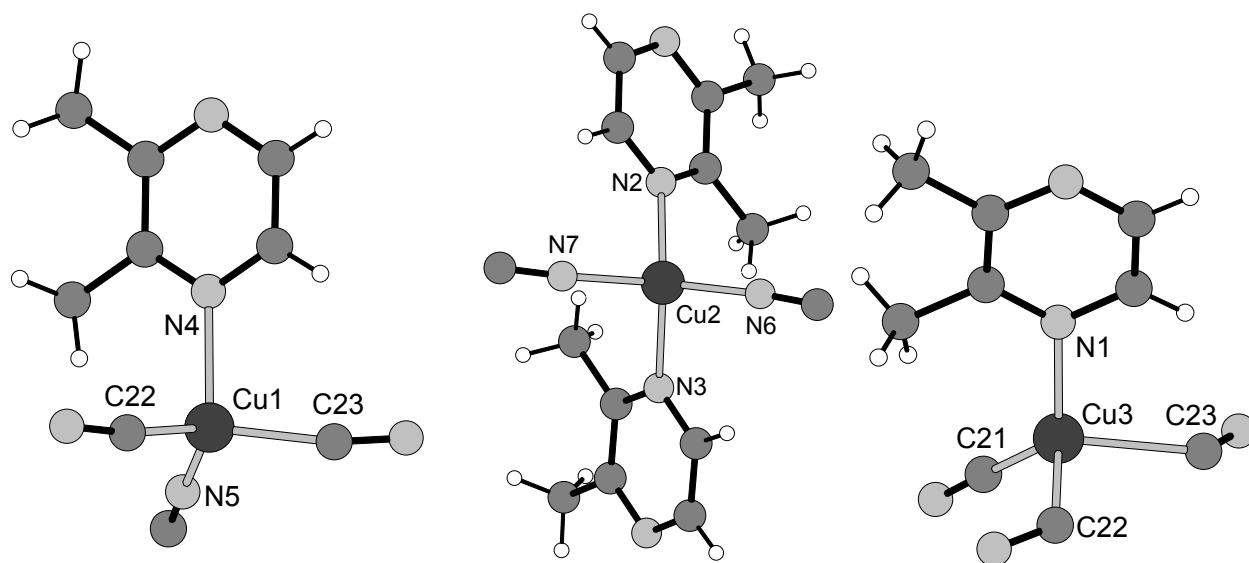


Abb. 3.62: Koordination der Kupferatome in der Kristallstruktur von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) mit Nummerierung (Cu = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

Cu2 ist von zwei Stickstoffatomen zweier kristallographisch unabhängiger Cyanidanionen und zwei Stickstoffatomen der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt teraedrisch umgeben (Abb. 3.62). Die Cu-N-Bindungslängen zu den Stickstoffatomen der negativ geladenen Cyanidanionen sind mit 1.938 (3) und 1.939 (3) Å kürzer als die zu Cu1. Die Cu-N-Bindungslängen zu den Stickstoffatomen der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden sind mit 2.158 (3) und 2.220 (3) Å etwas verlängert. Das Koordinationspolyeder um Cu2 mit X-Cu-X-Bindungswinkel zwischen 97.2 (2) und 134.2 (2) ° ist stärker verzerrt als das um Cu1 (Tab. 3.30).

Das Kupferatom Cu3 ist von drei Kohlenstoffatomen der Cyanidanionen und einem Stickstoffatom des 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 3.62).

Die Bindungswinkel betragen zwischen von 97.8 (2) und 127.7 (2) °. Der Cu-N-Abstand von 2.083 (2) Å liegt im Bereich von dem, welcher um Cu1 und Cu2 auftritt. Zwei der drei Cu-C-Bindungslängen sind rund 0.3 Å länger als der dritte (Tab. 3.30). Dies mag seine Ursache in dem sehr kurzen Cu-Cu-Abstand von 2.491 Å haben, der auf das Vorhandensein von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen hindeutet [50]. Vergleichbare kurze Cu-

Cu-Abstände werden beispielsweise in tris(μ_3 -7-Diphenylphosphino-2,4-Dimethyl-1,8-Naphthyridin)-Acetonitrilo-tri-Kupfer(I) tri-Perchlorat Acetonitril Solvat (2.449 Å) [51], in (μ_2 -1,4,7,10,13,16,21,24-octa-Azabicyclo(8.8.8.))-hexacosa-4,6,13,15,21,23-Hexaen)-Kupfer (II)-Kupfer(I)-di-Perchlorat (2.448 Å) [52] und in bis(nona-Aqua-tetrakis(μ_3 -Sulfido)-tri-Molybdenum-Kupfer) octakis(p-Toluolsulfat) icosahydrat (2.426Å) [53] gefunden.

Tab. 3.30: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]tri-Kupfer(I).

Cu(1)-N(5A)	1.976(3)	Cu(1)-C(22)	1.981(3)
Cu(1)-C(23A)	2.011(3)	Cu(1)-N(4A)	2.187(2)
Cu(2)-N(6)	1.938(3)	Cu(2)-N(7)	1.939(3)
Cu(2)-N(2A)	2.158(3)	Cu(2)-N(3)	2.220(3)
Cu(3)-C(21)	1.903(3)	Cu(3)-N(1)	2.083(2)
Cu(3)-C(22)	2.264(3)	Cu(3)-C(23°)	2.309(3)
N(5A)-Cu(1)-C(22)	117.69(13)	N(5A)-Cu(1)-C(23A)	108.05(14)
C(22)-Cu(1)-C(23A)	119.41(13)	N(5A)-Cu(1)-N(4A)	109.30(11)
C(22)-Cu(1)-N(4A)	101.04(13)	C(23A)-Cu(1)-N(4A)	98.89(12)
N(6)-Cu(2)-N(7)	134.18(13)	N(6)-Cu(2)-N(2A)	109.30(11)
N(7)-Cu(2)-N(2A)	97.28(11)	N(6)-Cu(2)-N(3)	99.32(12)
N(7)-Cu(2)-N(3)	101.93(13)	N(2A)-Cu(2)-N(3)	115.49(11)
C(21)-Cu(3)-N(1)	127.79(12)	C(21)-Cu(3)-C(22)	112.83(14)
N(1)-Cu(3)-C(22)	97.86(12)	C(21)-Cu(3)-C(23A)	114.88(13)
N(1)-Cu(3)-C(23A)	100.62(11)	C(22)-Cu(3)-C(23A)	97.83(11)

Durch die Verknüpfung der unterschiedlichen Kupferatome entsteht eine ungewöhnliche CuCN-Substruktur, die (CuC)₂ Ringe beinhaltet, die aus den durch die Kohlenstoffatome zweier Cyanidanionen überbrückten Kupferatome Cu1 und Cu3 gebildet werden. Diese werden durch Cyanidanionen parallel zu der kristallographischen a-Achse zu Ketten verbunden (Abb. 3.63). Diese Ketten werden nun über C-N-Cu-N-C- Einheiten zu Schichten parallel zu (001) verbrückt. Diese Schichten werden durch die 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden über eine μ_2 -N,N'-Koordination zu einem dreidimensionalem Koordinations-Netzwerk verbunden (Abb. 3.63).

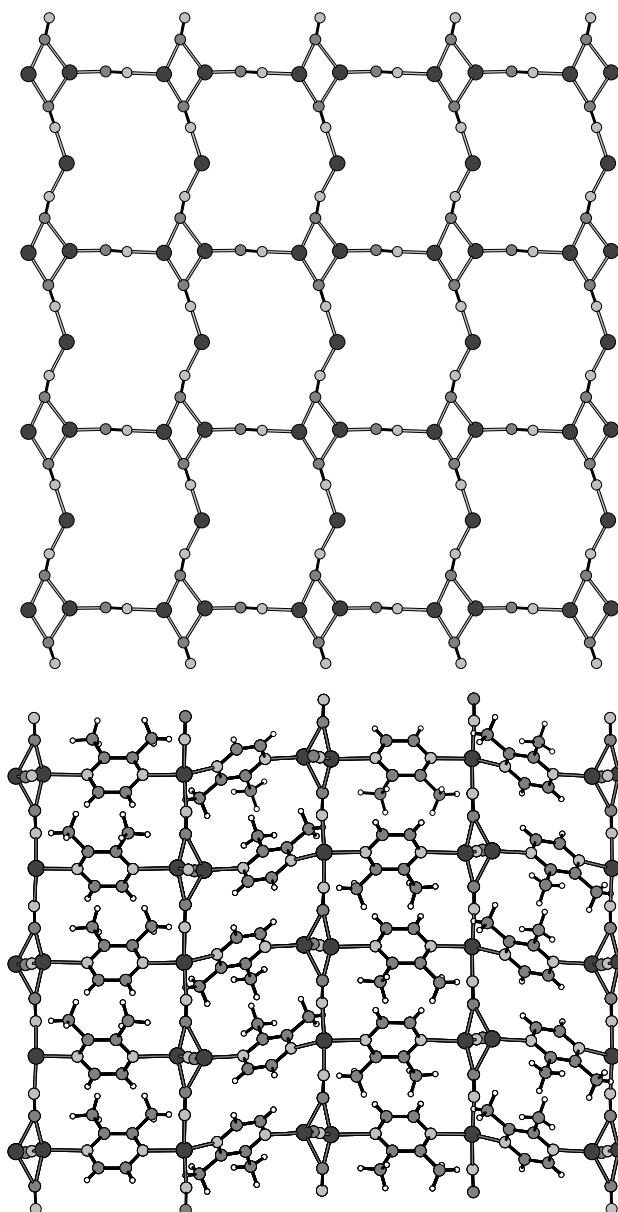


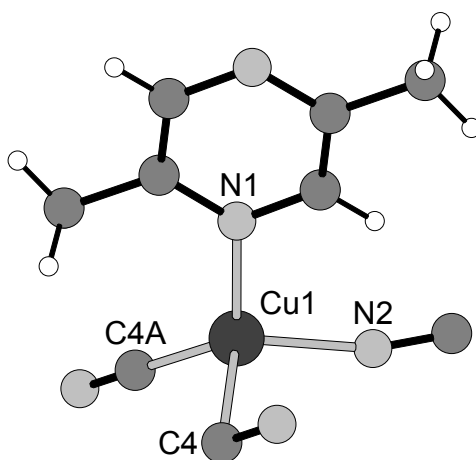
Abb. 3.63: Kristallstruktur von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) mit Blick auf die CuCN-Substruktur parallel zu (010) und auf das dreidimensionale Koordinations-Netzwerk entlang [010] (Cu = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

Die 2:1-Verbindung Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.31). In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Kupferatom sowie ein Cyanidanion in allgemeiner Lage sowie ein 2,5-Dimethylpyrazin-Ligand, der auf einer zweizähligen Drehachse liegt. Das Kupferatom wird von zwei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom von drei symmetrieequivalenten Cyanidanionen sowie einem Stickstoffatom des 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 3.64).

Tab. 3.31: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

a/Å	14.132 (3)	$\alpha/^\circ$	90
b/Å	8.897 (2)	$\beta/^\circ$	96.87 (2)
c/Å	7.397 (2)	$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	923.3 (3)	Z	4

Die Cu-N-Bindungslängen betragen 1.964 (2) und 2.116 (2) Å, die Cu-C-Bindungslänge beträgt 1.899 (2) Å. Die X-Cu-X-Bindungswinkel liegen zwischen 99.56 (8) und 127.9 (2) ° (Tab. 3.32).

**Abb. 3.64:** Koordination der Kupferatome in Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) mit Nummerierung (Cu = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

Jedes Kohlenstoffatom der Cyanidanionen verbrückt zwei symmetrieequivalente Kupferatome, wodurch viergliedrige (CuC)₂-Ringe entstehen. Diese Ringe werden durch die Stickstoffatome der Cyanidanionen zu Schichten parallel zu (010) verknüpft. Dabei werden zwölfgliedrige Ringe gebildet, die aus vier Cu-C-N Einheiten aufgebaut sind (Abb. 3.65). Die CuCN-Schichten werden durch die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden zu einem dreidimensionalem Koordinations-Netzwerk verknüpft (Abb. 3.66).

Tab. 3.32: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

Cu(1)-N(2)	1.964(2)	Cu(1)-N(1)	2.1161(19)
Cu(1)-C(4A)	1.899(2)	Cu(1)-Cu(1A)	2.7221(7)
C(4A)-Cu(1)-N(2)	127.97(10)	C(4A)-Cu(1)-N(1)	124.72(9)
N(2)-Cu(1)-N(1)	99.56(8)		

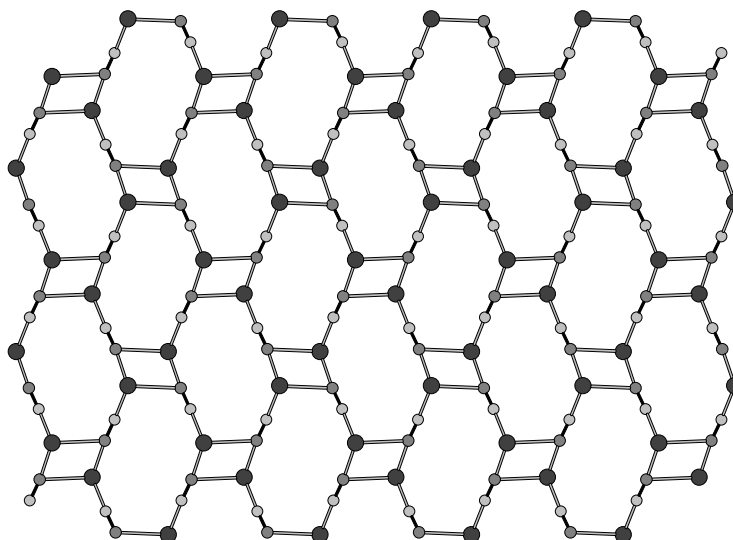


Abb. 3.65: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) mit Blick auf die CuCN-Substruktur parallel zu (010) (Cu = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

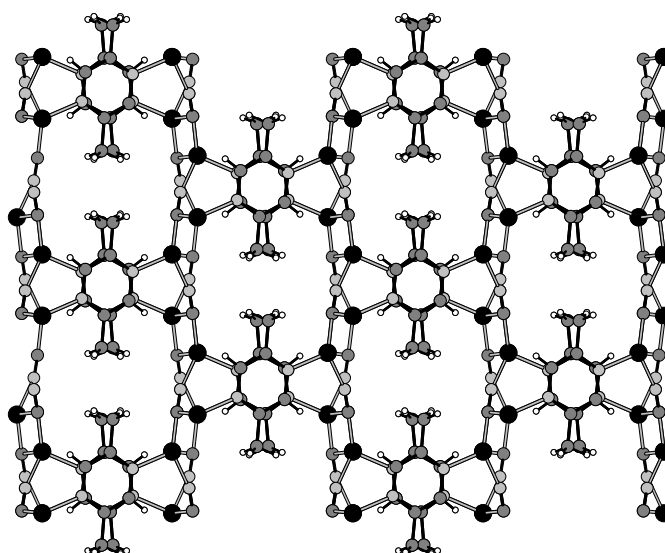


Abb. 3.66: Kristallstruktur der Verbindung Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) mit Blick auf das dreidimensionale Netzwerk entlang der kristallographischen c-Achse (Cu = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

Die 2:1-Verbindung Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 3.33). In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Kupferatome, zwei Cyanidanionen und ein 2,6-Dimethylpyrazin-Ligand in allgemeiner Lage. Das Kupferatom Cu1 ist von zwei Kohlenstoffatomen zweier symmetrieequivalenter Cyanidanionen und einem Stickstoffatom eines weiteren,

kristallographisch unabhängigen Cyanidanion sowie einem Stickstoffatom des 2,6-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 3.67). Die Cu-N-Bindungslängen betragen 1.989 (2) und 2.084 (2) Å und die Cu-C-Bindungslängen 1.922 (2) und 2.526 (3) Å. Die X-Cu-X-Bindungswinkel liegen zwischen 93.54 (9) und 117.85 (8) ° (Tab. 3.34).

Tab. 3.33: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

$a/\text{Å}$	7.0957 (8)	$\alpha/^\circ$	90
$b/\text{Å}$	15.898 (2)	$\beta/^\circ$	92.88 (1)
$c/\text{Å}$	8.1376 (9)	$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	916.8(2)	Z	4

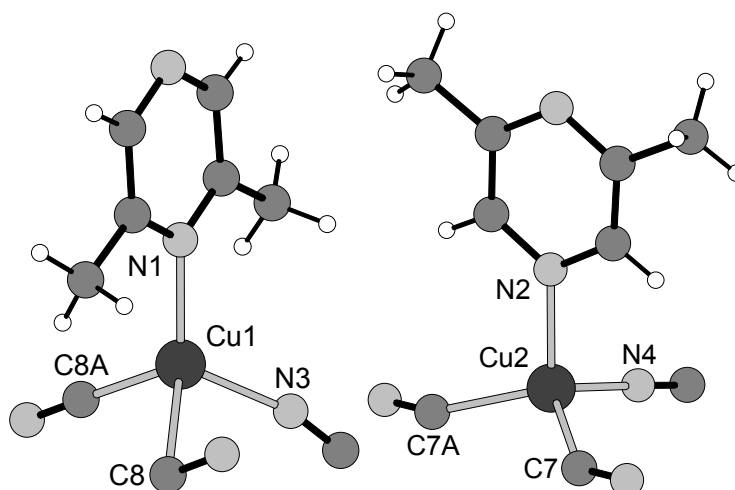


Abb 3.67: Koordination der Kupferatome in der Struktur der Verbindung Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) mit Nummerierung (Cu = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

Das Kupferatom Cu2 wird von zwei Kohlenstoffatomen zweier symmetrieequivalenter Cyanidanionen, einem Stickstoffatom eines weiteren Cyanidanions sowie einem Stickstoffatom eines 2,6-Dimethylpyrazin-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 3.67). Die Cu-N-Bindungslängen betragen 1.943 (2) und 2.093(2) Å und die Cu-C-Bindungslänge 2.094 (3) und 2.125 (3) Å. Die X-Cu-X-Bindungswinkel liegen zwischen 104.74 (9) und 115.24 (8) ° (Tab. 3.34).

Jeweils zwei symmetrieequivalente Kupferatome und Kohlenstoffatome bilden viergliedrige (CuC)₂-Ringe. Die Cyanidanionen dieser Ringe werden zu Schichten

verküpft, welche parallel zu (100) angeordnet sind. Dabei entstehen zwölfgliedrige Ringe, die jeweils aus vier Cu-C-N-Einheiten aufgebaut sind (Abb. 3.68).

Tab. 3.34: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

Cu(1)-N(3)	1.989(2)	Cu(1)-N(1)	2.084(2)
Cu(1)-C(8)	1.922(2)	Cu(1)-C(8A)	2.526(3)
Cu(2)-N(4)	1.943(2)	Cu(2)-N(2A)	2.093(2)
Cu(2)-C(7A)	2.094(3)	Cu(2)-C(7B)	2.125(3)
C(8)-Cu(1)-N(3)	114.86(10)	C(8)-Cu(1)-N(1)	116.38(9)
N(3)-Cu(1)-N(1)	117.85(8)	C(8)-Cu(1)-C(8A)	96.36(9)
N(3)-Cu(1)-C(8A)	93.54(9)	N(1)-Cu(1)-C(8A)	112.92(8)
N(4)-Cu(2)-N(2A)	104.74(9)	N(4)-Cu(2)-C(7A)	115.24(9)
N(2A)-Cu(2)-C(7A)	107.59(9)	N(4)-Cu(2)-C(7B)	112.62(9)
N(2A)-Cu(2)-C(7B)	105.32(8)	C(7A)-Cu(2)-C(7B)	110.56(7)

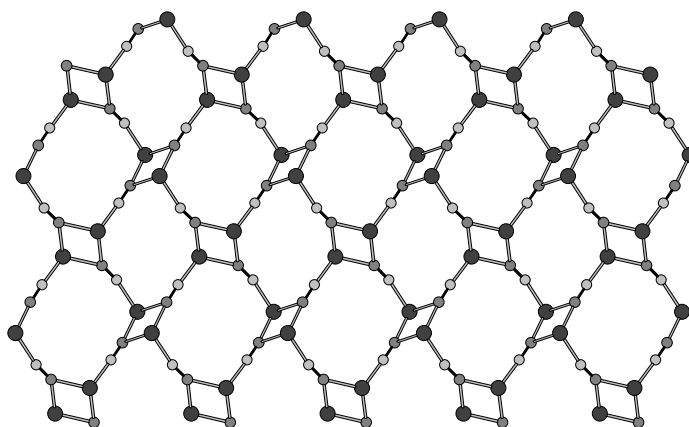


Abb. 3.68: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) mit Blick auf die CuCN-Substruktur parallel zu (100) (Cu = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

Die CuCN-Schichten werden durch die 2,6-Dimethylpyrazin-Liganden zu einem dreidimensionalem Koordinations-Netzwerk verknüpft (Abb. 3.69).

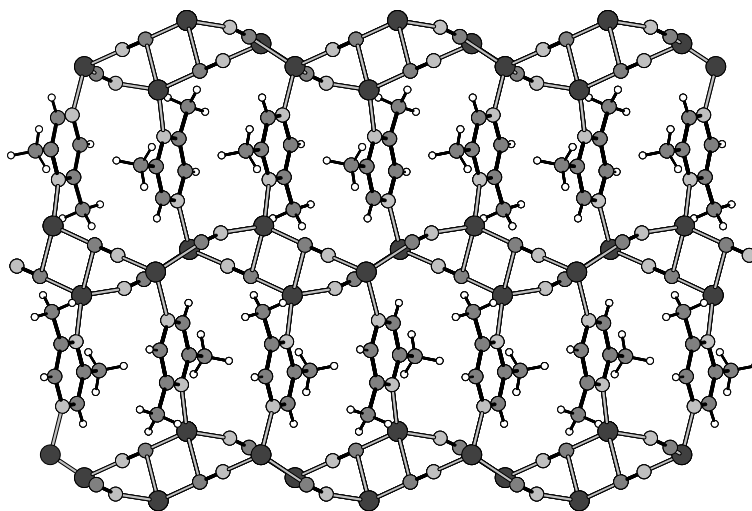


Abb. 3.69: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse (Cu = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

3.6.2.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen

Untersuchungen mit der DTA-TG-MS

Beim Aufheizen der 3:2-Verbindung Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) wird ein Massenverlust von 44,3% beobachtet, welcher mit zwei endothermen Signalen bei Peaktemperaturen von 154 und 189°C verbunden ist (Abb. 3.70). Der experimentelle Massenverlust stimmt gut mit dem überein, welcher für den Verlust aller 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden (Δm_{theo} (-2,3-Dimethylpyrazin) = 44.6%) berechnet wird. Untersuchungen mit der simultan durchgeführten Massenspektrometrie zeigen, dass bei diesem ersten Massenverlust nur 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden emittiert werden ($m/z = 108$) (Abb. 3.70).

Der Verlauf insbesondere der differenzierten thermogravimetrischen Kurve (DTG) weist jedoch auf einen zweistufigen Ausbau der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden hin, welcher aber unter den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht aufgelöst werden kann. Sowohl das Auftreten von zwei endothermen Signalen bei Peaktemperaturen von 154 und 189 °C während des ersten beobachteten Massenverlustes, als auch die beiden beobachteten Intensitätsmaxima des Ionenstroms bei $m/z = 108$ der simultan durchgeführten Massenspektrometrie sind weitere Hinweise auf einen zweistufigen Ausbau der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden (Abb. 3.70). Die Ergebnisse einer Elementaranalyse des Rückstandes (Tab. 3.35), welcher nach der ersten TG-Stufe durch den

Abbruch eines TG-Experimentes bei 250°C isoliert werden konnte, stimmt gut mit den Werten überein, die für Cu(I)CN berechnet werden. Bei weiterem Aufheizen zersetzt sich das Cu(I)CN thermisch unter Abgabe von Dicyan (C_2N_2) ($m/z = 52$) (Abb. 3.70).

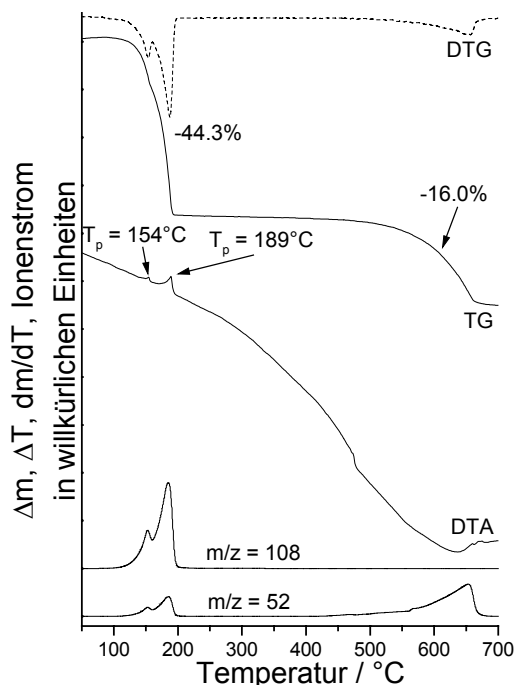


Abb. 3.70 DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al_2O_3 -Tiegel).

Tab. 3.35: CHN-Gehalte des Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) nach der ersten TG-Stufe bei 250°C isoliert wurde, sowie die für Cu(I)CN berechneten Werte.

	C	H	N
Experimentell	13.32 %	0 %	15.59 %
Berechnet	13.41 %	0 %	15.64 %

Um die Auflösung der ersten TG-Stufe weiter zu verbessern, wurden heizratenabhängige TG-Messungen durchgeführt. Hierbei ist sehr gut zu erkennen, dass die TG-Stufe mit höheren Heizraten wesentlich besser aufgelöst wird und tatsächlich ein zweistufiger Abbau vorliegt (Abb. 3.71). Bei einer Heizrate von 16 K/min. ist diese Stufe so gut aufgelöst, dass der Rückstand nach dieser Stufe bei 172°C isoliert werden kann. Dieser wurde anschließend mit Hilfe der Elementaranalyse und der Röntgen-Pulverbeugung untersucht (Tab. 3.36, Abb. 3.72).

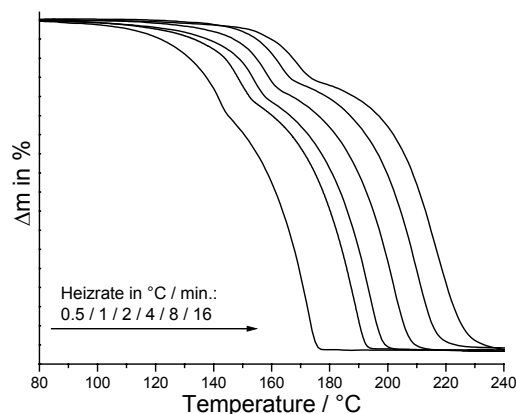


Abb. 3.71: Heizratenabhängige TG-Kurven von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]tri-Kupfer(I).

Der experimentell ermittelte Massenverlust der ersten Massenstufe bei einer Heizrate von 16 K/min. von 11,2% stimmt sehr gut mit dem überein, welcher für den Verlust eines Viertels der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden ($\Delta m_{\text{theo}} (-\frac{1}{4} \text{ 2,3-Dimethylpyrazin}) = 11.2 \%$) berechnet wird. Es ist also anzunehmen, dass nach dieser ersten Massestufe eine 2:1-Verbindung gebildet wird. Die experimentell ermittelten Werte der Elementaranalyse stimmen darüber hinaus gut mit den Werten überein, welche für eine 2:1-Verbindung berechnet werden (Tab. 3.36). Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des isolierten Rückstandes zeigt klare Unterschiede zu dem berechnetem Diffraktogramm der Ausgangsverbindung sowie zu dem von Cu(I)CN (Abb. 3.72). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass hier eine aminärmere 2:1-Verbindung gebildet wird.

Tab. 3.36: CHN-Gehalte des Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]tri-Kupfer(I) nach der ersten TG-Stufe bei 172 °C mit einer Heizrate von 16 K/min. isoliert wurde sowie die für eine 2:1-Verbindung berechneten Werte.

	C	H	N
Experimentell	33.41 %	2.78 %	19.48%
Berechnet	33.45 %	2.81 %	19.5%

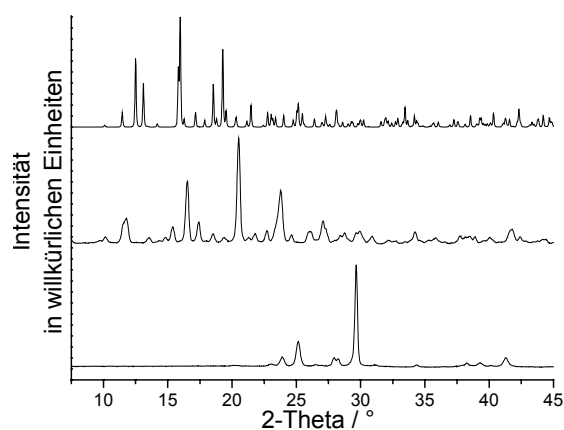


Abb. 3.72: Berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) (oben), sowie experimentelles Beugungsdiagramm des nach der ersten TG-Stufe bei 172°C isolierten Rückstandes (Mitte) sowie des nach der zweiten TG-Stufe bei 250 °C isolierten Rückstandes (unten).

Werden die beiden 2:1-Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) aufgeheizt, so zeigen sie ein recht ähnliches thermisches Verhalten (Abb. 3.73). In beiden Fällen wird ein erster Massenverlust von 37.6% beobachtet, welcher mit einem endothermen Signal bei 209 bzw. 178°C verbunden ist. Die experimentellen Massenverluste stimmen gut mit dem überein, welcher für den Verlust aller Dimethylpyrazin-Liganden (Δm_{theo} (-Dimethylpyrazin) = 37.6%) berechnet wird. Die Ergebnisse von Elementaranalysen der Rückstände (Tab. 3.37 und 3.38), welche nach der ersten TG-Stufe isoliert wurden, stimmen gut mit den Werten überein, die für Cu(I)CN berechnet werden.

Tab. 3.37: CHN-Gehalte des Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) nach der ersten TG-Stufe bei 250°C isoliert wurde sowie die für Cu(I)CN berechneten Werte.

	C	H	N
Experimentell	13.38 %	0 %	15.55 %
Berechnet	13.41 %	0 %	15.64 %

Bei weiterem Aufheizen zersetzt sich das gebildete Cu(I)CN in beiden Fällen unter Abgabe von Dicyan (C₂N₂) (m/z = 52) (Abb. 3.73).

Tab. 3.38: CHN-Gehalte des Rückstandes, welcher während der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) nach der ersten TG-Stufe bei 250°C isoliert wurde sowie die für Cu(I)CN berechneten Werte.

	C	H	N
Experimentell	13.35 %	0 %	15.61 %
Berechnet	13.41 %	0 %	15.64 %

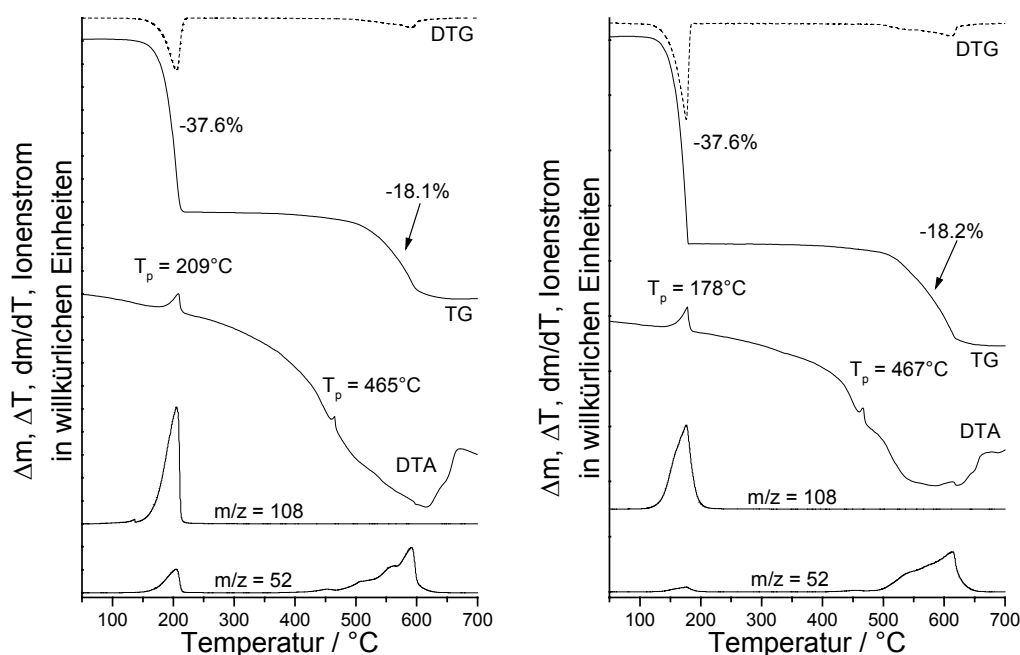


Abb. 3.73: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (links) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts) (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al_2O_3 -Tiegel).

Für die Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) haben Heizratenabhängige TG-Messungen keine Anhaltspunkte auf weitere aminärmere Zwischenstufen ergeben (Abb. 3.74).

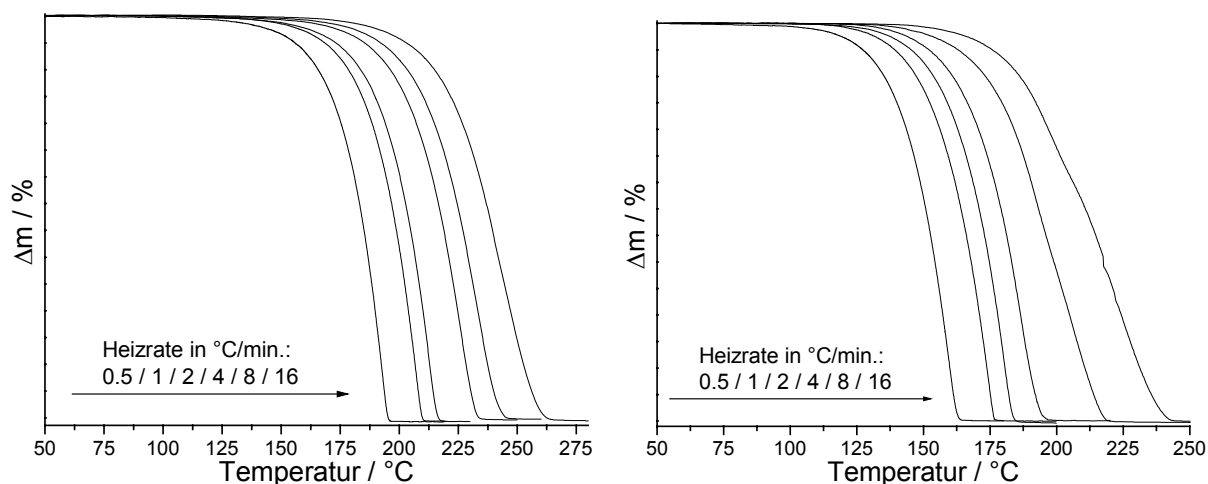


Abb. 3.74 Heizratenabhängige TG-Kurven von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (links) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts).

Untersuchungen mit temperaturlösender Röntgen-Pulverbeugung

Um die erhaltene Reaktionssequenz nochmals abzusichern, wurden Experimente mit temperaturlösender Röntgenpulverbeugung durchgeführt. Für Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) werden beim Aufheizen drei Reaktionen bei etwa 185, 205 und 240 °C beobachtet. (Abb. 3.75: oben). In Übereinstimmung mit den DTA-TG-MS-Untersuchungen und der Elementaranalyse entspricht die erste Reaktion bei 185 °C der Bildung der aminärmeren Verbindung [Di-(Cyano)-(2,3-Dimethylpyrazin)]-di-Kupfer(I). Die 2:1-Verbindung ist allerdings nur über eine kleine Temperaturspanne stabil. Schon bei einer Temperatur von 205 °C ändert sich das Röntgen-Pulverdiagramm wiederum bevor bei 240 °C Cu(I)CN gebildet wird. Es scheint also oberhalb von 205 °C eine weitere aminärmere Verbindung zu existieren. Möglich wäre allerdings auch eine polymorphe Phasenumwandlung der 2:1-Verbindung bei einer Temperatur von 205 °C (Abb. 3.75). Für Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) wird beim Aufheizen eine Reaktion bei 250 °C beobachtet (Abb. 3.75 Mitte). In Übereinstimmung mit den DTA-TG-MS-Untersuchungen und der Elementaranalyse entspricht diese Reaktion der Bildung von Cu(I)CN.

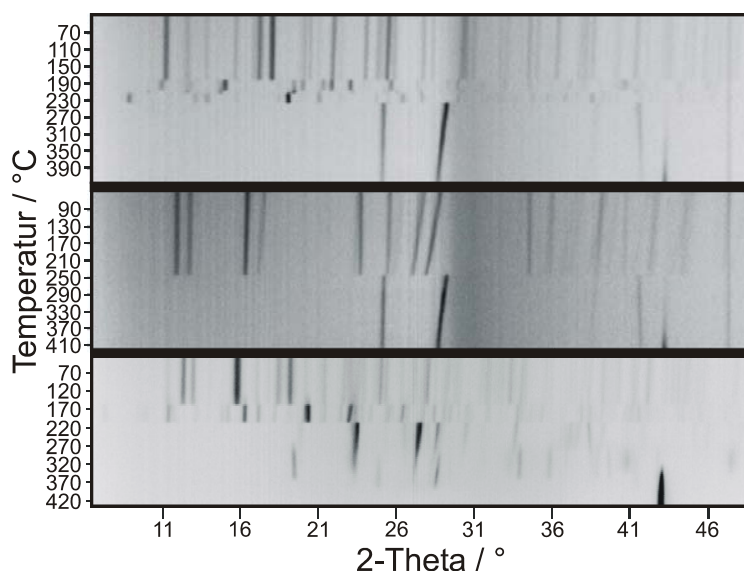


Abb. 3.75: Ergebnisse der temperaturlösten Röntgenpulverbeugung an Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] tri-Kupfer(I) (oben), Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] di-Kupfer(I) (Mitte) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')] di-Kupfer(I) (unten) gemessen in Transmissionsgeometrie (Cu-K α -Strahlung; gepulverte Einkristalle; Glaskapillare, statische Luftatmosphäre; Heizrate 5°C/min.; Aufnahme der Diffraktogramme alle 5°C).

Für Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')] di-Kupfer(I) werden beim Aufheizen vier Reaktionen bei etwa 160, 200, 280 und 350°C beobachtet, was an den Änderungen der Beugungsdiagramme zu erkennen ist (Abb. 3.75: unten). Die hier auftretenden Reaktionen stimmen mit den beobachteten Reaktionen bei den DTA-TG-MS-Experimenten nicht überein. Es scheinen mehrere Phasen aufzutreten, welche nicht bekannten Verbindungen zugeordnet werden können. Offenbar führt die selbst erzeugte Atmosphäre innerhalb der Glaskapillare zu stark veränderten Versuchsbedingungen, so dass diese Ergebnisse nicht miteinander verglichen werden können. Auffällig ist, dass bei der Untersuchung der 2:1-Verbindung Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')] di-Kupfer(I) mit temperaturlöster Röntgen-Pulverbeugung nicht wie erwartet Cu(I)CN während des thermischen Abbaus zu beobachten ist.

Untersuchungen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK)

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Reaktionsverläufe bei den DTA-TG-MS-Untersuchungen und den Untersuchungen mit Hilfe der temperaturlösten Röntgen-

Pulverbeugung wurden alle Verbindungen nochmals mit der DDK untersucht. Die Ergebnisse der DSC-Messungen von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-pyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) sind im Einklang mit den DTA-TG-MS-Untersuchungen. Es werden hier zwei endotherme Ereignisse bei Peaktemperaturen von 174 und 220 °C detektiert (Abb. 3.76).

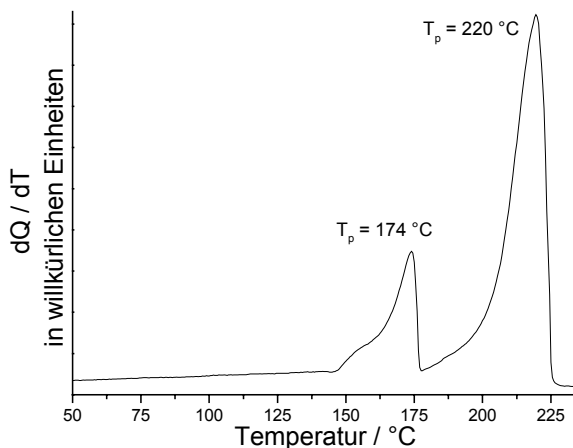


Abb. 3.76: DDK-Kurven der Verbindung Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) (Heizrate 3 °C/min.; dynamische Stickstoffatmosphäre (60 ml/min.); offene Al-Tiegel).

Keiner dieser Peaks kann von einem Verdampfen des reinen 2,3-Dimethylpyrazins herrühren, da dieser bereits bei rund 147 °C in die Gasphase übergeht. Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit der temperaturlösenden Röntgen-Pulverbeugung wird hier kein Hinweis auf eine weitere aminärmere Verbindung oder auf eine polymorphe Phasenumwandlung gefunden.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen der Verbindung Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) sind ebenfalls mit den bisherigen Untersuchungen im Einklang (Abb. 3.77). Es wird nur ein endothermes Ereignis gefunden, welches der Bildung von Cu(I)CN entspricht.

In den DDK-Untersuchungen von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) werden je nach äußeren Bedingungen unterschiedliche Kurven erhalten. Werden die Untersuchungen ohne Deckel durchgeführt, so wird nur ein endothermes Signal bei einer Peaktemperatur von 163 °C beobachtet (Abb. 3.78 links). Werden die Messungen in einem Tiegel durchgeführt, bei dem der Deckel durchbohrt ist, werden drei endotherme Signale bei Peaktemperaturen von 194, 208, 226 °C beobachtet (Abb. 3.78 rechts).

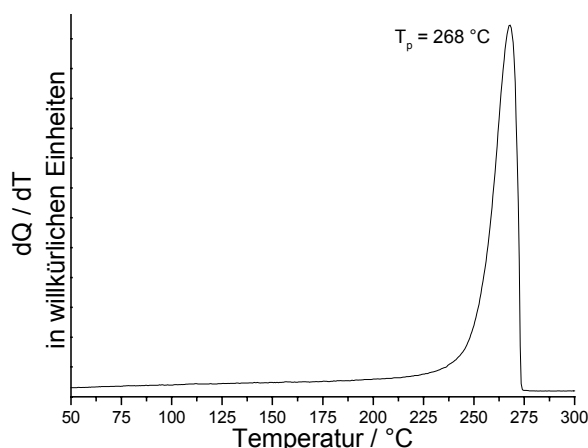


Abb. 3.77: DDK-Kurven der Verbindung Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (Heizrate 3 °C/min.; dynamische Stickstoffatmosphäre (60 ml/min.); offene Al-Tiegel).

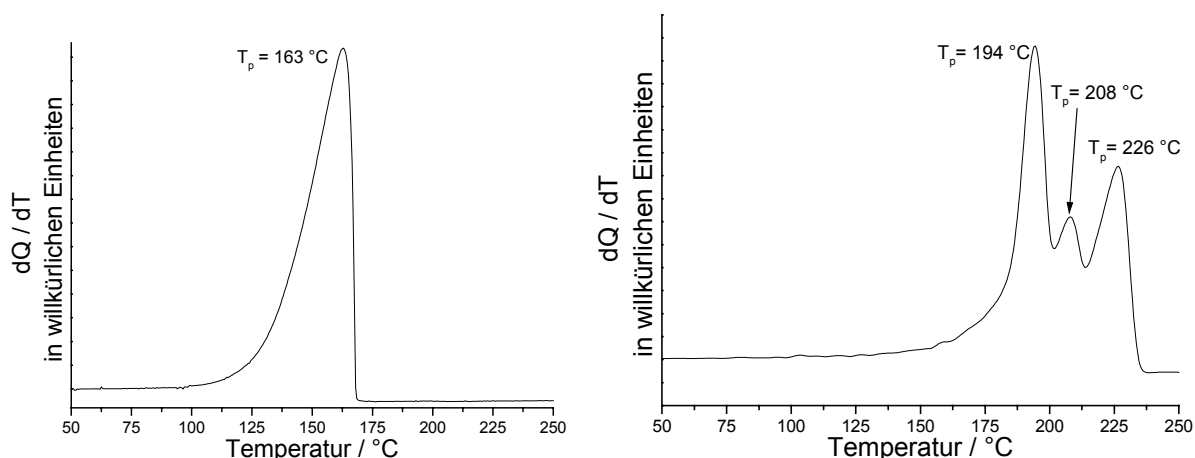


Abb. 3.78: DDK-Kurven von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) gemessen mit einem offenen (links) sowie einem Tiegel mit durchbohrtem Deckel (rechts) (Heizrate 3 °C/min.; dynamische Stickstoffatmosphäre (60 ml/min.)).

Keiner der beobachteten Peaks kann von einem Verdampfen des reinen 2,6-Dimethylpyrazins herrühren, da dieses bereits bei rund 156 °C in die Gasphase übergeht. Das Ergebnis der zweiten Messung entspricht daher dem, welches mit der temperaturlösten Röntgen-Pulverbeugung gefunden wurde. Hier ist die Reaktion weitaus komplizierter. Ein einstufiger Abbau wurde in den DTA-TG-MS-Messungen gefunden, wobei hier in einer völlig offenen Atmosphäre gearbeitet wurde. Dies ist auch bei den DDK-Messungen ohne Deckel zu beobachten. Die Ursache für diese unterschiedliche Reaktivität ist noch unverstanden und die Intermediate konnten bislang nicht identifiziert werden.

Die Enthalpien des einstufigen Ausbaus der Dimethylpyrazin-Liganden bei den Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) lassen sich gut miteinander vergleichen. Für den Ausbau der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden aus Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) wird mehr Energie benötigt (Tab. 3.39). Demnach sollte die Verbindung Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) die thermisch stabilere von beiden Verbindungen sein. Um diese beiden Verbindungen mit der 2:1-Verbindung [Di(Cyano)-(2,3-Dimethylpyrazin)]di-Kupfer(I) zu vergleichen müssen die gemessenen Enthalpien in KJ/mol umgerechnet werden (Tab. 3.9).

Tab. 3.39: Berechnete Enthalpien für den thermischen Abbau von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I), Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I)		
1. Peak $T_p = 174$ °C	59.8 J/g	29.00 kJ/mol
2. Peak $T_p = 220$ °C	251.7 J/g	123.33 kJ/mol
Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)		
1. Peak $T_p = 268$ °C	387.9 J/g	111.43 kJ/mol
Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)		
1. Peak $T_p = 163$ °C	347.3 J/g	99.77 kJ/mol

Aus den so erhaltenen Werten für den Verlust der Dimethylpyrazin-Liganden der 2:1-Verbindungen geht klar hervor, dass die Verbindung [Di-(Cyano)-(2,3-Dimethylpyrazin)]di-Kupfer(I) weitaus stabiler ist als Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (Tab. 3,9).

Untersuchungen mit der Thermomikroskopie

Der thermische Abbau der Dimethylpyrazin-Liganden ist bei den Verbindungen Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I), Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) meist mit charakteristischen Farbänderungen verbunden.

Für die Verbindung Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) ist der Übergang von der 3:2-Verbindung in die 2:1-Verbindung optisch mit Hilfe der Thermomikroskopie nicht aufzulösen. Der Abbau zum Cu(I)CN ist jedoch sehr gut zu erkennen (Abb. 3.79).

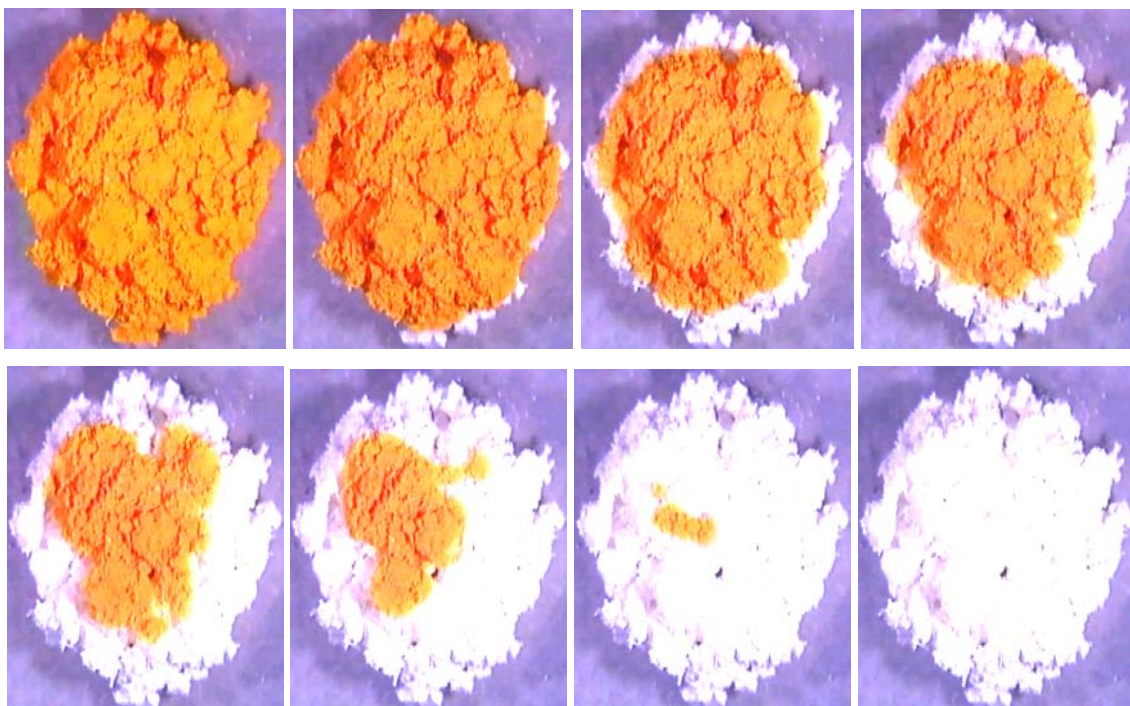


Abb. 3.79: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I).

Im Falle des thermischen Abbaus von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) geht die gelb gefärbte Ausgangsverbindung direkt in weisses Cu(I)CN über (Abb. 3.80).

Auch bei dem thermischen Abbau von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) geht die gelb gefärbte Ausgangsverbindung direkt in weisses Cu(I)CN über (Abb. 3.81).

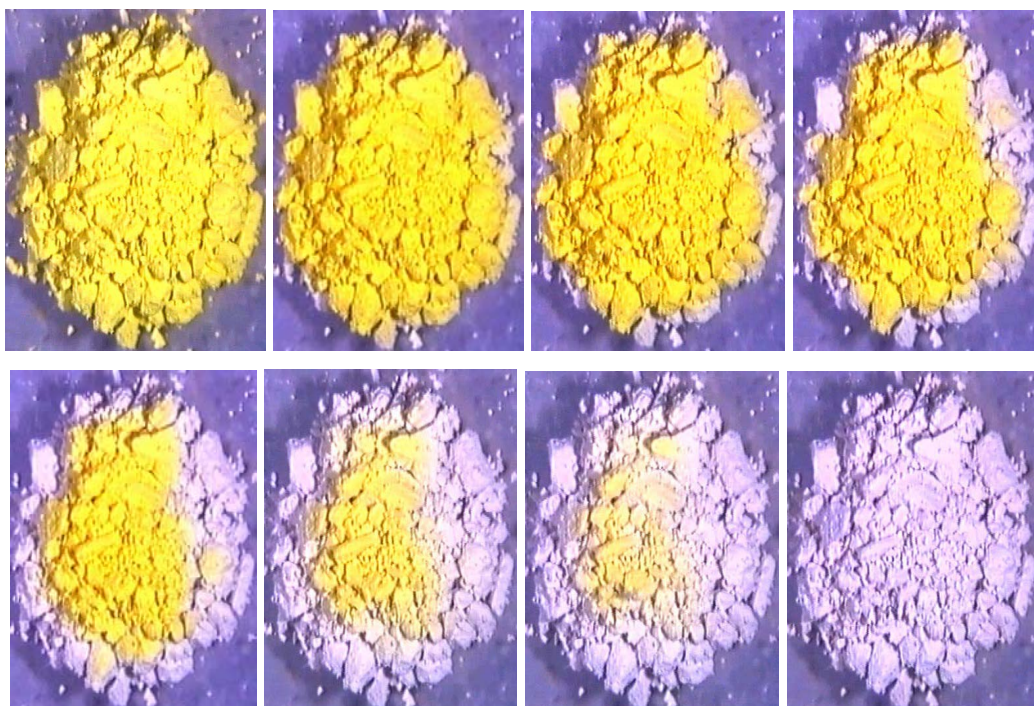


Abb. 3.80: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

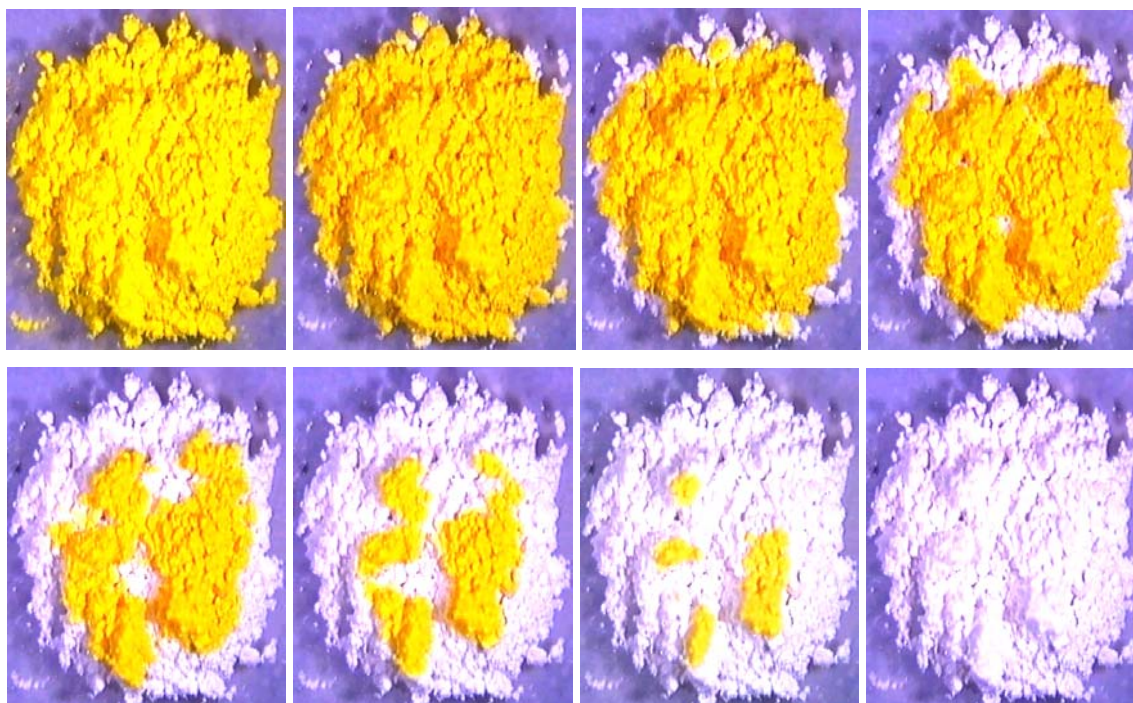


Abb. 3.81: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I).

Die Untersuchungen zeigen, dass die thermische Zersetzung in einem größeren Temperaturintervall abläuft. Dies ist auch zu erwarten, da es sich bei diesen Reaktionen sicherlich um rekonstruktive Phasenumwandlungen handelt, welche über Nukleation und Wachstum einer neuen Produktphase ablaufen.

3.6.2.4 UV-Vis-Untersuchungen

Die Absorptionsbanden von 461 und 462 nm im blauen Spektralbereich der Verbindungen Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) und [Di-(Cyano)-(2,3-Dimethylpyrazin)]-di-Kupfer(I) entsprechen der gelben bis orangenen Farbe der Verbindungen (Abb. 3.81).

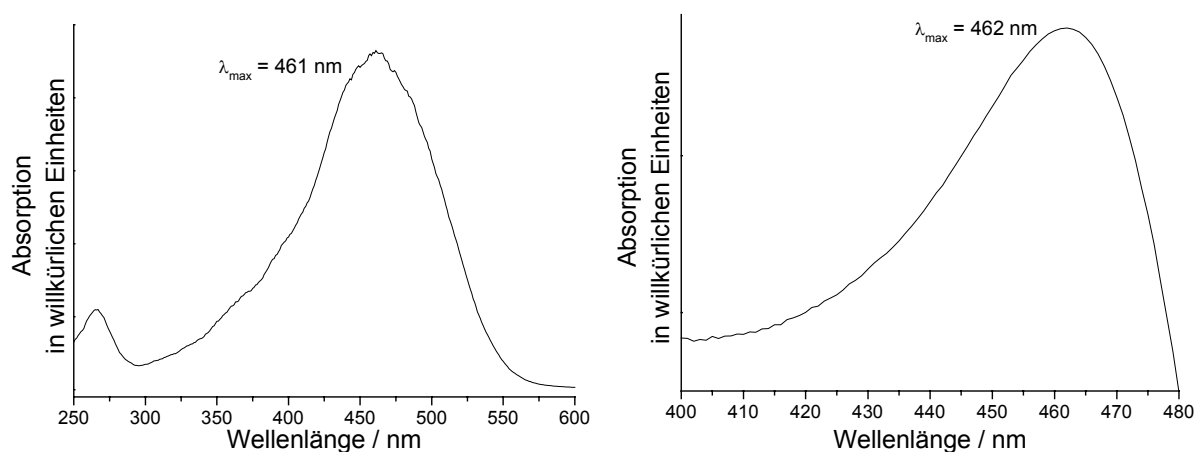


Abb. 3.81: UV-Vis-Spektren der Verbindungen Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) (links) und von [Di-(Cyano)-(2,3-Dimethylpyrazin)]-di-Kupfer(I) isoliert nach der ersten TG-Stufe eines DTA-TG-Experimentes (rechts).

Da sich das Absorptionsmaxima durch das thermische Entfernen von einem Viertel der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden nicht verändert, ist anzunehmen, dass sich die Koordination der Kupferatome in der neu gebildeten aminärmeren Verbindung nicht wesentlich geändert hat.

Bei den Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) liegen die Absorptionsmaxima mit 436 und 461 nm im blauen Spektralbereich.

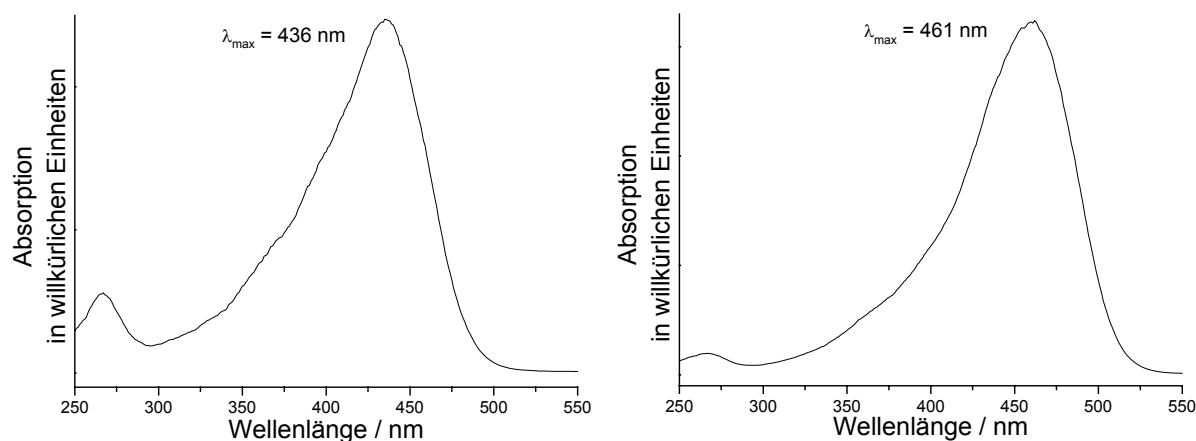


Abb. 3.82: UV-Vis-Spektren der Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) links und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts).

3.7 Literatur.

- [1] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, L. R. Hanton, P. Hubberstey, M. Schröder, *Pure Appl. Chem.*, **1998**, 70, 2351.
- [2] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, P. A. Cook, A. M. Deveson, D. Fenske, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1999**, 2103.
- [3] B. Roßenbeck, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **2000**, 55b, 467.
- [4] B. Roßenbeck, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1999**, 54b, 1510.
- [5] T. Kromp, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1999**, 54b, 1175.
- [6] O. Teichert, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1860.
- [7] O. Teichert, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1509.
- [8] O. Teichert, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 2196.
- [9] T. Röttgers, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1976.
- [10] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, P. A. Cooke, M. Crew, A. M. Deveson, L. R. Hanton, P. Hubberstey, D. Fenske, M. Schröder, *Crystal Engineering* 2, **1999**, 181.
- [11] N. S. Persky, J. M. Chow, K. A. Poschmann, N. N. Lacuesta, S. L. Stoll, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 29.
- [12] J. M. Moreno, J. Suarez-Varela, E. Colacio, J. C. Avila-Roson, M. A. Hidalgo, D. Martin-Ramos, *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 1591.
- [13] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kurnagai, S. Iwabuchi, M. Katada, *Inorganica Chimica Acta*, **1998**, 267, 143.

- [14] O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 232 und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 207.
- [15] S. R. Batten, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *292*, 231.
- [16] Y. L. Jack, B. R. Cabrera, R.-J. Wang, J. Li., *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4608.
- [17] P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat R. D. Bailey W. T. Pennington, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5121.
- [18] C. Näther, M. Wriedt, I. Jeß, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *658*, 394.
- [19] C. Näther, J. Greve, I. Jeß, *Polyhedron*, **2001**, *20 (9-10)*, 1017.
- [20] C. Näther, I. Jeß, *Monatshefte*, **2001**, *132*, 897.
- [21] C. Näther, I. Jeß, H. Studzinski, *Z. Naturforsch.*, **2001**, *56b*, 997.
- [22] T. Kromp, W. S. Sheldrick, C. Näther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, *629*, 45.
- [23] C. Näther, I. Jeß, *J. Solid State Chem. Chem.*, **2002**, *169*, 103.
- [24] C. Näther, I. Jeß, *Z. Naturforsch.*, **2001**, *57b*, 1133.
- [25] C. Näther, M. Wriedt, I. Jeß, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2391-2397.
- [26] C. Näther, I. Jeß, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2968-2976.
- [27] Gmelins Handbuch, 8 Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Kupfer Teil B, **1958**, 346.
- [28] L. Vegard, G. Skofteland, *Archiv for Mathematik og Naturvidenskab*, **1942**, *45*, 163.
- [29] R. W. G. Wyckoff, E. Posnjak, *J. Am. Chem. Soc.*, **1922**, *44*, 30.
- [30] J.-C. Monier, R. Kern, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, **1955**, *241*, 69.
- [31] A. Pfitzner, H. D. Lutz, *Z. Krist.*, **1993**, *205*, 165.
- [32] Swanson et al., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ*, **1955**, *4*, 35.
- [33] S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. Cond. Matter*, **1978**, *3B*, 18.
- [34] Christian Näther and Inke Jeß, *J. Solid State Chem.*, **2002**, *169*, 103-112.
- [35] J. Krug, L. Sieg, *Z. Naturforsch.*, **1977**, *A2*, 1947.
- [36] C. Näther, I. Jeß, *Acta Crystallogr.*, **2002**, *C58*, m190.
- [37] K. Wasielewski, R. Mattes, *Z. Naturforsch.*, **1992**, *B47*, 1795.
- [38] K. Nieminen, *Acta Chem. Scand*, **1981**, *A35*, 753.
- [39] M. D. Vaira, F. Mani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 2327.
- [40] N. P. Rath, E. M. Holt, K. Tanimura, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3934.
- [41] G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, *8*, 231; R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1124.
- [42] M. T. Buckner, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 759.
- [43] G. Blasse, D. R. McMillin, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, *70*, 1.

- [44] C. E. Moore, *Natl Stand. Ref. Data Ser. (U.S., Natl. Bur. Stand.) NSRDS-NBS*, **1971**, 35, 51.
- [45] K. Tanimura, W. A. Sibley, L. G. DeShayer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1985**, 31, 3980.
- [46] H. D. Hardt, A. Pierre, *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, 25, L59.
- [47] K. R. Kyle, C. K. Ryu, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2954, G. Blasse, *Struct. Bonding* 76 (1991) 153.
- [48] C. K. Jørgensen, *Solid State Phys.* 13 (1962) 375.
- [49] K. R. Kyle, W. Palke, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* 97 (1990) 35.
- [50] M. Jansen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26, (1987) 1098.
- [51] W.-H. Chan, S.-M.-Peng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 2867.
- [52] C. Harding, V. Mckee, J. Nelson. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 9684.
- [53] T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3313.

4. Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallthiocyanaten und Pyrazin sowie Pyrazin-N,N'-dioxid

4.1 Einleitung und Motivation

Eines der Hauptziele im Bereich der Koordinationspolymere ist die Synthese neuer Koordinationspolymere mit interessanten physikalischen Eigenschaften [1-6]. Für die Untersuchung solcher Verbindungen ist es unabdingbar diese phasenrein herzustellen. Koordinationspolymere werden meist in Lösung dargestellt, was unter Umständen zu Mischungen verschiedener Verbindungen führt. Im Falle einer thermodynamisch metastabilen Verbindung ist es sogar möglich, dass diese in Lösung nicht dargestellt werden kann. Im Kapitel Nr. 3 und weiteren Arbeiten [7-14] wurde gezeigt, dass aminreiche Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden sowie –pseudohalogeniden und aromatischen N-Donorliganden durch einen kontrollierten thermischen Abbau in aminärmere Koordinationspolymere überführt werden können. In den meisten Fällen ist es möglich das aminärmere Intermediat in grossen Ausbeuten und hoher Reinheit zu isolieren. Die Methode des thermischen Abbaus ist ein alternativer Weg der Synthese von neuen Kupfer(I)halogenid sowie –pseudohalogenid Koordinationspolymere. Es stellt sich nun die Frage, ob dieser alternative Weg nur auf die Synthese von Koordinationspolymeren auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden sowie –pseudohalogeniden und aromatischen N-Donorliganden begrenzt ist oder ob dieser Weg auch auf andere Systeme anwendbar ist. Um dies zu untersuchen, wurden diverse Versuchsansätze zur Synthese von Einkristallen mit Übergangsmetallen, kleinen Anionen sowie aromatischen N-Donorliganden durchgeführt. Verbindungen auf dieser Grundlage sind von Interesse, da ein thermischer Abbau dieser in vielen Fällen zu Verbindungen mit einem höheren Grad der Vernetzung führt. Bei der Anwesenheit von paramagnetischen Übergangsmetallen können dann kooperative magnetische Phänomene erwartet werden. In diesem Zusammenhang sind die schon bekannten Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II) und Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) sehr interessant [15-17]. Isotype Verbindungen mit Ni^{2+} und Mn^{2+} als Übergangsmetallkationen, sowie eine aminärmere Mn-Verbindung wurden synthetisiert.

4.2 Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallthiocyanaten und Pyrazin

4.2.1 Darstellung der Verbindungen

Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)

MnCl₂ · 2 H₂O (162.1 mg, 1.0 mmol), KSCN (196.1 mg, 2.0 mmol) und Pyrazin (160.2 mg, 2.0 mmol) wurden in 5 ml Wasser bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen wurde der Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit des gelb gefärbten und mikrokristallinen Pulvers wurde durch die Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute 71.3 %. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 36.26, N: 25.37, H: 2.43, S: 19.36; gefunden: C: 35.82, N: 25.53, H: 2.46, S: 19.16.

Gelb gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von MnCl₂ · 2 H₂O (81.1 mg, 0.5 mmol), KSCN (98.1 mg, 1 mmol) und Pyrazin (80.1 mg, 1 mmol) mit 4 ml Wasser in einem 10 ml Rollrandglas, welches verschlossen wurde, nach sieben Tagen erhalten, wobei nicht gerührt werden darf.

Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II)

NiBr₂ (162.1 mg, 1.0 mmol), KSCN (196.1 mg, 2.0 mmol) und Pyrazin (160.2 mg, 2.0 mmol) wurden in 5 ml Wasser bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen wurde der Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit des blau gefärbten und mikrokristallinen Pulvers wurde durch die Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute 75.2 %. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 35.85, N: 25.08, H: 2.41, S: 19.14; gefunden: C: 35.80, N: 25.12, H: 2.48, S: 19.11.

Grün gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von NiBr₂ (59.96 mg, 0.5 mmol), KSCN (48.85 mg, 0.5 mmol) und Pyrazin (40.46 mg, 0.5 mmol) mit 5 ml Wasser erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz auf 150 °C erhitzt. Nach sieben Tagen wurde das Reaktionsgemisch mit einer Abkühlrate von 3 °C/h abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus dem Teflongefäß gespült und über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen.

Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)

Unabhängig von den Versuchsbedingungen ist es nicht möglich diese Verbindung phasenrein darzustellen. Trotz stöchiometrischer Einwaage wurde immer die Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) erhalten.

Gelb gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (81.1 mg, 0.5 mmol), KSCN (98.1 mg, 1 mmol) und Pyrazin (80.1 mg, 1 mmol) mit 4 ml Wasser in einem 10 ml Rollrandglas, welches verschlossen wurde, nach zehn Tagen erhalten, wobei nicht gerührt werden darf. Der abfiltrierte Rückstand bestand aus einigen gelben Einkristallen der Zielverbindung sowie einem gelben mikrokristallinen Pulver der Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II).

Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II)

$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (198.81 mg, 1.0 mmol), KSCN (194.36 mg, 2.0 mmol) und Pyrazin (160.18 mg, 2.0 mmol) wurden in 5 ml Wasser bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen wurde der Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit des braun gefärbten und mikrokristallinen Pulvers wurde durch die Elementaranalyse überprüft. Ausbeute 78.3 %. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 36.16, N: 25.30, H: 2.43, S: 19.31; gefunden: C: 36.08, N: 25.23, H: 2.45, S: 19.25.

Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II)

CoBr_2 (218.74 mg, 1.0 mmol), KSCN (196.5 mg, 2.0 mmol) und Pyrazin (160.21 mg, 2.0 mmol) wurden in 5 ml Wasser bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen wurde der Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit des rosa gefärbten und mikrokristallinen Pulvers wurde durch die Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute 72.6 %. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 35.82, N: 25.07, H: 2.41, S: 19.13; gefunden: C: 35.75, N: 25.11, H: 2.38, S: 19.15.

4.2.2 Kristallstrukturen der Verbindungen

Die beiden aminreichen Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) und Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) sind beide isotyp mit den schon bekannten Kristallstrukturen der Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II) und Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) [15-17] und kristallisieren in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe C2/m mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 4.1, 4.2). Die asymmetrische Einheit enthält ein Metallkation, welches die Position 2/m einnimmt, ein Thiocyanatanion, welches auf einer Spiegelebene liegt, sowie einem Pyrazin-Liganden, der auf einem Inversionszentrum angeordnet ist. In der Kristallstruktur sind die Metallkationen von vier Pyrazin-Liganden sowie zwei Thiocyanatanionen geringfügig verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 4.1).

Tab. 4.1: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II).

a/Å	10.421 (2)	$\alpha/^\circ$	90
b/Å	10.556 (2)	$\beta/^\circ$	118.85 (2)
c/Å	7.165 (1)	$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	690.4 (1)	Z	2

Tab. 4.2: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II).

a/Å	9.929 (2)	$\alpha/^\circ$	90
b/Å	10.213 (2)	$\beta/^\circ$	118.50 (2)
c/Å	7.208 (2)	$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	643.2 (2)	Z	2

Die Mn-N-Bindungslänge zu den Stickstoffatomen der negativ geladenen Thiocyanatanionen beträgt 2.139 Å und ist signifikant kürzer als die Bindungslänge zu den Stickstoffatomen der Pyrazin-Liganden mit 2.317 Å. Die N-Mn-N-Bindungswinkel liegen zwischen 89.04 und 90.96 ° sowie 180° (Tab. 4.3). Gleiches gilt bei den Ni-N-Bindungslängen mit 2.033 Å zu den Stickstoffatomen der negativ geladenen Thiocyanatanionen und 2.162 Å zu den Stickstoffatomen der Pyrazin-Liganden. Die N-Ni-N-Bindungswinkel liegen zwischen 88.21 und 81.79 ° sowie 180° (Tab. 4.4). Die Thiocyanatanionen wirken nicht verbrückend, sondern sind über das Stickstoffatom nur

einfach an die Mn-Kationen gebunden (Abb. 4.2). Die Pyrazin-Liganden verbrücken über eine μ_2 -N,N'-Koordinationsweise die Metallkationen zu Schichten, welche entlang der (001)-Ebene verlaufen (Abb. 4.2).

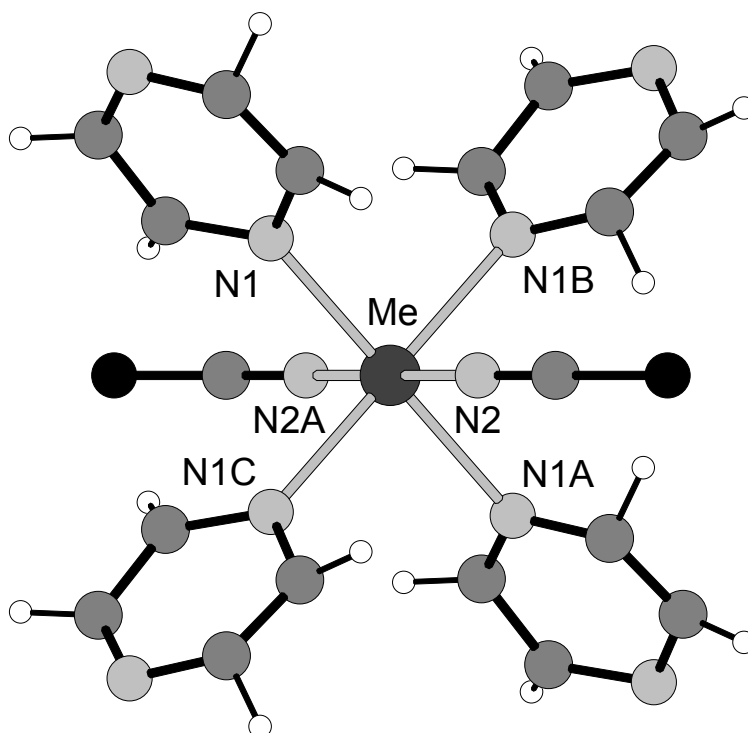


Abb. 4.1: Koordination der Metallkationen in den Strukturen von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Ni) mit Nummerierung (Me = \bullet , S = \bullet , N = \circ , C = \bullet , H = \circ).

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II).

Mn-N(1)	2.317 (2)	Mn-N(3)	2.139 (2)
N(2)-Mn-N(1)	89.16 (6)	N(2A)-Mn-N(1)	90.84 (6)
N(1)-Mn-N(1B)	90.96 (7)	N(1A)-Mn-N(1B)	89.04 (7)
N(1)-Mn-N(1A)	180.00	N(2)-Mn-N(2A)	180.00

Tab. 4.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II).

Ni-N(1)	2.162 (3)	Ni-N(2)	2.033(2)
N(2)-Ni-N(1)	89.66 (6)	N(2A)-Ni-N(1)	90.34 (6)
N(1)-Ni-N(1B)	88.21 (8)	N(1A)-Ni-N(1B)	91.79 (8)
N(1)-Ni-N(1A)	180.00	N(2)-Ni-N(2A)	180.00

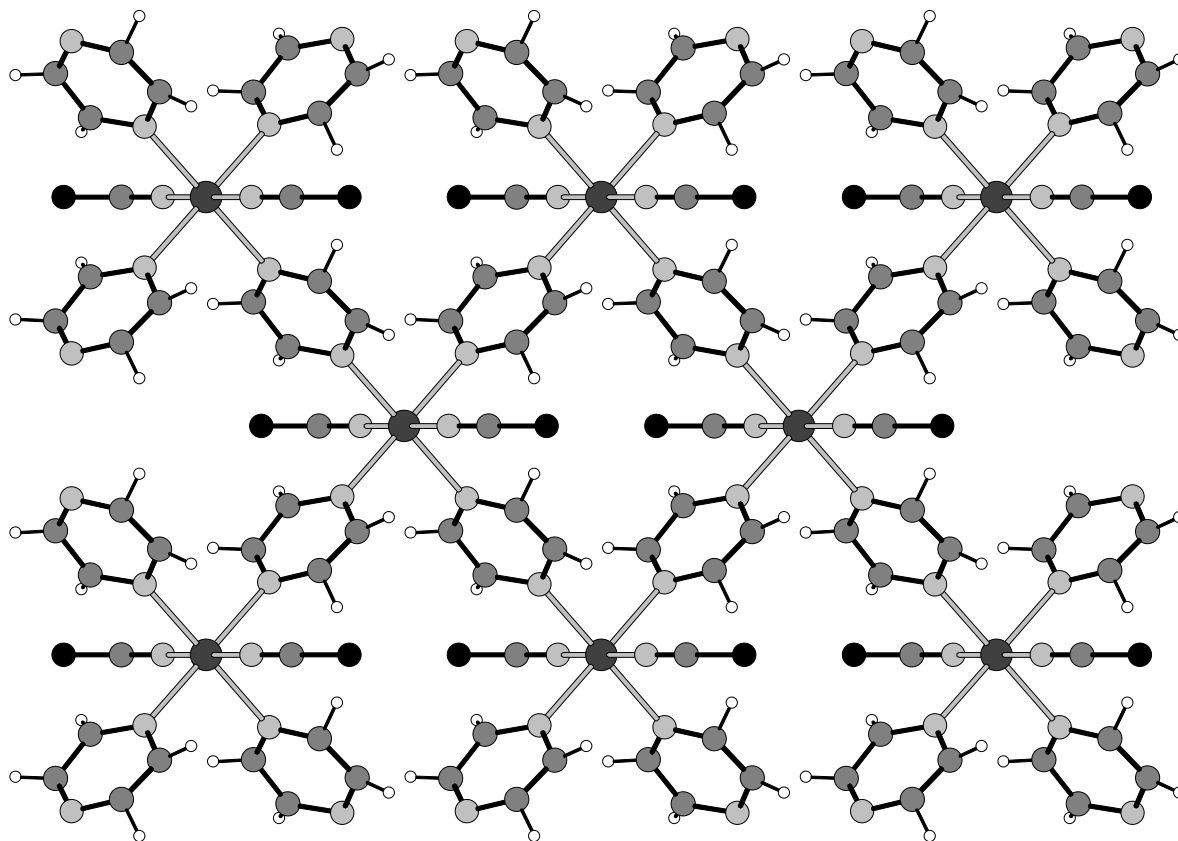


Abb. 4.2: Kristallstruktur von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Ni) mit Blick auf die Schichten (Me = \bullet , S = \bullet , N = \circ , C = \bullet , H = \circ).

Die aminarme Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe C2/m mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 4.5). Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Mangankation und ein Pyrazin-Ligand, welche die Positionen 2/m besetzen, sowie ein Thiocyanatanion, welches auf einer Spiegelebene liegt. In dieser Kristallstruktur sind die Mn-Kationen von zwei Stickstoffatomen der Pyrazin-Liganden sowie jeweils von zwei Schwefelatomen und zwei Stickstoffatomen der Thiocyanatanionen leicht verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 4.3). Wie bei der aminreicheren Verbindung, ist auch die Mn-N-Bindungslänge zu den Stickstoffatomen der negativ geladenen Thiocyanatanionen mit 2.126 Å kleiner als die Bindungslänge zu den Stickstoffatomen der Pyrazin-Liganden mit 2.327 Å. Die Mn-S-Bindungslänge beträgt 2.707 Å. Die X-Mn-X-Bindungswinkel mit X=S, N liegen zwischen 87.58 und 92.42 ° sowie 180° (Tab. 4.6). Im Gegensatz zur aminreichen Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) werden hier die Mn-Kationen über eine μ_2 -N,S-Koordination von den Thiocyanatanionen

zu Ketten entlang der kristallographischen c-Achse verbrückt (Abb. 4.4). Die Pyrazin-Liganden verbinden diese Ketten zu Schichten entlang der (001)-Ebene (Abb. 4.4).

Tab. 4.5: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II).

a/Å	10.616 (2)	$\alpha/^\circ$	90
b/Å	7.445 (2)	$\beta/^\circ$	94.37 (2)
c/Å	5.765 (1)	$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	454.9 (2)	Z	2

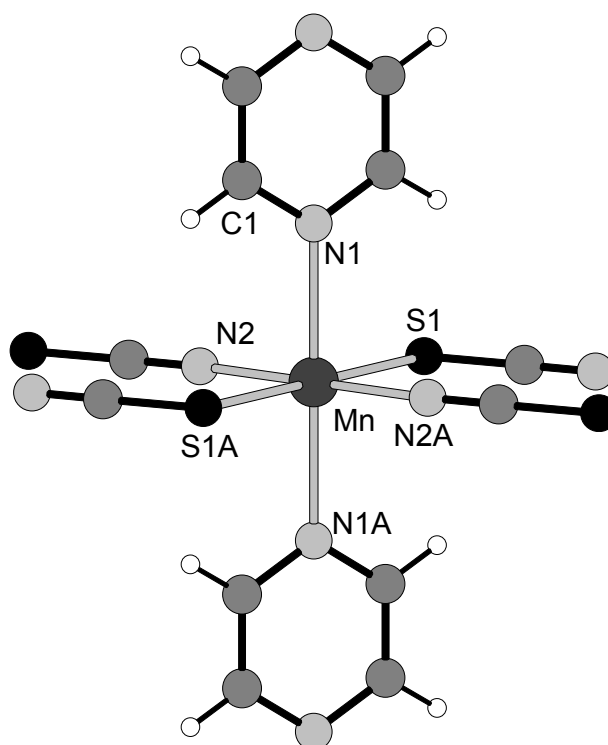


Abb. 4.3: Koordination der Metallkationen in der Struktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) mit Nummerierung (Mn = ●, S = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II).

Mn-N(1)	2.327 (2)	Mn-N(3)	2.126 (2)
Mn-S1	2.707 (1)		
N(2)-Mn-N(1)	90	N(1)-Mn-S(1)	90.0
N(2)-Mn-S(1)	92.42 (7)	N(2)-Mn-S(1A)	87.58 (7)
N(1)-Mn-N(1A)	180.00	N(2)-Mn-N(2A)	180.00
S(1)-Mn-S(1A)	180.00		

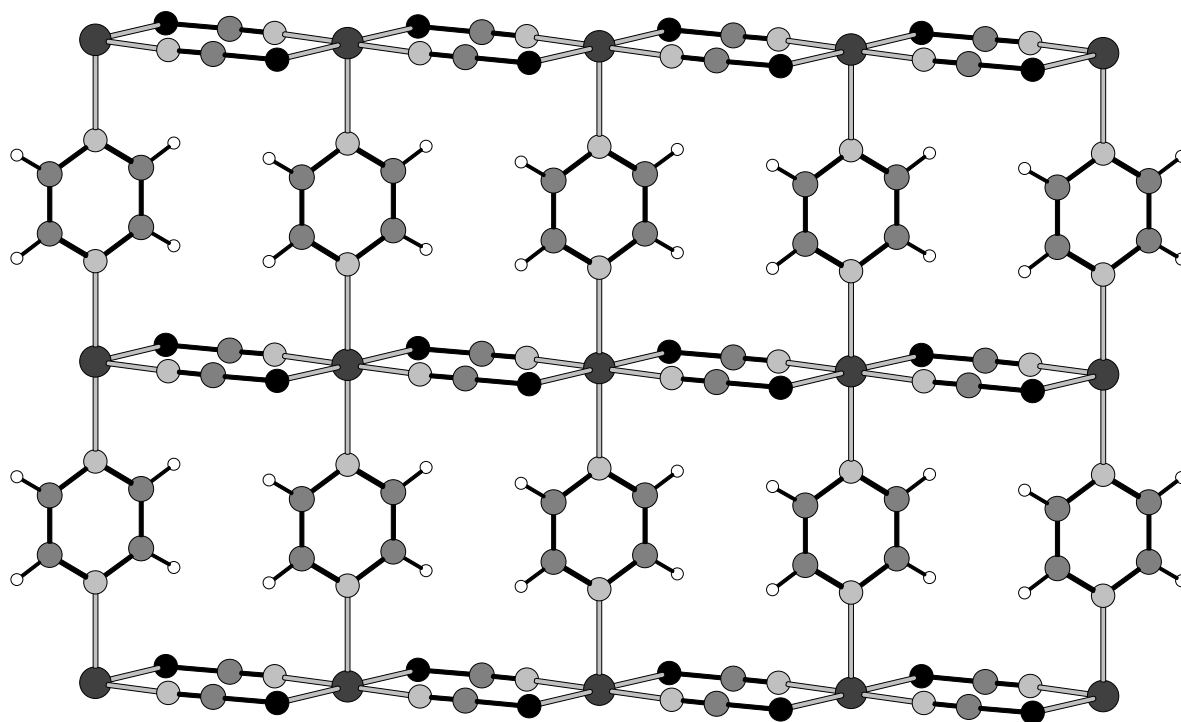


Abb. 4.4: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) mit Blick auf die Schichten (Mn = ●, S = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

4.2.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen

Die thermischen Eigenschaften der Verbindungen wurden umfangreich mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA), der Thermogravimetrie (TG) gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS) untersucht. Weiterhin wurden mit der in-situ temperaturlösten Röntgen-Pulverbeugung und mit der Thermomikroskopie Untersuchungen durchgeführt.

Untersuchungen mit der DTA-TG-MS

Beim Aufheizen aller vier Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Fe, Co, Ni) wird ein sehr ähnliches thermisches Verhalten gefunden (Abb. 4.5). Es wird ein erstes endothermes Signal bei Peaktemperaturen von 193 bis 272 °C gefunden, welche mit einem Massenverlust von 23.8 bis 24.3 % verbunden ist. Aus dem simultan hierzu aufgenommenen Massenspektren ist zu entnehmen, dass ausschliesslich Pyrazin ($m/z = 80$) freigesetzt wird (Abb. 4.5). Die experimentell ermittelten Massenverluste stimmen gut mit denen überein, welche für den Verlust der Hälfte der Pyrazin-Liganden berechnet wird (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Berechnete und experimentell ermittelte Massenverluste (%) für den Verlust der Hälfte der Pyrazin-Liganden für die Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Fe, Co, Ni).

	Mn	Fe	Co	Ni
Δm für 1 Stufe	24.3	24.3	23.8	24.0
Δm_{theo} ($-\frac{1}{2}$ Pyrazin)	24.18	24.11	23.88	23.91

Formal sollten nach dem ersten Massenverlust die aminärmeren Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Fe, Co, Ni) gebildet werden. Um zu Beweisen ob es sich um aminärmeren Verbindung handelt, wurde weitere TG-Experiment durchgeführt, in dem die Rückstände nach der ersten Massenstufe isoliert und durch Elementaranalyse (Tab. 4.5) und Röntgenpulverbeugung (Abb. 4.6 Mn, Abb. 4.7 Co, Abb.4.8 Ni) untersucht wurden. Durch die beim Eisen auftretende Fluoreszenz bei Verwendung von Cu-K α -Strahlung, konnte der Rückstand der Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Fe(II) nicht mittels der Röntgen-Pulverbeugung überprüft werden. Die experimentell ermittelten Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit denen für die aminärmeren Verbindungen berechneten Werten überein (Tab. 4.5). Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des isolierten Rückstandes der Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mn(II) stimmt mit dem berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramm für die Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mn(II) überein (Abb. 4.6). Für die Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mn(II) ist somit bewiesen, dass nach der ersten Massenstufe die aminärmere Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mn(II) gebildet wird. Auch die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von dem Rückstand nach der ersten Massenstufe der Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Co, Ni) zeigen kaum Gemeinsamkeiten mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Ausgangsverbindungen. Es ist davon auszugehen, dass bei allen vier Verbindungen die aminärmeren Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Fe, Co, Ni) gebildet werden.

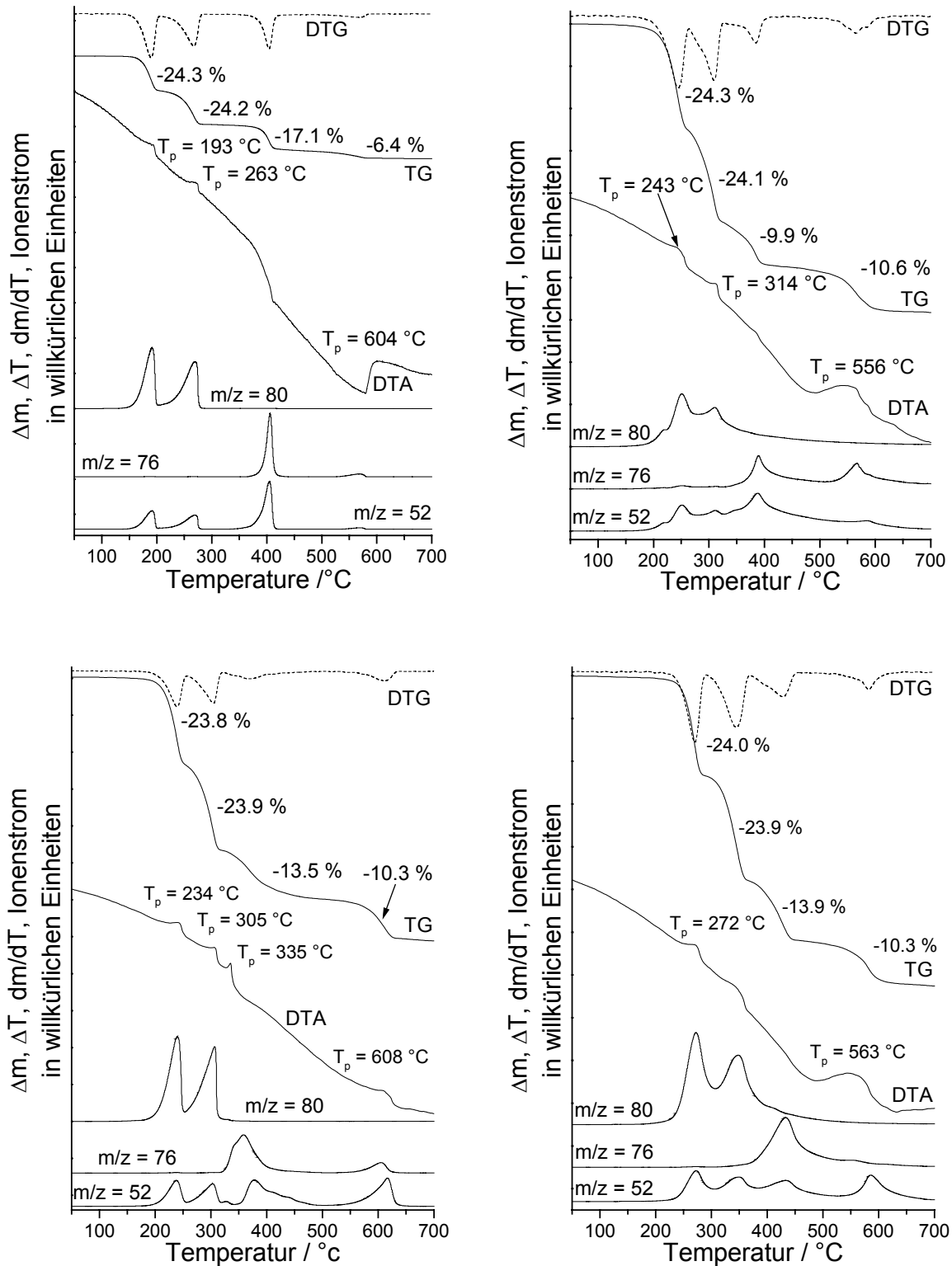


Abb. 4.5: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für die Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II), Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II), Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) und Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) (simultane Messung; Heizrate: 4°C/min.; dynamische Heliumatmosphäre (75 ml/min); Al₂O₃-Tiegel).

Tab. 4.5: CHNS-Analyse der Rückstände, welche nach Abbruch von TG-Experimenten der Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Fe, Co, Ni) nach der ersten Massenstufe isoliert wurden sowie die berechneten CHNS-Werte für die aminärmeren Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Fe, Co, Ni).

	Mn	Fe	Co	Ni
C _{theo}	28.69 %	28.59 %	28.24 %	28.27 %
C _{exp}	28.65 %	28.54 %	28.15 %	28.19 %
N _{theo}	22.30 %	22.22 %	21.95 %	21.98 %
N _{exp}	22.31 %	22.25 %	21.91 %	21.92 %
S _{theo}	25.53 %	25.44 %	25.13 %	25.16 %
S _{exp}	25.42 %	25.41 %	25.08 %	25.21 %
H _{theo}	1.61 %	1.60 %	1.58 %	1.58 %
H _{exp}	1.55 %	1.62 %	1.51 %	1.55 %

Bei weiterem Aufheizen ist bei allen Verbindungen ein weiterer Massenverlust zu beobachten, bei dem die restlichen Pyrazin-Liganden thermisch ausgebaut werden (Abb. 4.5). Die nach diesem Massenverlust entstandenen Me(II)(SCN)₂ (Me = Mn, Fe, Co, Ni) zersetzen sich bei weiterem Aufheizen unter Abgabe von C₂N₂ (m / z = 52) und CS₂ (m / z = 76) in zwei Stufen (Abb. 4.5).

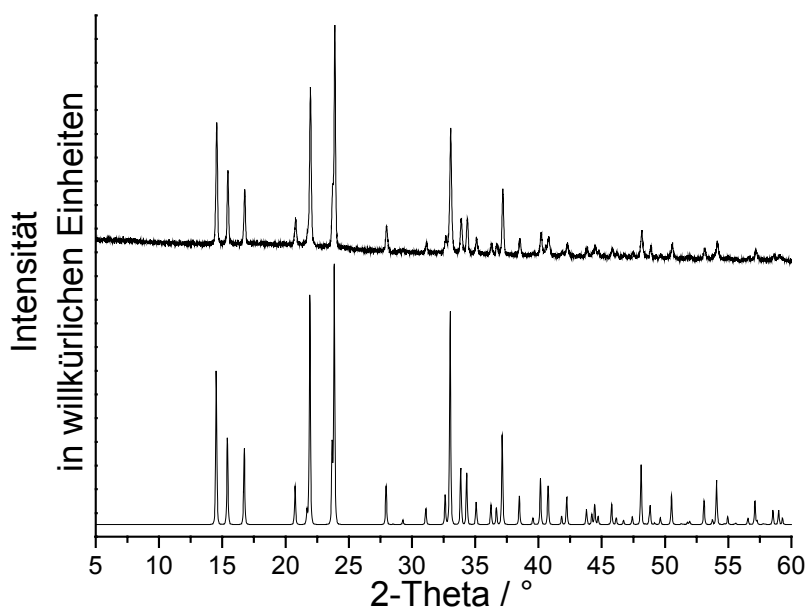


Abb. 4.6: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) des während der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) nach der ersten TG-Stufe, bei 205 °C isolierten Rückstandes (oben) sowie das für Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) berechnete Diffraktogramm (unten).

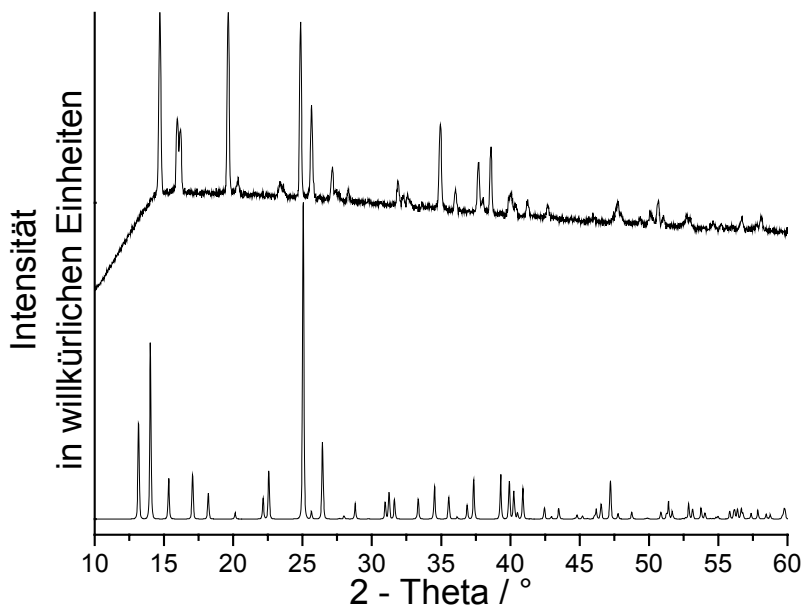


Abb. 4.7: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) des während der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) nach der ersten TG-Stufe, bei 254 °C isolierten Rückstandes (oben) sowie das für Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) berechnete Diffraktogramm (unten).

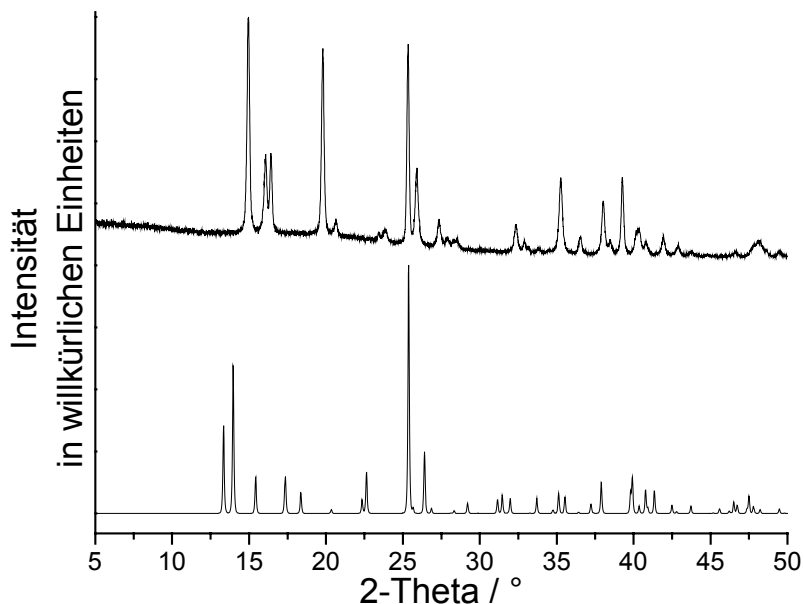


Abb. 4.8: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Cu-K α -Strahlung) des während der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) nach der ersten TG-Stufe, bei 287 °C isolierten Rückstandes (oben) sowie das für Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) berechnete Diffraktogramm (unten).

Untersuchungen mit der temperaturlösten Röntgen-Pulverbeugung

Es konnten nur die Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) und Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) mit Hilfe der temperaturlösten Röntgen-Pulverbeugung untersucht werden (Abb. 4.9 oben). Aufgrund der auftretenden Fluoreszenz bei Verwendung von Cu-K α -Strahlung beim Eisen, war die Qualität der gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme zu schlecht, um ausgewertet zu werden. Auch die gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) sind von solch minderer Qualität, dass es nicht möglich war diese auszuwerten.

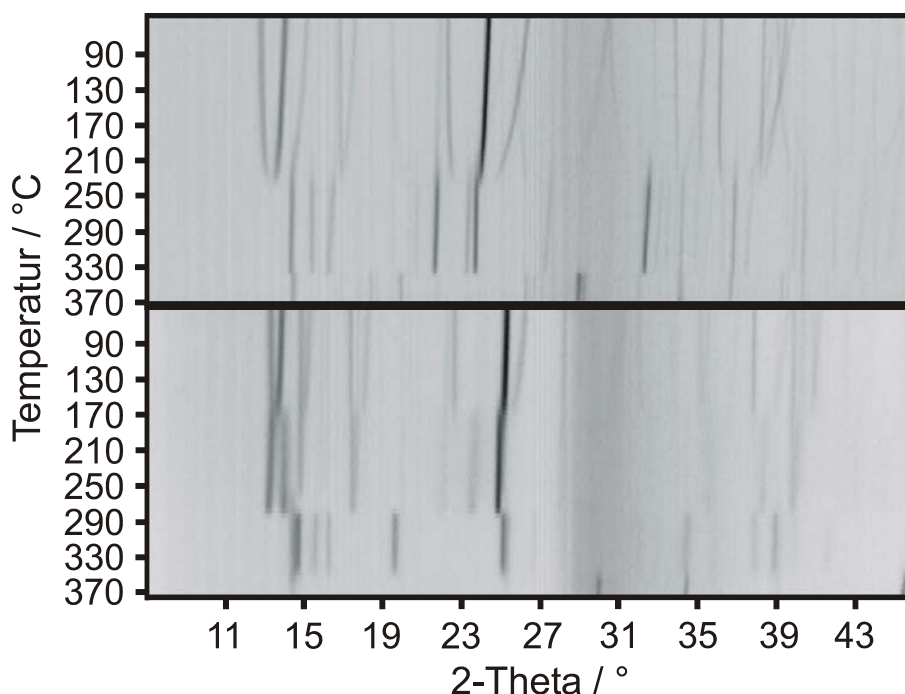


Abb. 4.9: Ergebnisse der temperaturlösten Röntgen-Pulverbeugung an Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (oben) und Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) (unten) gemessen in Transmissionsgeometrie (Cu-K α -Strahlung; gepulverte Einkristalle; Glaskapillare, statische Luftatmosphäre; Heizrate 5°C / min.; Aufnahme der Diffraktogramme alle 5°C).

Für Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) werden beim Aufheizen zwei Reaktionen bei etwa 230 und 340 °C beobachtet, welche an der dramatischen Änderung der Beugungsdiagramme zu erkennen sind (Abb. 4.9 oben). In Übereinstimmung mit den DTA-TG-MS-Untersuchungen und der Elementaranalyse entspricht die erste Reaktion der Bildung der aminärmeren Verbindung Poly[di-

$(\mu_2\text{-Thiocyanato-N,S})\text{-}(\mu_2\text{-Pyrazin-N,N'})\text{-Mangan(II)}$. Bei einer Temperatur von 340 °C werden die restlichen Pyrazin-Liganden thermisch ausgebaut und es entsteht Mn(SCN)_2 . Wird die Verbindung $\text{Poly}[\text{di-}(\mu\text{-Thiocyanato-N})\text{-di-}(\mu_2\text{-Pyrazin-N,N'})\text{-Nickel(II)}$ aufgeheizt, so findet man drei Reaktionen bei Temperaturen von 160, 280 und 350 °C (Abb. 4.9 unten). Die erste Reaktion bei etwa 160 °C ist keiner Reaktion, die in den DTA-TG-MS-Untersuchungen beobachtet wurden, zuzuordnen, da sie bei einer viel zu niedrigen Temperatur auftritt. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme ober- und unterhalb von 160 °C zeigen grosse Gemeinsamkeiten. Die beiden diesen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen zugrunde liegenden Strukturen sind dementsprechend stark miteinander verwandt. Es ist davon auszugehen, dass bei 160 °C eine polymorphe Phasenumwandlung stattgefunden hat.

In Übereinstimmung mit den DTA-TG-MS-Untersuchungen und der Elementaranalyse entspricht die zweite Reaktion der Bildung der aminärmeren Verbindung $\text{Poly}[\text{di-}(\mu_2\text{-Thiocyanato-N,S})\text{-}(\mu_2\text{-Pyrazin-N,N'})\text{-Nickel(II)}$, bevor bei etwa 350 °C Ni(SCN)_2 gebildet wird.

Untersuchungen mit der Thermomikroskopie

Der thermische Ausbau der Pyrazin-Liganden ist teilweise mit deutlichen Farbänderungen verbunden. Aus diesem Grunde wurden die vier Verbindungen $\text{Poly}[\text{di-}(\mu\text{-Thiocyanato-N})\text{-di-}(\mu_2\text{-Pyrazin-N,N'})\text{-Mangan(II)}$, $\text{Poly}[\text{di-}(\mu\text{-Thiocyanato-N})\text{-di-}(\mu_2\text{-Pyrazin-N,N'})\text{-Eisen(II)}$, $\text{Poly}[\text{di-}(\mu\text{-Thiocyanato-N})\text{-di-}(\mu_2\text{-Pyrazin-N,N'})\text{-Kobalt(II)}$ und $\text{Poly}[\text{di-}(\mu\text{-Thiocyanato-N})\text{-di-}(\mu_2\text{-Pyrazin-N,N'})\text{-Nickel(II)}$ mit der Thermomikroskopie untersucht

Der Ausbau der Hälfte der Pyrazin-Liganden aus der aminreichen Verbindung $\text{Poly}[\text{di-}(\mu\text{-Thiocyanato-N})\text{-di-}(\mu_2\text{-Pyrazin-N,N'})\text{-Mangan(II)}$ ist optisch kaum zu erkennen (Abb. 4.10).

Die Bildung des grau gefärbten Mn(SCN)_2 durch die Entfernung der restlichen Pyrazin-Liganden aus der aminarmen Verbindung $\text{Poly}[\text{di-}(\mu_2\text{-Thiocyanato-N,S})\text{-}(\mu_2\text{-Pyrazin-N,N'})\text{-Mangan(II)}$ ist sehr gut an dem Farbwechsel zu verfolgen.

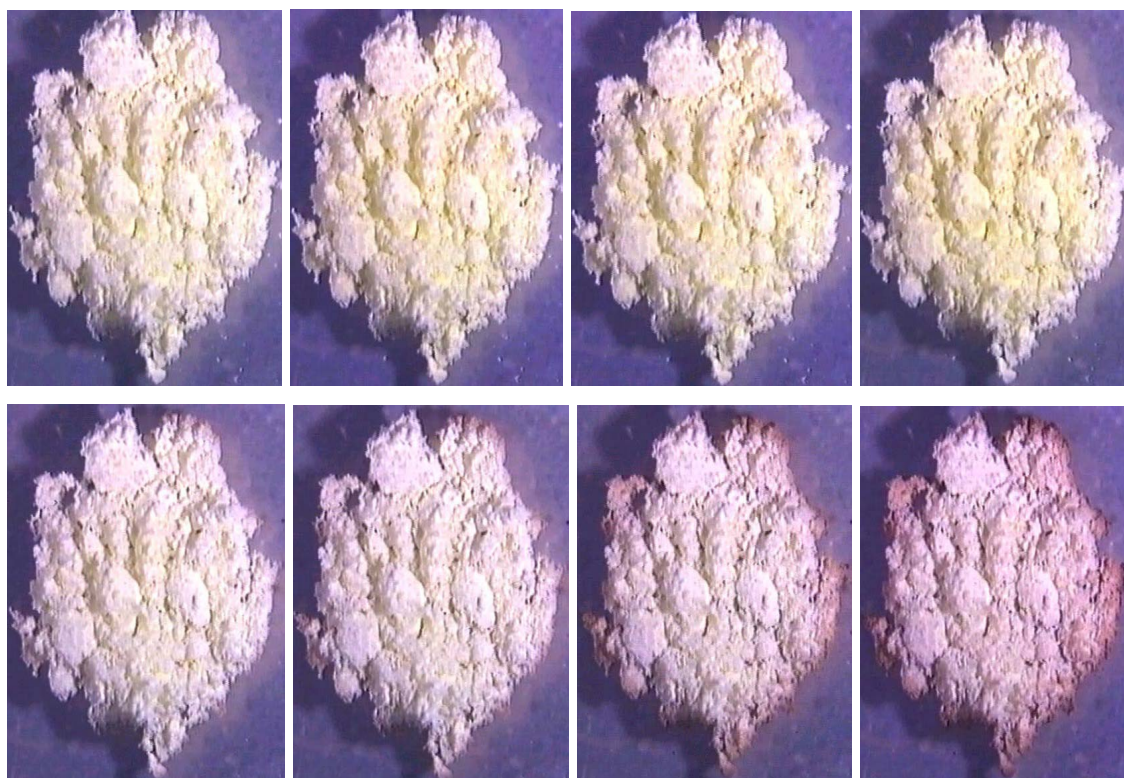


Abb. 4.10: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II).

Wird rot gefärbtes Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II) aufgeheizt, so ist der Verlust der Hälfte der Pyrazin-Liganden an der Änderung der Farbe in eine purpur gefärbte Verbindung zu erkennen. Bei weiterem Aufheizen entsteht dunkel gefärbtes $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ (Abb 4.11).

Bei Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) verdunkelt sich die Farbe beim Aufheizen, bevor sich, durch den Verlust der Hälfte der Pyrazin-Liganden, die aminärmere gelbgrün gefärbte Verbindung bildet. Bei weiterem Aufheizen entsteht blau gefärbtes $\text{Co}(\text{SCN})_2$ (Abb. 4.12).

Auch bei der Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) verdunkelt sich die Farbe der Ausgangsverbindung bevor die Bildung der aminärmeren gelb gefärbten Verbindung auftritt (Abb. 4.13). Die Bildung von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ ist hier nicht zu verfolgen, da mit dem verwendeten Versuchsaufbau nicht die erforderliche Temperatur erreicht werden konnte.

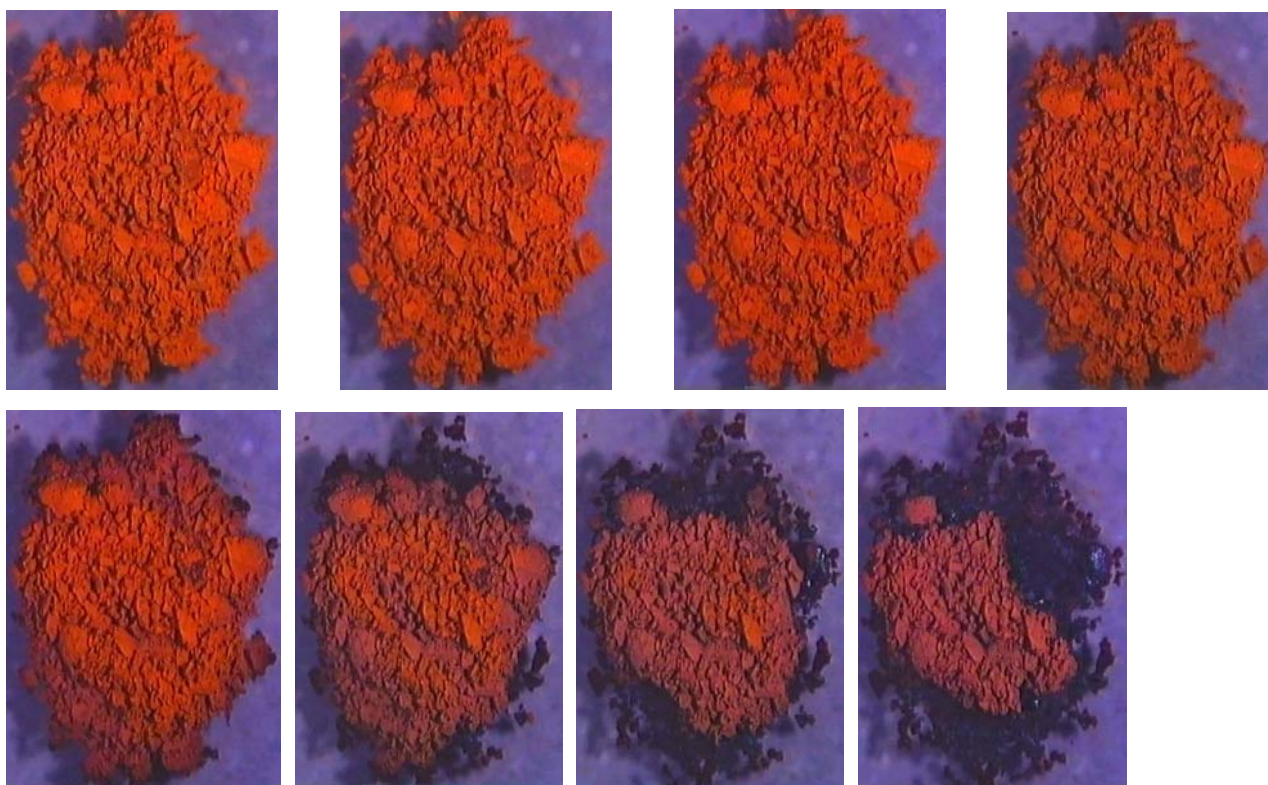


Abb. 4.11: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II).

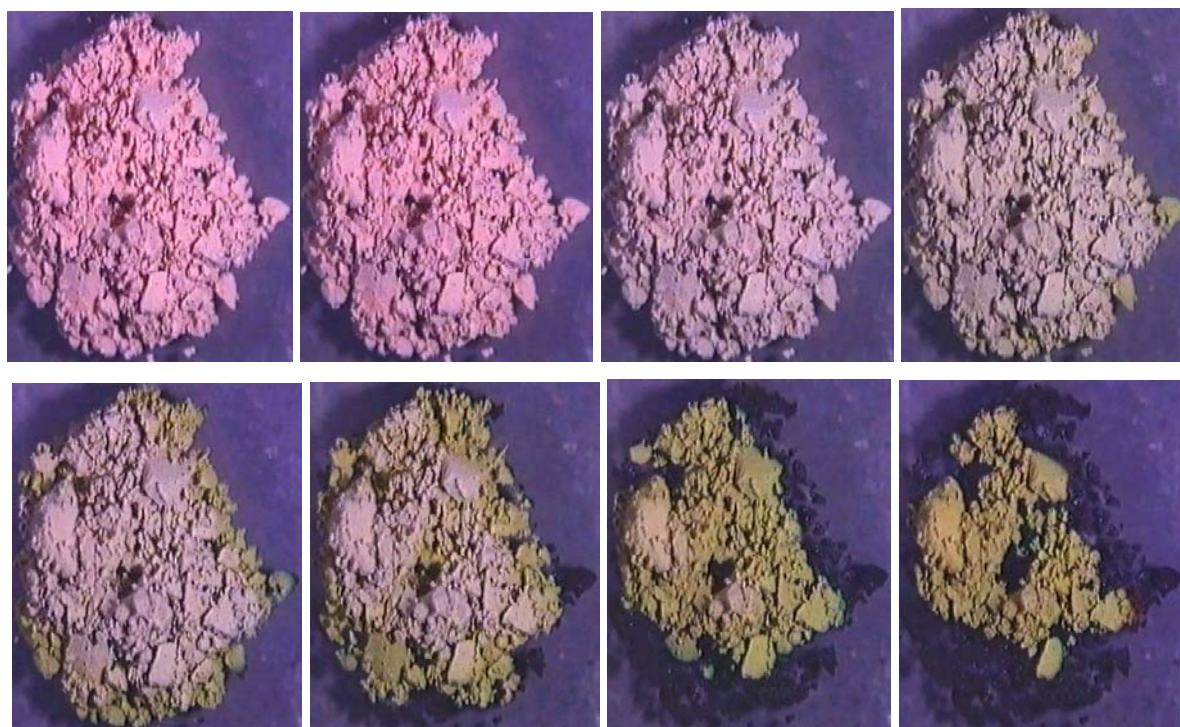


Abb. 4.12: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II).

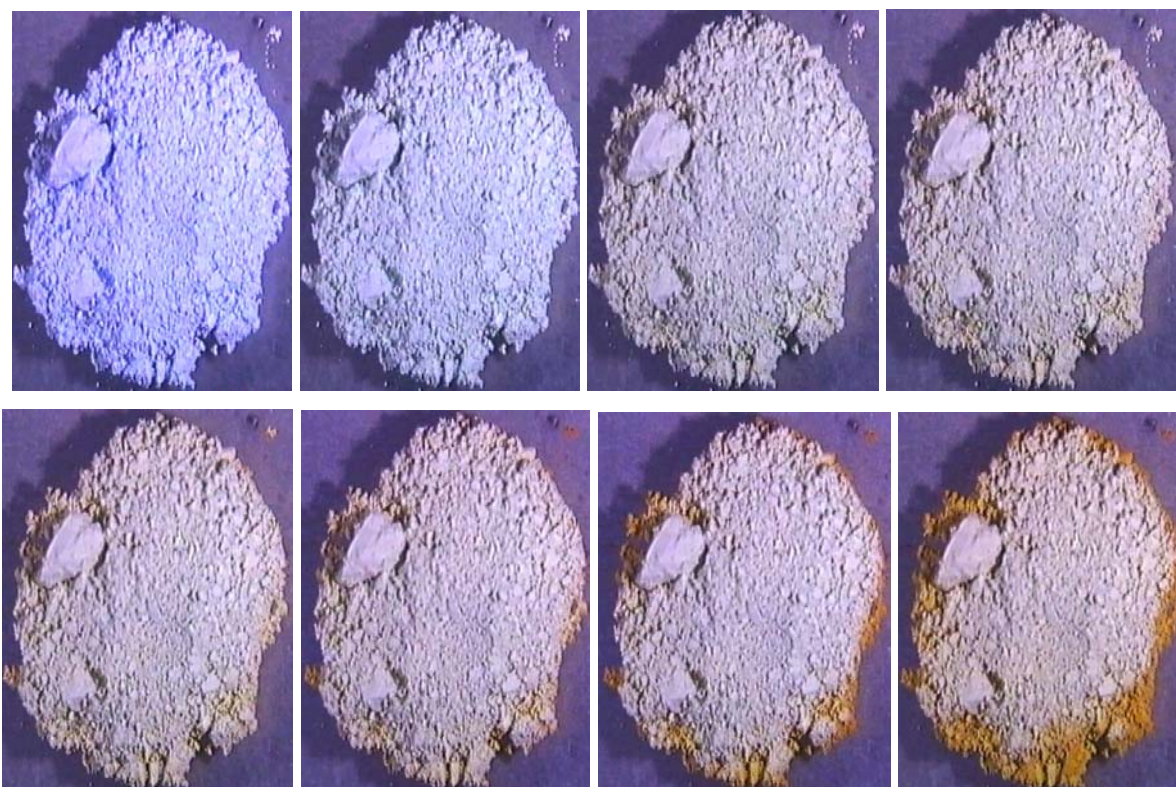


Abb. 4.13: Mikroskopische Verfolgung der Farbveränderung bei der thermischen Zersetzung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II).

4.2.4 UV-Vis-Untersuchungen

Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) absorbiert erwartungsgemäss im UV-Bereich der farblosen bis weissen Farbe der Verbindung (Abb. 4.14).

Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II) absorbiert erwartungsgemäss im grünen Spektralbereich von 490 bis 560 nm, woraus die rote Farbe resultiert (Abb. 4.14).

Die schwach rosa Farbe der Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) ist auf die schwachen Absorptionsbanden mit 467 nm im blauen und mit 560 nm im grünen Spektralbereich zurückzuführen (Abb. 4.14).

Aufgrund der Absorptionsbande im gelben Spektralbereich mit 591 nm ist die Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) blau gefärbt (Abb. 4.14).

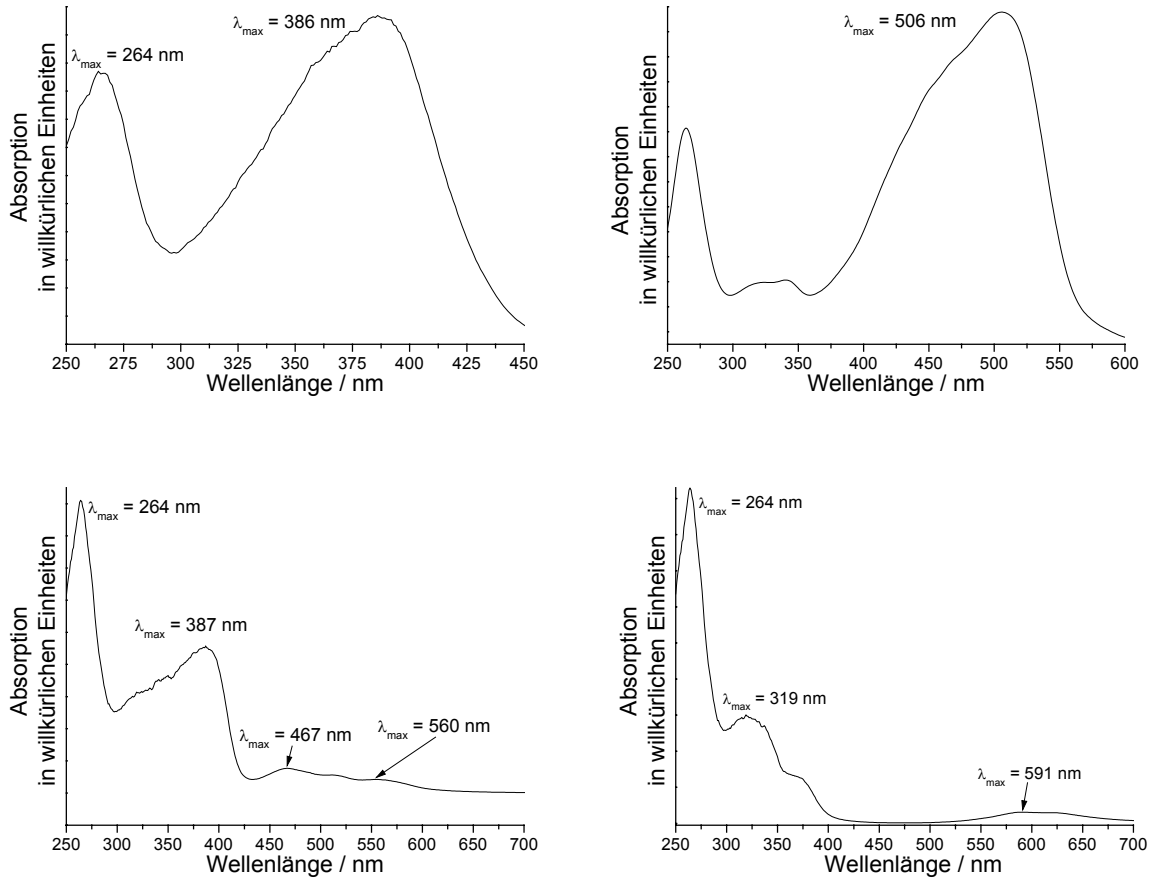


Abb. 4.14: UV-Vis-Spektren von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (oben links), Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II) (oben rechts), Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) (unten links) und Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) (unten rechts).

4.2.5 Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)

Die Auswertung der Messung der magnetischen Eigenschaften der beiden Verbindungen erfolgte mit einem Curie-Weiss-Gesetz. Die Daten wurden für Core-Diamagnetismus korrigiert (Abb. 4.15, 4.16 und Tab. 4.6). In beiden Verbindungen liegen die Mn-Kationen in "high-spin"-Anordnung vor. Für beide Verbindungen wird ein magnetisches Moment erhalten, welches mit dem theoretisch berechnetem Wert für ausschließlich "spin-only"-Paramagnetismus sehr gut übereinstimmt (Tab. 4.6). Diese war zu erwarten, da Mn^{2+} -Kationen kein Bahnmoment aufweisen [18,19].

Für die Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) wird ein rein paramagnetisches Verhalten gefunden (Abb. 4.15 und 4.16). Der Wert der Weiss-Konstanten von -1.71945 K deutet auf sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hin (Abb. 4.16 und Tab. 4.6)

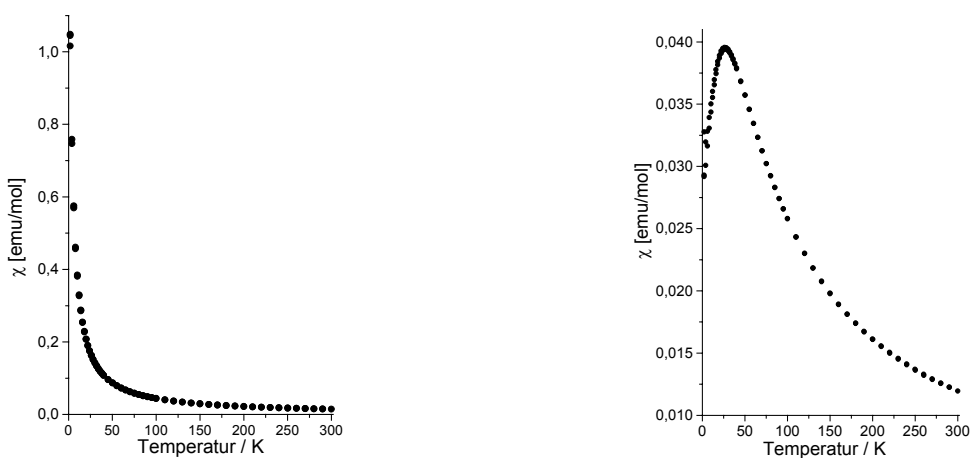


Abb. 4.15: Magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (links) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (rechts).

Da in Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) die Mn-Kationen über die kleinen Thiocyanatanion-Liganden verknüpft sind, können kooperative magnetische Phänomene bei tiefen Temperaturen erwartet werden. Tatsächlich wird für die Verbindung Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung bei einer Neel-Temperatur von 26 K gefunden

(Abb. 4.15 und 4.16). Auch der Wert der Weiss-Konstanten von -69.5526 K deutet auf die antiferromagnetischen Austauschphänomene hin (Tab. 4.6).

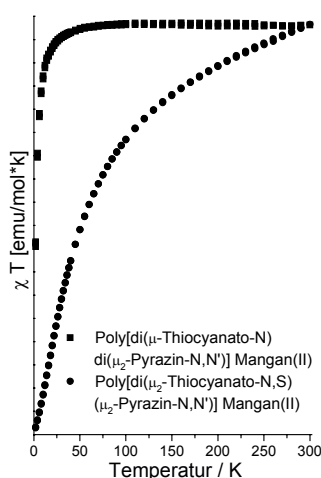


Abb 4.16: $\chi \cdot T$ in Abhängigkeit von der Temperatur für Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (links) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (rechts).

Tab. 4.6: Ergebnisse der Messungen der magnetischen Eigenschaften von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (I) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (II)

	(I)	(II)
C / K	4.51584 ± 0.00505	4.36306 ± 0.0088
Θ / K	± 0.01907	-69.5526 ± 0.34037
μ_{exp}/μ_B	6.0	5.90
Anpassungsbereich	10 – 300 K	60 – 300 K

4.3 Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallthiocyanaten und Pyrazin-N,N'-dioxid

4.3.1 Einführung

Aufbauend auf den Ergebnissen die für die Verbindungen mit Pyrazin als organischem Liganden erhalten wurden, wurde versucht ähnliche Verbindungen mit Pyrazin-N,N'-dioxid als Liganden darzustellen. Mit diesem Liganden sollten topologisch identische Koordinationsnetzwerke erhalten werden. Aufgrund der unterschiedlichen

Koordinations-eigenschaften des Sauerstoffatoms im Pyrazin-N,N'-dioxid relativ zum Stickstoffatom im Pyrazin, sollten jedoch gewinkelte an Stelle von linearen Metall-Ligand-Ketten auftreten. Es war auch von Interesse, ob auch mit diesem Liganden Pyrazindioxid-ärmere Verbindungen durch thermischen Abbau aus Pyrazin-N,N'-dioxid-reicheren hergestellt werden können. Bei diesen Versuchen konnte jedoch nur eine Verbindung mit Manganthiocyanat der Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{SCN})_2$ -Pyrazin-N,N'-dioxid erhalten werden.

4.3.2 Darstellung der Verbindung

Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II)

$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (254.75 mg, 1.3 mmol), KSCN (259.42 mg, 2.6 mmol) und Pyrazin-N,N'-dioxid (292.01 mg, 2.6 mmol) wurden in 5 ml Wasser bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen wurde der Rückstand über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Phasenreinheit des rot gefärbten und mikrokristallinen Pulvers wurde durch die Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse überprüft. Ausbeute 74.6 %. Elementaranalyse (%) berechnet: C: 30.39, N: 21.26, H: 2.04, S: 16.22; gefunden: C: 29.95, N: 21.15, H: 1.99, S: 16.11.

Rot gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (101.71 mg, 0.5 mmol), KSCN (99.31 mg, 1 mmol) und Pyrazin-N,N'-dioxid (55.90 mg, 0.5 mmol) mit 4 ml Wasser in einem 10 ml Rollrandglas, welches verschlossen wurde, nach elf Tagen erhalten, wobei nicht gerührt werden darf.

4.3.3 Kristallstruktur der Verbindung

Die Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) kristallisiert in der zentrosymmetrischen, triklinen Raumgruppe P-1 mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle (Tab. 4.7). Die asymmetrische Einheit enthält ein Manganatom und zwei Pyrazin-N,N'-dioxid-Liganden, welche auf einem Inversionszentrum positioniert sind. In allgemeiner Lage befindet sich weiterhin ein Thiocyanatanion. In der Kristallstruktur werden die Metallatome von vier Pyrazin-N,N'-dioxid-Liganden sowie zwei Thiocyanatanionen leicht verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 4.17).

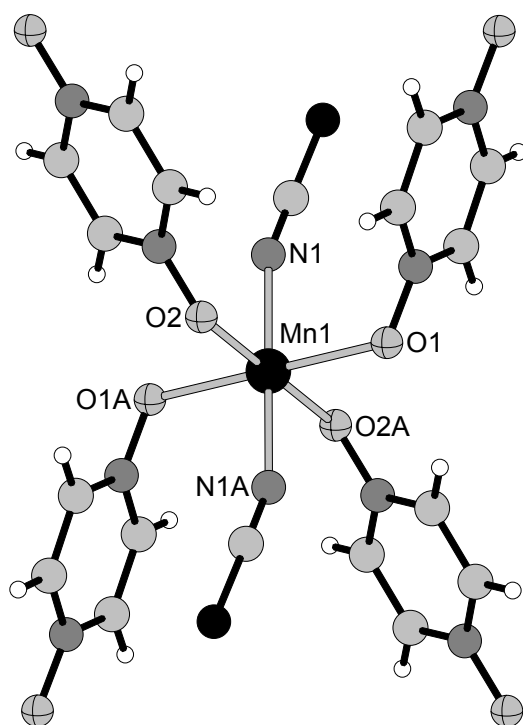


Abb. 4.17: Koordination der Metallkationen in der Struktur von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) mit Nummerierung (Mn = ●, S = ●, O = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

Tab. 4.7: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II).

a/Å	6.9473 (6)	$\alpha/^\circ$	82.177 (10)
b/Å	7.2096 (6)	$\beta/^\circ$	66.789 (9)
c/Å	8.2798 (7)	$\gamma/^\circ$	75.090 (10)
V/Å ³	368.03 (5)	Z	1

Die Mn-N-Bindungslänge zu den Stickstoffatomen der negativ geladenen Thiocyanatanionen beträgt 2.127 Å und die Mn-O-Bindungslänge zu den Sauerstoffatomen der Pyrazin-N,N'-dioxid-Liganden 2.229 und 2.214 Å. Die X-Mn-X (X = O, N) Bindungswinkel liegen zwischen 88.24 und 92.46 ° sowie 180° (Tab. 4.8). Die Thiocyanatanionen wirken wie in Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) und Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) nicht verbrückend, sondern sind über das Stickstoffatom nur einfach an die Mn-Kationen gebunden (Abb. 4.18). Die Pyrazin-N,N'-dioxid-Liganden verbrücken über eine μ_2 -O,O'-Koordination die Metallkationen zu Schichten, welche entlang der (110)-Ebene verlaufen (Abb. 4.18). Die Topologie des Koordinations-Netzwerkes ist daher identisch mit der in

Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) und Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II). Im Gegensatz zu diesen Verbindungen sind hier die Metall-Ligand-Ketten nicht linear, sondern gewinkelt und die gebildeten Schichten nicht planar sondern gewellt (Abb. 4.19).

Tab. 4.8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II).

Mn-N(1)	2.127 (3)	Mn-O(1)	2.214 (2)
Mn-O(2)	2.229 (2)		
N(1A) - Mn(1) - N(1)	180	O(1) - Mn(1) - O(1A)	180
O(2) - Mn(1) - O(2A)	180	N(1A) - Mn(1) - O(1)	87.54 (10)
N(1) - Mn(1) - O(1)	92.46 (10)	N(1) - Mn(1) - O(2A)	88.37 (11)
O(1) - Mn(1) - O(2A)	91.76 (9)	N(1) - Mn(1) - O(2)	91.63 (11)
O(1) - Mn(1) - O(2)	88.24 (9)		

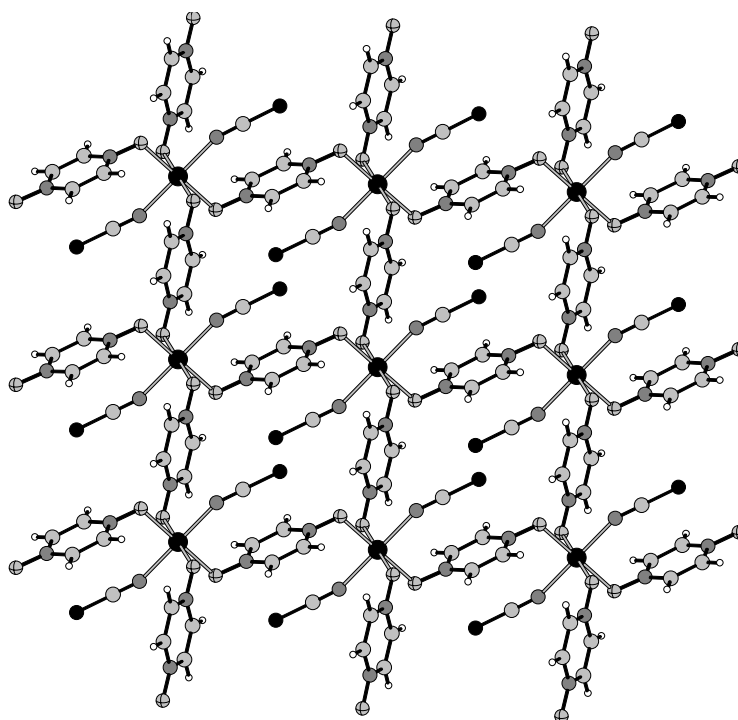


Abb. 4.18: Kristallstruktur von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) mit Blick entlang der a-Achse (Mn = ●, S = ●, O = ⊕, N = ⊙, C = ●, H = ○).

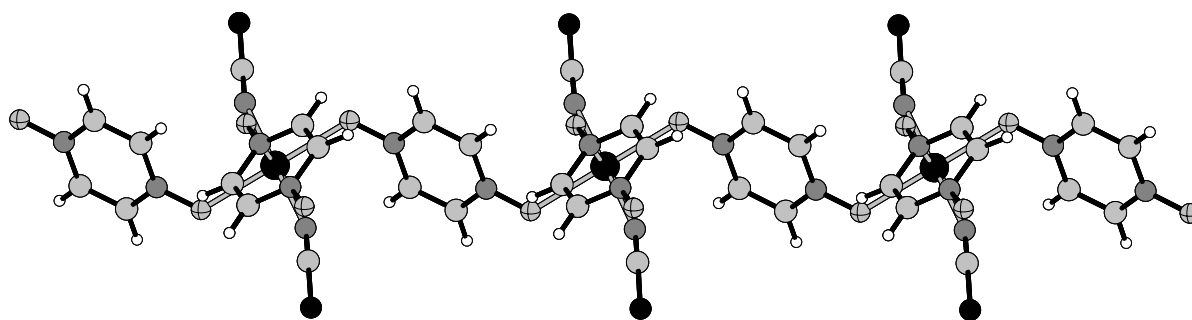


Abb. 4.19: Kristallstruktur von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) mit Blick entlang der c-Achse (Mn = \bullet , S = \bullet , O = \oplus , N = \circ , C = \bullet , H = \circ).

4.3.3 Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften der Verbindungen

Untersuchungen mit der DTA-TG-MS

Beim Aufheizen der Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) wird als erstes ein Massenverlust von 51.7% beobachtet (Abb. 4.19). Aus der Form der TG- und DTG- Kurve ist zu entnehmen, dass es sich hier um zumindest drei ineinander übergehende Reaktionen handelt. Dies wird durch die DTA-Kurve bestätigt, der drei Peaktemperaturen bei 272, 296 und 307 °C zu entnehmen sind (Abb. 4.19). Aus dem simultan hierzu aufgenommenen Massenspektrum wird deutlich, dass Pyrazin-N,N'-dioxid ($m/z = 44$, $m/z = 52$, $m/z = 76$, $m/z = 80$) bei den ersten drei Massenverlusten entweicht (Abb. 4.19). In dieser Abbildung 4.19 wurde nicht der Molekülpeak von Pyrazin-N,N'-dioxid aufgeführt, sondern die Fragmente mit $m/z = 44$, $m/z = 52$, $m/z = 76$ und $m/z = 80$, da das Pyrazin-N,N'-dioxid entweder bereits thermisch oder auch erst durch die Ionisation des Elektronenstrahls im Massenspektrometer praktisch vollständig fragmentiert. Der experimentell ermittelte Massenverlust ist nur unwesentlich höher als der, welcher für den gesamten Verlust des Pyrazin-N,N'-dioxids berechnet wird ($\Delta m_{\text{theo}} -(\text{Pyrazin-N,N'-dioxid}) = 50,42\%$). Der thermische Abbau der Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) verläuft also komplizierter ab, als der der Verbindungen die in Kapitel 4.2 beschrieben wurden. Da sich formal nach dem Massenverlust von 51.7% $\text{Mn}(\text{SCN})_2$ gebildet haben sollte (Abb. 4.19), wäre zu erwarten, dass der weitere Verlauf des thermischen Abbaus mit dem der Verbindungen von Kapitel 4.2 übereinstimmt. Der Verlauf ist jedoch unterschiedlich. Sind in Kapitel 4.2 meist zwei diskrete Massenverluste zu erkennen bei

denen jeweils die Signale mit $m/z = 52$ und $m/z = 76$ detektiert wurden, ist hier der Verlauf schleppender und es lassen sich keine einzelnen Massenverluste erkennen (Abb. 4.19). Weiterhin ist der Peak $m/z = 52$ nur sehr schwach zu detektieren, in Abbildung 4.19 ist dieser nicht zu erkennen. Der Peak mit $m/z = 76$ wird wie in Kapitel 4.2 zweimal detektiert. Zusätzlich wird hier die Masse $m/z = 44$ sehr stark detektiert (Abb. 4.19). Diese ist allerdings auch bei den thermischen Reaktionen in Kapitel 4.2 sehr schwach zu detektieren.

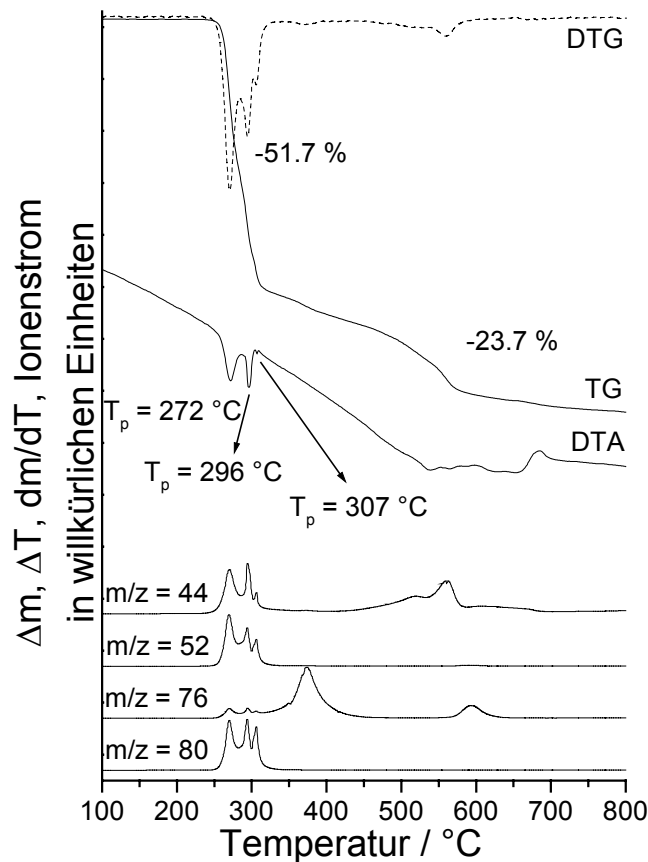


Abb. 4.19: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) (simultane Messung; Heizrate: $4^\circ\text{C}/\text{min}$.; dynamische Heliumatmosphäre ($75\text{ ml}/\text{min}$); Al_2O_3 -Tiegel).

Heizratenabhängige TG-Messungen haben ergeben, dass sich die ersten drei Massenverluste nicht weiter auflösen lassen und es nicht möglich ist Zwischenprodukte abzufangen (Abb. 4.20). Zudem ändert sich der Abbaumechanismus bei höheren Heizraten drastisch und ist nicht vergleichbar mit dem bei kleinen Heizraten.

Zusammenfassend ist anzuführen, dass hier ähnlich wie in Kapitel 4.2 zuerst die Base aus der Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) ausgebaut wird (Abb. 4.19). Dies erfolgt jedoch in einem einzigen Schritt, sodass keine Zwischenprodukte isoliert werden können.

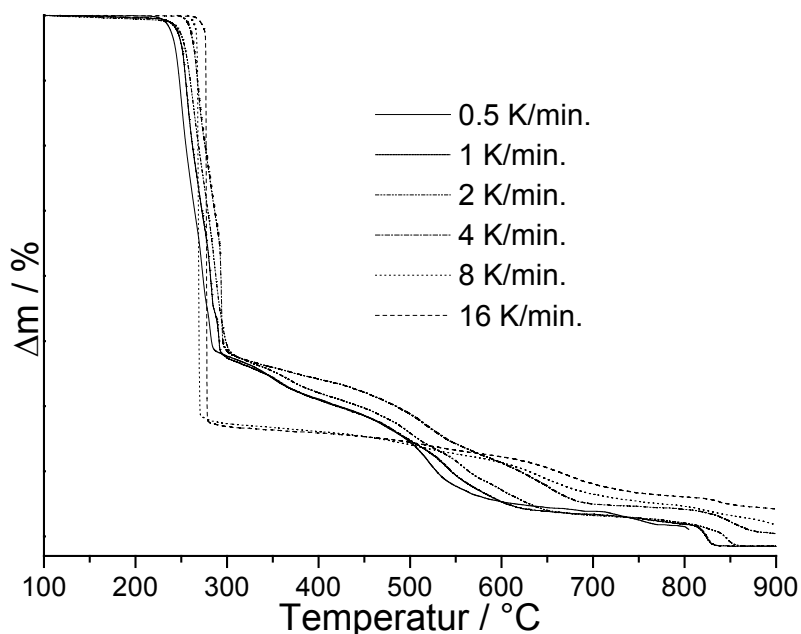


Abb. 4.20: Heizratenabhängige TG-Kurven der Verbindungen Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II).

4.4 Literatur.

- [1] H.-L. Sun, B.-Q. Ma, S. Gao, G. Su, *Chem. Commun.*, **2001**, 2586.
- [2] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, G. De Munno, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 334, 569
- [3] J. L. Manson, A. M. Arif, J. S. Miller, *Chem. Commun.*, **1999**, 1479.
- [4] S. Noro, S. Kitagawa, M. Yamashita, T. Wada, *Chem. Commun.*, **2002**, 222.
- [5] R. Sieber, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, C. Wilson, D. Yufit, J. A. K. Howard, S. C. Capelli, A. Hauser, *Chemistry*, **2000**, 6, 361.
- [6] S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9521.
- [7] C. Näther, I. Jeß, *Monatshefte*, **2001**, 132, 897.
- [8] C. Näther, J. Greve, I. Jeß, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1017.
- [9] C. Näther, I. Jeß, H. Studzinski, *Z. Naturforsch.*, **2001**, 56b, 997.
- [10] C. Näther, C. M. Wriedt, I. Jeß, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 394.

- [11] C. Näther, J. Greve, I. Jeß, *Solid State Sciences*, **2002**, 4, 813.
- [12] C. Näther, I. Jeß, *Z. Naturforsch.*, **2002**, 57b, 1133.
- [13] C. Näther, I. Jeß, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 169, 103.
- [14] C. Näther, I. Jeß, *Inorganic Chem.*, **2003**, 42, 2968-2976.
- [15] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, G. de Munno, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 334, 569.
- [16] J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 923.
- [17] J. A. Real, G. de Munno, M. C. Muñoz, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2701.
- [18] A. Weiss, H. Witte, *“Magnetochemie – Grundlagen und Anwendungen“*, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, **1973**.
- [19] R. L. Carlin, *“Magnetochemistry“*, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo, **1986**.

5. Weitere Verbindungen

5.1 Einleitung

Die in diesem Kapitel präsentierten Verbindungen wurden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und strukturell charakterisiert. Allerdings lassen sich deren Strukturen nur bedingt in die ursprüngliche Fragestellung dieser Arbeit einordnen oder konnten für weitere Untersuchungen nicht phasenrein dargestellt werden. Diese werden daher in einem gesonderten Kapitel vorgestellt.

5.2 [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Me(II)] (Me = Mn, Co)

5.2.1 Darstellung der Verbindungen

[Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Mangan(II)]

Einkristalle wurden durch Reaktion von $\text{Mn(II)Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (792 mg, 4 mmol), KSCN (389 mg, 4 mmol) und 2-Methylpyrazin (0.376 ml, 4 mmol) in 5 ml Wasser erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz sieben Tage bei 150 °C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 3 °C/h abgekühlt. Da sich die gesamten Ausgangsprodukte im Lösungsmittel gelöst hatten, wurde die Reaktionslösung in ein offenes 10 ml Rollrandglas gegeben, so dass das Wasser langsam verdunsten konnte. Nach zwei Wochen wurden auf diesem Wege gelb gefärbte Einkristalle dieser Verbindung erhalten.

[Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Cobalt(II)]

Rot gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von $\text{Co(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (119.51 mg, 0.5 mmol), KSCN (97.51, 1 mmol) und 2-Methylpyrazin (0.094 ml, 1 mmol) mit 5 ml Wasser in einem 10 ml Rollrandglas erhalten, wobei nicht gerührt werden darf. Das Rollrandglas wurde nicht verschlossen, so dass das Lösungsmittel langsam verdunsten konnte und die Reaktionslösung immer mehr eingeengt wurde. Nach drei Wochen konnten rot gefärbte Einkristalle isoliert werden.

5.2.2 Kristallstrukturen der Verbindungen

Die Verbindungen [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Me(II)] (Me = Mn, Co) sind isotyp und kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P-1 mit einer Formel-einheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.1; 5.2). In den asymmetrischen Einheiten befinden sich jeweils ein Metallatom auf einem kristallographischen Inversionszentrum, sowie ein 2-Methylpyrazin-Ligand, ein Thiocyanatanion und ein Wassermolekül in allgemeiner Lage. In der Kristallstruktur sind die Metallatome von zwei 2-Methylpyrazin-Liganden, zwei Thiocyanatanionen und zwei Wassermolekülen verzerrt oktaedrisch umgeben, so dass diskrete Komplexe gebildet werden. (Abb. 5.1). Es sind für beide Metallkationen Verbindungen mit einer ähnlichen Koordination bekannt [1-11]. In [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Mangan(II)] betragen die Mn-N-Bindungslängen zwischen 2.171 (2) und 2.306 (2) Å, die Mn-O-Bindungslänge beträgt 2.187 (2) Å. Die X-Mn-X-Winkel (X = N, O) liegen zwischen 88.36 (8) und 180.00° (Tab. 5.3). In [Di-Aqua-bis(Thiocyanato-N)(bis(2-Methylpyrazin-N)-Cobalt(II))] betragen die Co-N-Bindungslängen 2.080 (2) und 2.176 (2) Å, die Co-O-Bindungslänge 2.094 (2) Å. Die X-Co-X-Winkel (X = N, O) betragen zwischen 88.45 (7) und 180° (Tab. 5.4).

Wie erwartet sind in beiden Verbindungen die Me-N-Bindungslängen (Me = Mn, Co) zu den negativ geladenen Thiocyanatanionen deutlich kürzer als die zu den neutralen 2-Methylpyrazin-Liganden.

Tab. 5.1: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Mangan(II)].

a/Å	6.979 (2)	$\alpha/^\circ$	109.31 (3)
b/ Å	8.218 (2)	$\beta/^\circ$	110.99 (3)
c/ Å	9.249 (2)	$\gamma/^\circ$	99.30 (3)
V/ Å ³	443.16 (15)	Z	1

Tab. 5.2: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Cobalt(II)].

a/Å	6.910 (2)	$\alpha/^\circ$	107.85 (1)
b/ Å	8.085 (2)	$\beta/^\circ$	111.93 (1)
c/ Å	9.234(2)	$\gamma/^\circ$	99.42(1)
V/ Å ³	432.32 (19)	Z	1

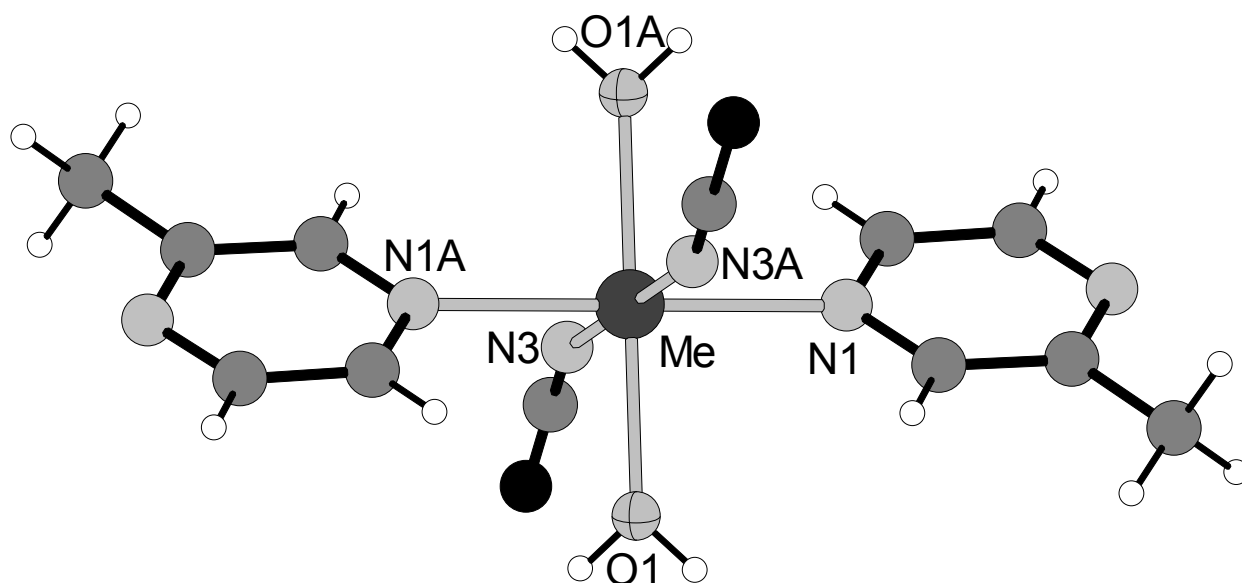


Abb. 5.1: Koordination der Metallatome in den Strukturen von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Me(II)] (Me = Mn, Co) mit Nummerierung (Me = ●, S = ●, N = ●, O = ⊕, C = ●, H = ○).

Tab. 5.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Mn(II)].

Mn(1)-N(1)	2.3055 (17)	Mn(1)-N(3)	2.171 (2)
Mn(1)-O(1)	2.1867 (18)	N(3)-Mn(1)-O(1)	88.36 (8)
N(3)-Mn(1)-O(1A)	91.64 (8)	N(3)-Mn(1)-N(1A)	91.61 (7)
O(1)-Mn(1)-N(1A)	90.82 (7)	N(3)-Mn(1)-N(1)	88.39 (7)
O(1)-Mn(1)-N(1)	89.18 (7)	N(1A)-Mn(1)-N(1)	180
O(1)-Mn(1)-O(1A)	180	N(3A)-Mn(1)-N(3)	180

Tab. 5.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Co(II)].

Co(1)-N(1)	2.176 (2)	Co(1)-N(3)	2.080 (2)
Co(1)-O(1)	2.094 (2)	N(3)-Co(1)-O(1)	88.45 (7)
N(3)-Co(1)-O(1A)	91.55 (7)	N(3)-Co(1)-N(1A)	88.77 (6)
O(1)-Co(1)-N(1A)	88.67 (6)	N(3)-Co(1)-N(1)	91.23 (6)
O(1)-Co(1)-N(1)	91.33 (6)	N(1A)-Co(1)-N(1)	180
O(1)-Co(1)-O(1A)	180	N(3A)-Co(1)-N(3)	180

In beiden Strukturen sind die Metallatome nicht durch die 2-Methylpyrazin-Liganden verknüpft, sondern es koordiniert nur das Stickstoffatom, welches sich nicht in Nachbarschaft zur Methylgruppe befindet, an die Metallkationen. Dies kann nicht

ausschliesslich auf eine sterische Hinderung zwischen den Wasserstoffatomen der Methylreste und den Metallatomen zurückgeführt werden, da eine solche Koordination unter anderem in der Verbindung Poly[bis-(μ_2 -2-Methylpyrazin)-bis-(Cyanato)-Kupfer(II)] [12] gefunden wird. Hier koordiniert auch das zur Methylgruppe benachbarte Stickstoffatom an die Kupferatome, dessen Grösse mit der von Mangan(II)- und Cobalt(II)kationen vergleichbar ist. Die nicht verbrückende Wirkung der 2-Methylpyrazin-Liganden ist vielmehr auf starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Stickstoffatom der 2-Methylpyrazin-Liganden, welches zu der Methylgruppe benachbart ist, und den Wasserstoffatomen der Wassermoleküle eines symmetrieäquivalenten Komplexes zurückzuführen. Die Geometrie dieser Wasserstoffbrückenbindungen weist auf starke Wechselwirkungen hin (Tab. 5.5). Insgesamt werden zwei O-H...N Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei benachbarten Komplexen ausgebildet, welche auf einem Inversionszentrum angeordnet sind. Hierdurch werden Ketten entlang der kristallographischen *a*-Achse ausgebildet (Abb. 5.2). Auch die kurzen Abstände der Schwefelatome der Thiocyanatanionen zu den Wasserstoffatomen der Wassermoleküle deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen hin (Tab. 5.5). Es werden zwei dieser O-H...S-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei benachbarten Komplexen gefunden, welche wiederum auf einem Inversionszentrum angeordnet sind. Durch diese Wasserstoffbrückenbindungen werden die Ketten zu Schichten parallel zu (010) verbunden (Abb. 5.2).

Tab. 5.5 Geometrische Parameter (\AA ; $^\circ$) für die Wasserstoffbrückenbindungen in [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Me(II)] (Me = Mn, Co) (At' bezeichnet symmetrieequivalente Atome, welche symmetrieequivalenten Komplexen angehören).

	Mn	Co
O1...N2'	2.809	2.816
H2O1...N2'	2.017	2.030
O1-H2O1-N2'	158.1	160.4
O1...S1'	3.259	3.251
H1O1...S1'	2.414	2.435
O1-H1O1-S1'	179.0	173.3

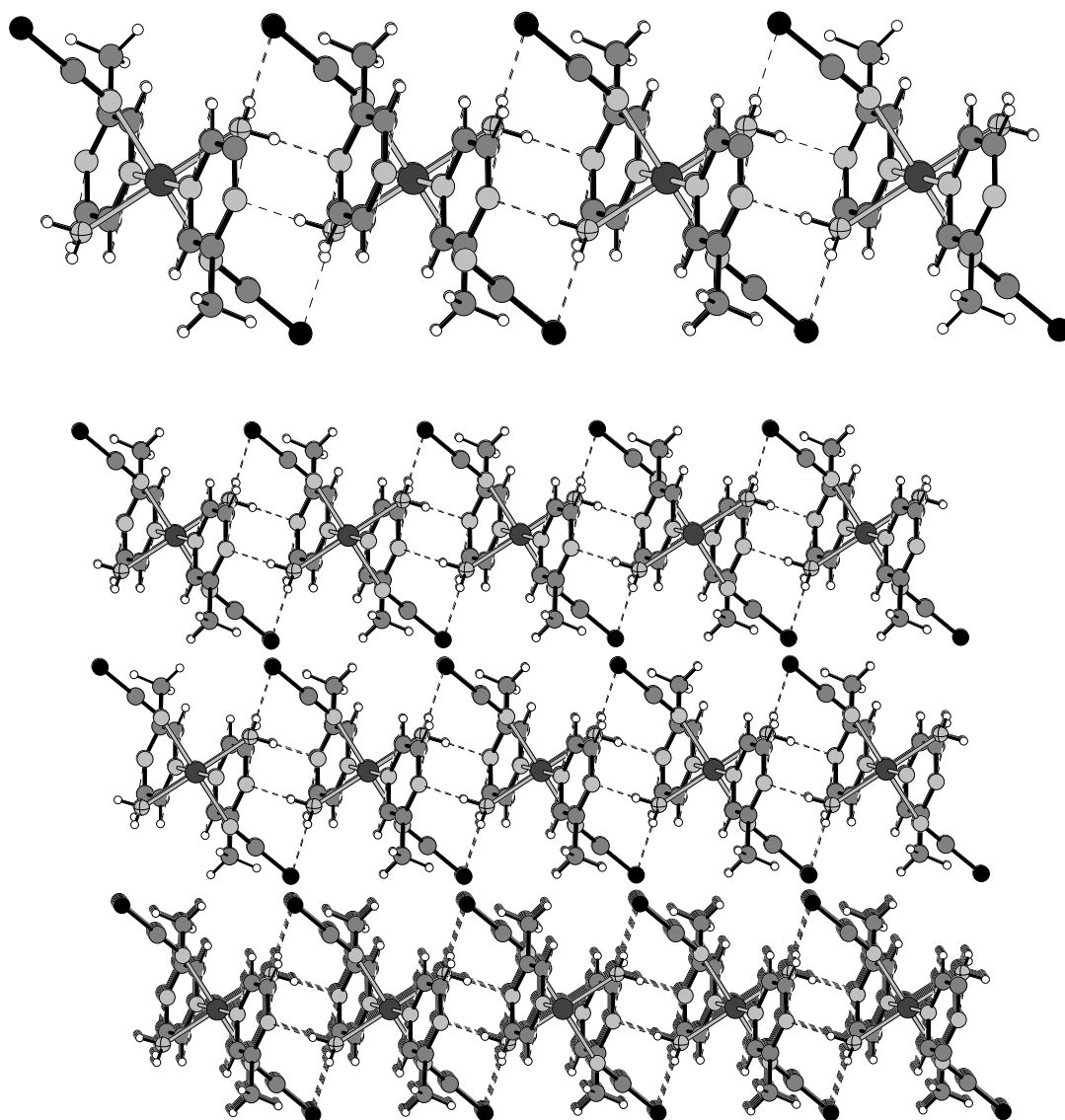


Abb. 5.2: Kristallstruktur von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Me(II)] (Me = Mn, Co) mit Blick entlang den Schichten (Me = ●, S = ●, N = ●, O = ⊕, C = ●, H = ○).

5.3 Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)]

5.3.1 Darstellung der Verbindung

Einkristalle wurden durch Umsetzung von NiBr_2 (22.33 mg, 0.1 mmol), 4,4'-Bipyridin (15.97 mg, 0.1 mmol) und Terephthalsäure (17.07 mg, 0.1 mmol) in 2 ml Acetonitril erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einer Glasampulle auf 120 °C erhitzt. Nach sieben Tagen wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt mit Ethanol aus der Glasampulle gespült, über einem

Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der so erhaltene Niederschlag war nicht phasenrein und enthielt einige grün gefärbte Einkristalle der Titelverbindung sowie ein farbloses Pulver, welches nicht identifiziert werden konnte.

5.3.2 Kristallstrukturen der Verbindung

Poly[[μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)] ist isotyp mit dem in der Literatur schon bekanntem Catena[[μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Kobalt(II)] [13]. Die Autoren verwendeten für diese Verbindung den Präfix "Catena" für eine Kettenverbindung. Hier wird jedoch der Begriff "Poly" verwendet, da die Struktur eindeutig ein dreidimensionales Koordinations-Netzwerk aufweist. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/m mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.6).

Tab. 5.6: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[[μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)].

a/Å	16.6077 (10)	$\alpha/^\circ$	90.00
b/Å	10.2573(7)	$\beta/^\circ$	118.993(6)
c/Å	11.2602(7)	$\gamma/^\circ$	90.00
V/Å ³	1677.79(18)	Z	4

In der asymmetrischen Einheit der Titelverbindung befinden sich jeweils ein Nickelatom und ein 4,4'-Bipyridin-Ligand auf einer kristallographischen Spiegelebene, sowie zwei kristallographisch unabhängige Terephthalatdianionen auf dem Schnittpunkt einer Spiegelebene mit einer zweizähligen Drehachse, also auf der Position 2/m. Einer der 6-Ringe des 4,4'-Bipyridinliganden sowie ein 6-Ring eines Terephthalat-Dianions ist in zwei Orientierungen ungeordnet und wurde mit einem Splitmodell verfeinert. In der Struktur sind die Nickelatome von vier Sauerstoffatomen von zwei kristallographisch unabhängigen und zwei symmetrieequivalenten Terephthalat-Dianionen sowie von zwei Stickstoffatomen von zwei symmetrieequivalenten 4,4'-Bipyridin-Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 5.3). In den Verbindungen Catena-[cis-bis-(μ_2 -Pyridine-4-carboxylato)-Nickel(II)] und Catena-(bis-(μ_2 -4-(4'-Pyridylsul-fanylmethyl)benzencarboxylato-N,O,O')-Nickel(II)) wird eine vergleichbare Nickel-Koordination gefunden [13, 14]. Eines der koordinierenden Terephthalatdianionen ist über beide Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe an das Nickelatom gebunden, wohingegen das andere

kristallographisch unabhängige Terephthalatdianion nur mit einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe an das Nickelatom koordiniert (Abb. 5.3).

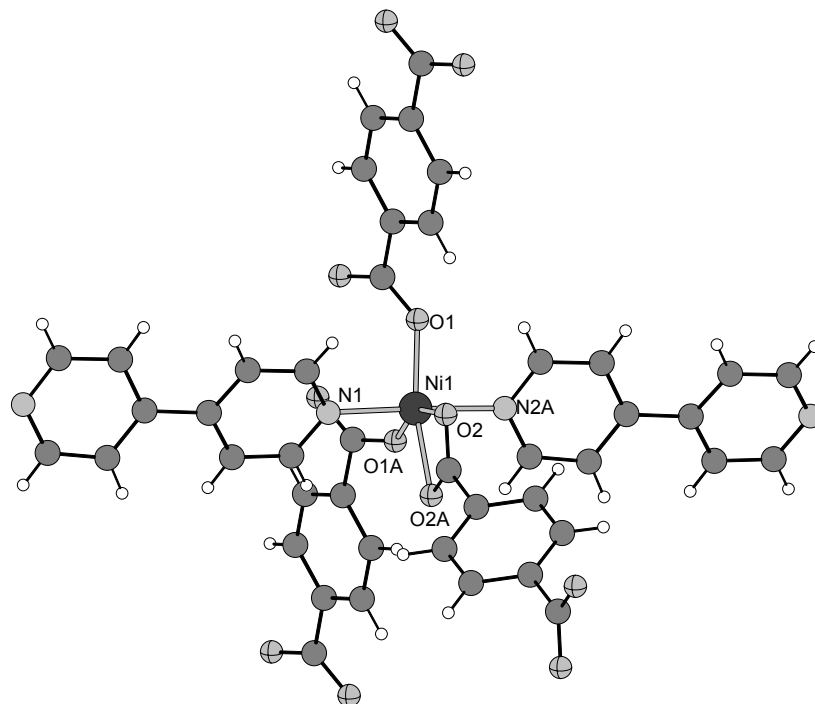


Abb. 5.3: Koordination der Nickelatome in Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)] mit Nummerierung (Ni = ●, N = ●, O = ⊕, C = ●, H = ○).

Die Ni-N-Bindungslängen betragen 2.0827 (19) und 2.0962 (19) Å. Die Ni-O-Bindungslänge zu dem bidentat koordinierten Terephthalatdianion ist mit 2.1549 (12) Å wesentlich länger als die zu dem monodentat koordinierenden Terephthalatdianion (Ni-O = 2.0120 (11) Å) (Tab. 5.7). Die X-Ni-X-Bindungswinkel (X = N, O) betragen zwischen 87.22 (6) und 176.04 (8)° (Tab. 5.7).

Die Nickelatome sind durch die monodentat koordinierten Terephthalatdianionen zu Ketten verknüpft, welche entlang der kristallographischen b-Achse verlaufen. Jedes Nickelatom in diesen Ketten wird durch die bidentat koordinierenden Terephthalatdianionen mit einem weiteren Nickelatom einer symmetrieequivalenten Kette verknüpft, wodurch Schichten parallel zu (001) gebildet werden. Diese Schichten werden durch die 4,4'-Bipyridin-Liganden zu einem dreidimensionalem Netzwerk verbunden, welches grosse Kanäle aufweist. Diese Kanäle werden durch ein symmetrieequivalentes Koordinations-Netzwerk, welches durch die C-Zentrierung erzeugt wird, aufgefüllt, indem diese Netzwerke interpenetrieren (Abb. 5.4).

Tab. 5.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)].

Ni(1) - O(1)	2.0120 (11)	Ni(1) - O(2)	2.1549 (12)
Ni(1) - N(1)	2.0827 (19)	Ni(1) - N(2)	2.0962 (19)
O(1A) - Ni(1) - O(1)	111.33 (7)	O(1) - Ni(1) - N(1)	93.72 (5)
O(1A) - Ni(1) - N(2A)	88.51 (5)	N(1) - Ni(1) - N(2A)	176.04 (8)
O(1) - Ni(1) - O(2)	93.44 (5)	N(1) - Ni(1) - O(2)	89.37 (6)
O(1) - Ni(1) - O(2A)	154.75 (5)	N(2A) - Ni(1) - O(2A)	87.22 (6)
O(2) - Ni(1) - O(2A)	61.51 (7)		

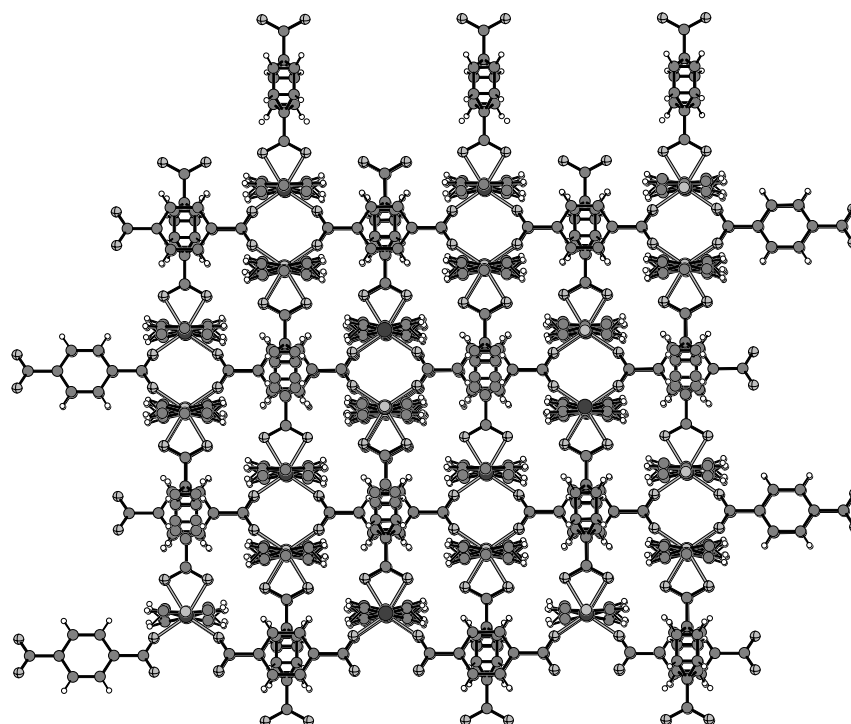


Abb. 5.4: Kristallstruktur von Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)] (Ni = ●, N = ○, O = ⊕, C = ●, H = ○).

5.4 [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetano-Kupfer(II)]

5.4.1 Darstellung der Verbindung

Blau gefärbte Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von Kupfer(II)acetat (90.95 mg, 0.5 mmol), NaN_3 (65.16 mg, 1 mmol) und 2-Methylpyrazin (50 μl , 0.5 mmol) mit 4 ml Acetonitril in einem Rollrandglas innerhalb von zwölf Tagen erhalten, wobei der Ansatz nicht gerührt werden darf. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus dem Rollrandglas gespült, über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der so erhaltene Niederschlag war nicht phasenrein und enthielt einige blau gefärbte Einkristalle der Titelverbindung sowie ein mikrokristallines Pulver, welches nicht identifiziert werden konnte.

5.4.2 Kristallstruktur der Verbindung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.8).

Tab. 5.8: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Di-Natrium-di-Azido-di-Acetano-Kupfer(II).

$a/\text{Å}$	6.6691 (4)	$\alpha/^\circ$	90.00
$b/\text{Å}$	7.8721 (7)	$\beta/^\circ$	94.404 (7)
$c/\text{Å}$	9.7547 (6)	$\gamma/^\circ$	90.00
$V/\text{Å}^3$	510.61 (6)	Z	2

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Kupferatom auf einer zweizähligen Drehachse, sowie ein Natriumatom, ein Acetatanion und ein Azidanion in allgemeiner Lage. In der Kristallstruktur sind die Kupferkationen von zwei Stickstoffatomen zweier symmetrieequivalenter Azid-Liganden und zwei Sauerstoffatomen zweier symmetrieequivalenter Acetatanionen verzerrt tetragonal planar umgeben (Abb. 5.5). Es ist bisher nur die Verbindung Bis-((μ_2 -Azido-N,N')-(μ_2 -3-(2-(2-Pyridyl)ethylimino)-2-butanone oximato-N,N',N'',O)-Aqua-(Nitrato-O))-tri-Kupfer(II) Methanol Solvat bekannt, die auch eine tetragonal planare Umgebung der Kupferatome aufweist [14]. Die Cu-N-Bindungslänge beträgt 1.947 (3) Å und die Cu-O-Bindungslänge 1.988 (2) Å. Die X-Cu-X-Bindungswinkel (X = N, O) liegen zwischen 88.33 (10) und 158.59 (10)° (Tab. 5.9).

Die Natriumatome werden von vier Sauerstoffatomen symmetrieequivalenter Acetatanionen und zwei Stickstoffatomen von zwei symmetrieequivalenten Azid-Liganden irregulär umgeben (Abb. 5.6). Die Na-N-Bindungslängen haben einen Betrag von 2.441 (3) und 2.539 (3) Å und die Na-O-Bindungslängen liegen zwischen 2.369 (3) und 2.669 (3) Å. Die X-Na-X-Bindungswinkel (X = N, O) betragen zwischen 64.72 (8) und 163.92 (10)° (Tab. 5.9).

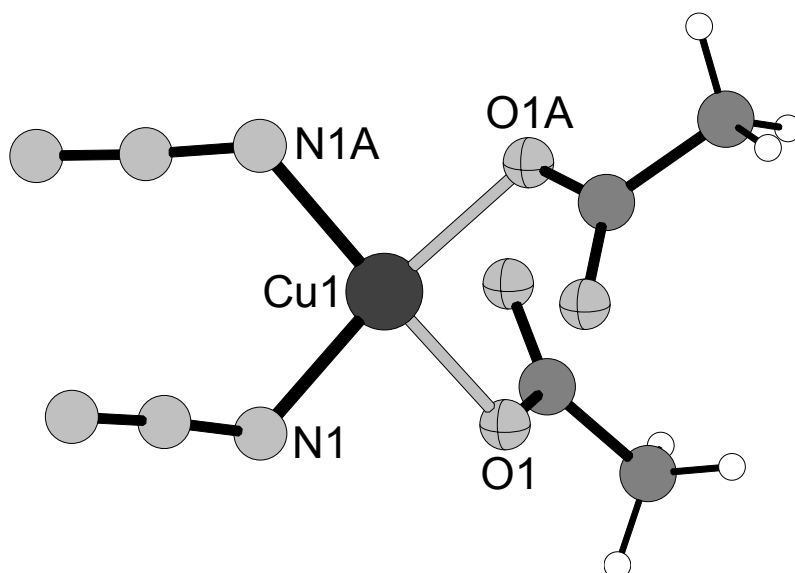


Abb. 5.5: Koordination der Kupferatome in der Struktur von [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetato-Kupfer(II)] mit Nummerierung (Cu = ●, N = ●, O = ⊕, C = ●, H = ○).

Tab. 5.9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetato-Kupfer(II)]

Cu(1)-N(1)	1.947 (3)	Cu(1)-O(1)	1.988 (2)
Na(1)-N(1)	2.441 (3)	Na(1)-N(3)	2.539 (3)
Na(1)-O(1)	2.382 (2)	Na(1)-O(1A)	2.669 (3)
Na(1)-O(2)	2.369 (3)	Na(1)-O(2A)	2.378 (2)
N(1A)-Cu(1)-N(1)	97.86 (16)	N(1)-Cu(1)-O(1)	88.33 (10)
N(1)-Cu(1)-O(1)	158.59 (10)	O(1)-Cu(1)-O(1A)	93.32 (13)
O(2)-Na(1)-O(2A)	82.67(9)	O(2)-Na(1)-O(1)	81.04(8)
O(2A)-Na(1)-O(1)	147.54(9)	O(2)-Na(1)-N(1)	163.92(10)
O(2A)-Na(1)-N(1)	109.15(10)	O(1)-Na(1)-N(1)	93.15(10)
O(2)-Na(1)-N(3)	82.70(10)	O(2A)-Na(1)-N(3)	113.03(10)
O(1)-Na(1)-N(3)	92.50(10)	N(1)-Na(1)-N(3)	82.58(10)
O(2)-Na(1)-O(1A)	129.60(9)	O(2A)-Na(1)-O(1A)	80.56(8)
O(1)-Na(1)-O(1A)	88.53(8)	N(1)-Na(1)-O(1A)	64.72(8)
N(3)-Na(1)-O(1A)	147.29(10)		

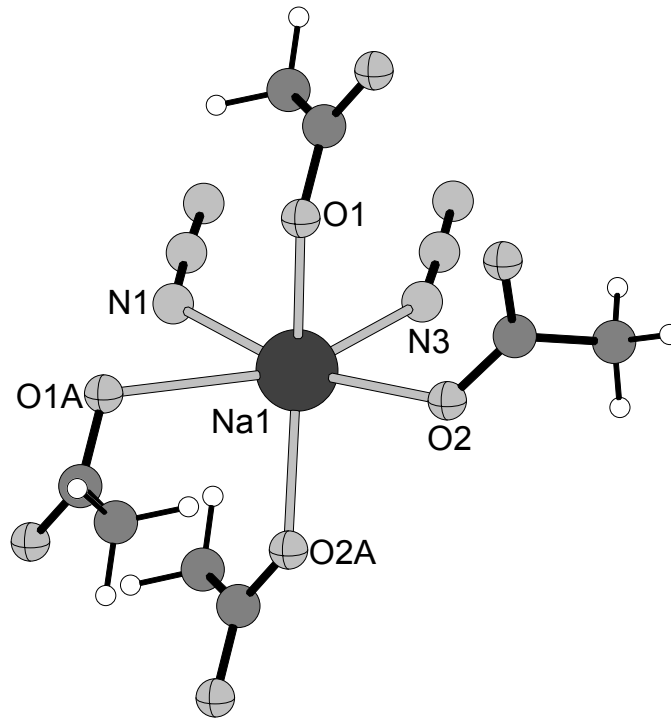


Abb. 5.6: Koordination der Natriumatome in [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetano-Kupfer(II)] mit Nummerierung (Na = ●, N = ●, O = ⊕, C = ●, H = ○).

Die Kupfer- und die Natriumatome sind durch die Acetatanionen zu Schichten parallel zu (010) verbunden. Diese Schichten werden über die Azidanionen zu einem dreidimensionalen Koordinations-Netzwerk verknüpft (Abb. 5.7).

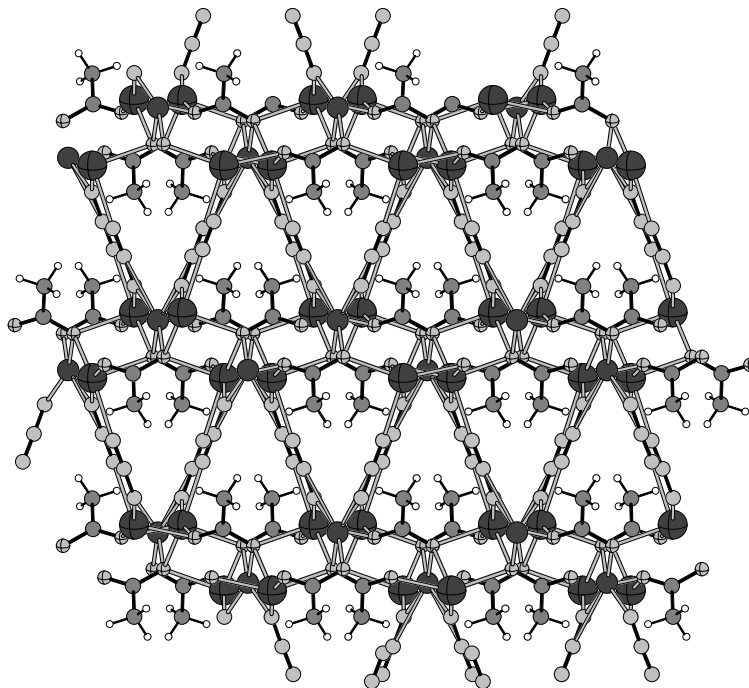


Abb. 5.7: Kristallstruktur von [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetano-Kupfer(II)] mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse (Cu = ●, Na = ●, N = ●, O = ⊕, C = ●, H = ○).

5.5 [Di-Chloro-tetrakis-(2-Methylpyrazin)-Nickel(II)] · H₂O · NC₂H₃

5.5.1 Darstellung der Verbindung

Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von NiCl₂ · 6H₂O (119.18 mg, 0.5 mmol), KCN (65.19 mg, 1 mmol) und 2-Methylpyrazin (50 µl, 0.5 mmol) in 4 ml Acetonitril in einem Rollrandglas innerhalb von fünf Tagen erhalten, wobei der Ansatz nicht gerührt werden darf. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus dem Rollrandglas gespült, über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der so erhaltene Niederschlag war nicht phasenrein und enthielt einige grün gefärbte Einkristalle der Titelverbindung sowie ein mikrokristallines Pulver, welches nicht mit Hilfe der Röntgenpulverbeugung identifiziert werden konnte.

5.5.2 Kristallstruktur der Verbindung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.10).

Tab. 5.10: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Di-Chloro-tetrakis-(2-Methylpyrazine)-Nickel(II) · H₂O · NC₂H₃.

a/Å	29.347 (2)	α/°	90.00
b/Å	13.2852 (6)	β/°	110.806 (9)
c/Å	14.2772 (11)	γ/°	90.00
V/Å ³	5203.4 (6)	Z	8

In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Nickelatom, zwei Chloridanionen, vier 2-Methylpyrazin-Liganden sowie jeweils ein Wasser- und Acetonitrilmolekül in allgemeiner Lage. In der Kristallstruktur sind die Nickelatome von zwei kristallographisch unabhängigen Chloridanionen und vier Stickstoffatomen von vier kristallographisch unabhängigen 2-Methylpyrazin-Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 5.8). In der Literatur finden sich eine Vielzahl von Verbindungen, in denen die Nickelatome eine ähnliche Koordination aufweisen [15,16]. Die Ni-N-Bindungslängen betragen zwischen 2.1161 (17) und 2.1393 (19) Å und die Ni-Cl-Bindungslängen betragen zwischen 2.3855 (6) und 2.4270 (6) Å (Tab. 5.11). Die X-Ni-X-Bindungswinkel (X = N, Cl) liegen zwischen 87.31 (7) und 178.25 (7) ° (Tab. 5.11).

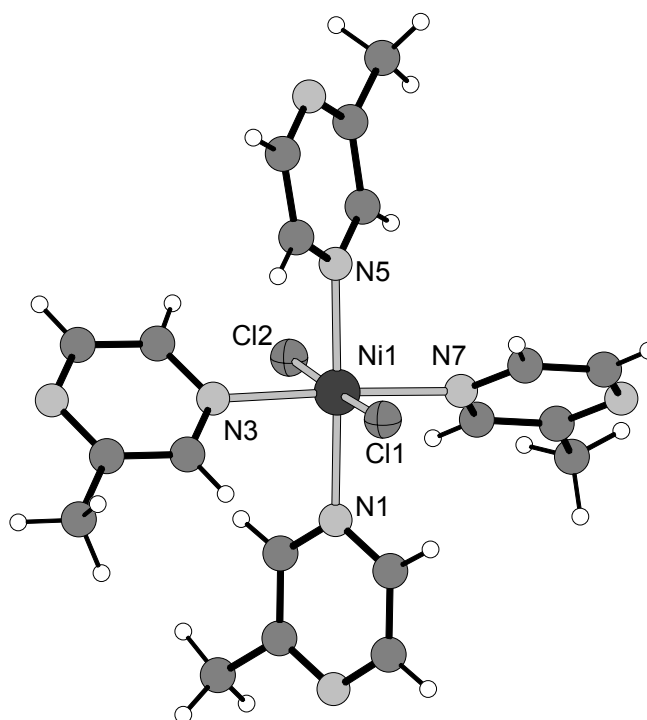


Abb. 5.8: Koordination der Nickelatome in [Di-Chloro-tetrakis-(2-Methylpyrazin)-Nickel(II)] · H₂O · NC₂H₃ mit Nummerierung (Ni = ●, N = ●, Cl = ●, C = ●, H = ○).

Tab. 5.11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von [Di-Chloro-tetrakis-(2-Methylpyrazine)-Nickel(II)] · H₂O · NC₂H₃.

Ni(1) - N(1)	2.1264 (18)	Ni(1) - N(3)	2.1161 (17)
Ni(1) - N(5)	2.1393 (19)	Ni(1) - N(7)	2.1329 (18)
Ni(1) - Cl(1)	2.3855 (6)	Ni(1) - Cl(2)	2.4270 (6)
N(3) - Ni(1) - N(1)	90.06 (7)	N(3) - Ni(1) - N(7)	177.02 (7)
N(1) - Ni(1) - N(7)	87.31 (7)	N(3) - Ni(1) - N(5)	88.26 (7)
N(1) - Ni(1) - N(5)	178.25 (7)	N(7) - Ni(1) - N(5)	94.38 (7)
N(3) - Ni(1) - Cl(1)	90.40 (5)	N(3) - Ni(1) - Cl(1)	90.62 (5)
N(7) - Ni(1) - Cl(1)	91.02 (5)	N(5) - Ni(1) - Cl(1)	88.91 (5)
N(3) - Ni(1) - Cl(2)	89.09 (5)	N(1) - Ni(1) - Cl(2)	92.00 (5)
N(7) - Ni(1) - Cl(2)	89.60 (5)	N(5) - Ni(1) - Cl(2)	88.47 (5)
Cl(1) - Ni(1) - Cl(2)	177.34 (2)		

Die 2-Methylpyrazin-Liganden wirken nicht verbrückend zwischen den Nickelatomen, sondern koordinieren nur mit dem Stickstoffatom, das sich nicht in Nachbarschaft zur Methylgruppe befindet. Demzufolge liegen in dieser Struktur nur isolierte Komplexe vor, die durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Hierbei entstehen kleine Hohlräume in denen die Wassermoleküle und Acetonitrilmoleküle eingelagert sind (Abb. 5.9).

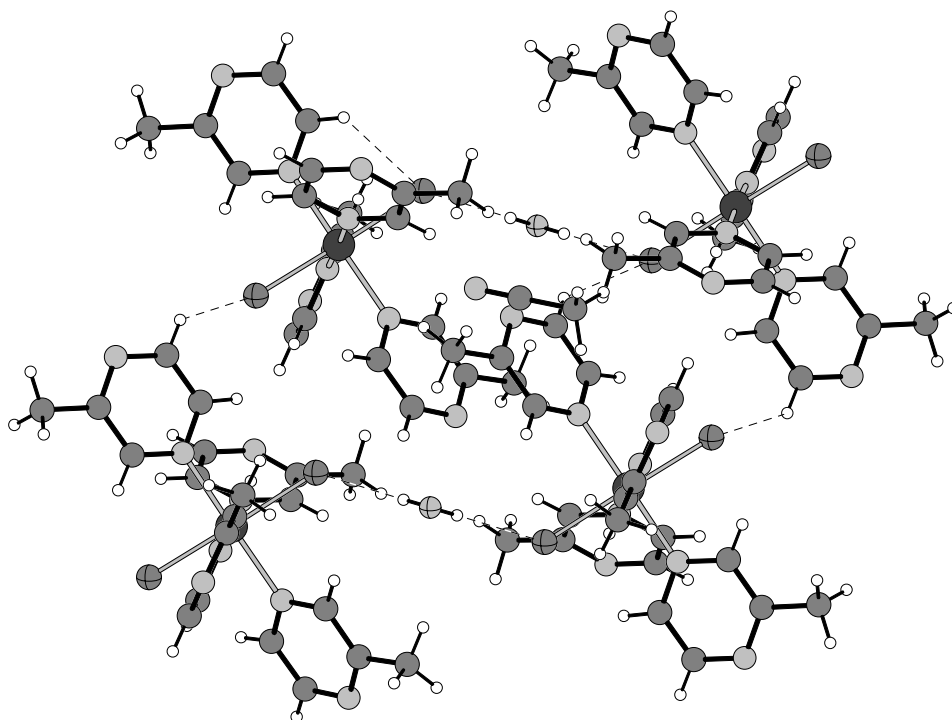


Abb. 5.9: Kristallstruktur von [Di-Chloro-tetrakis-(2-Methylpyrazine)-Nickel(II)] · H₂O · NC₂H₃ mit Blick auf die (010)-Ebene (Ni = ●, N = ●, Cl = ⊕, C = ●, H = ○).

5.6 [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')-tetra-Kupfer(II)]

5.6.1 Darstellung der Verbindung

Orange gefärbte Einkristalle wurden durch Umsetzung von Cu(I)Cl [17] (24.75 mg, 0.25 mmol) und 2,3-Dimethylpyrazin (27.038 mg, 0.25 mmol) in 2 ml Acetonitril erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einer Glasampulle auf 180 °C erhitzt. Nach fünf Tagen wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethanol aus der Glasampulle gespült, über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt sowie mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der so erhaltene Niederschlag war phasenrein und enthielt eine grosse Anzahl Einkristalle der Titelverbindung.

5.6.2 Kristallstruktur der Verbindung

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.12).

Tab. 5.12: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin)-tetra-Kupfer(II)].

a/Å	7.2530 (15)	$\alpha/^\circ$	105.31 (3)
b/Å	8.4840 (19)	$\beta/^\circ$	93.73 (3)
c/Å	12.384 (4)	$\gamma/^\circ$	102.64 (3)
V/Å ³	711.1 (3)	Z	2

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Kupferatome, zwei Chloratome, ein 2,3-Dimethylpyrazin-Ligand sowie zwei Acetonitrilmoleküle in allgemeiner Lage.

In der Kristallstruktur sind beide kristallographisch unabhängigen Kupferatome von jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Chloratomen, einem Stickstoffatomen der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden sowie einem Stickstoffatom der Acetonitril-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 5.10).

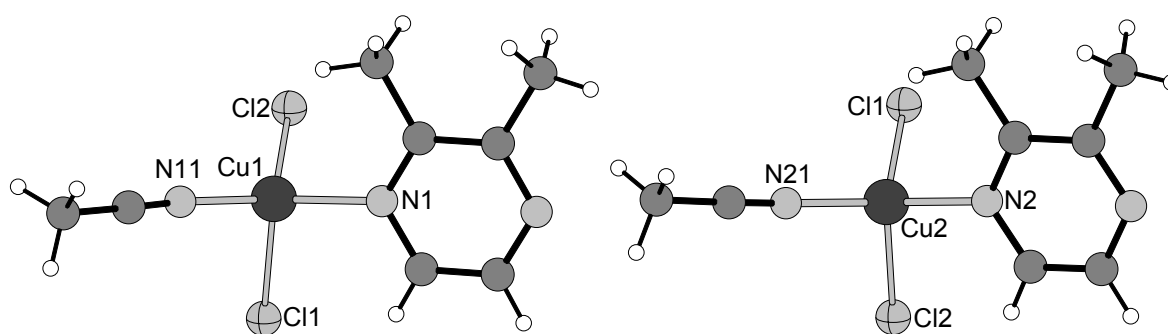


Abb. 5.10: Koordination der Kupferatome in [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')-tetra-Kupfer(II)] mit Nummerierung (Cu = ●, N = ●, Cl = ⊕, C = ●, H = ○).

Die Cu-Cl-Bindungslängen betragen zwischen 2.3648 (9) und 2.4674 (10) Å und die Cu-N-Bindungslängen zwischen 1.948 (2) und 2.051 (2) Å (Tab. 5.13). Die X-Cu-X-Bindungswinkel (X = N, Cl) liegen zwischen 98.27 (3) und 121.77 (7) ° (Tab. 5.13).

Tab. 5.13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin)-tetra-Kupfer(II)].

Cu(1) - N(1)	2.051 (2)	Cu(1) - N(11)	1.948 (2)
Cu(1) - Cl(2)	2.3648 (9)	Cu(1) - Cl(1)	2.4674 (10)
Cu(2) - N(21)	1.953 (2)	Cu(2) - N(2A)	2.0382 (19)
Cu(2) - Cl(1)	2.3933 (9)	Cu(2) - Cl(2)	2.4461 (8)
N(11) - Cu(1) - N(1)	120.77 (8)	N(11) - Cu(1) - Cl(2)	121.77 (7)
N(1) - Cu(1) - Cl(2)	103.16 (6)	N(11) - Cu(1) - Cl(1)	103.18 (6)
N(1) - Cu(1) - Cl(1)	106.26 (6)	Cl(2) - Cu(1) - Cl(1)	98.46 (3)
N(21) - Cu(2) - N(2A)	120.62 (8)	N(21) - Cu(2) - Cl(1)	116.73 (7)
N(2A) - Cu(2) - Cl(1)	104.59 (6)	N(21) - Cu(2) - Cl(2)	108.07 (6)
N(2A) - Cu(2) - Cl(2)	105.82 (6)	Cl(1) - Cu(2) - Cl(2)	98.27 (3)

In dieser Verbindung werden $(\text{CuCl})_2$ -Dimere gefunden, welche durch die 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden zu Dimeren Einheiten miteinander verbrückt werden (Abb. 5.11). Diese Dimere sind im Kristall dicht gepackt, wobei keine ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen diesen zu erkennen sind (Abb. 5.12). Dieses Strukturmotiv der Cu_2Cl_2 -Dimere, wobei noch weitere zwei Stickstoffatome an das Kupferkation koordinieren, ist schon länger bekannt [18-23].

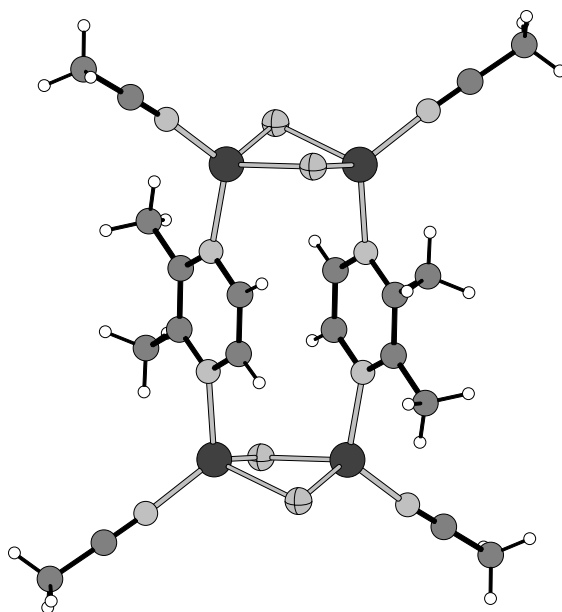


Abb. 5.11: Abbildung der dimeren Einheiten in der Kristallstruktur von [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')-tetra-Kupfer(II)] (Cu = ●, N = ●, Cl = ●, C = ●, H = ○).

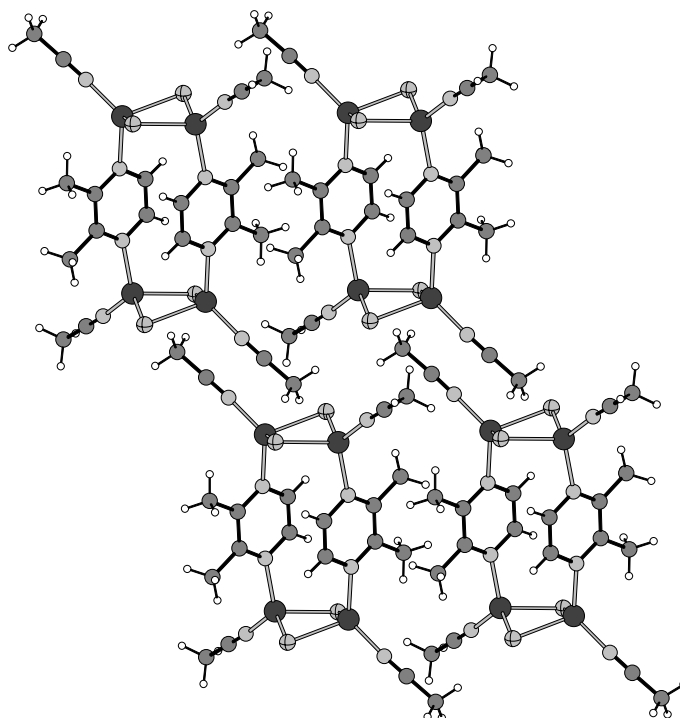


Abb. 5.12: Kristallstruktur von [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')-tetra-Kupfer(II)] mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse (Cu = ●, N = ●, Cl = ⊕, C = ●, H = ○).

5.7 Catena[Di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)]

5.7.1 Darstellung der Verbindung

Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von Cu(I)Cl [17] (149.25 mg, 1.5 mmol), und 2,5-Dimethylpyrazin (81 mg, 0.75 mmol) mit 6 ml Acetonitril in einem Rollrandglas innerhalb von drei Tagen erhalten, wobei der Ansatz nicht gerührt werden darf. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus dem Rollrandglas gespült, über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der so erhaltene Niederschlag bestand aus wenigen grün gefärbte Einkristallen der Titelverbindung.

5.7.2 Kristallstruktur der Verbindung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.14). In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein

Kupferatom, zwei Chloratome, ein 2,5-Dimethylpyrazin-Ligand sowie ein Acetonitril-Molekül in allgemeiner Lage.

Tab. 5.14: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Catena[di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)].

$a/\text{\AA}$	11.653 (2)	$\alpha/^\circ$	90.00
$b/\text{\AA}$	7.3533 (12)	$\beta/^\circ$	106.190 (12)
$c/\text{\AA}$	13.443 (2)	$\gamma/^\circ$	90.00
$V/\text{\AA}^3$	1106.2 (3)	Z	4

In der Kristallstruktur sind die Kupferatome von zwei kristallographisch unabhängigen Chloratomen, zwei Stickstoffatomen von zwei symmetrieequivalenten 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden und einem Stickstoffatom der Acetonitril-Liganden verzerrt tetragonal pyramidal umgeben (Abb. 5.13). Das Stickstoffatom des Acetonitril-Liganden bildet die Spitze der Pyramide.

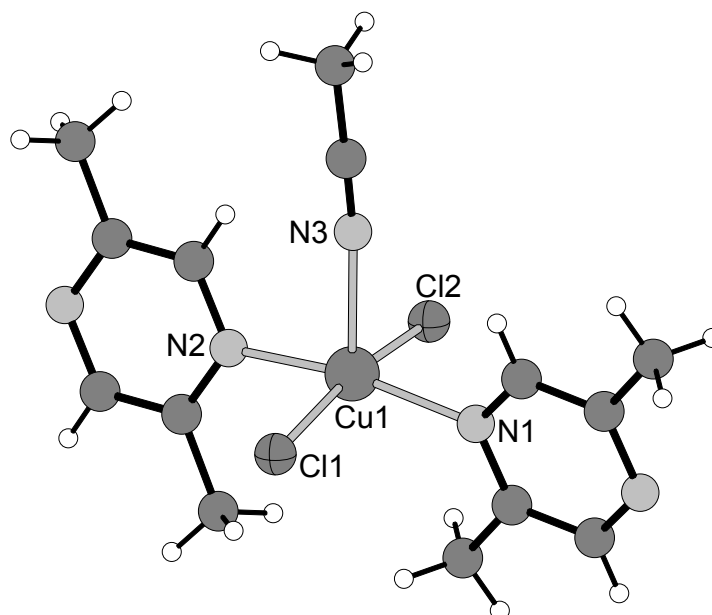


Abb. 5.13: Koordination der Kupferatome in der Struktur von Catena[di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)] mit Nummerierung (Na = ●, N = ○, Cl = ⊕, C = ●, H = ○).

Die Cu-Cl-Bindungslängen betragen 2.2577 (9) und 2.2608 (8) Å und die Cu-N-Bindungslängen 2.067 (2) und 2.349 (3) Å (Tab. 5.15). Die X-Ni-X-Bindungswinkel (X = N, Cl) liegen zwischen 88.32 (6) und 168.36 (9) ° (Tab. 5.15).

Die Kupferatome werden durch die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden zu Ketten verbrückt, (Abb. 5.14). Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Chloridanionen und einem Wasserstoffatom der Methylgruppen der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden werden die Ketten zu Schichten verbunden (Abb. 5.15). Zwischen diesen Schichten werden keine Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet. (Abb. 5.16).

Tab. 5.15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Catena[di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)].

Cu(1) - N(1)	2.067 (2)	Cu(1) - N(2)	2.071 (2)
Cu(1) - Cl(1)	2.2577 (9)	Cu(1) - Cl(2)	2.2608 (8)
Cu(1) - N(3)	2.349 (3)		
N(1) - Cu(1) - N(2)	168.36 (9)	N(1) - Cu(1) - Cl(1)	88.75 (6)
N(2) - Cu(1) - Cl(1)	90.78 (6)	N(1) - Cu(1) - Cl(2)	89.77 (6)
N(2) - Cu(1) - Cl(2)	88.32 (6)	Cl(1) - Cu(1) - Cl(2)	168.22 (3)
N(1) - Cu(1) - N(3)	96.50 (9)	N(2) - Cu(1) - N(3)	95.12 (9)
Cl(1) - Cu(1) - N(3)	95.67 (7)	Cl(2) - Cu(1) - N(3)	96.11 (7)

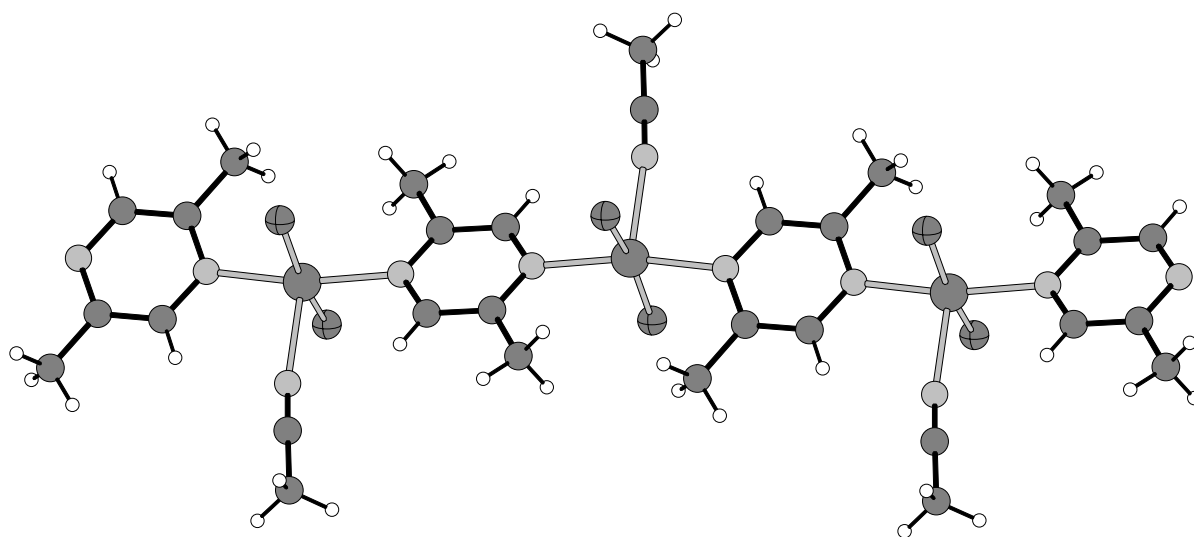


Abb. 5.14: Kristallstruktur von Catena[di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)] mit Blick auf die Ketten (Cu = ●, N = ●, Cl = ●, C = ●, H = ○).

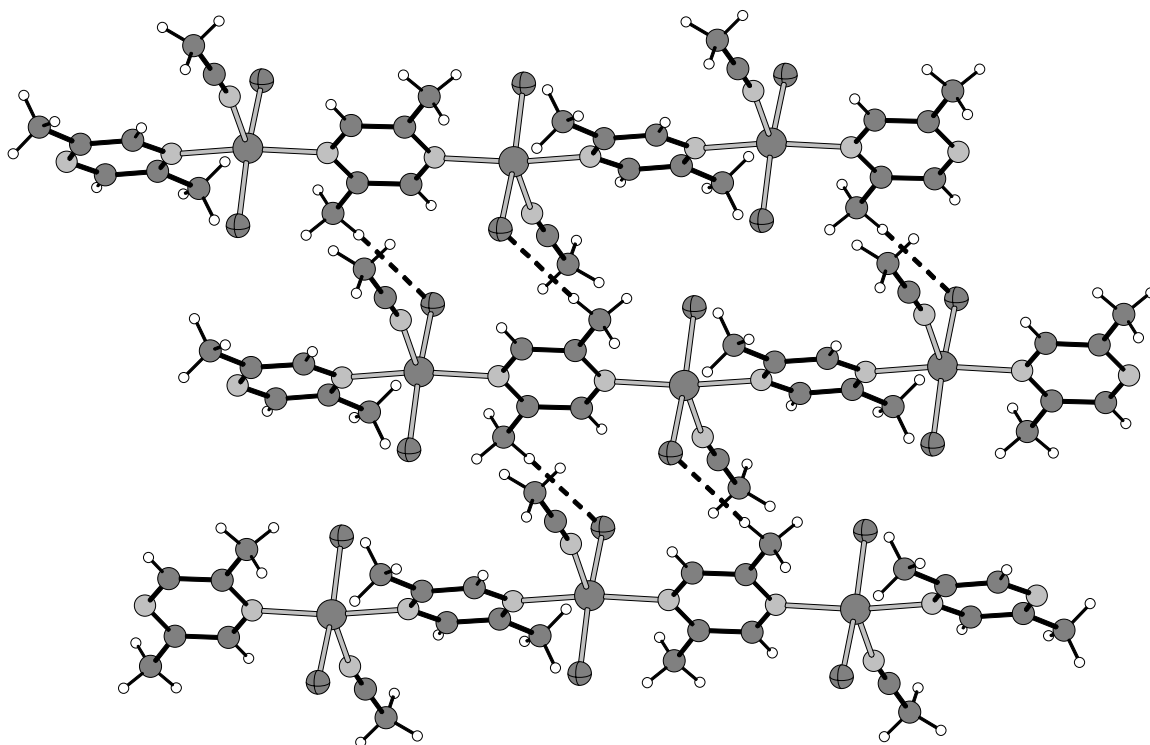


Abb. 5.15: Kristallstruktur von Catena[di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)] mit Blick auf die Schichten (Cu = ●, N = ●, Cl = ⊕, C = ●, H = ○).

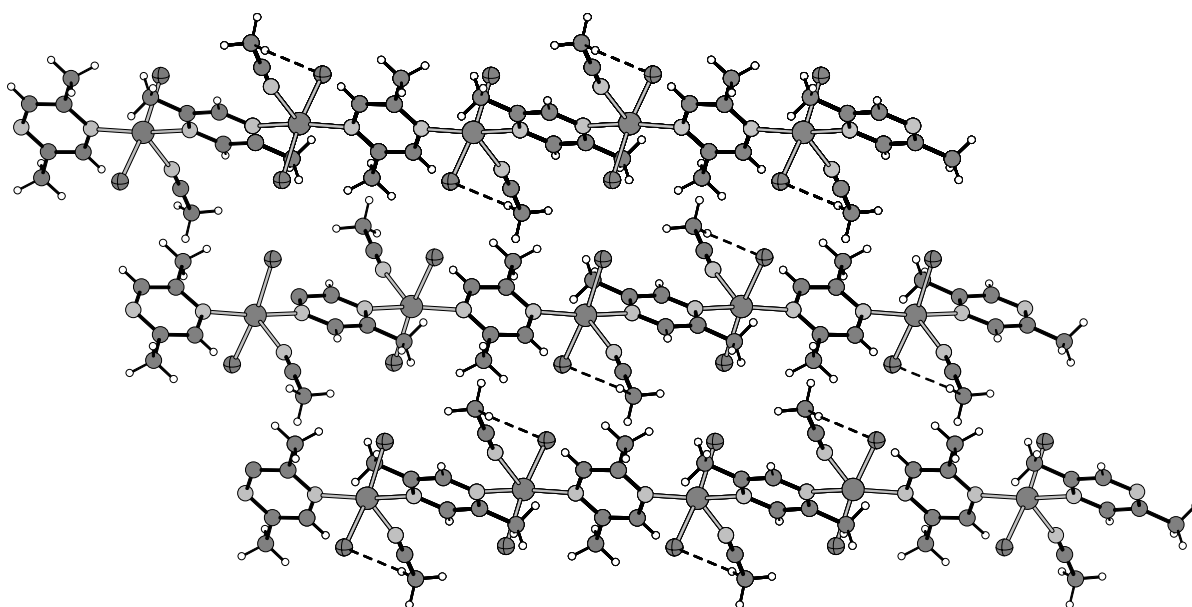


Abb. 5.16: Kristallstruktur von Catena[di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)] mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse (Cu = ●, N = ●, Cl = ⊕, C = ●, H = ○).

5.8 Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)]

5.8.1 Darstellung der Verbindung

Einkristalle dieser Verbindung wurden durch Reaktion von $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (98.89 mg, 0.5 mmol), NaN_3 (65.10 mg, 1 mmol) und 4,4'-Bipyridin (78.30 mg, 0.5 mmol) mit 4 ml Acetonitril in einem Rollrandglas innerhalb von sieben Tagen erhalten, wobei der Ansatz nicht gerührt werden darf. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol aus dem Rollrandglas gespült, über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der so erhaltene Niederschlag war nicht phasenrein und enthielt einige rot gefärbte Einkristalle der Titelverbindung sowie ein mikrokristallines rosa gefärbtes Pulver, welches nicht identifiziert werden konnte.

5.8.2 Kristallstruktur der Verbindung

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $C222_1$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.10). Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der hier gewählten Aufstellung überein. In der asymmetrischen Einheit befinden sich ein Eisenatom, ein Natriumatom und zwei 4,4'-Bipyridin-Liganden auf einer kristallographischen Spiegelebene, sowie zwei Azidanionen in allgemeiner Lage.

Tab. 5.16: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)].

$a/\text{Å}$	11.4626 (6)	$\alpha/^\circ$	90.00
$b/\text{Å}$	12.0032 (9)	$\beta/^\circ$	90.00
$c/\text{Å}$	16.7541 (9)	$\gamma/^\circ$	90.00
$V/\text{Å}^3$	2305.2 (2)	Z	4

In der Kristallstruktur werden die Eisenatome sowie die Natriumatome jeweils von zwei Stickstoffatomen zweier symmetrieequivalenten 4,4'-Bipyridin-Liganden sowie von vier Stickstoffatomen von vier Azidanionen verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 5.16 und 5.17). Drei Verbindungen sind bisher bekannt, in denen Eisenatome von Azidanionen und den Stickstoffatomen aromatischer Amine koordiniert werden [24,25]. Die Fe-N-Bindungslängen betragen zwischen 2.0294 (15) und 2.199 (2) Å. Erwartungsgemäß sind die Fe-N-Bindungslängen zu den negativ geladenen Azidanionen kleiner als die zu den

4,4'-Bipyridin-Liganden (Tab. 5.17). Die N-Fe-N-Bindungswinkel liegen zwischen 87.49 (5) und 180 ° (Tab. 5.17). Die Na-N-Bindungslängen haben Werte zwischen 2.419 (3) und 2.572 (2) Å. Die N-Na-N-Bindungswinkel haben einen Betrag zwischen 81.50 (5) und 180 ° (Tab. 5.17).

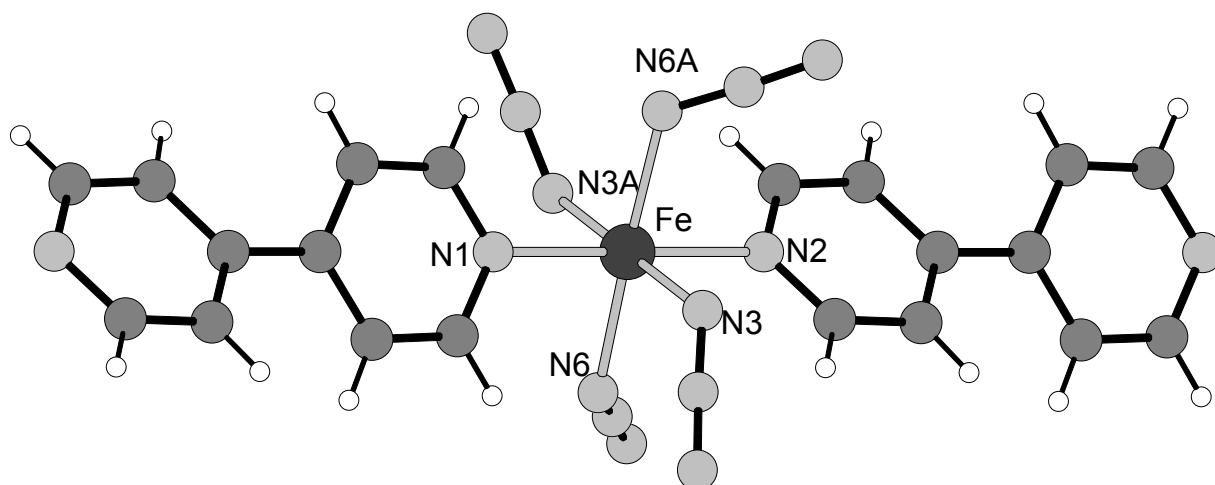


Abb. 5.16: Koordination der Eisenatome in der Struktur von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)] mit Nummerierung (Fe = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

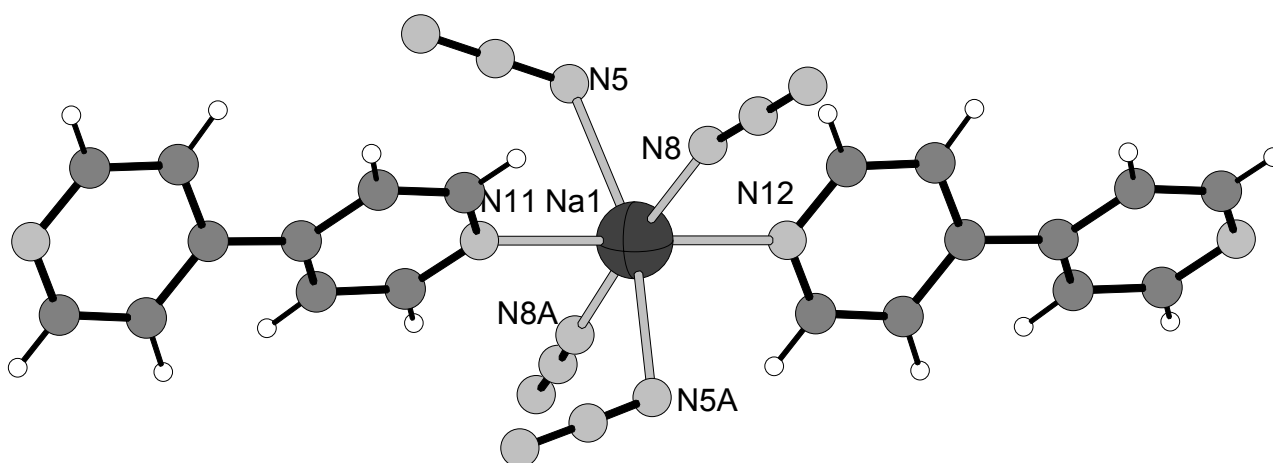


Abb. 5.17: Koordination der Natriumatome in der Struktur von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)] mit Nummerierung (Na = ●, N = ○, C = ●, H = ○).

Tab. 5.17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)].

Fe(1) - N(1)	2.171 (2)	Fe(1) - N(2)	2.199 (2)
Fe(1) - N(3)	2.0294 (15)	Fe(1) - N(6)	2.0593 (16)
Na(1) - N(5)	2.572 (2)	Na(1) - N(8)	2.4476 (19)
Na(1) - N(11)	2.464 (3)	Na(1) - N(12)	2.419 (3)
N(3) - Fe(1) - N(3A)	179.83 (11)	N(3) - Fe(1) - N(6)	89.74 (7)
N(3) - Fe(1) - N(6)	90.25 (7)	N(6A) - Fe(1) - N(6)	177.69 (10)
N(3) - Fe(1) - N(1)	90.08 (5)	N(6) - Fe(1) - N(1)	91.16 (5)
N(3) - Fe(1) - N(2A)	89.92 (5)	N(6) - Fe(1) - N(2A)	88.84 (5)
N(1) - Fe(1) - N(2A)	180.0	N(12) - Na(1) - N(8A)	87.49 (5)
N(8A) - Na(1) - N(8)	174.98 (11)	N(12) - Na(1) - N(11)	180.0
N(8A) - Na(1) - N(11)	92.51 (5)	N(12) - Na(1) - N(5)	98.50 (5)
N(8) - Na(1) - N(5A)	93.67 (7)	N(11) - Na(1) - N(5)	81.50 (5)
N(8) - Na(1) - N(5)	87.07 (7)	N(5) - Na(1) - N(5A)	163.00 (10)

Die Eisen- und die Natriumatome werden von den 4,4'-Bipyridin-Liganden zu Ketten verknüpft, welche entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen (Abb. 5.18 und 5.19).



Abb. 5.18: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)] mit Blick auf die Fe-Ketten entlang der kristallographischen a-Achse (Fe = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

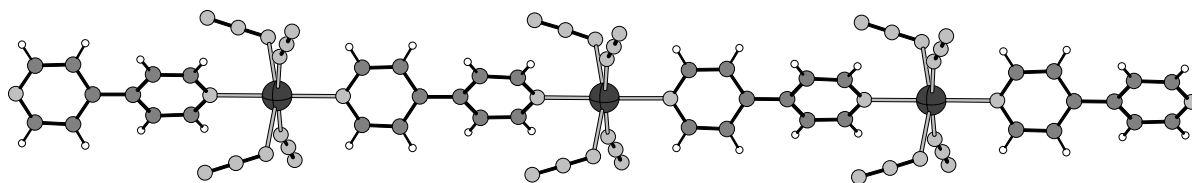


Abb. 5.19: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)] mit Blick auf die Na-Ketten entlang der kristallographischen a-Achse (Na = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

Diese Ketten sind über die Azidanionen zu einem dreidimensionalen Koordinations-Netzwerk verknüpft (Abb. 5.20).

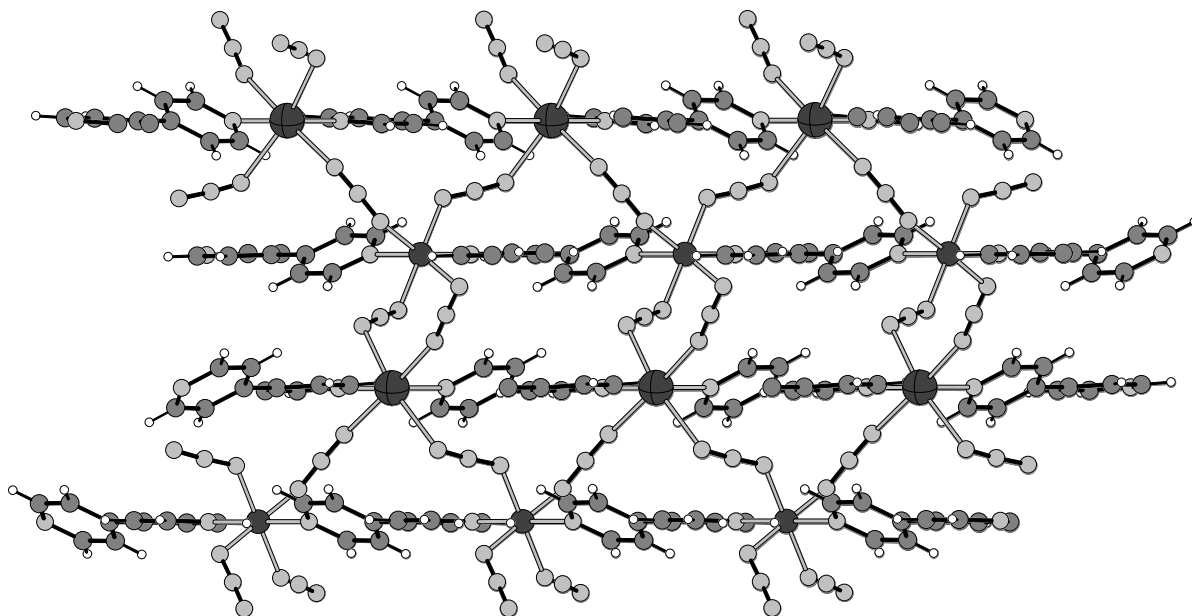


Abb. 5.20: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-bis-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)] (Fe = ●, Na = ●, N = ●, C = ●, H = ○).

5.9 Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')-Nickel(II)]

5.9.1 Darstellung der Verbindung

Einkristalle wurden durch Umsetzung von NiBr_2 (109.27 mg, 0.5 mmol), KSCN (96.96 mg, 1 mmol) und 2-Chlorpyrazin (57.2 mg, 0.5 mmol) in 2 ml Acetonitril erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden unter solvothermalen Bedingungen in einer Glasampulle auf 120 °C erhitzt. Nach fünf Tagen wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Ethanol aus der Glasampulle gespült, über einem Porzellanfiltertiegel (A2) abgesaugt und mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Der so erhaltene Niederschlag war nicht phasenrein und enthielt einige dunkle Einkristalle der Titelverbindung sowie ein mikrokristallines Pulver, welches nicht identifiziert werden konnte. Unter diesen Reaktionsbedingungen findet offensichtlich eine Kupplung zweier 2-Chlorpyrazin-Moleküle statt, wobei das verbrückende Atom nun Schwefel ist. Die Ursache für diese ungewöhnliche Reaktion konnte nicht geklärt werden. Hierzu finden sich auch keinerlei Hinweise in der Literatur.

5.9.2 Kristallstruktur der Verbindung

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 5.18). In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Nickelatom auf einem Inversionszentrum, ein Thiocyanatanion und ein 2,2'-Dipyrazinylthioether-Ligand in allgemeiner Lage.

Tab. 5.18: Ausgewählte Daten zur Kristallstruktur von Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')-Nickel(II)].

$a/\text{\AA}$	7.400(4)	$\alpha/^\circ$	90.00
$b/\text{\AA}$	16.568(8)	$\beta/^\circ$	105.45(2)
$c/\text{\AA}$	9.355(5)	$\gamma/^\circ$	90.00
$V/\text{\AA}^3$	1105.5(10)	Z	2

In der Kristallstruktur sind die Nickelkationen von vier Stickstoffatomen von vier symmetrieequivalenten 2,2'-Dipyrazinylthioether-Liganden und zwei Stickstoffliganden zweier symmetrieequivalenter Thiocyanatanionen verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 5.8). Diese Koordinationsgeometrie wird auch in anderen Ni-Verbindungen gefunden [26-34]

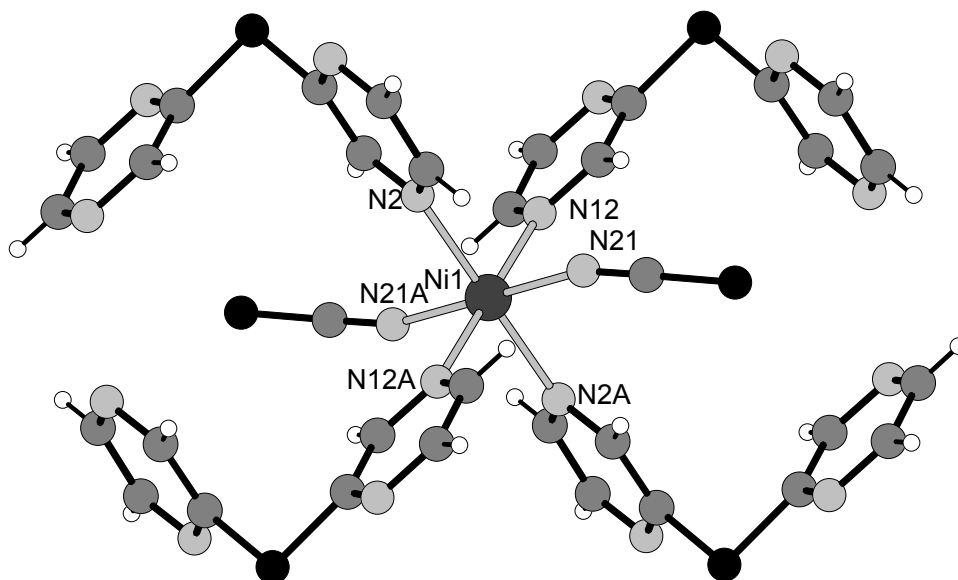


Abb. 5.21: Koordination der Nickelatome in der Struktur von Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')-Nickel(II)] mit Nummerierung (Ni = ●, N = ●, S = ●, C = ●, H = ○).

Die Ni-N-Bindungslängen betragen zwischen 2.0379 (17) und 2.1718 (15) Å (Tab. 5.19). Die N-Ni-N-Bindungswinkel liegen zwischen 88.09 (7) und 180 ° (Tab. 5.19).

Tab. 5.19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')-Nickel(II)].

Ni(1) - N(2)	2.0379 (17)	Ni(1) - N(12)	2.1718 (15)
Ni(1) - N(21)	2.155 (2)		
N(21) - Ni(1) - N(21A)	180.00	N(21) - Ni(1) - N(2A)	89.18 (8)
N(21A) - Ni(1) - N(2A)	90.82 (8)	N(2) - Ni(1) - N(2A)	180.0
N(21) - Ni(1) - N(12A)	90.29 (7)	N(21) - Ni(1) - N(12)	89.71 (7)
N(2) - Ni(1) - N(12)	88.09 (7)	N(2A) - Ni(1) - N(12)	91.91 (7)
N(12) - Ni(1) - N(12A)	180.00		

Die Nickelkationen werden über die 2,2'-Dipyrazinylthioether-Liganden zu Ketten verbunden, welche entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen (Abb. 5.22).

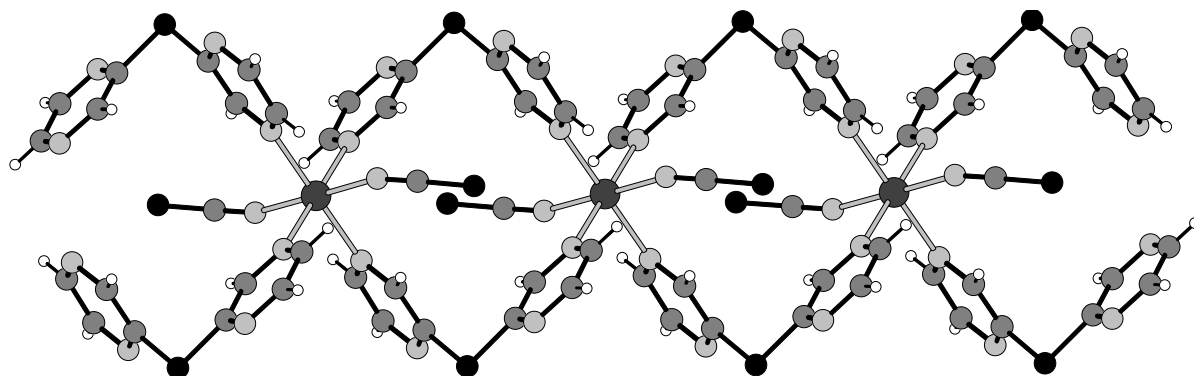


Abb. 5.22: Kristallstruktur von Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')Nickel(II)] mit Blick auf die Ketten entlang der kristallographischen a-Achse (Ni = ●, N = ●, S = ●, C = ●, H = ○).

Über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schwefelatomen der Thiocyanatanionen und Wasserstoffatomen der 2,2'-Dipyrazinylthioether-Liganden werden die einzelnen Ketten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (Abb. 5.23).

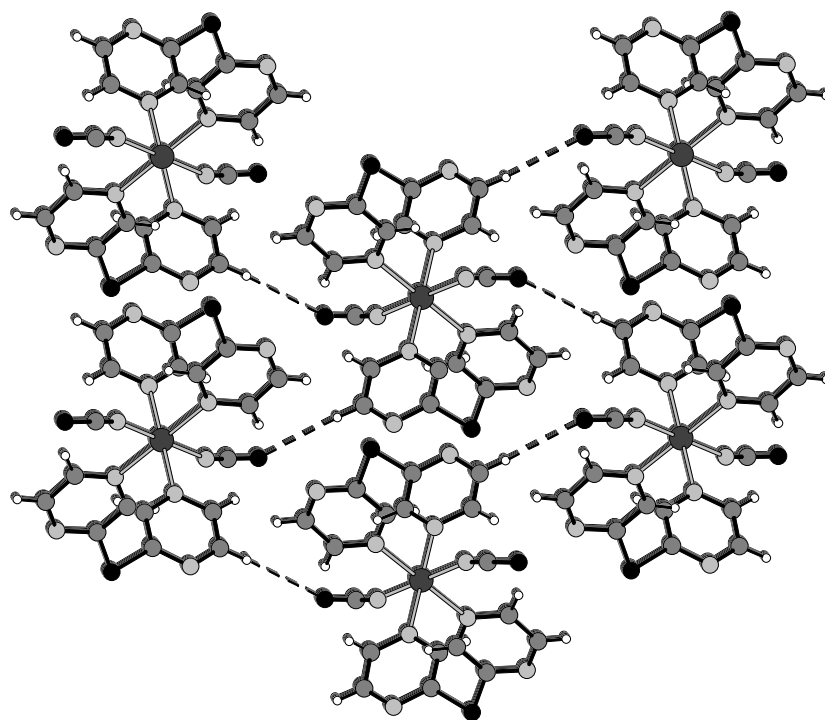


Abb. 5.23: Kristallstruktur von Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')Nickel(II)] (Ni = ●, N = ○, S = ●, C = ●, H = ○).

5.10 Literatur

- [1] M. A. S. Goher, F. A. Mautner, M. A. M- Abu-Youssef, *Transition Met. Chem.*, **1999**, 24, 29.
- [2] Hui-Zhong Kou, Dai-Zheng Liao, Peng Cheng, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Geng-Lin Wang, Xin-Kann Yao, Hong-Gen Wang, *Can. J. Chem.*, **1998**, 75, 1102.
- [3] Bao-Qing Ma, Hao-Ling Sun, Song Gao, Gang Su, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1946.
- [4] M. G. Barandika, M. L. Hernandez-Pino, M. K. Urtiaga, R. Cortes, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1469.
- [5] M. J. Plater, M. R. S. J. Foreman, R. A. Howie, J. M. S. Skakle, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 318, 175.
- [5] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1999**, 55, 931.
- [6] J. C. Plakatouras, S. P. Perlepes, D. Mentzafos, A. Terzis, T. Bakas, V. Papaefthymiou, *Polyhedron*, **1992**, 11, 2657.
- [7] J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1997**, 35, 923.

- [8] G. V. Tsintsadze, Z. O. Dzhavakhishvili, I. R. Amiraslanov, A. N. Kvitashvili, *Soobshch. Akad. Nauk Gruzii SSR (Russ.)(Comm. Acad. Sci. Georgia)*, **1979**, *93*, 57.
- [9] E. B. Shamuratov, A. S. Batsanov, T. V. Timofeeva, Kh. T. Sharipov, Yu. T. Struchkov, A. N. Yunuskhodzhaev, A. F. Dusmatov, *Koord. Khim. (Russ.)(Coord. Chem.)*, **1993**, *19*, 209.
- [10] K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, Ho-Chol Chang, T. Mizutani, *Chem. - Eur. J.*, **2002**, *8*, 3586.
- [11] Ya-Yin Fang, He Liu, Miao Du, Ya-Mei Guo, Xian-He Bu, *J. Mol. Struct.*, **2002**, *608*, 229.
- [12] T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4384-4390.
- [13] J. Tao, M.-L. Tong & X.-M. Chen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3669-3674.
- [14] Tong-Bu Lu, R. L. Luck, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2002**, *58*, m152.
- [15] Yingjun Zhao, Maochun Hong, Daofeng Sun, Rong Cao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1354.
- [16] F. Akagi, Y. Nakao, K. Matsumoto, S. Takamizawa, W. Mori, S. Suzuki, *Chem. Lett.*, **1997**, 181.
- [17] Gmelins Handbuch, 8 Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Kupfer Teil B, **1958**, 346.
- [18] R. B. Helmholtz, W. Hinrichs, J. Reedijk, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1987**, *43*, 226.
- [19] G. J. Long, P. J. Clarke, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1394.
- [20] T. Kromp, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1999**, *54*, 1175.
- [21] J. C. Dyason, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1950.
- [22] P. C. Healy, J. D. Kildea, B. W. Skelton, A. F. Waters, A. H. White, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1991**, *47*, 1721.
- [23] O. M. Yaghi, Guangming Li, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 207.
- [24] Aihua Fu, Xiaoying Huang, Jing Li, Tan Yuen, Chyan Long Lin, *Chem.-Eur.J.*, **2002**, *8*, 2239.
- [25] Xiang Hao, Yongge Wie, Shiwei Zhang, *Chem. Commun.*, **2000**, 2271.

- [26] J. Lipkowski, K. Suwinska, G. D. Andreetti, K. Stadnicka, *J.Mol.Struct.*, **1981**, 75, 101.
- [27] D. R. Bond, G. E. Jackson, L. R. Nassimbeni, *S.Afr.J.Chem.*, **1983**, 36, 19.
- [28] R. Migu-Semeniuc, E. Hila, G. Dobos-Roman, L. Ghergari, *Rev.Roum.Chim.*, **1983**, 28, 471.
- [29] L. R. Nassimbeni, S. Papanicolaou, M. H. Moore, *J.Inclusion Phenom.Macrocyclic Chem.*, **1986**, 4, 31.
- [30] S. Papanicolaou, L. R. Nassimbeni, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found Crystallogr.*, **1984**, 40, C111.
- [31] M. H. Moore, L. R. Nassimbeni, M. L. Niven, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 369.
- [32] F. Valach, P. Sivy, B. Koren, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1984**, 40, 957.
- [33] Y. Zhang, L. Jianmin, M. Nishiura, T. Imamoto, *J.Mol.Struct.*, **2000**, 519, 219.
- [34] M. L. Hernandez, M. G. Barandika, M. K. Urtiaga, R. Cortes, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1401.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallen, aromatischen Aminliganden und geeigneten Anionen darzustellen und umfangreich zu charakterisieren. Es sollte versucht werden durch eine gezielte Auswahl von Liganden und Anionen die Struktur oder die Topologie der Koordinations-Netzwerke weitgehend zu kontrollieren und somit zu einer mehr rationalen Strukturkontrolle zu gelangen. Koordinationspolymere schienen für diese Zielsetzung eine gut geeignete Verbindungsklasse zu sein, da diese gegenüber diskreten Koordinationsverbindungen eine Reihe von Vorteilen aufweisen. Durch die verbrückende Wirkung der Liganden und Gegenionen werden die Metallatome miteinander verknüpft, was dazu führt, dass deren Orientierung zueinander festgelegt ist. Hierfür sollten die Liganden und Anionen eine Reihe von strukturellen Eigenschaften aufweisen. Sie sollten zumindest zwei Koordinationsstellen aufweisen, sollten nicht chelatisierend wirken und auch über nur wenige konformationelle Freiheitsgrade verfügen. Es sollten auch nur wenige Möglichkeiten für eine Orientierung der Metallatome relativ zu den Liganden möglich sein, d. h. es sollte eine Vorzugsorientierung vorliegen. Aufgrund von Datenbankrecherchen ist dies insbesondere für aromatische N-Donorliganden der Fall. Je nach Auswahl der Liganden und Gegenionen ist es auch möglich die Eigenschaften der Verbindungen zu beeinflussen. Werden grössere Liganden und Gegenionen verwendet, so besteht die Möglichkeit „offene Strukturen“ mit Kanälen zu erhalten, die interessante Eigenschaften aufweisen. Bei der Verwendung von kleinen Liganden oder Gegenionen und paramagnetischen Übergangsmetallatomen können kooperative magnetische Eigenschaften erwartet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Verbindungen auf der Basis von Übergangsmetallsquaraten (Me = Mn, Fe, Co, Ni) und 4,4'-Bipyridin dargestellt und untersucht (Kapitel 2). Die vier dargestellten Verbindungen sind alle isotyp und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In den vier Verbindungen sind die Metallatome von jeweils zwei Sauerstoffatomen zweier Squarat-Dianionen, von zwei Stickstoffatomen zweier 4,4'-Bipyridin-Liganden sowie von zwei Wassermolekülen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Durch die 4,4'-Bipyridin-Liganden werden die Metallatome zu Ketten verbunden, welche über die Squarat-Dianionen zu Schichten miteinander verknüpft sind (Abb. 6.1). Die syn-Koordination der Squaratsdianionen an die Metallatome hat zur Folge, dass das ausgebildete zweidimensionale Netzwerk nicht exakt rechtwinklig ist (Abb. 6.1). Die

Schichten sind parallel zur (010)-Ebene gepackt und interpenetrieren mit symmetrieequivalenten Schichten, die durch 2_1 -Schraubenachsen erzeugt werden. Zusätzlich sind diese durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der an die Metallatome koordinierenden Wassermoleküle und den Sauerstoffatomen der Squaratanionen zu einem dreidimensionalen Koordinationsnetzwerk verbunden. In diesem Netzwerk befinden sich Kanäle, die mit bis zu drei Wassermolekülen pro Formeleinheit gefüllt sind (Abb. 6.1).

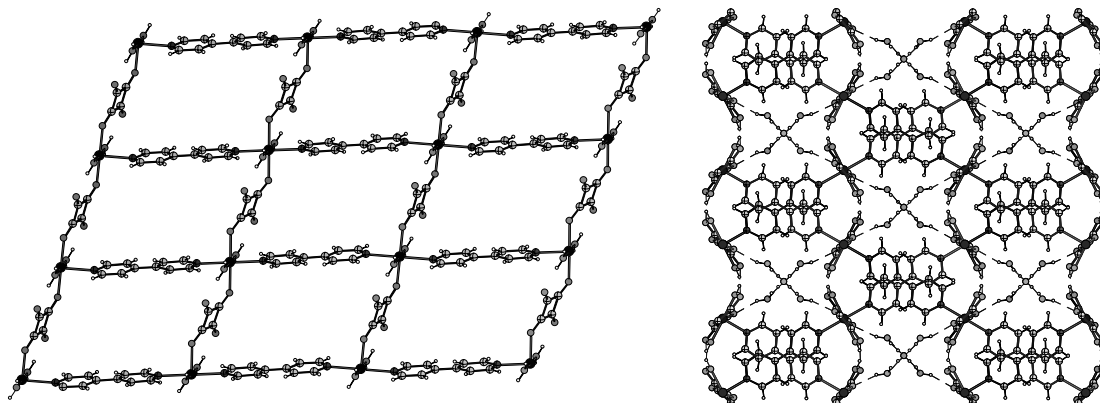


Abb. 6.1: Kristallstrukturen von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)] x Hydrat (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 1.7 – 3.0) mit Blick auf das zweidimensionale Netzwerk (links) und entlang der mit Wasser gefüllten Kanäle (rechts).

Untersuchungen haben ergeben, dass beim Aufheizen der Verbindungen als erstes das in den Kanälen enthaltene Wasser entweicht, bevor dann das an die Metallatome koordinierte Wasser entfernt wird. Anschließend erfolgt die thermische Zersetzung der organischen Bestandteile (Abb. 6.2). Das Entfernen der Kanalwassermoleküle ist mit einer Farbänderung verbunden. Durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass das entfernte Kanalwasser reinterkaliert werden kann und dass dieser Prozess topotaktisch verläuft (Abb. 6.3).

Wird nun das gesamte Wasser aus den Verbindungen entfernt, so zeigen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Ausgangsverbindung und der vollständig dehydratisierten Verbindungen nur noch eine geringe Ähnlichkeit. Dennoch verläuft auch dieser Schritt reversibel (Abb. 6.3).

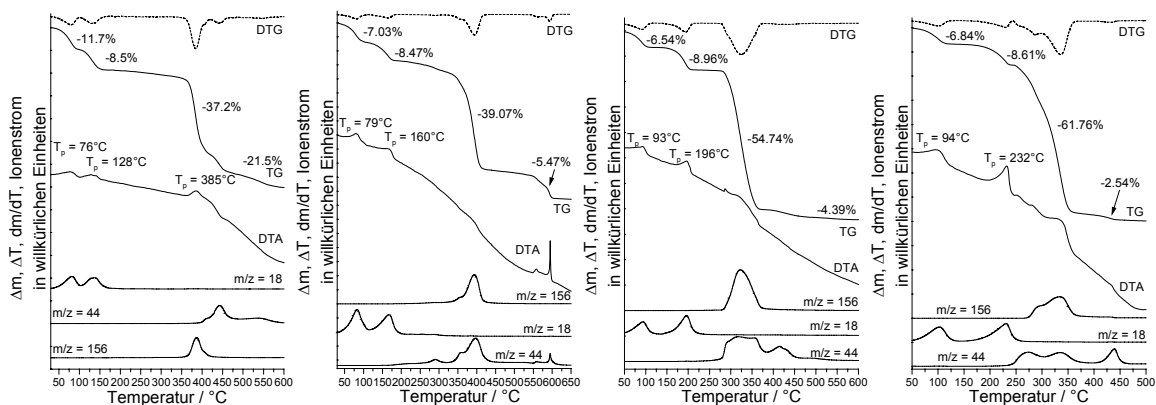


Abb. 6.2: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für die Verbindungen Poly[Di-Aqua- $(\mu_2$ -Squarato-O, O')- $(\mu_2$ -4,4'-Bipyridin-N,N')-Me(II)] x Hydrat ($x = 1.7 - 3.0$) in der Reihenfolge Me = Mn, Fe, Co, Ni.

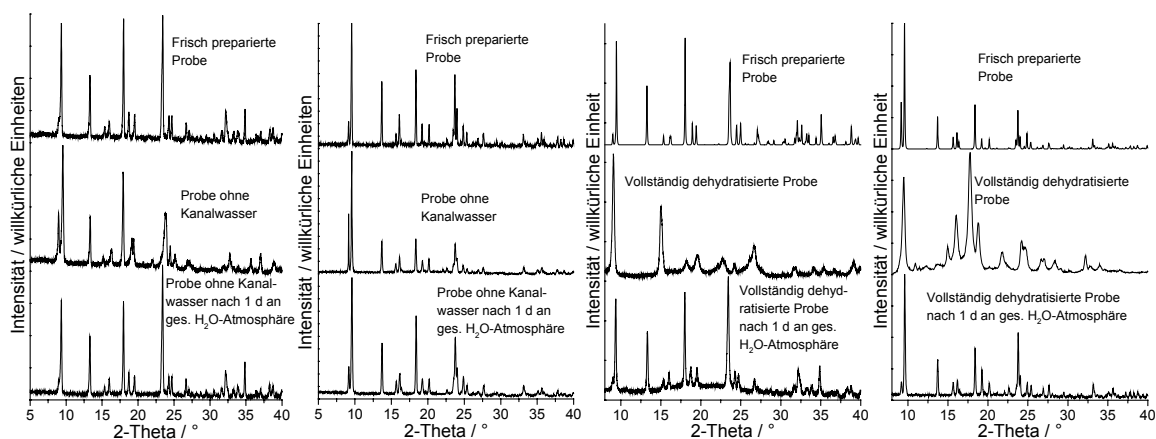


Abb. 6.3: Ergebnisse der Untersuchungen zur Entfernung des Kanalwassers bei der Mn- (links) und Ni-Verbindung (Mitte links) und der Entfernung des gesamten Wassers bei der Mn- (Mitte rechts) und Ni-Verbindung (rechts) mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie.

Der Ausbau der an die Metallkationen koordinierten Wassermoleküle ist mit einer weiteren Farbveränderung verbunden. Für die Mn- und Ni-Verbindung wurde die Interkalation von Wasser in die völlig dehydratisierten Proben zeitaufgelöst mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie verfolgt (Abb. 6.4).

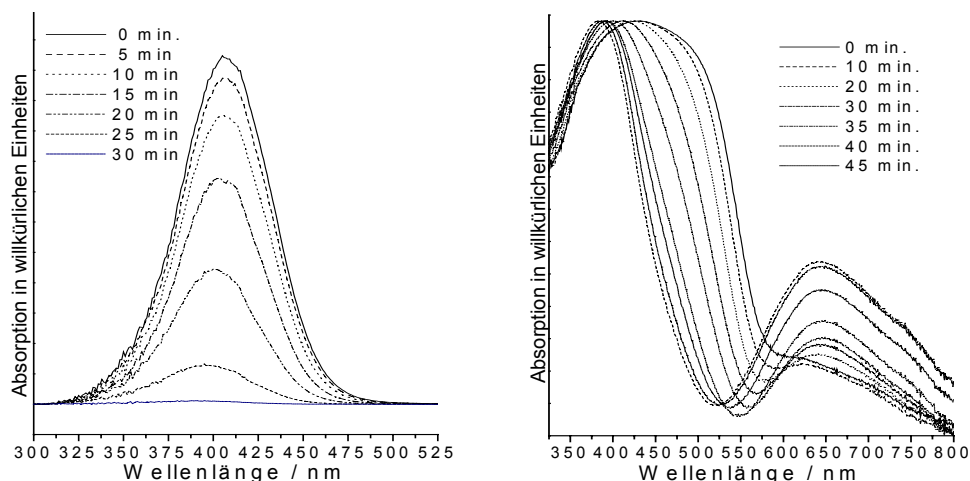


Abb. 6.4: Zeitaufgelöste UV-Vis-Spektren der Mn- (links) und der Ni-Verbindung (rechts). Die Verbindungen wurden völlig dehydratisiert und anschließend an einer feuchten Luftatmosphäre gelagert.

Obwohl die Entfernung der an die Metallatome koordinierten Wassermoleküle sicherlich nicht topotaktisch verläuft ist anzunehmen, dass zwischen der Struktur der Ausgangsverbindung und der der vollständig dehydratisierten Verbindung immer noch ein enger Zusammenhang besteht. Da die Schichten ja miteinander verwoben sind, sollte das Koordinations-Netzwerk, so lange keine Metall-Ligand-Bindung gebrochen wird, erhalten bleiben. Wird das an die Metallatome gebundene Wasser entfernt, verbleiben zunächst tetragonal planar koordinierte Metallzentren, was energetisch sicherlich ungünstig ist. Es wird jedoch angenommen, dass die frei gewordenen Koordinationsstellen durch eine direkte Koordination der bislang an der Metallkoordination nicht beteiligten Sauerstoffatome der Squaratdianionen besetzt werden. Der Ausbau und Einbau des Wassers sollte somit mit einem Wechsel der Metallatom-Koordination verbunden sein. Leider konnte die Struktur der voll dehydratisierten Verbindungen bislang nicht bestimmt werden. Hinweise auf den vorgeschlagenen Mechanismus liefern jedoch erste magnetische Messungen. Diese ergeben für die Verbindungen ohne Kanalwasser erwartungsgemäss eine "high-spin"-Konfiguration für die Metallatome sowie geringfügig negative Weiss-Konstanten, welche auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeuten. Für die voll dehydratisierte Manganverbindung wird bei einer Ordnungstemperatur von rund 8 K jedoch eine antiferromagnetische Kopplung der Spins der Manganatome gefunden, was auf eine veränderte Koordination der Squarat-Dianionen und der Manganatome hindeutet.

In weiteren Untersuchungen wurden Koordinationspolymere auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden sowie –pseudohalogeniden und aromatischen Stickstoffliganden dargestellt und untersucht. (Kapitel 3). In den Strukturen dieser Verbindungen finden sich typische CuX-Substrukturen (X = Cl, Br, I, SCN, CN) (Kapitel 1), wie beispielsweise 4- und 6-Ringe, „zick-zack-förmige“ oder helicale Einfachketten oder gewellte Doppelketten, welche durch die aromatischen Stickstoffliganden zu ein-, zwei- oder dreidimensionalen Koordinations-Netzwerken verbunden sind. Oft existieren für ein gegebenes Kupfer(I)halogenid oder –pseudohalogenid sowie einen bestimmten Stickstoffliganden mehrere Verbindungen, die sich in ihrem Verhältnis zwischen dem anorganischen und organischen Anteil unterscheiden. So werden beispielsweise Verbindungen mit einem CuX : Ligand-Verhältnis von 2:1, 1:1, 3:2 oder 4:1 gefunden. Es hat sich gezeigt, dass die aminreicheren Verbindungen leicht durch Umsetzung von Kupfer(I)halogenid und –pseudohalogenid mit der aromatischen Stickstoffbasen bei Raumtemperatur oder unter solvothermalen Bedingungen zu erhalten sind, wohingegen viele der aminärmeren Verbindungen in Lösung nicht oder nur als Gemische mit aminreicheren Verbindungen anfallen. Im Rahmen meiner Diplomarbeit habe ich jedoch gefunden, dass viele der aminreichen Verbindungen ihre Liganden beim thermischen Abbau stufenweise abgeben und dass dabei aminarme Verbindungen als Intermediate auftreten, welche leicht abgefangen werden können. Diese Methode ist daher eine sinnvolle Alternative zur Darstellung neuer Koordinationspolymere, welche in Lösung nicht synthetisiert werden können oder immer nur als Gemische anfallen.

Aufbauend auf diesen Befunden wurden im Rahmen dieser Arbeit Kupfer(I)halogenide und –pseudohalogenide mit 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin dargestellt und untersucht. Dabei war zum einen von Interesse inwieweit sich die Wahl der Liganden auf die Topologie der Koordinations-Netzwerke auswirkt und ob beim thermischen Abbau auch hier aminärmere Verbindungen als Zwischenstufe der aminreichen Verbindungen auftreten. In diesem Fall stellt sich auch die Frage ob ein Zusammenhang zwischen den Strukturen der aminreichen und der aminärmeren Verbindungen oder ein Zusammenhang zwischen der Strukturen der Ausgangsverbindungen und ihrer thermischen Reaktivität besteht.

Mit 2,5-Dimethylpyrazin als Liganden wurden vier Verbindungen in Form von Einkristallen dargestellt und strukturell charakterisiert. In Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] werden helicale Cu(I)Cl Ketten als CuCl-Substruktur gefunden, die durch die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden zu einem dreidimensionalem Koordinations-Netzwerk verbunden sind (Abb. 6.5 links). (CuBr)₂-Dimere, welche durch die 2,5-Dimethylpyrazin-

Liganden zu Schichten verknüpft werden, finden sich in Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (Abb. 6.5 Mitte). In den beiden aminärmeren 2:1-Verbindungen Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] liegen CuCl-Doppelketten (X = Br, I) vor, die wiederum durch die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden zu Schichten verknüpft werden (Abb. 6.5 rechts).

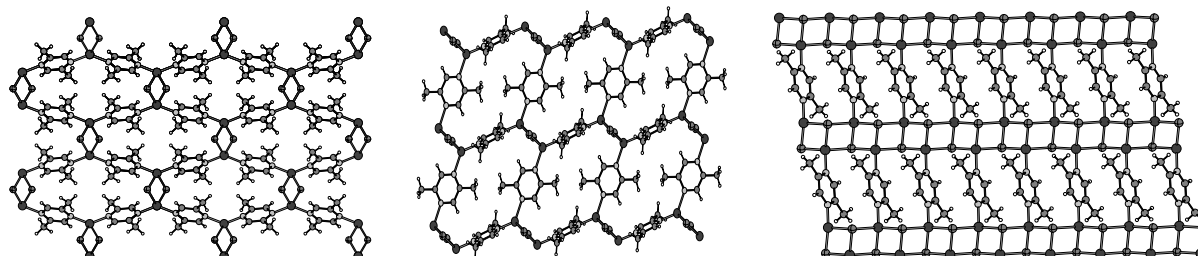


Abb. 6.5: Kristallstrukturen der Verbindungen Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (links), Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (Mitte) sowie Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (rechts).

Werden die beiden 1:1-Verbindungen Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] und Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] aufgeheizt, so verlieren beide in einem ersten Schritt die Hälfte der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden und es bilden sich die jeweiligen 2:1-Verbindungen [(Cu₂Cl₂(2,5-Dimethylpyrazin)] und Poly[Cu₂Br₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (Abb. 6.6 links und Mitte).

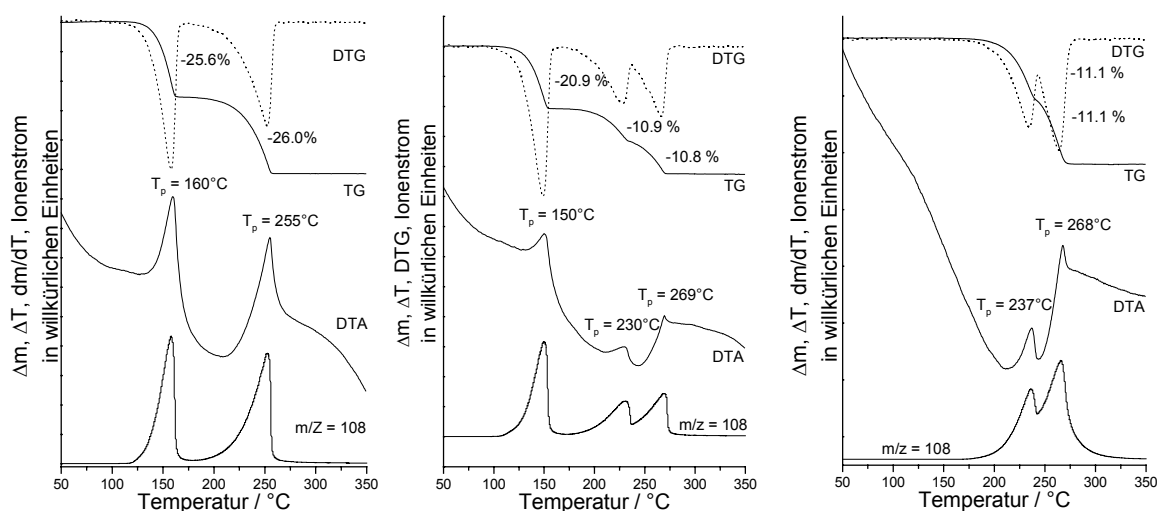


Abb. 6.6: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[CuCl(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (links), Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (Mitte) sowie Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')] (rechts).

Wird weiter aufgeheizt, verliert die 2:1-Verbindungen $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2,5\text{-Dimethylpyrazin})]$ die restlichen 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden und es bildet sich Cu(I)Cl (Abb. 6.6 links). Wird $\text{Poly}[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\mu_2\text{-}2,5\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ weiter aufgeheizt, verliert diese wiederum die Hälfte der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden und es entsteht eine 4:1-Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(2,5\text{-Dimethylpyrazin})]$ bevor bei weiterem Aufheizen Cu(I)Br entsteht (Abb. 6.6 Mitte).

Beim thermischen Abbau der 2:1-Verbindung $\text{Poly}[\text{Cu}_2\text{I}_2(\mu_2\text{-}2,5\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ wird auch hier unter Verlust der Hälfte der 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden eine 4:1-Verbindung $[\text{Cu}_4\text{I}_4(2,5\text{-Dimethylpyrazin})]$ gebildet, bevor sich diese zu Cu(I)I zersetzt (Abb. 6.6 rechts).

Mit 2,3-Dimethylpyrazin als Ligand gelang es nur die 1:1-Verbindung $\text{Poly}[\text{CuBr}(\mu_2\text{-}2,3\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ und die 2:1-Verbindung $\text{Poly}[\text{Cu}_2\text{I}_2(\mu_2\text{-}2,3\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ einkristallin zu erhalten.

Für $\text{Poly}[\text{CuBr}(\mu_2\text{-}2,3\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ werden wiederum $(\text{CuBr})_2$ -Dimere als CuBr -Substruktur gefunden, die durch die 2,3-Dimethylpyrazin zu Schichten verknüpft werden (Abb. 6.7 links). Wie schon bei den 2:1-Verbindungen mit 2,5-Dimethylpyrazin werden in $\text{Poly}[\text{Cu}_2\text{I}_2(\mu_2\text{-}2,3\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ CuI -Doppelketten gefunden (Abb. 6.7 rechts).

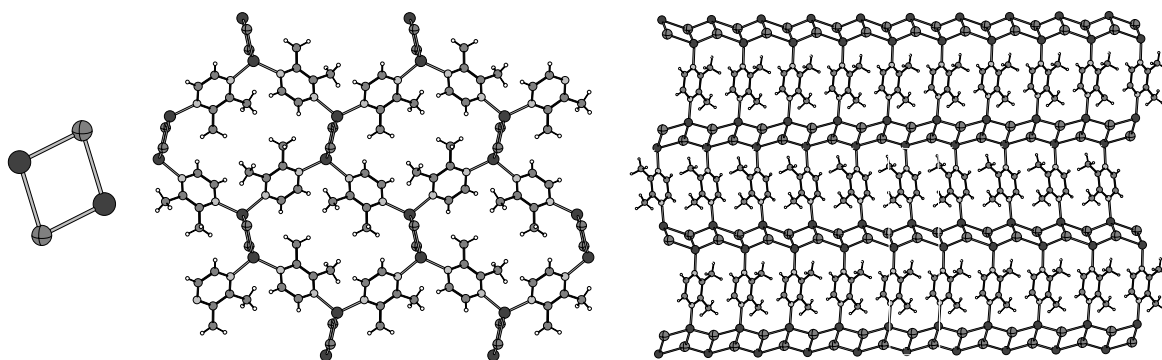


Abb. 6.7: Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Poly}[\text{CuBr}(\mu_2\text{-}2,3\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ (links) und $\text{Poly}[\text{Cu}_2\text{I}_2(\mu_2\text{-}2,3\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ (rechts).

Thermische Untersuchungen haben ergeben, dass sich beim Aufheizen von $\text{Poly}[\text{CuBr}(\mu_2\text{-}2,3\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ durch den Verlust der Hälfte der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden die 2:1-Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(2,3\text{-Dimethylpyrazin})]$ bildet. Im Gegensatz zur CuBr -Verbindung mit 2,5-Dimethylpyrazin ist hier bei weiterem Aufheizen kein Auftreten einer 4:1-Verbindung zu beobachten. Es bildet sich direkt Cu(I)Br (Abb. 6.8 links). Die 2:1-Verbindung $\text{Poly}[\text{Cu}_2\text{I}_2(\mu_2\text{-}2,3\text{-Dimethylpyrazin-N,N'})]$ wird ebenfalls beim

Aufheizen direkt zum Cu(I) abgebaut (Abb. 6.8 Mitte). Dies wird auch durch temperaturlaufgelöste Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestätigt (Abb. 6.8 rechts).

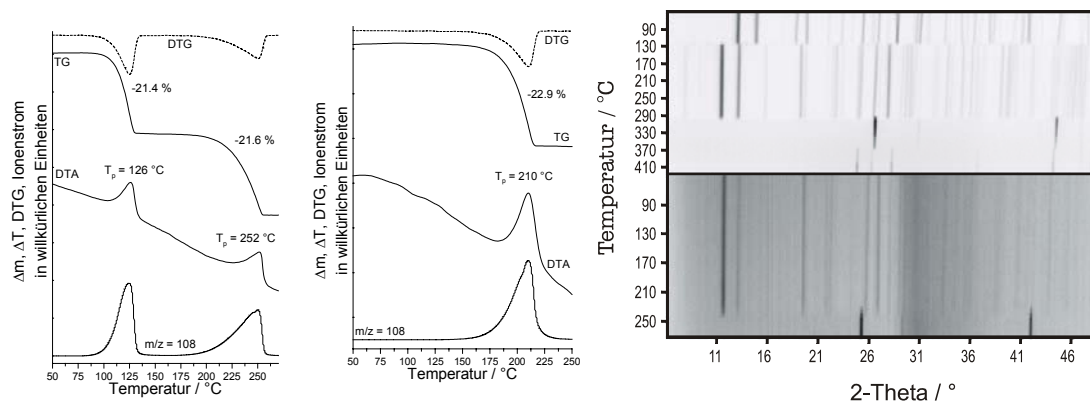


Abb. 6.8: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für die Verbindungen Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (links) und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (Mitte) und temperaturlaufgelöste Röntgen-Pulverdiffraktogramme für Poly[CuBr(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (rechts oben) und Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')] (rechts unten).

Bei der Verwendung von 2,6-Dimethylpyrazin und Kupfer(I)halogeniden gelang es nur Einkristalle der 1:1-Verbindung Catena[CuI(μ -2,6-dimethylpyrazin-N)] darzustellen. Als CuI-Substruktur werden hier wiederum CuI-Doppelketten gefunden. Die 2,6-Dimethylpyrazin-Liganden koordinieren hier aus sterischen Gründen nur einfach an die Cu(I)-Doppelketten und wirken nicht verbrückend (Abb. 6.9).

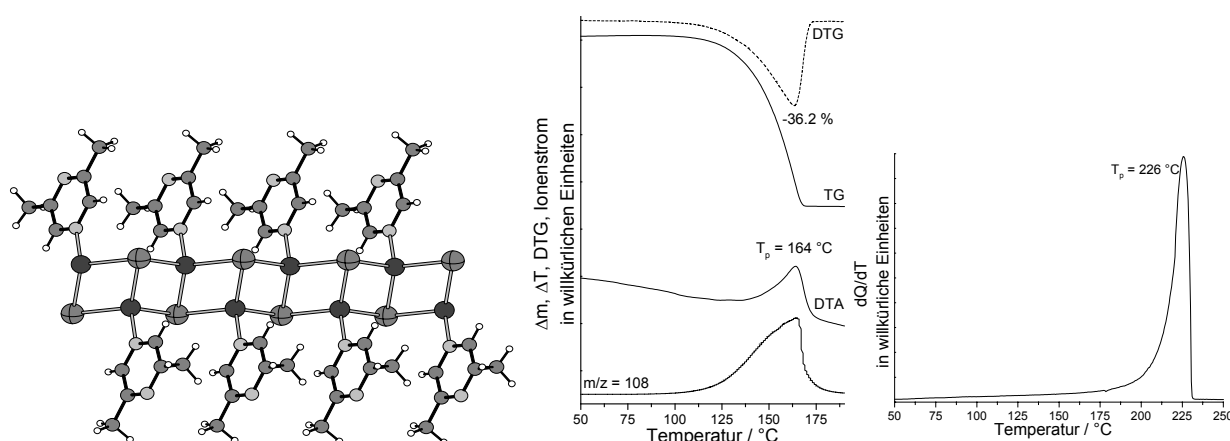


Abb. 6.9: Kristallstruktur von Catena[CuI(μ -2,6-Dimethylpyrazin-N)] (links), DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve (Mitte) sowie DSC-Kurve (rechts).

Beim thermischen Abbau dieser Verbindung wird nur ein Massenverlust beobachtet und es bildet sich in einem Schritt Cu(I)I (Abb 6.9).

In weiteren Untersuchungen wurde Kupfer(I)thiocyanat mit den drei Stickstoffbasen 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin umgesetzt. Es gelang jedoch nur mit 2,3- und 2,5-Dimethylpyrazin Einkristalle zu erhalten und die Verbindungen phasenrein darzustellen.

In den Strukturen der 2:1-Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) werden gewellte Schichten als CuSCN-Substruktur gefunden, die sich aber in ihrer Topologie deutlich unterscheiden (Abb. 6.10). In Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) werden nur geringfügig verzerrte Cu_2S_2 -Ringe gefunden, die zu 16-gliedrigen $\text{Cu}_4(\text{SCN})_4$ -Ringen verbunden sind. Diese sind zu gewellten Schichten miteinander verknüpft (Abb. 6.10). In Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) hingegen, sind die gewellten CuSCN-Schichten aus 10-gliedrigen Ringen aufgebaut (Abb. 6.10). In beiden Verbindungen werden die gewellten Schichten durch die Stickstoffbasen zu einem dreidimensionalen Koordinations-Netzwerk verknüpft (Abb. 6.11).

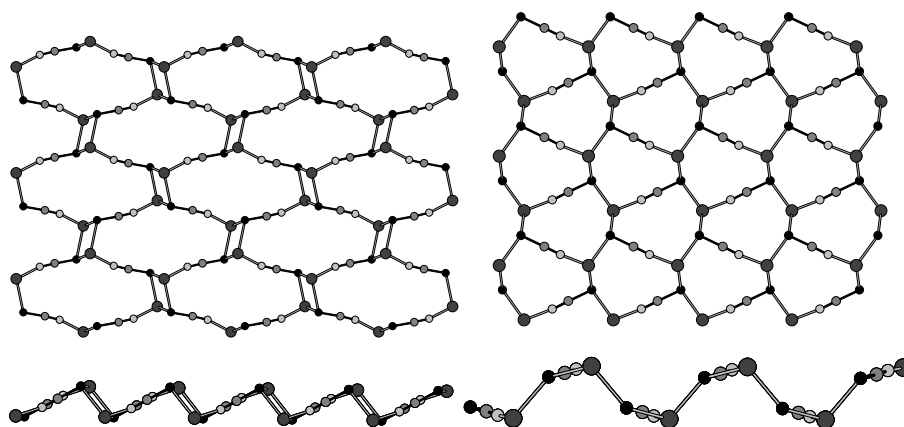


Abb. 6.10: CuSCN-Substrukturen der Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (links) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts).

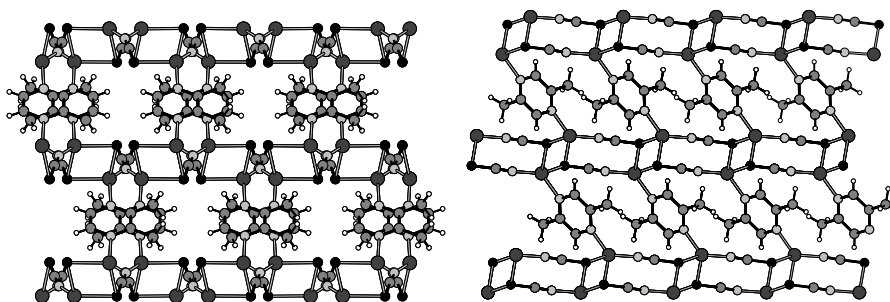


Abb. 6.11: Kristallstrukturen von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (links) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts).

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften beider Verbindungen ergab, dass keine weiteren aminärmere Zwischenphasen auftreten und sich beide Verbindungen direkt zum Cu(I)SCN zersetzen. Werden beide Verbindungen mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so lumineszieren diese. Dieses Phänomen wurde daher näher untersucht (Abb. 6.12). Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Übergänge auf angeregte Zustände zurückzuführen sind, die sowohl einen MC- als auch einen LMCT-Charakter aufweisen.

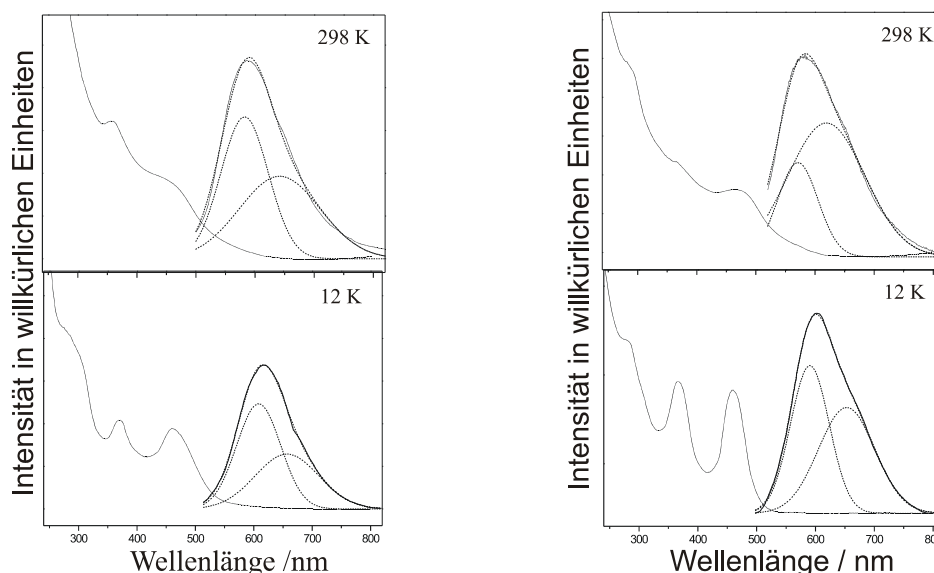


Abb. 6.12: Absorptions- und Emissions-Spektren bei Raumtemperatur und bei 12 K von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (links) und Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts).

Bei der Umsetzung von Cu(I)CN mit den drei Stickstoffbasen 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin gelang es für jede Kombination Einkristalle zu erhalten. Die 3:2-Verbindung Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Deren CuCN-Substruktur ist aus $(\text{CuC})_2$ -Ringen aufgebaut, die zu 18-gliedrigen Ringen und schließlich zu Schichten miteinander verbunden sind (Abb. 6.13 links). Diese Schichten sind durch die 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden zu einem dreidimensionalen Koordinations-Netzwerk verbunden (Abb. 6.13 rechts).

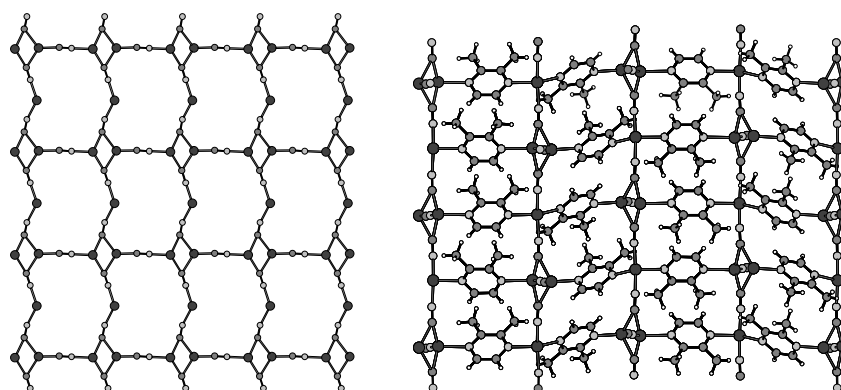


Abb. 6.13: Kristallstruktur von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I).

Die CuCN-Substruktur der beiden 2:1 Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) ähneln sich sehr stark. In beiden Strukturen werden $(\text{CuC})_2$ -Ringe gefunden, die in 12-gliedrige Ringe eingebettet sind (Abb. 6.14).

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) ergab, dass diese ein Viertel der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden verliert und dabei die 2:1-Verbindung [Di-(Cyano)(2,3-Dimethylpyrazin)]di-Kupfer(I) bildet (Abb. 6.15). Bei weiterem Aufheizen bildet sich Cu(I)CN.

Die beiden 2:1-Verbindungen Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) hingegen, werden direkt in Cu(I)CN überführt, ohne dass dabei aminärmere Verbindungen auftreten (Abb. 6.15).

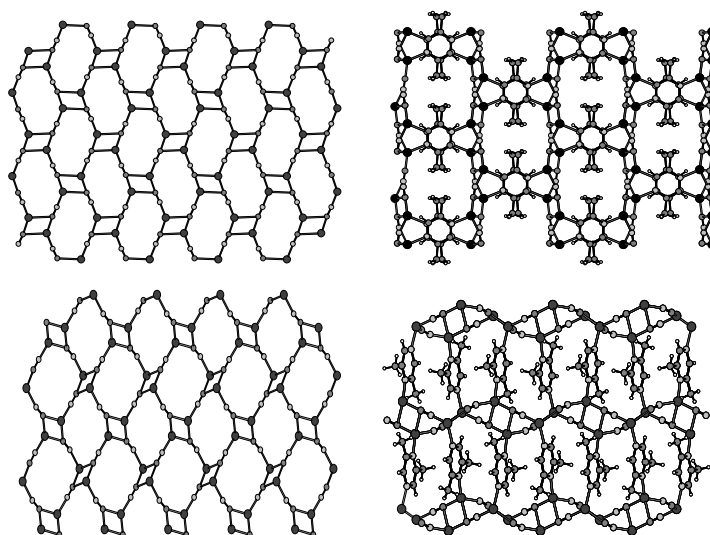


Abb. 6.14: Kristallstrukturen von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (oben) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (unten).

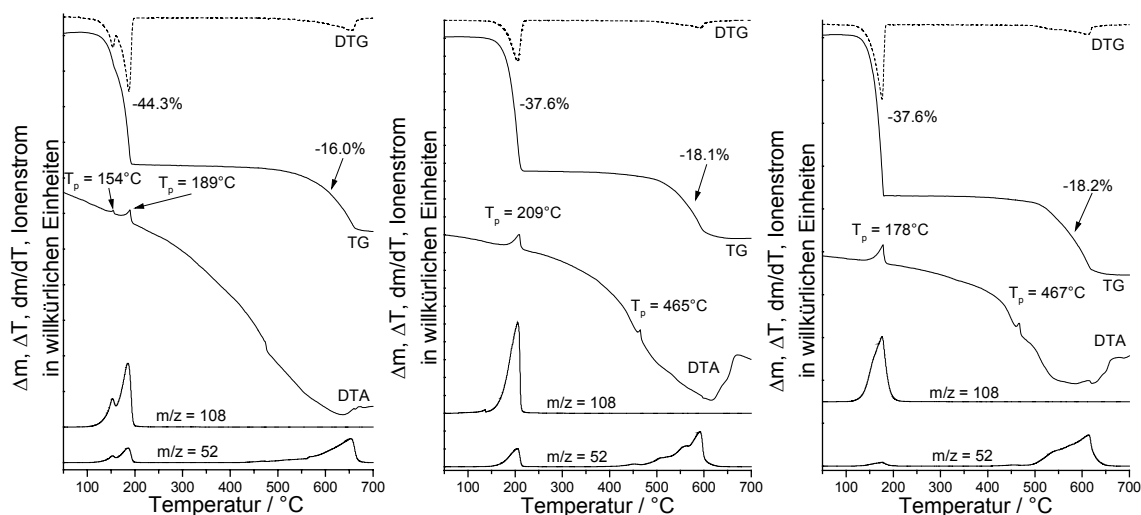


Abb. 6.15: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) (links), Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (Mitte) und Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I) (rechts).

Alle drei Verbindungen lumineszieren bei einer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Die Untersuchungen sind zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht abgeschlossen. Erste Untersuchungen von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I) zeigen auch, dass diese Frequenzverdoppelung zeigt. Auch diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Die hier vorgestellten Untersuchungen der Verbindungen auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden und -pseudohalogeniden sowie 2,3-, 2,5 und 2,4-Dimethylpyrazin bestätigen die Ergebnisse, welche an ähnlichen Verbindungen erhalten wurden. Es findet sich kein direkter Zusammenhang zwischen den Kristallstrukturen der aminreicheren Ausgangsverbindungen und denen der aminärmeren Intermediate. Es wird auch kein einfacher Zusammenhang zwischen den Kristallstrukturen dieser Koordinationspolymere und deren thermischer Reaktivität gefunden. Heizraten-abhängige TG-Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Bildung und Stabilität der aminärmeren Intermediate von der Heizrate abhängen und somit die Festkörperkinetik eine wesentliche Rolle spielt. Was die Synthese derartiger Verbindungen angeht, so wird ebenfalls ein allgemeiner Trend bestätigt. Im Falle der aminreicheren Verbindungen sind insbesondere die 1:1-Verbindungen mit CuCl und CuBr leicht darstellbar, während die Verbindungen mit CuI nicht oder nur sehr schwer phasenrein dargestellt werden können. Bei den aminärmeren Verbindungen wird ein umgekehrter Trend beobachtet, so dass die Stabilität dieser Verbindungen von CuCl zu CuI hin zunimmt. Was die Kristallstrukturen angeht, so zeigen alle Verbindungen CuX-Substrukturen und Netzwerk-Topologien, welche auch in anderen Koordinationspolymeren mit Kupfer(I)halogeniden und -pseudohalogeniden gefunden werden. Während durch die Wahl der N-Donorliganden, beispielsweise durch den Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenten, die Topologie der Koordinations-Netzwerke recht gut vorherbestimmt werden kann, ist der Einfluss auf die aktuelle CuX-Substruktur gering.

In weiteren Untersuchungen wurden Verbindungen auf der Basis von Übergangsmetallthiocyanaten und aromatischen N-Donorliganden dargestellt und untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es Koordinationspolymere darzustellen, welche kooperative magnetische Eigenschaften aufweisen.

Hierzu wurde Kaliumthiocyanat mit Pyrazin und Mn, Ni, Fe und Co unter solvothermalen Bedingungen umgesetzt. Mit Mn wurden die zwei Verbindungen Poly[bis-(μ -Thiocyanato-N)-bis-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) und Poly[bis-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) in Form von Einkristallen erhalten. Mit Ni wurde die Verbindung Poly[bis-(μ -Thiocyanato-N)-bis-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) synthetisiert. Bei den Versuchen mit Fe und Co wurden nur die in der Literatur schon erwähnten Verbindungen Poly[bis-(μ -Thiocyanato-N)-bis-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II) und Poly[bis-(μ -Thiocyanato-N)-bis-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Kobalt(II) erhalten. Alle hier vorgestellten Verbindungen können in aminreichere und aminärmere Verbindungen eingeteilt werden.

Die vier 1:2 Verbindungen Poly[bis(μ -Thiocyanato-N)-bis(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II), Poly[bis(μ -Thiocyanato-N)-bis(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Eisen(II), Poly[bis(μ -Thiocyanato-N)-bis(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Cobalt(II) sowie Poly[bis(μ -Thiocyanato-N)-bis(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II) sind alle isotyp. Die Metallatome sind von vier Pyrazin-Liganden sowie zwei Stickstoffatomen der Thiocyanatanionen oktaedrisch umgeben. Die Pyrazin-Liganden verknüpfen die Metallatome zu Schichten (Abb. 6.16 links). Die Thiocyanatanionen wirken hierbei nicht verbrückend, sondern koordinieren nur mit dem Stickstoffatom an die Metallatome.

In Poly[bis(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) sind die Mangan-atome oktaedrisch von zwei Pyrazin-Liganden sowie jeweils von zwei Stickstoffatomen und von zwei Schwefelatomen der Thiocyanatanionen umgeben. Jeweils zwei Manganatome werden durch zwei Thiocyanatanionen verbunden, wodurch Ketten entstehen. Diese Ketten sind durch die Pyrazin-Liganden zu Schichten verbunden (Abb. 6.16 rechts).

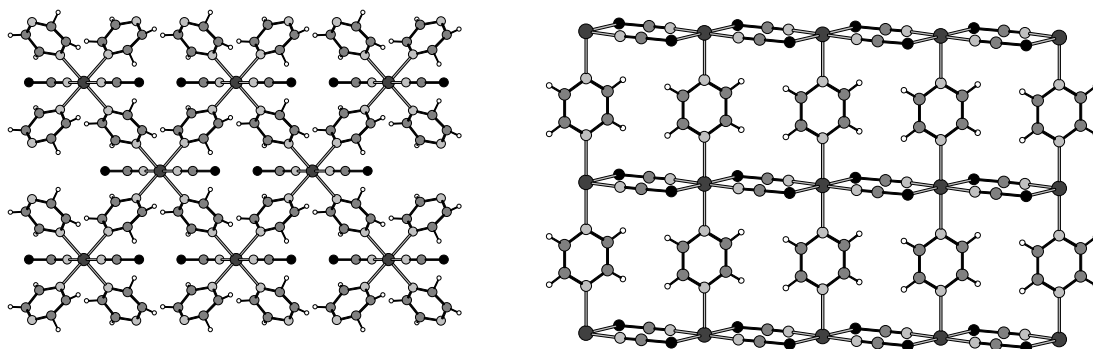


Abb. 6.16: Kristallstrukturen von Poly[bis(μ -Thiocyanato-N)-bis(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Fe, Co, Ni) (links) und Poly[bis(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (rechts).

Alle vier aminreicheren Verbindungen können phasenrein und in hohen Ausbeuten dargestellt werden. Es ist jedoch nicht gelungen die aminärmere Verbindung Poly[bis(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) in Lösung phasenrein darzustellen. Auch wenn nur wenig Pyrazin in der Synthese verwendet wird, wird immer ein Gemisch aus großen Mengen der aminreicheren Verbindung Poly[bis(μ -Thiocyanato-N)-bis(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) und geringen Mengen der aminärmeren Verbindung Poly[bis(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) erhalten. Dies war vor allem bei der Verbindung Poly[bis(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)

sehr bedauerlich, da diese aus strukturellen Überlegungen heraus kooperative magnetische Phänomene aufweisen sollte.

Auf der Basis der Ergebnisse die bei den Koordinationspolymeren mit Kupfer(I)halogeniden und -pseudohalogeniden erhalten wurden, erschien ein kontrollierter thermischer Abbau der aminreichen Mangan-Thiocyanat-Verbindungen als Synthesemethode jedoch vielversprechend.

Diese Untersuchungen haben dann auch gezeigt, dass beim thermischen Abbau der aminreichen Verbindungen Poly[bis-(μ -Thiocyanato-N)-bis-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (Me = Mn, Fe, Co, Ni), die Pyrazin-Liganden tatsächlich in zwei getrennten Stufen abgegeben werden und dass dabei die aminärmeren Verbindungen phasenrein gebildet werden bevor die reinen Thiocyanate entstehen (Abb. 6.17).

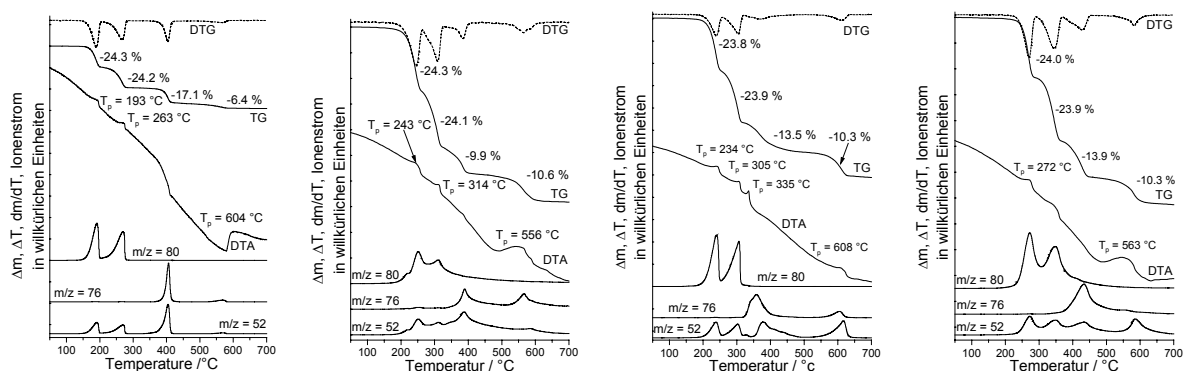


Abb. 6.17: DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve für die Verbindungen Poly[bis-(μ -Thiocyanato-N)-bis-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Me(II) (von links nach rechts Me = Mn, Fe, Co und Ni).

Auf diesem Wege wurde nun eine genügend grosse Menge von Poly[bis(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) dargestellt und deren magnetische Eigenschaften untersucht. Erwartungsgemäss wurde beim Abkühlen tatsächlich ein magnetisches Ordnungsphänomen beobachtet.

Bei 26 K tritt eine antiferromagnetische Kopplung der Spins der Manganatome auf, die vermutlich auf einen indirekten Austausch über die Thiocyanatanionen zurückzuführen ist (Abb. 6.18). Für die aminreichere Mn-Verbindung wird hingegen nur eine Weiss-Konstante von -1.7 K berechnet, die auf nur schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet.

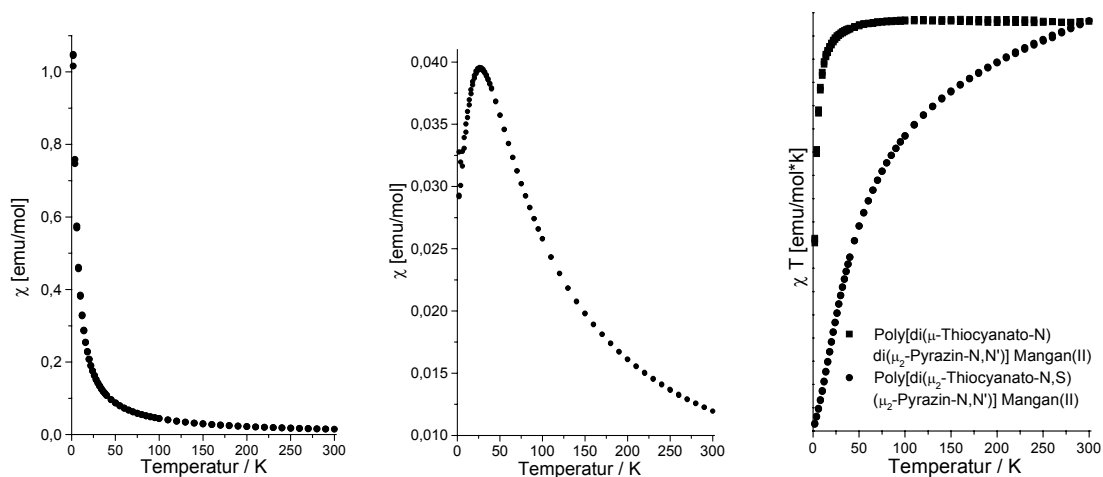


Abb. 6.18: Magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für die Verbindungen Poly[bis-(μ -Thiocyanato-N)-bis-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (links), Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II) (Mitte) sowie $\chi \cdot T$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die beiden Verbindungen.

In weiteren Untersuchungen wurde versucht ähnliche Verbindungen mit Metallthiocyanaten und Pyrazin-N,N'-dioxid als organischen Liganden darzustellen. Die dabei erhaltenen Verbindungen sollten topologisch identisch zu denen mit Pyrazin sein. Es war auch von Interesse ob sich durch thermischen Abbau dieser Verbindungen ligandärmere Verbindungen darstellen lassen. Es konnte jedoch nur eine Verbindung hergestellt werden. Hierzu wurden Kaliumthiocyanat, MnCl_2 und Pyrazin-N,N'-dioxid umgesetzt. Es wurden Einkristalle der 1:2-Verbindung Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) erhalten. Die Manganatome sind hier von vier Pyrazin-N,N'-dioxid-Liganden sowie zwei Stickstoffatomen der Thiocyanatanionen oktaedrisch umgeben. Die Pyrazin-N,N'-dioxid-Liganden verknüpfen die Mangankationen zu Schichten (Abb. 6.19 links). Wie bei den Verbindungen mit Pyrazin wirken die Thiocyanatanionen hierbei nicht verbrückend, sondern koordinieren nur mit dem Stickstoffatom an die Mangankationen. Das Koordinations-Netzwerk ist identisch mit dem in den analogen Verbindungen mit Pyrazin als Ligand. Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationseigenschaften der Sauerstoffatome im Pyrazin-N,N'-dioxid relativ zu den Stickstoffatomen im Pyrazin, sind die auftretenden Schichten nicht planar sondern gewellt.

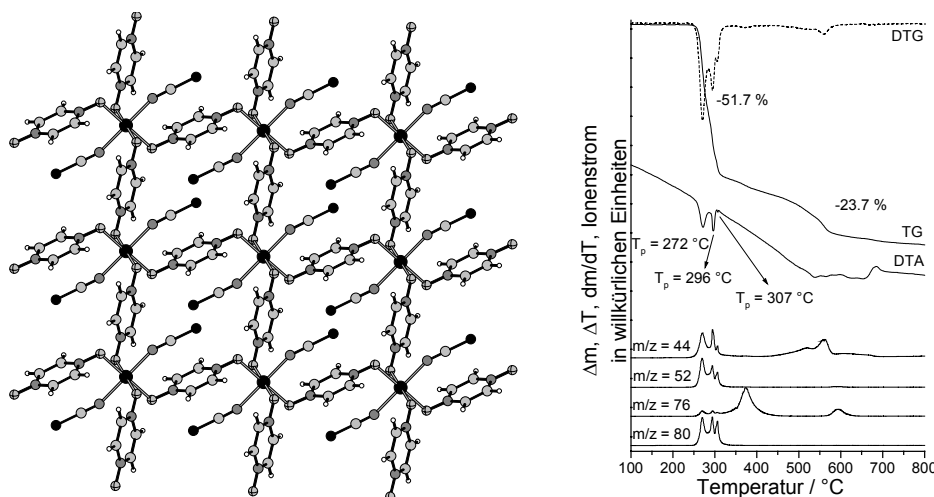


Abb. 6.19: Kristallstruktur von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II) (links) und DTA-, TG-, DTG- (dm/dT) und MS-Trend-Scan-Kurve der Verbindung.

Thermische Untersuchungen dieser Verbindung haben ergeben, dass wie bei den Verbindungen mit Pyrazin zuerst der organische Ligand thermisch ausgebaut wird. Allerdings geschieht dies hier in drei Stufen, wobei keine Pyrazin-N,N'-dioxid-ärmeren Verbindungen abgefangen werden können. Heizratenabhängige TG-Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass sich der Mechanismus in Abhängigkeit der Heizrate ändert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe weiterer Verbindungen dargestellt, die sich jedoch nur bedingt in die ursprüngliche Fragestellung einordnen lassen. Darüber hinaus konnten diese Verbindungen meist nicht phasenrein dargestellt und daher nicht weiter untersucht werden. Dennoch weisen diese zum Teil interessante strukturelle Eigenschaften auf.

So gelang es durch Umsetzung von KSCN und 2-Methylpyrazin und Mn(II)Cl_2 oder Co(II)Cl_2 Einkristalle der Verbindungen [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Mangan(II)] und [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Kobalt(II)] zu erhalten. Die Verbindungen kristallisieren isotyp. Die Metallkationen sind von zwei 2-Methylpyrazin-Liganden, zwei Thiocyanatanionen und zwei Wassermolekülen verzerrt oktaedrisch umgeben, so dass diskrete Komplexe gebildet werden. Durch Wasserstoffbrückenbindungen sind die Komplexmoleküle zu Schichten parallel zu (010) verbunden (Abb. 6.20).

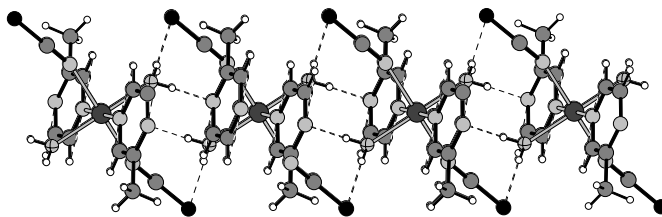


Abb. 6.20: Kristallstruktur von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Me(II)] (Me = Mn, Co).

Bei der Reaktion von NiBr_2 , 4,4'-Bipyridin und Terephthalsäure, wurden Einkristalle der Verbindung Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)] erhalten. In der Struktur sind die Nickelatome von vier Sauerstoffatomen der Terephthalat-Dianionen sowie von zwei 4,4'-Bipyridin-Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Aufgrund der verbrückenden Wirkung der Terephthalat-Dianionen und 4,4'-Bipyridin-Liganden entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, welches grosse Kanäle aufweist. Diese Kanäle werden durch ein symmetrieequivalentes Koordinations-Netzwerk aufgefüllt, indem diese Netzwerke interpenetrieren (Abb. 6.21).

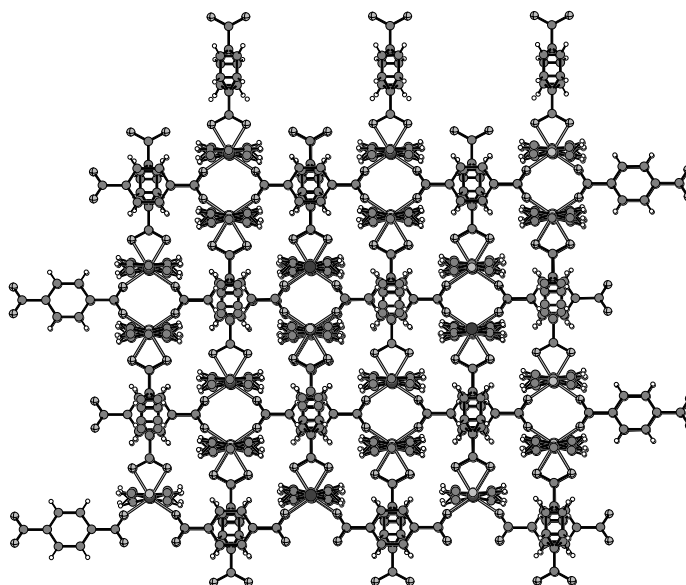


Abb. 6.20: Kristallstruktur von Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)].

Durch Reaktion von Kupfer(II)acetat, NaN_3 und 2-Methylpyrazin wurden Einkristalle der Verbindung [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetato-Kupfer(II)] erhalten. Die Kupferkationen sind von zwei Stickstoffatomen zweier Azid-Liganden und zwei Sauerstoffatomen zweier Acetatanionen verzerrt tetragonal planar umgeben. Die Natriumkationen werden von vier Sauerstoffatomen der Acetatanionen und zwei Stickstoffatomen von zwei Azid-Liganden

irregulär umgeben. Die Kupferatome und die Natriumatome werden durch die Acetatanionen und Azidanionen zu einem dreidimensionalen Koordinations-Netzwerk verknüpft (Abb. 6.21).

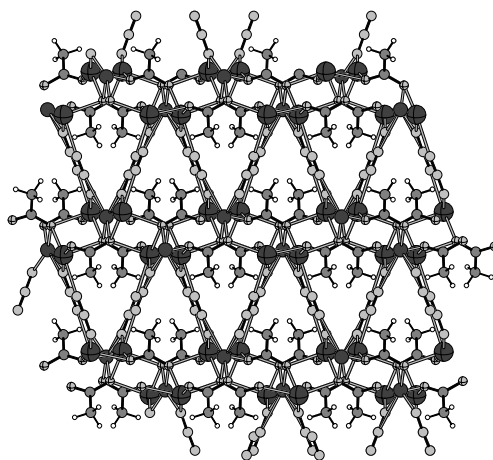


Abb. 6.21: Kristallstruktur von [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetato-Kupfer(II)]

Bei der Reaktion von NiCl_2 , KCN und 2-Methylpyrazin wurden Einkristalle der Verbindung [Di-Chloro-tetrakis-(2-Methylpyrazine)-Nickel(II)] $\cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NC}_2\text{H}_3$ erhalten. In der Struktur sind die Nickelatome von zwei Chloridanionen und vier Stickstoffatomen von vier 2-Methylpyrazin-Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben und bilden so isolierte Komplexmoleküle, die über schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind (Abb. 6.22).

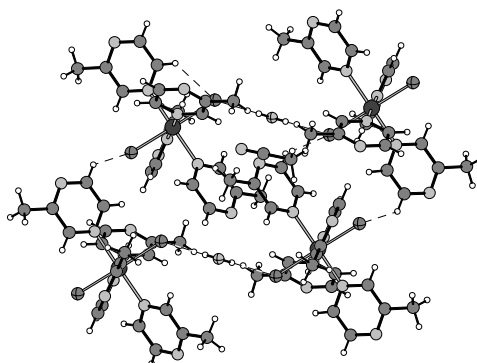


Abb. 6.22: Kristallstruktur von [Di-Chloro-tetrakis-(2-Methylpyrazine)-Nickel(II)] $\cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NC}_2\text{H}_3$.

Wird Cu(I)Cl mit 2,3-Dimethylpyrazin in Acetonitril zur Reaktion gebracht, werden Einkristalle der Verbindung [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')-tetra-Kupfer(II)] erhalten. Hier werden die beide kristallographisch unabhängigen Kupferatome von jeweils zwei Chloratomen, einem Stickstoffatomen der 2,3-Dimethylpyrazin-Liganden sowie einem Stickstoffatom der Acetonitril-Liganden verzerrt

tetraedrisch umgeben. Es entstehen so isolierte, dimere Einheiten, die im Kristall dicht gepackt sind (Abb. 6.23).

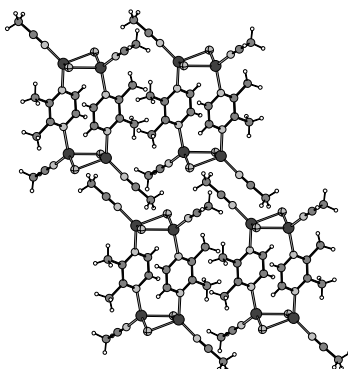


Abb. 6.23: Kristallstruktur von [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')-tetra-Kupfer(II)]

Einkristalle der Verbindung Catena[Di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)] wurden durch Reaktion von Cu(I)Cl und 2,5-Dimethylpyrazin in Acetonitril erhalten. In der Kristallstruktur sind die Kupferatome von zwei Chloridanionen, zwei Stickstoffatomen von den 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden und einem Stickstoffatom der Acetonitril-Liganden verzerrt tetragonal pyramidal umgeben. Die Kupferatome werden durch die 2,5-Dimethylpyrazin-Liganden zu Ketten verbrückt, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten verbunden sind (Abb. 6.24).

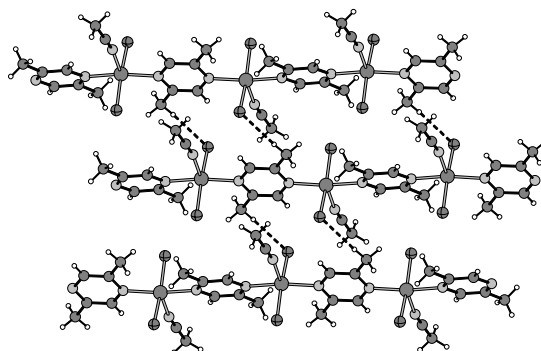


Abb. 6.24: Kristallstruktur von Catena[di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)] mit Blick auf die Schichten.

Bei der Reaktion von FeCl_2 , NaN_3 und 4,4'-Bipyridin wurden Einkristalle der Verbindung Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)] erhalten. In der Kristallstruktur sind die Eisenatome sowie die Natriumatome jeweils von zwei Stickstoffatomen zweier 4,4'-Bipyridin-Liganden sowie von vier Stickstoffatomen von vier Azidanionen verzerrt oktaedrisch umgeben. Durch die verbrückende Wirkung der

Azidanionen und 4,4'-Bipyridin-Liganden wird ein dreidimensionales Koordinations-Netzwerk ausgebildet (Abb. 6.25).

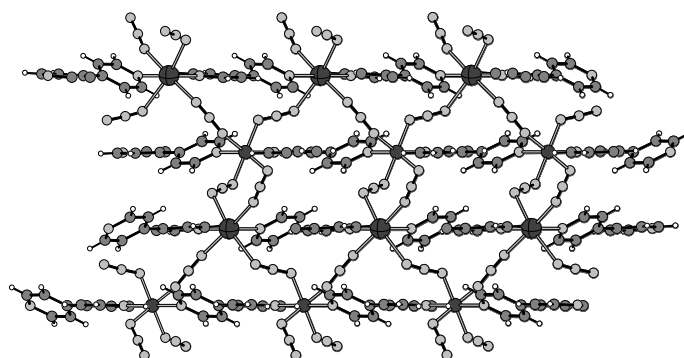


Abb. 6.25: Kristallstruktur von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)]

Einkristalle der Verbindung Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')-Nickel(II)] werden durch Reaktion von NiBr_2 , KSCN und 2-Chlorpyrazin erhalten. Die Nickelkationen werden von vier Stickstoffatomen von vier 2,2'-Dipyrazinylthioether-Liganden und zwei Stickstoffliganden zweier Thiocyanatanionen verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Nickelkationen werden über die 2,2'-Dipyrazinylthioether-Liganden zu Ketten verbunden, welche über Wasserstoffbrückenbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden werden (Abb. 6.26).

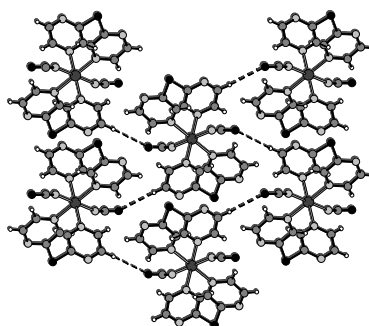


Abb. 6.26: Kristallstruktur von Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')-Nickel(II)]

7. Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung, strukturelle Charakterisierung sowie die Untersuchung der Eigenschaften neuer Übergangsmetall-Koordinationspolymere, mit dem Ziel zu einem mehr rationalen Design der Festkörperstrukturen zu gelangen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzuzeigen. Obwohl eine ganze Reihe neuer Verbindungen mit interessanten Eigenschaften dargestellt und untersucht worden ist, bleiben in den einzelnen Themenschwerpunkten doch noch einige Fragen unbeantwortet. Diese müssen in weiteren Untersuchungen bearbeitet werden.

Im ersten Themenschwerpunkt wurde über die Darstellung von Koordinationspolymeren auf der Basis von Übergangsmetallsquaraten und 4,4'-Bipyridin berichtet. Hier ist es gelungen vier neue Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren. In diesen Verbindungen befinden sich Kanäle in die Wasser eingelagert ist, welches reversibel unter Farbänderung in einer topotaktischen Reaktion deinterkaliert und interkaliert werden kann. Auch die an die Metallatome koordinierten Wassermoleküle lassen sich reversibel entfernen, wobei dieser Schritt sicherlich nicht topotaktisch verläuft. Magnetische Messungen geben erste Hinweise auf den Mechanismus dieser Reaktion. Da die voll hydratisierten Proben sowie die Proben mit Kanalwasser nur "normalen" Paramagnetismus zeigen, wohingegen die voll dehydratisierten Verbindungen einen antiferromagnetischen Ordnungspunkt aufweisen, liegt es nahe, dass der Ein- und Ausbau der koordinierten Wassermoleküle mit einer Änderung der Squaratanionen- sowie der Metallatom-Koordination verbunden ist. Eine mögliche und plausible Erklärung wäre, dass die nach der Entfernung der Wassermoleküle verbleibenden Koordinationsstellen am Metallatom durch das zweite, zunächst nicht an der Metallatomkoordination beteiligte Sauerstoffatom der Squaratanionen aufgefüllt werden. Zur letztendlichen Klärung des Mechanismus sind daher weitere Untersuchungen notwendig. Hier sind vor allem die Kristallstrukturen der völlig dehydratisierten Verbindungen von grossem Interesse. Leider gelang es im Rahmen dieser Arbeit nicht geeignete Einkristalle zu erhalten. Auf verschiedensten Wegen sollte daher in Zukunft versucht werden diese Verbindungen zu kristallisieren. Ein möglicher Weg hierfür wäre zum Beispiel die entsprechenden Metallsquarate oder die voll dehydratisierten Verbindungen in einer Schmelze von reinem 4,4'-Bipyridin umzusetzen. Darüber hinaus wäre auch eine Reaktion der Ausgangsverbindungen oder eine Rekristallisation der wasserfreien Proben in wasserfreien Lösungsmitteln vielversprechend. Parallel hierzu

sollten die Unterschiede in der Squaratdianionen-Koordination mit Ir-, Raman- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Da sich bei dem Entfernen der Wassermoleküle die optischen Eigenschaften der Verbindungen kontinuierlich ändern, sollte weiterhin versucht werden nach Entfernung der Kanalwassermoleküle andere geeignete Lösungsmittel zu interkalieren und deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen. Ferner soll versucht werden durch die Variation der N-Donorliganden aber auch der organischen Säureanionen "offene" Strukturen zu erhalten.

Ein weiterer und wichtiger Schwerpunkt in dieser Arbeit liegt auf dem Gebiet der Darstellung und Charakterisierung von Koordinationspolymeren auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden bzw. -pseudohalogeniden und 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethylpyrazin. Diese Arbeiten sind ein Teil von sehr umfangreichen Untersuchungen von Kupfer(I)halogeniden bzw. -pseudohalogeniden mit aromatischen N-Donorliganden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich durch einen kontrollierten thermischen Abbau neue Koordinationspolymere darstellen lassen, welche in Lösung nicht oder nur als Gemische dargestellt werden können. Ein Ziel dieser Untersuchungen war es herauszufinden, inwieweit ein Zusammenhang zwischen den Strukturen der Ausgangsverbindungen und der bei der Reaktion auftretenden Intermediate oder zwischen den Strukturen und der thermischen Reaktivität und Stabilität der Ausgangsverbindungen besteht. Die hier vorgestellten Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass kein einfacher Zusammenhang zwischen diesen Parametern besteht. Es ist daher notwendig, weitere dieser Verbindungen darzustellen und deren thermische Eigenschaften zu untersuchen. Hierbei sollten zunächst nur aromatische N-Donorliganden untersucht werden, die sich vom Pyrazin ableiten. Es ist so möglich die strukturelle Vielfalt der Verbindungen, die aufgrund der unterschiedlichen Strukturen der aromatische N-Donorliganden herrühren, einzuschränken. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse wären dann einfacher vergleichbar. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Kinetik der thermischen Abbaureaktionen einen starken Einfluss auf deren Verlauf hat. Dies zu verstehen ist ein elementarer Schritt, um die Möglichkeit mit Hilfe des thermischen Abbaus neue Koordinationspolymere darzustellen, möglichst effektiv zu nutzen. Folglich sollten weitere Verbindungen umfangreich mit heizratenabhängigen Thermogravimetriemessungen untersucht werden.

Ferner ist das Auftreten von Lumineszenz und Thermolumineszenz bei der Mehrzahl der Koordinationspolymeren auf der Basis von Kupfer(I)thiocyanat oder Kupfer(I)cyanid von

grossem Interesse. In Abhängigkeit von den Liganden treten diese Phänomene unterschiedlich stark oder überhaupt nicht auf. Systematische Untersuchungen sollen die notwendigen Kenntnisse liefern, diese optischen Eigenschaften besser zu verstehen und vielleicht gezielt zu beeinflussen.

Der dritte Themenschwerpunkt beinhaltete die Synthese von Koordinationspolymeren auf der Basis paramagnetischer Übergangsmetallatome und "kleinen" Liganden. Ein Ziel dieser Untersuchung war die Darstellung von Verbindungen, welche kooperative magnetische Eigenschaften zeigen. Mit diesen Untersuchungen konnte belegt werden, dass der Weg des thermischen Abbaus zur Darstellung von neuen Koordinationspolymeren nicht nur auf die Darstellung von Koordinationspolymeren auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden bzw. -pseudohalogeniden und aromatischen N-Donorliganden beschränkt ist. Diese Synthesemethode ist also allgemeiner einsetzbar. Ein grosser Vorteil dieser Methode ist, dass die Verbindungen meist phasenrein und auch thermodynamisch metastabile Verbindungen erhalten werden können. Durch kontrollierten thermischen Ausbau der Liganden nimmt die Dimensionalität der Koordinations-Netzwerke meist zu. Aufgrund der so veränderten Konnektivität wurde aus einer rein paramagnetischen Ausgangsverbindung eine Verbindung erhalten, die magnetische Austauschwechselwirkungen zeigt und einen antiferromagnetischen Ordnungspunkt bei 26 K aufweist. Leider konnten nicht alle der hergestellten Verbindungen hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht werden. Dementsprechend sollte es Ziel weiterer Untersuchungen sein, diese Lücke zu schließen und weitere ähnliche Verbindungen herzustellen. Es wäre zudem von Interesse, Koordinationspolymere mit unterschiedlichen Metallatomen darzustellen, da diese besondere magnetische Eigenschaften aufweisen könnten, falls die Summe der Spins der an den Austauschwechselwirkungen beteiligten Elektronen ungerade ist.

8. Liste der Veröffentlichungen

1. **Catena-Poly[[acetonitrile-N)dichloro-copper(II)]- μ -2,5-dimethylpyrazine- κ^2 N:N']**
Christian Näther und Jan Greve
Acta Crystallogr., **2001**, C57, 1388-1390.
2. **Poly[copper(I)- μ -bromo- μ -2,3-dimethylpyrazine-N:N']**
Christian Näther und Jan Greve
Acta Crystallogr., **2001**, C57, 377-378.
3. **Synthesis and Thermal Properties of the Inorganic-Organic Transition Metal Halogenides CuCl-Pyrazine and Cu₂Cl₂-Pyrazine**
Christian Näther, Inke Jeß und Jan Greve
Polyhedron, **2001**, 20 (9-10), 1017-1022.
4. **Synthesis, crystal structures and thermal properties of new copper(I) halide coordination polymers**
Christian Näther, Jan Greve und Inke Jeß
Solid State Sciences, **2002**, 4(6), 813-820.
5. **New Coordination Polymer Changing its Colour upon Reversible Deintercalation and Reintercalation of Water: Synthesis, Structure and Properties of Poly [Diaqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridine-N,N')-Manganese(II)] Trihydrate**
Christian Näther, Jan Greve and Inke Jeß
Chem. Mater., **2002**, 14, 4536-4542.
6. **Diaquabis(2-methylpyrazine-N)-bis(thiocyanato-N)-cobalt(II)**
Christian Näther, Jan Greve, Inke Jeß und Andreas Beck
Acta Crystallogr., **2002**, E58, m30-m32.
7. **Poly[[diaqua(μ_4 -squarato-O,O',O'',O''')-nickel(II)] 0.71-hydrate]**
Jan Greve und Christian Näther
Acta Crystallogr., **2002**, E58, m653-m655.

8. **Poly[[diaqua(μ_4 -squarato- O, O', O'', O''')-manganese(II)] 0.93-hydrate]**
Jan Greve und Christian Näther
Acta Crystallogr., **2002**, E58, m625-m627.
9. **Poly[diaqua(μ_4 -squarato- O, O', O'', O''')-iron(II)]**
Christian Näther, Jan Greve und Inke Jeß
Acta Crystallogr., **2002**, E58, m507-m509.
10. **New Coordination Polymers Based on Transition Metal Squarates and Pyrazine Ligands**
Christian Näther, Jan Greve und Inke Jeß
Z. Naturforsch., **2003**, 58b, 52-58.
11. **Thermal Decomposition Reactions as an Alternative Tool for the preparation of New Coordination Polymers exhibiting cooperative magnetic properties**
Christian Näther und Jan Greve
J. Solid State Chem., **2003**, 176, 259-265.
12. **Synthesis, Crystal Structures and Properties of the New Coordination Polymeric Compounds Poly[Diaqua-(μ_2 -Squarato- O, O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridine- N, N')-Me(II)] Hydrate (Me = Co, Ni, Fe)**
Christian Näther und Jan Greve
J. Solid State Chem., **2003**, 175, 328-340.
13. **Copper(I) Pseudohalide Coordination Polymers with Dimethylpyrazine: Synthesis, Crystal Structures and Properties**
Christian Näther, Jan Greve, Inke Jeß und Claudia Wickleder
Solid State Sciences, **2003**, 5, 1167-1176.
14. **Catena[(μ_4 -terephthalato)-(μ_2 -terephthalato)-bis(μ_2 -4,4'-bipyridine)-nickel(II)]**
Jan Greve, Inke Jeß und Christian Näther
CSD Private Communication, 2003, 1078.

9. Liste der Konferenzbeiträge

- 1. Darstellung und thermische Eigenschaften der anorganisch-organischen Übergangsmetallhalogenide CuCl-Pyrazin und Cu₂Cl₂-Pyrazin**
Christian Näther, Inke Jeß und Jan Greve
10. Vortragstagung der GdCh-Fachgruppe Festkörperchemie, **2000**, Münster.
- 2. Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallsquaraten: Darstellung, Struktur und Eigenschaften der Verbindungen MeC₄O₄ · C₈H₁₀N₂ · x H₂O (Me = Mn, Fe, Co, Ni; x = 3.0 - 5.0)**
Jan Greve, Inke Jeß und Christian Näther
10. Vortragstagung der GdCh-Fachgruppe Festkörperchemie, **2000**, Münster.
- 3. Darstellung, Struktur und Eigenschaften neuer Koordinationspolymere auf der Basis von Übergangsmetallsquaraten und 4,4'-Bipyridinliganden**
Jan Greve, Inke Jeß und Christian Näther
Norddeutsches Doktorandenkolloquium, **2000**, Hamburg.
- 4. Darstellung, Struktur und thermische Eigenschaften von CuX-Pyrazin (X = Cl, Br) und Cu₂X₂-Pyrazin (X = Cl, Br, I)**
Christian Näther, Inke Jeß und Jan Greve
9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, **2001**, Bayreuth.
Z. Krist., **2001**, *Suppl.* 16, 84.
- 5. Solvothermale Synthese, Struktur und Eigenschaften neuartiger Übergangsmetall-Koordinationspolymere**
Jan Greve, Inke Jeß und Christian Näther
9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, **2001**, Bayreuth.
Z. Krist., **2001**, *Suppl.* 16, 91.

6. **Synthesis, Crystal Structures and Thermal Properties of Inorganic-Organic Coordination Polymers based on Copper(I)halides and Aromatic Amines**
Christian Näther, Inke Jeß, Jan Greve und Mario Wriedt
8th European Conference on Solid State Chemistry, **2001**, Oslo.

7. **Darstellung, Struktur und thermische Eigenschaften von CuX(2,5-Dimethylpyrazin) (X = Cl, Br) und Cu₂X₂(2,5-Dimethylpyrazin) (X = Br, I)**
Jan Greve, Inke Jeß und Christian Näther
10. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, **2002**, Kiel.
Z. Krist., **2002**, *Suppl.* 17, 45.

8. **Darstellung, Struktur und Eigenschaften koordinationspolymerer Verbindungen auf der Basis von Kupfer(I)halogeniden und aromatischen Stickstoffbasen.**
Christian Näther, Inke Jeß, Jan Greve und Mario Wriedt
Chemiedozententagung ADUC, Köln, **2002**.

9. **Darstellung, Struktur und thermische Eigenschaften von neuen Übergangsmetall-Koordinationspolymeren**
Jan Greve und Christian Näther
GDCh-Tagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Dresden, **2002**.

10. **Reversible Interkalation von Wasser in Wirt-Gast-Koordinationspolymeren auf der Basis von Übergangsmetall-Squaraten**
Jan Greve und Christian Näther
11. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Berlin, **2003**.
Z. Krist., **2003**, *Suppl.* 18, 52.

11. **Preparation of New Coordination Polymers via Thermal Decomposition of Suitable Precursor Compounds**

Christian Näther, Inke Jeß und Jan Greve

14th International Conference of Solid Compounds of Transition Elements, Linz, **2003**.

12. **Reversible Intercalation of Water in Host-Guest Coordination Polymers Based on Transition Metal Squarates**

Christian Näther und Jan Greve

14th International Conference of Solid Compounds of Transition Elements, Linz, **2003**.

10. Experimenteller Teil

10.1 Methoden und Geräte

Einkristallstrukturanalysen

Die Einkristallstrukturanalysen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

CAD4 4-Kreis-Diffraktometer der Firma Nonius (Steuersoftware: CAD4 Version 5.0) mit Tieftemperatureinrichtung (Cryostream Cooler; 80K-360K) der Firma Oxford Instruments.

AED2 4-Kreis-Diffraktometer der Firma Stoe & Cie (Steuersoftware: Stoe DIF4 Version 7).

PW-1100 4-Kreis-Diffraktometer der Firma Phillips, das durch die Firma Stoe & Cie modifiziert wurde (Steuersoftware: Stoe DIF4 Version 7)

Imaging Plate Diffraction System (IPDS) der Firma Stoe & Cie (Steuersoftware: Stoe Programmpaket Version 2.89), mit Tieftemperatureinrichtung (Cryostream Cooler; 80K-360K) der Firma Oxford Instruments.

Magnetische Untersuchungen

Die magnetischen Untersuchungen wurden mit einem SQUID Magnetometer sowie einem PPMS der Firma Quantum Design durchgeführt.

Spektroskopische Untersuchungen

Die UV/VIS Untersuchungen wurden mit einem Varian Cary5 UV/VIS-NIR Spektrometer, in einem Wellenzahlbereich zwischen 200 und 3300 nm mit (Auflösung 0.05 nm) in durchgeführt.

Die MIR Untersuchungen erfolgten mit einem ATI Mattson Genesis Series FTIR (Steuersoftware: Winfirst) in einem Wellenzahlbereich zwischen 400 und 4000 cm^{-1} in einer KBr-Matrix.

Die FIR Untersuchungen wurden mit einem IFF-66 Spektrometer der Firma Bruker (Steuersoftware: OPUS) in einem Wellenzahlbereich zwischen 80-500 cm^{-1} in einer Polyethylen-Matrix (Auflösung 1 cm^{-1}) durchgeführt.

Die FT-Raman Untersuchungen wurden mit einem IFF-66 Spektrometer der Firma Bruker (Steuersoftware: OPUS) in einem Wellenzahlbereich zwischen 3000 250 cm^{-1} (Auflösung 2 cm^{-1}) durchgeführt.

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (C-, H-, N-, S-Analyse) wurde mit einem Euro EA Elemental Analyzer der Firma Eurovector durchgeführt. Als Trägergas wird He verwendet. Mit Hilfe von Sauerstoff werden die Proben bei 1010°C verbrannt und mit einer Wärmeleitzelle detektiert.

Thermische Untersuchungen

Die thermomikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Mikroskop der Firma Olympus (BX60) sowie einem Heiztisch der Firma Lynkam durchgeführt. Das Gerät ist zusätzlich mit einer Digitalkamera DXC-950P der Firma Sony und einem Videorecorder ausgestattet.

Die simultanen DTA-TG-Untersuchungen erfolgten mit einer Thermowaage STA429 (Steuersoftware: SW/STA/511.214+cp), sowie einer Waage STA-409CD der Firma Netzsch.

Die DTA-TG-MS-Untersuchungen erfolgten mit einer Thermowaage STA-409CD der Firma Netzsch, welche mit einem Massenspektrometer (QMA 400) der Firma Balzers gekoppelt ist.

Die DSC-Untersuchungen wurden mit einer DSC-204 der Firma Netzsch durchgeführt.

Röntgen-Pulverbeugung

Die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen in Transmissionsgeometrie erfolgte mit einem Transmissions-Pulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe & Cie (Steuerprogramm: WinXPOW Version 1.06), das mit einem linearen und einem curved PSD ausgestattet ist. Für die Messungen mit temperaturlösender Pulverbeugung ist das Gerät mit einem curved PSD und einem Graphitofen der Firma Stoe & Cie ausgestattet. Messungen bis zu 400 °C wurden in Glaskapillaren, oberhalb davon in Quarzkapillaren durchgeführt.

Pulverbeugungsuntersuchungen in Reflexionsgeometrie wurden mit Hilfe eines D-5000 der Firma Siemens durchgeführt

Elektronenmikroskopie und EDX

Die elektronenmikroskopischen und EDX-Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop XL 30 ESEM (Steuerprogramm: Philips Programmpaket) der Firma Philips durchgeführt, welches mit einem EDX von Edax ausgerüstet ist.

10.2 Verwendete Programme

Erstellung von Textdateien:

Microsoft Word 2000 (9.0.2812).

Erstellung von Tabellen:

Microsoft Excel 97 SR-2.

Datenbankverwaltung:

Microsoft Access 97 SR-2.

Auswertung der DSC- und DTA-TG-Kurven:

Netzsch, *Netzsch-TA Windows Software*, V. 4.1.2, Selb, Deutschland, 2001

Auswertung der Massenspektren

QUADSTAR 422 Version 6.03, Inficon AG, 2001.

Graphische Darstellung von Magnetkurven, Spektren, DSC- und DTA-TG-Kurven:

Origin Version 5.0: Microcal Software, Inc. 1991-1999.

Origin Version 6.0: Microcal Software, Inc. 1991-1999.

Strukturlösung, Strukturverfeinerung und graphische Darstellung von Einkristallstrukturen:

SHELXTL-PC Version 5.1, Siemens (1990): Programmpaket für die Lösung, Verfeinerung und graphischen Visualisierung von Kristallstrukturen. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.

SHELXS-86, Sheldrick, G. M. (1986): Programm für die Lösung von Kristallstrukturen. Universität Göttingen, Deutschland.

SHELXL-93, Sheldrick, G. M. (1993): Programm für die Verfeinerung von Kristallstrukturen. Universität Göttingen, Deutschland.

SHELXS-97, Sheldrick, G. M. (1997): Programm für die Lösung von Kristallstrukturen. Universität Göttingen, Deutschland.

SHELXL-97, Sheldrick, G. M. (1997): Programm für die Verfeinerung von Kristallstrukturen. Universität Göttingen, Deutschland.

Datenreduktion:

REDU4, (1992) Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland.

Absorptionskorrektur von Einkristallstrukturdaten:

X-Red Version 1.11, (1998) Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland.

X-SHAPE Version 1.03: Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland.

Graphische Visualisierung von Kristallstrukturen:

Diamond Version 2.1c, Brandenburg, K. (1996) Crystal Impact GbR.

Konvertierung und Bearbeitung von ASCII-Dateien:

Space to Tabs Converter, Schödel, J. (1993)

Text Pad 4.1.02: 32-bit Edition: Programm für die Bearbeitung von Datenfiles. Helios Software Solutions.

Erstellung von Graphiken:

COREL DRAW Version 8.433: Programm für die Bearbeitung von Graphiken. Corel Corporation.

ISIS DRAW Version 2.2.1: Programm für die graphische Darstellung von Molekülstrukturen, MDL Information Systems, Inc.

Auswertung und graphische Darstellung der Pulverdiffraktogramme:

Stoe Win XPOW Version 1.06, Stoe & Cie (1999): Programm für die graphische Presentation, Identifikation und Charakterisierung von Pulverdiffraktogrammen. Stoe & Cie GMBH, Darmstadt, Deutschland.

10.3 Verwendete Chemikalien

Co(II)Br ₂	Alfa wasserfrei
Ni(II)Br ₂	Aldrich wasserfrei 99 %ige Reinheit
FeCl ₂ ·4 H ₂ O	Merck zur Analyse Reinheit größer 99 %
Mn(II)Cl ₂ ·4 H ₂ O	
Cu(I)Cl	Cu(I)Cl wurde jeweils frisch dargestellt
Cu(I)Br	Cu(I)Br wurde jeweils frisch dargestellt
Cu(I)I	Cu(I)I wurde jeweils frisch dargestellt

Cu(I)CN	Fluka
Cu(I)SCN	Alfa Aesar 99%ige Reinheit
CuAcetat · H ₂ O	Merck krist. reinst
KCN	Merck 96 – 98%ige Reinheit
NaN ₃	Merck zur Synthese
Quadratsäure	99%ige Reinheit von ACROS
Terephthalsäure	Aldrich 98%ige Reinheit
4,4'-Bipyridin	Merck zur Synthese Reinheit größer 99 % Fluka Reinheit größer 99 % Acros wasserfrei 98 %ige Reinheit
Pyrazin	Merck zur Synthese Reinheit größer 99 % Fluka Reinheit größer 99 % Acros Reinheit größer 99 %
2,3-Dimethylpyrazin	Merck 99%ige Reinheit
2,5-Dimethylpyrazin	Merck 98%ige Reinheit
2,6-Dimethylpyrazin	Lancaster 99%ige Reinheit
Pyrazin-N,N'-dioxid	Lancaster 98%ige Reinheit
2-Methylpyrazin	Acros 99%ige Reinheit
2-Chlorpyrazin	Acros 98%ige Reinheit

10.4 Daten zu den Einkristallstrukturen

10.4.1 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Mn(II)]-3-Hydrat

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Mn(II)]-3-Hydrat
Formel:	C ₄ O ₄ Mn · C ₁₀ H ₈ N ₂ · 5 H ₂ O
Kristall-Farbe, -Habitus:	farbloser, transparenter Block
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	413.24 g/mol
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /c; IT – Nr.: 14
Berechnete Dichte:	1.554 g · cm ⁻³
F(000):	852
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 5° ≤ 2θ ≤ 57° a = 18.716 (2) Å α = 90.00 °

$$\begin{aligned}
 b &= 11.5444 (8) \text{ \AA} & \beta &= 90.536^\circ (7) \\
 c &= 8.1738 (5) \text{ \AA} & \gamma &= 90.00^\circ \\
 V &= 1766.0 (2) \text{ \AA}^3 \\
 Z &= 4
 \end{aligned}$$

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	130 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$ $-24 \leq h \leq 24$ $-15 \leq k \leq 15$ $-10 \leq l \leq 10$
Messbereich in Phi:	0-200° (201 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 80 – max. 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	15125 gemessene Reflexe 350 systematische ausgelöschte Reflexe 4026 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 4026 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3254 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	39.28
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0343$
Absorptionskorrektur:	keine; $\mu = 0.8 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-94)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 14 C-, 2 N-, 9 O-, 1 MN-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 18 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 278 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	14.48
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H(aromatisch)}} = 0.93 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C aromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	keine
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0445 \cdot P)^2 + 0.8945 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.32/ Min.: -0.31 e/ \AA^3
R1 für 3254 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o = 0.0342$
R1 für alle 4026 Reflexe	$= 0.0458$

wR2 für 3254 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0851
wR2 für alle 4026 Reflexe		= 0.0919
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.027
Restrainted GoF (Alle R.)		= 1.027
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mn(1)	5000	10000	5000	12 (1)
O(1)	4549 (1)	9676 (1)	7421 (1)	16 (1)
C(1)	4802 (1)	9855 (1)	8827 (2)	13 (1)
C(2)	5329 (1)	10655 (1)	9559 (2)	13 (1)
O(2)	5716 (1)	11456 (1)	9034 (1)	17 (1)
O(5)	5500 (1)	11587 (1)	5814 (2)	19 (1)
Mn(2)	10000	5000	10000	12 (1)
O(3)	10373 (1)	5462 (1)	7596 (1)	18 (1)
C(3)	10162 (1)	5200 (1)	6181 (2)	14 (1)
C(4)	10311 (1)	5674 (1)	4560 (2)	14 (1)
O(4)	10681 (1)	6502 (1)	4043 (1)	18 (1)
O(6)	10476 (1)	6584 (1)	10848 (1)	18 (1)
N(1)	5988 (1)	9057 (1)	5997 (2)	16 (1)
C(11)	7157 (1)	7852 (1)	7351 (2)	16 (1)
C(12)	6490 (1)	7324 (1)	7168 (2)	21 (1)
C(13)	5927 (1)	7952 (1)	6504 (2)	20 (1)
C(14)	6626 (1)	9566 (1)	6189 (2)	19 (1)
C(15)	7218 (1)	9003 (1)	6862 (2)	19 (1)
N(2)	8956 (1)	5970 (1)	9299 (2)	18 (1)
C(21)	7778 (1)	7209 (1)	8033 (2)	16 (1)
C(22)	8328 (1)	7767 (1)	8883 (2)	20 (1)
C(23)	8896 (1)	7125 (1)	9491 (2)	21 (1)
C(24)	8422 (1)	5435 (1)	8492 (2)	20 (1)
C(25)	7832 (1)	6011 (1)	7845 (2)	20 (1)
O(7)	6843 (1)	3686 (1)	7374 (2)	30 (1)
O(8)	7519 (1)	2506 (1)	4886 (2)	29 (1)
O(9)	8203 (1)	1315 (1)	7404 (2)	30 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

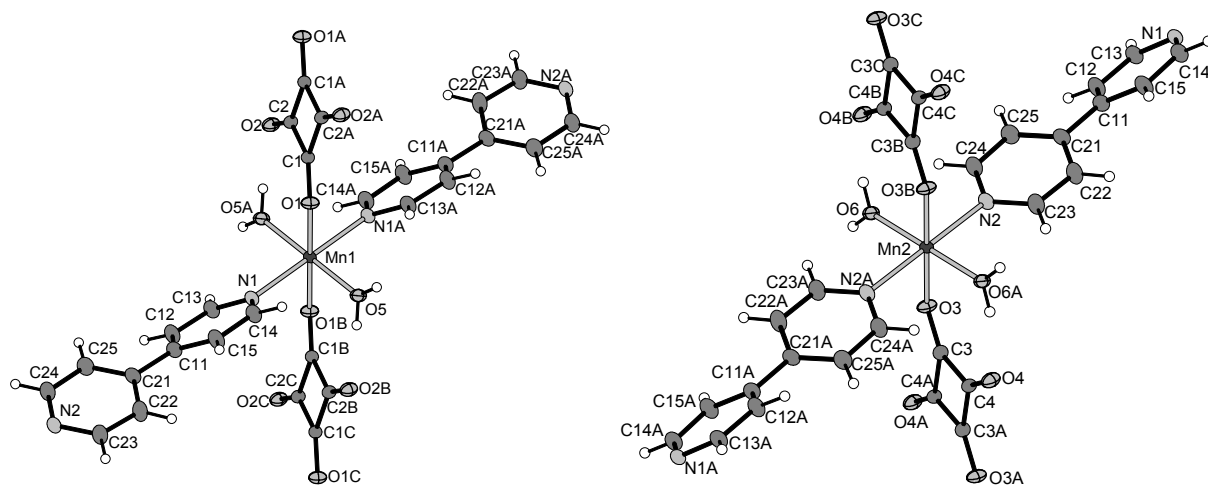
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn(1)	15 (1)	11 (1)	9 (1)	1 (1)	-1 (1)	1 (1)
O(1)	19 (1)	20 (1)	10 (1)	-1 (1)	-1 (1)	-3 (1)
C(1)	16 (1)	12 (1)	12 (1)	-1 (1)	0 (1)	2 (1)
C(2)	16 (1)	12 (1)	11 (1)	-1 (1)	-1 (1)	1 (1)
O(2)	23 (1)	14 (1)	13 (1)	0 (1)	0 (1)	-5 (1)
O(5)	31 (1)	13 (1)	13 (1)	2 (1)	-5 (1)	-4 (1)
Mn(2)	15 (1)	11 (1)	9 (1)	1 (1)	-1 (1)	1 (1)
O(3)	24 (1)	21 (1)	10 (1)	-1 (1)	0 (1)	-6 (1)
C(3)	18 (1)	13 (1)	11 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
C(4)	20 (1)	12 (1)	10 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
O(4)	28 (1)	14 (1)	13 (1)	0 (1)	1 (1)	-8 (1)
O(6)	29 (1)	13 (1)	12 (1)	1 (1)	-5 (1)	-4 (1)
N(1)	18 (1)	15 (1)	16 (1)	2 (1)	-1 (1)	2 (1)
C(11)	16 (1)	17 (1)	16 (1)	2 (1)	-1 (1)	3 (1)
C(12)	21 (1)	15 (1)	27 (1)	5 (1)	-4 (1)	-1 (1)
C(13)	17 (1)	17 (1)	26 (1)	4 (1)	-4 (1)	-1 (1)
C(14)	19 (1)	15 (1)	23 (1)	5 (1)	0 (1)	1 (1)
C(15)	16 (1)	17 (1)	26 (1)	4 (1)	-1 (1)	0 (1)
N(2)	17 (1)	17 (1)	19 (1)	2 (1)	-1 (1)	2 (1)
C(21)	14 (1)	17 (1)	17 (1)	3 (1)	0 (1)	2 (1)
C(22)	19 (1)	15 (1)	26 (1)	0 (1)	-3 (1)	2 (1)
C(23)	19 (1)	18 (1)	24 (1)	-1 (1)	-5 (1)	1 (1)
C(24)	21 (1)	16 (1)	22 (1)	1 (1)	-3 (1)	3 (1)
C(25)	19 (1)	18 (1)	22 (1)	0 (1)	-4 (1)	1 (1)
O(7)	23 (1)	35 (1)	31 (1)	1 (1)	-1 (1)	7 (1)
O(8)	26 (1)	39 (1)	23 (1)	-2 (1)	-2 (1)	0 (1)
O(9)	22 (1)	35 (1)	33 (1)	3 (1)	0 (1)	3 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1)	5660 (15)	12190 (20)	5290 (30)	42 (7)
H(2)	5626 (13)	11650 (20)	6820 (40)	35 (6)
H(3)	10651 (13)	7180 (20)	10320 (30)	29 (5)
H(4)	10594 (14)	6710 (20)	11840 (40)	36 (6)
H(12)	6422	6542	7496	25
H(13)	5475	7584	6400	24
H(14)	6678	10348	5849	23
H(15)	7659	9401	6988	23
H(22)	8314	8581	9044	24
H(23)	9264	7520	10076	25
H(24)	8450	4619	8357	23
H(25)	7469	5592	7279	23
H(5)	6427 (17)	3810 (30)	7430 (40)	47 (8)
H(6)	7060 (30)	3320 (40)	8150 (60)	117 (17)
H(7)	7830 (40)	2850 (60)	4090 (80)	170 (20)
H(8)	7230 (30)	2910 (50)	5800 (70)	136 (19)
H(9)	8639 (17)	1200 (20)	7400 (30)	45 (7)
H(10)	8030 (30)	1680 (50)	6760 (60)	119 (18)



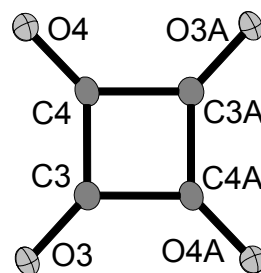
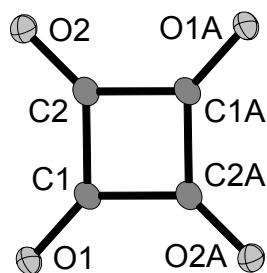
Tab. 5 Geometrieparameter Mangankoordination

Bindungslängen [Å]

Mn(1) - O(5)	2.160 (2)	(x2)	Mn(1) - O(1)	2.190 (1)	(x2)
Mn(1) - N(1)	2.290 (2)	(x2)			
Mn(2) - O(6)	2.146 (2)	(x2)	Mn(2) - O(3)	2.159 (2)	(x2)
Mn(2) - N(2)	2.320 (2)	(x2)			

Bindungswinkel [°]

O(5) - Mn(1) - O(1)	92.07 (4)	(x2)	O(5) - Mn(1) - O(1)	87.93 (4)	(x2)
O(5) - Mn(1) - N(1)	93.02 (4)	(x2)	O(1) - Mn(1) - N(1)	94.93 (4)	(x2)
O(5) - Mn(1) - N(1)	86.98 (4)	(x2)	O(1) - Mn(1) - N(1)	85.07 (4)	(x2)
O(5) - Mn(1) - O(5)	180.0		O(1) - Mn(1) - O(1)	180.0	
N(1) - Mn(1) - N(1)	180.0				
O(6) - Mn(2) - O(3)	93.05 (4)	(x2)	O(6) - Mn(2) - O(3)	86.95 (4)	(x2)
O(6) - Mn(2) - N(2)	90.86 (4)	(x2)	O(6) - Mn(2) - N(2)	89.14 (4)	(x2)
O(3) - Mn(2) - N(2)	93.73 (4)	(x2)	O(3) - Mn(2) - N(2)	86.27 (4)	(x2)
O(6) - Mn(2) - O(6)	180.0		O(3) - Mn(2) - O(3)	180.0	
N(2) - Mn(2) - N(2)	180.0				



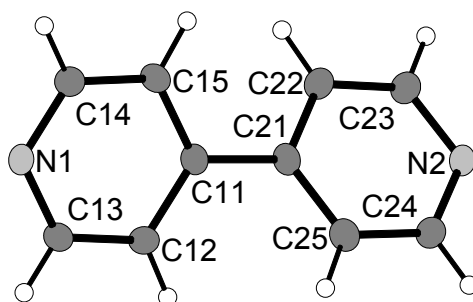
Tab. 6 Geometrieparameter Quadratsäureanion

Bindungslängen [Å]

O(1) - C(1)	1.256 (2)		C(1) - C(2A)	1.468 (2)
C(1) - C(2)	1.472 (2)		C(2) - O(2)	1.254 (2)
O(3) - C(3)	1.256 (2)		C(3) - C(4)	1.462 (2)
C(3) - C(4A)	1.469 (2)		C(4) - O(4)	1.255 (2)

Bindungswinkel [°]

O(1) - C(1) - C(2A)	133.8	(2)	O(1) - C(1) - C(2)	136.1	(2)
C(2A) - C(1) - C(2)	90.1	(2)	O(2) - C(2) - C(1A)	134.9	(2)
O(2) - C(2) - C(1)	135.3	(2)	C(1A) - C(2) - C(1)	89.9	(2)
O(3) - C(3) - C(4)	133.1	(2)	O(3) - C(3) - C(4A)	136.7	(2)
C(4) - C(3) - C(4A)	90.2	(2)	O(4) - C(4) - C(3)	134.4	(2)
O(4) - C(4) - C(3A)	135.8	(2)	C(3) - C(4) - C(3A)	89.8	(2)

**Tab. 7 Geometrieparameter 4,4'-Bipyridyl****Bindungslängen [Å]**

N(1) - C(14)	1.338	(2)	N(1) - C(13)	1.347	(2)
C(11) - C(15)	1.393	(2)	C(11) - C(12)	1.395	(2)
C(11) - C(21)	1.484	(2)	C(12) - C(13)	1.385	(2)
C(14) - C(15)	1.393	(2)	N(2) - C(24)	1.342	(2)
N(2) - C(23)	1.347	(2)	C(21) - C(22)	1.395	(2)
C(21) - C(25)	1.396	(2)	C(22) - C(23)	1.384	(2)
C(24) - C(25)	1.390	(2)			

Bindungswinkel [°]

C(14) - N(1) - C(13)	117.3	(2)	C(14) - N(1) - Mn(1)	123.3	(2)
C(13) - N(1) - Mn(1)	119.3	(2)	C(15) - C(11) - C(12)	117.5	(2)
C(15) - C(11) - C(21)	121.2	(2)	C(12) - C(11) - C(21)	121.3	(2)
C(13) - C(12) - C(11)	119.3	(2)	N(1) - C(13) - C(12)	123.4	(2)
N(1) - C(14) - C(15)	123.1	(2)	C(14) - C(15) - C(11)	119.4	(2)
C(24) - N(2) - C(23)	116.8	(2)	C(24) - N(2) - Mn(2)	121.4	(1)
C(23) - N(2) - Mn(2)	121.3	(1)	C(22) - C(21) - C(25)	117.6	(2)
C(22) - C(21) - C(11)	121.9	(2)	C(25) - C(21) - C(11)	120.8	(2)
C(23) - C(22) - C(21)	119.5	(2)	N(2) - C(23) - C(22)	123.5	(2)
N(2) - C(24) - C(25)	123.5	(2)	C(24) - C(25) - C(21)	119.4	(2)

10.4.2 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Fe(II)]-3-Hydrat

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Fe(II)]-3-Hydrat
Formel:	C ₄ O ₄ Fe · C ₁₀ H ₈ N ₂ · 5 H ₂ O
Kristall-Farbe, -Habitus:	roter, transparenter Block
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	414.15 g/mol
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /c; IT – Nr.: 14

Berechnete Dichte:	1.572 g · cm ³ .
F(000):	865
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $6^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 18.8932 (9) Å $\alpha = 90.00^\circ$
	b = 11.4502 (8) Å $\beta = 95.368^\circ$ (6)
	c = 8.0985 (4) Å $\gamma = 90.00^\circ$
	V = 1649.74 (2) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	170 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -24 $\leq h \leq$ 24 -15 $\leq k \leq$ 15 -10 $\leq l \leq$ 10
Messbereich in Phi:	0-200 ° (181 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1451 Reflexe
Mosaikbreite:	0.01
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 80 – max. 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	17029 gemessene Reflexe 431 systematische ausgelöschte Reflexe 4058 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 4058 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 2488 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches I/ $\sigma(I)$	12.35
R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0579$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.7732, 0.9070; $\mu = 0.91 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 14 C-, 2 N-, 9 O-, 2 Fe-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 18 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 239 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	16.98
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H(aromatisch)}} = 0.93 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq(Caromatisch)}}$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = kFc[1 + 0.001 \cdot Fc^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0071(17)$

Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0604 \cdot P)^2 + 1.0953 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.36 / Min.: -0.57 e/Å ³	
R1 für 2488 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma Fo - Fc / \Sigma Fo $	= 0.0459
R1 für alle 4058Reflexe		= 0.0819
wR2 für 2488 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1096
wR2 für alle 4058 Reflexe		= 0.1260
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.027
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.027
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Fe1	5000	10000	5000	14 (1)
O(1)	4553 (1)	9659 (2)	7348 (2)	19 (1)
C(1)	4804 (2)	9843 (2)	8798 (3)	16 (1)
C(2)	5329 (2)	10659 (2)	9579 (3)	16 (1)
O(2)	5711 (1)	11464 (2)	9084 (2)	20 (1)
O(5)	5467 (1)	11560 (2)	5843 (2)	21 (1)
Fe2	10000	5000	10000	14 (1)
O(3)	10369 (1)	5481 (2)	7656 (2)	21 (1)
C(3)	10159 (2)	5208 (3)	6205 (3)	17 (1)
C(4)	10307 (2)	5682 (2)	4576 (3)	16 (1)
O(4)	10674 (1)	6512 (2)	4090 (2)	21 (1)
O(6)	10462 (1)	6541 (2)	10866 (2)	20 (1)
N(1)	5956 (1)	9081 (2)	6030 (3)	19 (1)
C(11)	7155 (2)	7867 (3)	7357 (3)	20 (1)
C(12)	6483 (2)	7350 (3)	7259 (4)	24 (1)
C(13)	5907 (2)	7980 (3)	6605 (4)	23 (1)
C(14)	6601 (2)	9576 (3)	6148 (4)	23 (1)
C(15)	7204 (2)	9010 (3)	6793 (4)	24 (1)
N(2)	8986 (1)	5961 (2)	9270 (3)	20 (1)
C(21)	7785 (2)	7219 (3)	8023 (4)	19 (1)
C(22)	8350 (2)	7779 (3)	8864 (4)	25 (1)
C(23)	8928 (2)	7123 (3)	9468 (4)	26 (1)
C(24)	8437 (2)	5421 (3)	8461 (4)	24 (1)
C(25)	7838 (2)	6007 (3)	7824 (4)	24 (1)
O(7)	6831 (2)	3666 (3)	7452 (3)	38 (1)
O(8)	7526 (2)	2651 (3)	4899 (3)	41 (1)
O(9)	8217 (2)	1319 (3)	7296 (3)	39 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

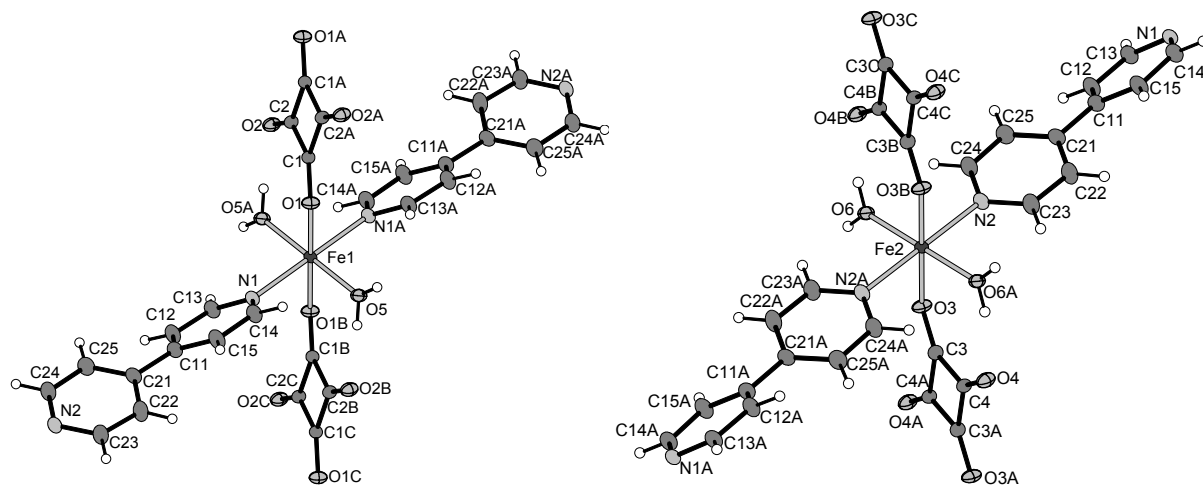
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe1	15 (1)	14 (1)	12 (1)	1 (1)	-1 (1)	1 (1)
O(1)	20 (1)	25 (1)	12 (1)	-1 (1)	0 (1)	-4 (1)
C(1)	17 (2)	16 (1)	15 (1)	-1 (1)	-1 (1)	3 (1)
C(2)	17 (2)	16 (1)	14 (1)	-2 (1)	1 (1)	1 (1)
O(2)	26 (1)	18 (1)	16 (1)	0 (1)	2 (1)	-5 (1)
O(5)	31 (1)	14 (1)	16 (1)	1 (1)	-6 (1)	-5 (1)
Fe2	16 (1)	15 (1)	11 (1)	1 (1)	-1 (1)	1 (1)
O(3)	25 (1)	25 (1)	12 (1)	0 (1)	1 (1)	-7 (1)
C(3)	19 (2)	17 (1)	15 (1)	0 (1)	1 (1)	-3 (1)
C(4)	22 (2)	15 (1)	12 (1)	-1 (1)	1 (1)	0 (1)
O(4)	32 (1)	18 (1)	15 (1)	-1 (1)	3 (1)	-10 (1)
O(6)	29 (1)	17 (1)	15 (1)	0 (1)	-4 (1)	-4 (1)
N(1)	19 (1)	19 (1)	18 (1)	2 (1)	0 (1)	4 (1)
C(11)	17 (2)	22 (2)	20 (1)	2 (1)	-2 (1)	3 (1)
C(12)	21 (2)	18 (1)	31 (2)	8 (1)	-1 (1)	0 (1)
C(13)	17 (1)	22 (2)	30 (2)	7 (1)	-4 (1)	-1 (1)
C(14)	20 (2)	20 (2)	29 (2)	6 (1)	0 (1)	2 (1)
C(15)	19 (2)	22 (2)	32 (2)	6 (1)	2 (1)	-1 (1)
N(2)	20 (1)	17 (1)	23 (1)	4 (1)	-1 (1)	2 (1)
C(21)	18 (2)	18 (1)	20 (1)	3 (1)	0 (1)	4 (1)
C(22)	22 (2)	19 (1)	36 (2)	1 (1)	-3 (1)	3 (1)
C(23)	22 (2)	20 (2)	35 (2)	-1 (1)	-5 (1)	1 (1)
C(24)	22 (2)	21 (2)	30 (2)	1 (1)	-4 (1)	2 (1)
C(25)	21 (2)	23 (2)	29 (2)	0 (1)	-8 (1)	1 (1)
O(7)	30 (2)	50 (2)	35 (1)	-3 (1)	-2 (1)	8 (1)
O(8)	29 (1)	61 (2)	30 (1)	-4 (1)	0 (1)	-5 (2)
O(9)	25 (1)	52 (2)	40 (1)	-1 (1)	2 (1)	1 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1)	5608	11600	6817	31
H(2)	5598	12146	5364	31
H(3)	10578	7116	10340	31
H(4)	10560	6672	11847	31
H(12)	6422	6573	7638	28
H(13)	5455	7617	6560	28
H(14)	6648	10356	5770	28
H(15)	7648	9402	6849	29
H(22)	8341	8600	9024	31
H(23)	9304	7520	10055	31
H(24)	8459	4599	8319	29
H(25)	7467	5587	7255	29
H(5)	6963	3403	6579	58
H(6)	6414	3844	7532	58
H(7)	7801	2985	4308	61
H(8)	7331	2290	4128	61
H(9)	8052	1518	8169	59
H(10)	8643	1187	7275	59



Tab. 5 Geometrieparameter Nickelkoordination

Bindungslängen [Å]

Fe1 - O(5)	2.091 (2) (x2)	Fe1 - O(1)	2.157 (2) (x2)
Fe1 - N(1)	2.215 (3) (x2)		
Fe2 - O(6)	2.074 (2) (x2)	Fe2 - O(3)	2.129 (2) (x2)
Fe2 - N(2)	2.261 (3) (x2)		

Bindungswinkel [°]

O(5) - Fe1 - O(1)	87.4 (1)(x2)	O(5) - Fe1 - O(1)	92.6 (1) (x2)
O(5) - Fe1 - N(1)	92.2 (1)(x2)	O(5) - Fe1 - N(1)	87.8 (1) (x2)
O(1) - Fe1 - N(1)	86.1 (1)(x2)	O(1) - Fe1 - N(1)	93.9 (1) (x2)
O(5) - Fe1 - O(5)	180.0 O(1) -	Fe1 - O(1)	180.0
N(1) - Fe1 - N(1)	180.0		
O(6) - Fe2 - O(3)	86.0 (1)(x2)	O(6) - Fe2 - O(3)	94.0 (1) (x2)
O(6) - Fe2 - N(2)	90.6 (1)(x2)	O(6) - Fe2 - N(2)	89.4 (1) (x2)
O(3) - Fe2 - N(2)	87.4 (1)	O(3) - Fe2 - N(2)	92.7 (1)
O(6) - Fe2 - O(6)	180.0 O(3)	- Fe2 - O(3)	180.0
N(2) - Fe2 - N(2)	180.0		



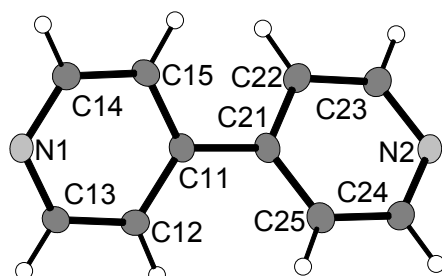
Tab. 6 Geometrieparameter Quadratsäureanion

Bindungslängen [Å]

O(1) - C(1)	1.262 (4)	C(1) - C(2A)	1.468 (4)
C(1) - C(2)	1.479 (4)	C(2) - O(2)	1.250 (3)
C(2) - C(1A)	1.468 (4)		
O(3) - C(3)	1.260 (4)	C(3) - C(4A)	1.466 (4)
C(3) - C(4)	1.467 (4)	C(4) - O(4)	1.253 (3)
C(4) - C(3A)	1.467 (4)		

Bindungswinkel [°]

O(1) - C(1) - C(2)	134.0	(3)	O(1) - C(1) - C(2A)	135.6	(3)
C(2) - C(1) - C(2A)	90.4	(2)	O(2) - C(2) - C(1)	134.8	(3)
O(2) - C(2) - C(1A)	135.6	(3)	C(1) - C(2) - C(1A)	89.6	(2)
O(3) - C(3) - C(4)	133.0	(3)	O(3) - C(3) - C(4A)	136.6	(3)
C(4) - C(3) - C(4A)	90.4	(2)	O(4) - C(4) - C(3)	134.3	(3)
O(4) - C(4) - C(3A)	136.1	(3)	C(3) - C(4) - C(3A)	89.6	(2)

**Tab. 7 Geometrieparameter 4,4'-Bipyridyl****Bindungslängen [Å]**

N(1) - C(14)	1.343	(4)	N(1) - C(13)	1.349	(4)
C(11) - C(15)	1.391	(4)	C(11) - C(12)	1.398	(4)
C(11) - C(21)	1.480	(4)	C(12) - C(13)	1.387	(5)
C(14) - C(15)	1.388	(5)	N(2) - C(23)	1.345	(4)
N(2) - C(24)	1.347	(4)	C(21) - C(22)	1.392	(5)
C(21) - C(25)	1.401	(5)	C(22) - C(23)	1.392	(5)
C(24) - C(25)	1.390	(5)			

Bindungswinkel [°]

C(14) - N(1) - C(13)	116.6	(3)	C(15) - C(11) - C(12)	117.1	(3)
C(15) - C(11) - C(21)	121.6	(3)	C(12) - C(11) - C(21)	121.2	(3)
C(13) - C(12) - C(11)	119.5	(3)	N(1) - C(13) - C(12)	123.5	(3)
N(1) - C(14) - C(15)	123.6	(3)	C(14) - C(15) - C(11)	119.7	(3)
C(23) - N(2) - C(24)	116.5	(3)	C(22) - C(21) - C(25)	117.0	(3)
C(22) - C(21) - C(11)	122.0	(3)	C(25) - C(21) - C(11)	121.1	(3)
C(21) - C(22) - C(23)	119.4	(3)	N(2) - C(23) - C(22)	124.0	(3)
N(2) - C(24) - C(25)	123.3	(3)	C(24) - C(25) - C(21)	119.9	(3)

10.4.3 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Co(II)]-3-Hydrat

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Co(II)]-3-Hydrat
Formel:	C ₄ O ₄ Co · C ₁₀ H ₈ N ₂ · 5 H ₂ O
Kristall-Farbe, -Habitus:	hellroter, transparenter Block
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	417.23 g/mol
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /c; IT – Nr.: 14
Berechnete Dichte:	1.606 g · cm ⁻³

F(000):	860
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	$a = 18.9370 (12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 11.3416 (8) \text{ \AA}$ $\beta = 94.167^\circ (7)$
	$c = 8.0545 (5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
	$V = 1725.3 (2) \text{ \AA}^3$
	$Z = 4$

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$ $-24 \leq h \leq 25$ $-14 \leq k \leq 14$ $-10 \leq l \leq 10$
Messbereich in Phi:	$0-200^\circ$ (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	15 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1299 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	16630 gemessene Reflexe 387 systematische ausgelöschte Reflexe 4034 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 4034 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3030 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	26.99
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0532$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.7817, 0.9446; $\mu = 1.05 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 14 C-, 2 N-, 9 O-, 2 Co-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 18 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 239 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	16.88
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromat.}) = 0.93 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(\text{C}_{\text{aromat.}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = kFc[1 + 0.001 \cdot Fc^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.012(2)$
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0498 \cdot P)^2 + 2.6755 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.42/ Min.: -0.50 e/Å ³	
R1 für 3030 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	= 0.0444
R1 für alle 4034Reflexe		= 0.0595
wR2 für 3030 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = \frac{[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum[w(F_o^2)^2]}^{1/2}$	= 0.1186
wR2 für alle 4034 Reflexe		= 0.1273
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.094
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.094
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
 Graphik: SHELXTL PC XP;
 Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Co(1)	5000	10000	5000	13 (1)
O(1)	4557 (1)	9641 (2)	7311 (2)	18 (1)
C(1)	4808 (1)	9845 (2)	8775 (3)	15 (1)
C(2)	5337 (1)	10649 (2)	9598 (3)	15 (1)
O(2)	5733 (1)	11448 (2)	9121 (2)	19 (1)
O(5)	5445 (1)	11564 (2)	5865 (2)	20 (1)
Co(2)	10000	5000	10000	13 (1)
O(3)	10358 (1)	5497 (2)	7689 (2)	19 (1)
C(3)	10152 (1)	5214 (2)	6228 (3)	16 (1)
C(4)	10318 (1)	5673 (2)	4592 (3)	16 (1)
O(4)	10699 (1)	6497 (2)	4134 (2)	20 (1)
O(6)	10454 (1)	6534 (2)	10894 (2)	18 (1)
N(1)	5939 (1)	9101 (2)	6054 (3)	17 (1)
C(11)	7147 (1)	7868 (2)	7348 (3)	19 (1)
C(12)	6478 (1)	7353 (2)	7293 (3)	22 (1)
C(13)	5895 (1)	7999 (2)	6656 (3)	21 (1)
C(14)	6584 (1)	9596 (2)	6122 (3)	21 (1)
C(15)	7195 (1)	9022 (2)	6757 (4)	23 (1)
N(2)	9001 (1)	5950 (2)	9224 (3)	19 (1)
C(21)	7788 (1)	7212 (2)	7996 (3)	19 (1)
C(22)	8368 (1)	7783 (2)	8823 (4)	26 (1)
C(23)	8950 (1)	7121 (2)	9412 (4)	25 (1)
C(24)	8442 (1)	5408 (2)	8438 (4)	24 (1)
C(25)	7834 (1)	5997 (3)	7818 (4)	24 (1)
O(7)	6823 (1)	3642 (2)	7515 (3)	38 (1)
O(8)	7529 (1)	2769 (3)	4881 (3)	40 (1)
O(9)	8222 (1)	1320 (2)	7225 (3)	36 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

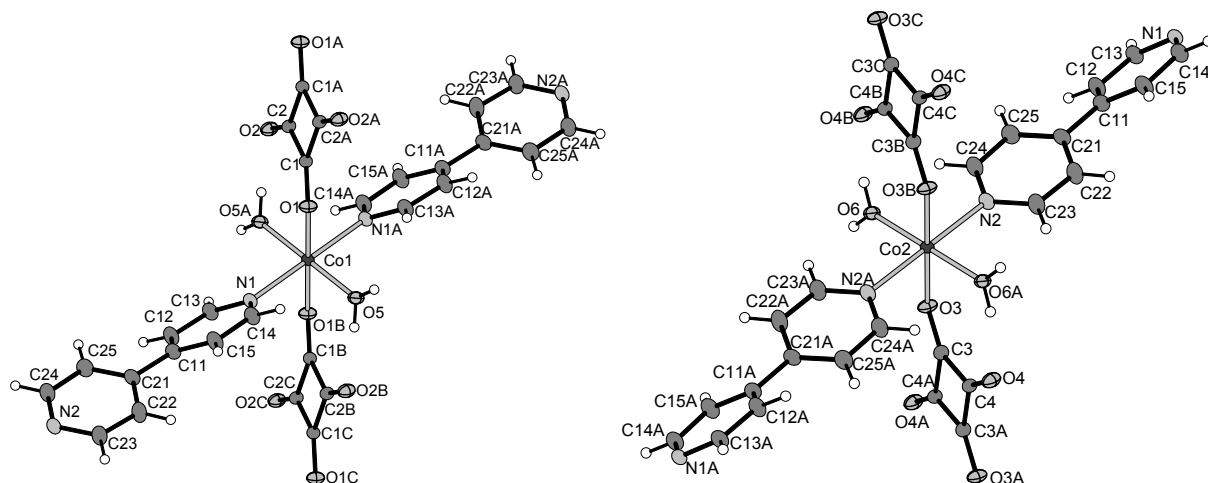
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Co(1)	14 (1)	14 (1)	11 (1)	1 (1)	-1 (1)	1 (1)
O(1)	19 (1)	23 (1)	11 (1)	0 (1)	1 (1)	-4 (1)
C(1)	15 (1)	16 (1)	13 (1)	-1 (1)	-1 (1)	2 (1)
C(2)	17 (1)	17 (1)	12 (1)	-1 (1)	2 (1)	1 (1)
O(2)	25 (1)	19 (1)	14 (1)	0 (1)	3 (1)	-6 (1)
O(5)	30 (1)	15 (1)	13 (1)	1 (1)	-4 (1)	-4 (1)
Co(2)	15 (1)	14 (1)	10 (1)	1 (1)	0 (1)	1 (1)
O(3)	23 (1)	25 (1)	10 (1)	-1 (1)	2 (1)	-6 (1)
C(3)	20 (1)	15 (1)	14 (1)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
C(4)	20 (1)	16 (1)	11 (1)	0 (1)	2 (1)	1 (1)
O(4)	28 (1)	20 (1)	14 (1)	-1 (1)	3 (1)	-7 (1)
O(6)	27 (1)	15 (1)	13 (1)	1 (1)	-3 (1)	-4 (1)
N(1)	17 (1)	18 (1)	16 (1)	2 (1)	1 (1)	4 (1)
C(11)	17 (1)	21 (1)	20 (1)	2 (1)	1 (1)	2 (1)
C(12)	19 (1)	18 (1)	29 (1)	6 (1)	0 (1)	-1 (1)
C(13)	16 (1)	20 (1)	25 (1)	4 (1)	-1 (1)	-1 (1)
C(14)	20 (1)	19 (1)	25 (1)	5 (1)	1 (1)	0 (1)
C(15)	16 (1)	21 (1)	31 (1)	7 (1)	-1 (1)	-1 (1)
N(2)	17 (1)	19 (1)	20 (1)	3 (1)	1 (1)	4 (1)
C(21)	16 (1)	22 (1)	19 (1)	3 (1)	1 (1)	3 (1)
C(22)	20 (1)	19 (1)	38 (2)	1 (1)	-3 (1)	2 (1)
C(23)	20 (1)	20 (1)	35 (2)	-1 (1)	-5 (1)	2 (1)
C(24)	20 (1)	19 (1)	31 (2)	2 (1)	-3 (1)	2 (1)
C(25)	17 (1)	24 (1)	30 (1)	0 (1)	-4 (1)	1 (1)
O(7)	29 (1)	49 (1)	36 (1)	-6 (1)	-1 (1)	9 (1)
O(8)	28 (1)	59 (2)	30 (1)	-1 (1)	-1 (1)	0 (1)
O(9)	25 (1)	47 (1)	35 (1)	-1 (1)	3 (1)	3 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1)	5588	11604	6850	30
H(2)	5577	12153	5384	30
H(3)	10571	7111	10366	28
H(4)	10553	6665	11885	28
H(12)	6420	6571	7684	26
H(13)	5441	7642	6647	25
H(14)	6625	10377	5717	26
H(15)	7640	9410	6789	27
H(22)	8363	8614	8978	31
H(23)	9335	7522	9984	30
H(24)	8463	4578	8297	28
H(25)	7452	5570	7276	29
H(5)	6956	3378	6642	57
H(6)	6407	3820	7595	57
H(7)	7877	2217	5416	59
H(8)	7265	2353	4278	59
H(9)	8058	1519	8097	53
H(10)	8647	1189	7205	53



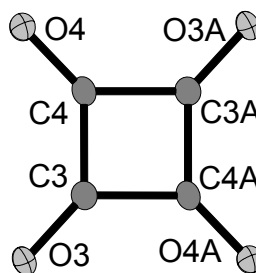
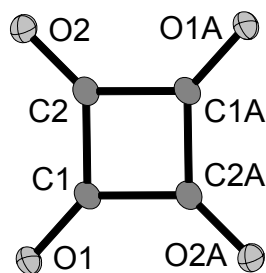
Tab. 5 Geometrieparameter Kobaltkoordination

Bindungslängen [Å]

Co(1) - O(5)	2.064	(2)	(x2)	Co(1) - O(1)	2.136	(2)	(x2)
Co(1) - N(1)	2.169	(2)	(x2)	Co(2) - O(6)	2.048	(2)	(x2)
Co(2) - O(6)	2.048	(2)	(x2)	Co(2) - N(2)	2.227	(2)	(x2)
Co(2) - N(2)	2.227	(2)	(x2)				

Bindungswinkel [°]

O(5) - Co(1) - O(5A)	180.0	(1)	O(5) - Co(1) - O(1A)	87.63	(11)
O(5) - Co(1) - O(1)	92.7	(1)(x2)	O(5) - Co(1) - O(1)	87.4	(1) (x2)
O(5) - Co(1) - N(1)	91.8	(1)(x2)	O(5) - Co(1) - N(1)	88.2	(1) (x2)
O(1) - Co(1) - N(1)	93.9	(1)(x2)	O(1) - Co(1) - N(1)	86.1	(1) (x2)
O(5) - Co(1) - O(5)	180.0		O(1) - Co(1) - O(1)	180.0	
N(1) - Co(1) - N(1)	180.0				
O(6) - Co(2) - O(3)	86.0	(1)(x2)	O(6) - Co(2) - O(3)	94.0	(1) (x2)
O(6) - Co(2) - N(2)	89.2	(1)(x2)	O(6) - Co(2) - N(2)	90.8	(1) (x2)
O(3) - Co(2) - N(2)	93.3	(1)(x2)	O(3) - Co(2) - N(2)	86.8	(1) (x2)
O(6) - Co(2) - O(6)	180.0		O(3) - Co(2) - O(3)	180.0	
N(2) - Co(2) - N(2)	180.0				



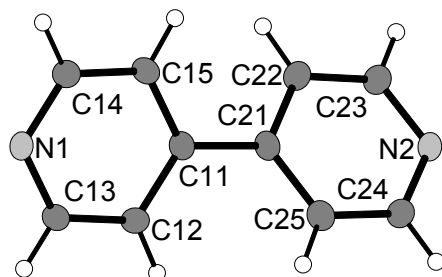
Tab. 6 Geometrieparameter Quadratsäureanion

Bindungslängen [Å]

O(1) - C(1)	1.252	(4)	C(1) - C(2A)	1.461	(5)
O(1) - C(1)	1.260	(3)	C(1) - C(2A)	1.469	(3)
C(1) - C(2)	1.476	(3)	C(2) - O(2)	1.254	(3)
C(2) - C(1A)	1.469	(3)			
O(3) - C(3)	1.255	(3)	C(3) - C(4A)	1.467	(3)
C(3) - C(4)	1.472	(3)	C(4) - O(4)	1.253	(3)
C(4) - C(3A)	1.467	(3)			

Bindungswinkel [°]

O(1) - C(1) - C(2A)	133.0	(2)	O(1) - C(1) - C(2)	137.0	(2)
C(2) - C(1) - C(2A)	90.0	(2)	O(2) - C(2) - C(1A)	134.7	(2)
O(2) - C(2) - C(1)	135.3	(2)	C(1) - C(2) - C(1A)	90.0	(2)
O(3) - C(3) - C(4A)	137.3	(2)	O(3) - C(3) - C(4)	132.6	(2)
C(4) - C(3) - C(4)	90.1	(2)	O(4) - C(4) - C(3A)	136.2	(2)
O(4) - C(4) - C(3)	133.9	(2)	C(3) - C(4) - C(3)	89.9	(2)

**Tab. 7 Geometrieparameter 4,4'-Bipyridyl****Bindungslängen [Å]**

N(1) - C(14)	1.342	(3)	N(1) - C(13)	1.345	(3)
C(11) - C(12)	1.394	(4)	C(11) - C(15)	1.397	(4)
C(11) - C(21)	1.486	(3)	C(12) - C(13)	1.391	(4)
C(14) - C(15)	1.393	(4)	N(2) - C(24)	1.341	(3)
N(2) - C(23)	1.341	(3)	C(21) - C(25)	1.388	(4)
C(21) - C(22)	1.401	(4)	C(22) - C(23)	1.389	(4)
C(24) - C(25)	1.393	(4)			

Bindungswinkel [°]

C(14) - N(1) - C(13)	117.0	(2)	C(12) - C(11) - C(15)	117.6	(2)
C(12) - C(11) - C(21)	121.2	(2)	C(15) - C(11) - C(21)	121.1	(2)
C(13) - C(12) - C(11)	119.1	(2)	N(1) - C(13) - C(12)	123.6	(2)
N(1) - C(14) - C(15)	123.3	(2)	C(14) - C(15) - C(11)	119.3	(2)
C(24) - N(2) - C(23)	116.5	(2)	C(25) - C(21) - C(22)	117.1	(2)
C(25) - C(21) - C(11)	121.1	(2)	C(22) - C(21) - C(11)	121.8	(2)
C(23) - C(22) - C(21)	119.2	(3)	N(2) - C(23) - C(22)	124.0	(3)
N(2) - C(24) - C(25)	123.6	(3)	C(21) - C(25) - C(24)	119.7	(2)

10.4.4 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Ni(II)]-1.7-Hydrat

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[Di-Aqua-(μ_2 -Squarato-O,O')-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-N,N')-Ni(II)]-1.7-Hydrat
Formel:	C ₄ O ₄ Ni · C ₁₀ H ₈ N ₂ · 4.7 H ₂ O
Kristall-Farbe, -Habitus:	hellgrüner, transparenter Block
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	394.22 g/mol
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /c; IT – Nr.: 14

Berechnete Dichte:	1.603 g · cm ³ .
F(000):	813.4
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 18.2706 (10) Å $\alpha = 90.00^\circ$
	b = 11.3400 (9) Å $\beta = 93.201 (6)^\circ$
	c = 7.8946 (4) Å $\gamma = 90.00^\circ$
	V = 1633.12 (18) Å ³
	Z = 4

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	170 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -24 $\leq h \leq$ 23 -14 $\leq k \leq$ 14 -9 $\leq l \leq$ 9
Messbereich in Phi:	0-300 ° (375 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	1.50 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1245 Reflexe
Mosaikbreite:	0.010
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	14577 gemessene Reflexe 321 systematische ausgelöschte Reflexe 3620 unabhängige Reflexe 2 unterdrückte Reflexe 3620 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3230 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches I/ $\sigma(I)$	43.07
R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0248$
Absorptionskorrektur:	keine; $\mu = 1.23 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 14 C-, 2 N-, 9 O-, 2 Ni-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 18 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 242 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	14.96
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H (aromatisch)}} = 0.93 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0085(16)$
Gewichtung:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0404 \cdot P)^2 + 1.6180 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.43 / Min.: -0.49 e/Å ³	
R1 für 3230 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	= 0.0319
R1 für alle 3620Reflexe		= 0.0369
wR2 für 3230 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = \frac{[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum[w(F_o^2)^2]}^{1/2}$	= 0.0833
wR2 für alle 3620 Reflexe		= 0.0858
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.106
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.106
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
 Graphik: SHELXTL PC XP;
 Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Ni(1)	5000	10000	5000	6 (1)
O(1)	4524 (1)	9688 (1)	7282 (2)	10 (1)
C(1)	4793 (1)	9869 (1)	8754 (2)	8 (1)
C(2)	5371 (1)	10612 (1)	9588 (2)	9 (1)
O(2)	5813 (1)	11375 (1)	9108 (2)	14 (1)
O(5)	5443 (1)	11585 (1)	5857 (2)	13 (1)
Ni(2)	10000	5000	10000	9 (1)
O(3)	10017 (1)	4175 (1)	7656 (2)	15 (1)
C(3)	10011 (1)	4638 (2)	6217 (2)	13 (1)
C(4)	10292 (1)	5717 (2)	5462 (3)	18 (1)
O(4)	10648 (1)	6586 (2)	6033 (2)	47 (1)
O(6)	10698 (1)	6344 (1)	9364 (2)	14 (1)
N(1)	5940 (1)	9116 (1)	5970 (2)	10 (1)
C(11)	7181 (1)	7857 (2)	7179 (2)	12 (1)
C(12)	6484 (1)	7363 (2)	7191 (2)	15 (1)
C(13)	5882 (1)	8022 (2)	6602 (2)	14 (1)
C(14)	6611 (1)	9592 (2)	5956 (2)	13 (1)
C(15)	7241 (1)	9003 (2)	6562 (3)	14 (1)
N(2)	9068 (1)	5925 (1)	9085 (2)	12 (1)
C(21)	7838 (1)	7188 (2)	7824 (2)	12 (1)
C(22)	8404 (1)	7743 (2)	8768 (2)	13 (1)
C(23)	9000 (1)	7081 (2)	9396 (2)	14 (1)
C(24)	8527 (1)	5391 (2)	8153 (2)	15 (1)
C(25)	7903 (1)	5980 (2)	7519 (2)	15 (1)
O(7)	6943 (2)	3333 (4)	7633 (6)	38 (2)
O(8)	7471 (2)	3676 (3)	4617 (4)	61 (1)
O(9)	7787 (2)	1683 (4)	6389 (6)	38 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

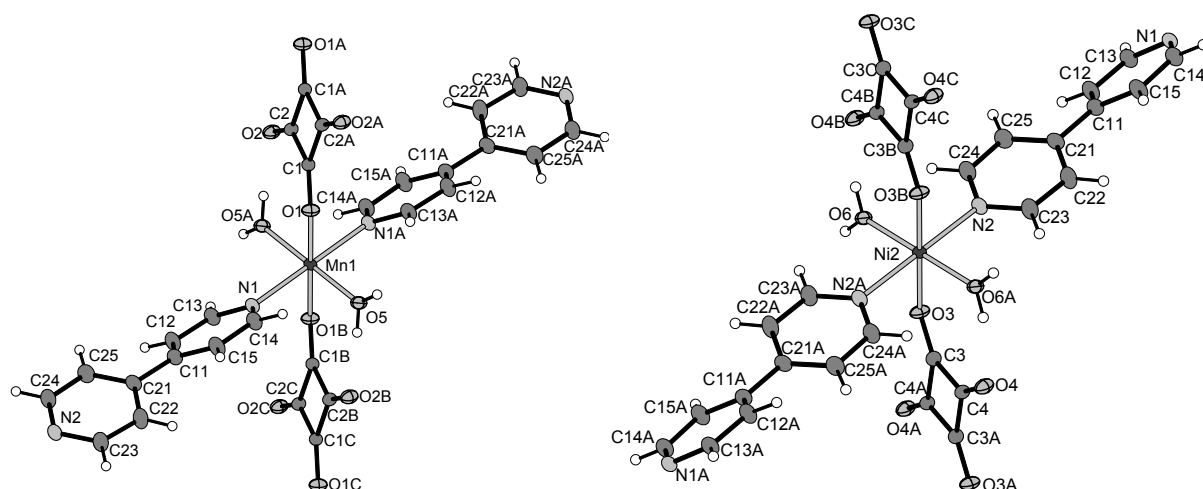
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni(1)	8 (1)	7 (1)	3 (1)	1 (1)	0 (1)	3 (1)
O(1)	12 (1)	15 (1)	3 (1)	0 (1)	0 (1)	-1 (1)
C(1)	9 (1)	7 (1)	8 (1)	0 (1)	2 (1)	3 (1)
C(2)	12 (1)	9 (1)	5 (1)	0 (1)	1 (1)	2 (1)
O(2)	17 (1)	16 (1)	9 (1)	1 (1)	2 (1)	-8 (1)
O(5)	23 (1)	10 (1)	7 (1)	2 (1)	-3 (1)	-2 (1)
Ni(2)	15 (1)	10 (1)	2 (1)	1 (1)	-1 (1)	9 (1)
O(3)	29 (1)	13 (1)	3 (1)	2 (1)	1 (1)	10 (1)
C(3)	21 (1)	11 (1)	6 (1)	1 (1)	1 (1)	11 (1)
C(4)	35 (1)	14 (1)	6 (1)	2 (1)	0 (1)	5 (1)
O(4)	101 (2)	29 (1)	7 (1)	6 (1)	-14 (1)	-29 (1)
O(6)	24 (1)	14 (1)	4 (1)	1 (1)	1 (1)	5 (1)
N(1)	10 (1)	11 (1)	8 (1)	2 (1)	0 (1)	5 (1)
C(11)	13 (1)	15 (1)	8 (1)	4 (1)	1 (1)	6 (1)
C(12)	16 (1)	13 (1)	16 (1)	8 (1)	-1 (1)	4 (1)
C(13)	12 (1)	14 (1)	15 (1)	5 (1)	1 (1)	1 (1)
C(14)	13 (1)	11 (1)	15 (1)	5 (1)	2 (1)	4 (1)
C(15)	10 (1)	15 (1)	17 (1)	4 (1)	2 (1)	4 (1)
N(2)	15 (1)	13 (1)	8 (1)	2 (1)	-1 (1)	9 (1)
C(21)	13 (1)	14 (1)	10 (1)	5 (1)	3 (1)	6 (1)
C(22)	15 (1)	12 (1)	12 (1)	2 (1)	2 (1)	6 (1)
C(23)	17 (1)	12 (1)	12 (1)	1 (1)	-1 (1)	7 (1)
C(24)	20 (1)	12 (1)	12 (1)	1 (1)	-3 (1)	8 (1)
C(25)	17 (1)	14 (1)	13 (1)	2 (1)	-3 (1)	5 (1)
O(7)	29 (2)	46 (3)	39 (3)	5 (2)	-4 (2)	6 (2)
O(8)	73 (2)	61 (2)	47 (2)	5 (1)	-17 (1)	-24 (1)
O(9)	19 (2)	41 (2)	54 (3)	16 (2)	10 (2)	2 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1)	5635	11592	6820	20
H(2)	5615	12118	5302	20
H(3)	10663	6951	9918	21
H(4)	10678	6520	8354	21
H(12)	6420	6583	7599	18
H(13)	5408	7684	6648	16
H(14)	6658	10365	5514	15
H(15)	7706	9377	6554	16
H(22)	8383	8567	8981	15
H(23)	9375	7464	10073	16
H(24)	8573	4573	7918	18
H(25)	7527	5568	6886	18
H(5)	7109	3300	6690	58
H(6)	6516	3546	7470	58
H(7)	7555	3413	3680	91
H(8)	7024	3718	4651	91
H(9)	7681	2290	5867	57
H(10)	8176	1472	6018	57



Tab. 5 Geometrieparameter Nickelkoordination

Bindungslängen [Å]

Ni(1) - O(5)	2.069	(2)	(x2)	Ni(1) - O(1)	2.075	(2)	(x2)
Ni(1) - N(1)	2.096	(2)	(x2)	Ni(2) - O(6)	2.067	(2)	(x2)
Ni(2) - O(6)	2.067	(2)	(x2)	Ni(2) - N(2)	2.094	(2)	(x2)
Ni(2) - N(2)	2.094	(2)	(x2)				

Bindungswinkel [°]

O(5) - Ni(1) - O(1)	87.7	(1)	(x2)	O(5) - Ni(1) - O(1)	92.3	(1)	(x2)
O(5) - Ni(1) - N(1)	89.9	(1)	(x2)	O(5) - Ni(1) - N(1)	90.1	(1)	(x2)
O(1) - Ni(1) - N(1)	91.4	(1)	(x2)	O(1) - Ni(1) - N(1)	88.6	(1)	(x2)
O(5) - Ni(1) - O(5)	180.0			O(1) - Ni(1) - O(1)	180.0		
N(1) - Ni(1) - N(1)	180.0						
O(6) - Ni(2) - O(3)	85.7	(1)	(x2)	O(6) - Ni(2) - O(3)	94.3	(1)	(x2)
O(6) - Ni(2) - N(2)	87.3	(1)	(x2)	O(6) - Ni(2) - N(2)	92.7	(1)	(x2)
O(3) - Ni(2) - N(2)	88.3	(1)	(x2)	O(3) - Ni(2) - N(2)	91.7	(1)	(x2)
O(6) - Ni(2) - O(6)	180.0			O(3) - Ni(2) - O(3)	180.0		
N(2) - Ni(2) - N(2)	180.0						



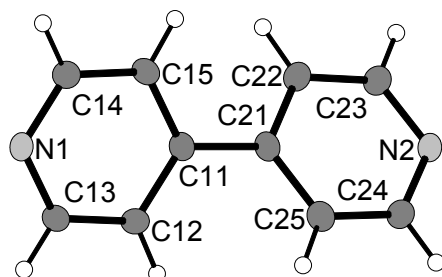
Tab. 6 Geometrieparameter Quadratsäureanion

Bindungslängen [Å]

O(1) - C(1)	1.253	(2)		C(1) - C(2A)	1.465	(2)	
C(1) - C(2)	1.477	(2)		C(2) - O(2)	1.256	(2)	
C(2) - C(1A)	1.465	(2)					
O(3) - C(3)	1.252	(2)		C(3) - C(4A)	1.464	(3)	
C(3) - C(4)	1.465	(3)		C(4) - O(4)	1.250	(3)	
C(4) - C(3A)	1.464	(3)					

Bindungswinkel [°]

O(1) - C(1) - C(2)	132.6	(2)	O(1) - C(1) - C(2A)	137.9	(2)
C(2) - C(1) - C(2A)	89.5	(2)	O(2) - C(2) - C(1)	133.9	(2)
O(2) - C(2) - C(1A)	135.6	(2)	C(1) - C(2) - C(1A)	90.5	(2)
O(3) - C(3) - C(4)	133.6	(2)	O(3) - C(3) - C(4A)	137.2	(2)
C(4) - C(3) - C(4A)	89.1	(2)	O(4) - C(4) - C(3)	134.9	(2)
O(4) - C(4) - C(3A)	134.3	(2)	C(3) - C(4) - C(3A)	90.9	(2)

**Tab. 7 Geometrieparameter 4,4'-Bipyridyl****Bindungslängen [Å]**

N(1) - C(14)	1.339	(2)	N(1) - C(13)	1.344	(2)
C(11) - C(12)	1.393	(2)	C(11) - C(15)	1.395	(2)
C(11) - C(21)	1.486	(2)	C(12) - C(13)	1.388	(2)
C(14) - C(15)	1.392	(2)	N(2) - C(23)	1.341	(2)
N(2) - C(24)	1.343	(2)	C(21) - C(22)	1.391	(3)
C(21) - C(25)	1.397	(2)	C(22) - C(23)	1.392	(2)
C(24) - C(25)	1.390	(2)			

Bindungswinkel [°]

C(14) - N(1) - C(13)	117.8	(2)	C(14) - N(1) - Ni(1)	122.4	(2)
C(13) - N(1) - Ni(1)	119.8	(2)	C(12) - C(11) - C(15)	117.8	(2)
C(12) - C(11) - C(21)	121.0	(2)	C(15) - C(11) - C(21)	121.2	(2)
C(13) - C(12) - C(11)	119.3	(2)	N(1) - C(13) - C(12)	123.0	(2)
N(1) - C(14) - C(15)	122.9	(2)	C(14) - C(15) - C(11)	119.2	(2)
C(23) - N(2) - C(24)	118.0	(2)	C(23) - N(2) - Ni(2)	120.5	(2)
C(24) - N(2) - Ni(2)	121.5	(2)	C(22) - C(21) - C(25)	117.9	(2)
C(22) - C(21) - C(11)	121.0	(2)	C(25) - C(21) - C(11)	121.1	(2)
C(21) - C(22) - C(23)	119.4	(2)	N(2) - C(23) - C(22)	122.7	(2)
N(2) - C(24) - C(25)	122.9	(2)	C(24) - C(25) - C(21)	119.0	(2)

10.4.5 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[CuCl(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]**Tab. 1 Messprotokoll***Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[CuCl(μ ₂ -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]
Formel:	CuClC ₆ N ₂ H ₈
Kristall-Farbe, -Habitus:	roter, transparenter Block
Kristallformat:	0.2 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	207.13 g/mol
Raumgruppe:	orthorhombisch Fddd; IT – Nr.: 70
Berechnete Dichte:	1.766 g · cm ⁻³

F(000):	1664
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 138 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $26^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$
	a = 6.6411 (7) Å $\alpha = 90.00^\circ$
	b = 18.718 (3) Å $\beta = 90.00^\circ$
	c = 25.074 (3) Å $\gamma = 90.00^\circ$
	V = 3115.8 (11) Å ³
	Z = 16

Datensammlung

Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	28 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $-9 \leq h \leq 1$ $-26 \leq k \leq 12$ $-35 \leq l \leq 35$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 2 s / max.: 10 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.14 + 0.4 \cdot \tan \theta)^\circ$, (38 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.17°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	3050 gemessene Reflexe 267 systematische ausgelöschte Reflexe 1142 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1142 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 864 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	21.78
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0231$
Absorptionskorrektur:	nein; $\mu = 3.07 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6 C-, 2 N-, 1 Cl-, 1 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 48 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	23.79
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch) = 0.93 Å; d_{C-H} (methyl) = 0.96 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch}); U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(C_{methyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	keine
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0261 \cdot P)^2 + 4.2120 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.36 / Min.: -0.23 e/Å ³

R1 für 864 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0209
R1 für alle 1142 Reflexe		= 0.0425
wR2 für 864 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0507
wR2 für alle 1142 Reflexe		= 0.0554
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 0.969
Restrained GoF (Alle R.)		= 0.969
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 61 gefundenen Reflexen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 51 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	3750	5445 (1)	3750	32 (1)
Cl(1)	6250	6250	3401 (1)	38 (1)
N(1)	4589 (2)	5075 (1)	4458 (1)	25 (1)
C(1)	3302 (2)	4721 (1)	4779 (1)	25 (1)
C(2)	6266 (3)	5344 (1)	4679 (1)	27 (1)
C(3)	1439 (3)	4400 (1)	4545 (1)	37 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

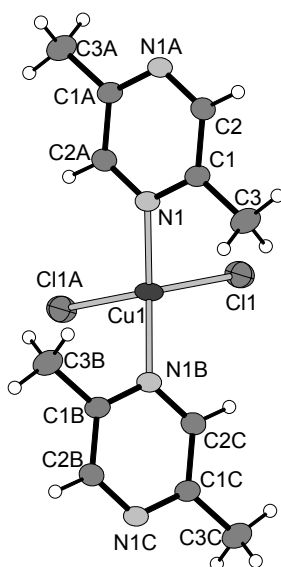
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	36 (1)	44 (1)	15 (1)	0	-5 (1)	0
Cl(1)	41 (1)	43 (1)	30 (1)	0	0	-16 (1)
N(1)	27 (1)	29 (1)	18 (1)	2 (1)	-3 (1)	5 (1)
C(1)	27 (1)	28 (1)	21 (1)	2 (1)	-4 (1)	3 (1)
C(2)	28 (1)	31 (1)	21 (1)	4 (1)	0 (1)	1 (1)
C(3)	34 (1)	45 (1)	33 (1)	3 (1)	-10 (1)	-6 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(2)	7178	5584	4461	32
H(3A)	625	4770	4391	56
H(3B)	692	4160	4819	56
H(3C)	1806	4062	4273	56



Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungslängen [Å]

Cu(1) - N(1)	1.9853 (12)	Cu (1) - Cl(1)	2.4068 (4)
N(1) - C(2A)	1.342 (2)	N(1) - C(1)	1.349 (2)
C(1) - C(2)	1.3942 (19)	C(1) - C(3)	1.496 (2)

Bindungswinkel [°]

N(1B) - Cu(1) - N(1)	139.22 (8)	N(1B) - Cu(1) - Cl(1)	94.95 (4)
N(1) - Cu(1) - Cl(1)	110.48 (4)	N(1B) - Cu(1) - Cl(1A)	110.48 (4)
N(1) - Cu(1) - Cl(1)	94.95 (4)	Cl(1) - Cu(1) - Cl(1A)	102.50 (2)
C(2) - N(1) - C(1)	117.68 (12)	N(1) - C(1) - C(2)	119.64 (15)
N(1) - C(1) - C(3)	119.16 (14)	C(2) - C(1) - C(3)	121.20 (15)
N(1) - C(2A) - C(1A)	122.67 (15)		

10.4.6 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[CuBr(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]
Formel:	CuBrC ₆ N ₂ H ₈
Kristall-Farbe, -Habitus:	orangener, transparenter Block
Kristallformat:	0.2 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	251.59 g/mol
Raumgruppe:	triklin P-1; IT – Nr.: 2
Berechnete Dichte:	2.049 g · cm ⁻³
F(000):	244
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 58 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 18° ≤ 2θ ≤ 32°
	a = 7.5597 (8) Å α = 66.267 (20) °
	b = 7.9154 (10) Å β = 72.952 (20) °
	c = 8.0435 (10) Å γ = 70.320 (20) °
	V = 407.87(8) Å ³
	Z = 2

Datensammlung

Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	38 Reflexe im Bereich von $18^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ $0 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 10$ $-9 \leq l \leq 10$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 2 s / max.: 10 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.0 + 0.4 \cdot \tan \theta)^\circ$, (40 Schritte a 0.04 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.2°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	1920 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 1782 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1782 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1131 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	12.38
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0541$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.3216, 0.3940, $\mu = 7.5 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6 C-, 2 N-, 1 Br-, 1 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 93 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	19.16
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch) = 0.93 Å; d_{C-H} (methyl) = 0.96 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch}); U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(C_{methyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	Keine
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0624 \cdot P)^2 + 0.0000 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 1.06/ Min.: -0.85 e/Å ³
R1 für 1131 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0477
R1 für alle 1782 Reflexe	= 0.1094
wR2 für 1131 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.1022
wR2 für alle 1782 Reflexe	= 0.1183
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 0.990
Restrained GoF (Alle R.)	= 0.990
Restraints	0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 16 gefundenen Reflexen im Bereich von $11^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 16 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Br(1)	6937 (1)	6591 (1)	3950 (1)	36 (1)
Cu(1)	6327 (1)	3384 (1)	6347 (1)	36 (1)
N(1)	8480 (7)	1325 (8)	5637 (8)	28 (1)
C(1)	8467 (9)	-510 (10)	6242 (10)	31 (2)
C(2)	10015 (9)	1816 (10)	4380 (11)	31 (2)
N(2)	5597 (7)	4178 (8)	8627 (8)	27 (1)
C(4)	3971 (9)	5588 (10)	8707 (10)	31 (2)
C(5)	6610 (9)	3607 (9)	9928 (10)	29 (2)
C(6)	8408 (11)	2037 (12)	9896 (13)	48 (2)
C(3)	6816 (11)	-1132 (11)	7636 (12)	45 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

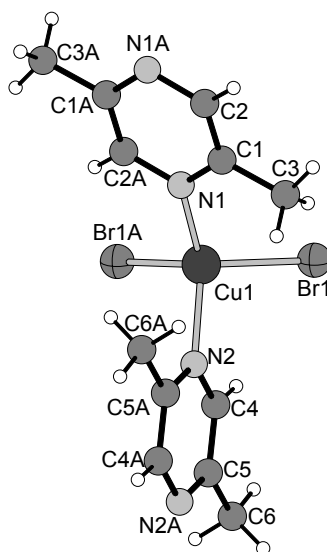
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br(1)	31 (1)	34 (1)	44 (1)	-16 (1)	-7 (1)	-7 (1)
Cu(1)	34 (1)	38 (1)	37 (1)	-27 (1)	1 (1)	0 (1)
N(1)	20 (3)	25 (3)	41 (3)	-18 (3)	-3 (2)	-1 (2)
C(1)	22 (3)	32 (4)	37 (4)	-14 (3)	-2 (3)	-3 (3)
C(2)	26 (3)	25 (3)	40 (4)	-18 (3)	3 (3)	-3 (3)
N(2)	28 (3)	26 (3)	25 (3)	-15 (2)	-2 (2)	1 (2)
C(4)	28 (3)	34 (4)	28 (4)	-17 (3)	-7 (3)	7 (3)
C(5)	28 (3)	30 (3)	33 (4)	-21 (3)	-6 (3)	0 (3)
C(6)	36 (4)	57 (5)	56 (5)	-38 (5)	-15 (4)	14 (4)
C(3)	38 (4)	38 (4)	49 (5)	-17 (4)	13 (4)	-14 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(2)	10055	3088	3911	37
H(4)	3226	6023	7810	38
H(6A)	8109	930	9944	72
H(6B)	8967	1729	10943	72
H(6C)	9296	2450	8780	72
H(3A)	6881	-1136	8812	67
H(3B)	6852	-2392	7735	67
H(3C)	5648	-268	7261	67

**Tab. 5 Geometrieparameter****Bindungslängen [\AA]**

Br(1) - Cu(1)	2.5405 (11)	Br(1A) - Cu(1)	2.5891(14)
Cu(1) - N(1)	2.012 (5)	Cu(1) - N(2)	2.041 (5)
N(1) - C(1)	1.336 (9)	N(1) - C(2A)	1.348 (9)
C(1) - C(2)	1.385 (9)	C(1) - C(3)	1.485 (10)
N(2A) - C(5)	1.320 (9)	N(2) - C(4)	1.359 (8)
C(4) - C(5)	1.377 (9)	C(5) - C(6)	1.503 (9)

Bindungswinkel [$^\circ$]

Br(1A) - Cu(1) - Br(1)	104.35 (4)	N1(1) - Cu(1) - N(2)	131.2 (2)
Br(1) - Cu(1) - N(2)	96.8 (2)	Br(1) - Cu(1) - N(1)	106.3 (2)
Br(1A) - Cu(1) - N(2)	100.2 (2)	Br(1A) - Cu(1) - N(1)	114.2 (2)
C(1) - N(1) - C(2A)	116.4 (5)	N(1) - C(1) - C(2)	120.7 (6)
N(1) - C(1) - C(3)	118.7 (6)	C(2) - C(1) - C(3)	120.6 (6)
N(1A) - C(2) - C(1)	122.9 (6)	C(5A) - N(2) - C(4)	116.8 (6)
N(2) - C(4) - C(5)	122.3 (6)	N(2) - C(5A) - C(4A)	121.0 (6)
N(2A) - C(5) - C(6)	118.3 (6)	C(4) - C(5) - C(6)	120.7 (6)

10.4.7 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Cu₂Br₂(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[Cu ₂ Br ₂ (μ ₂ -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]	
Formel:	Cu ₂ Br ₂ C ₆ H ₈ N ₂	
Kristall-Farbe, -Habitus:	orangener, transparenter Block	
Kristallformat:	0.04 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	395.04 g/mol	
Raumgruppe:	triklin P-1; IT – Nr.: 2	
Berechnete Dichte:	2.710 g · cm ³ .	
F(000):	186	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 3255 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 10° ≤ 2θ ≤ 56°	
	a = 4.0534 (5) Å	α = 111.113 (13) °
	b = 7.951 (1) Å	β = 93.818 (14) °
	c = 8.280 (1) Å	γ = 100.632 (14) °
	V = 242.09 (5) Å ³	
	Z = 1	

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 56° -5 ≤ h ≤ 5 -10 ≤ k ≤ 10 -10 ≤ l ≤ 10
Messbereich in Phi:	0-200 ° (333 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	18 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	785 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	1737 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 809 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 809 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 725 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	21.08
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0393
Absorptionskorrektur:	keine
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)		
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 C-, 1 N-, 1 Br, 1 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 4 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 57 Parameter full matrix verfeinert		
Reflexe pro Parameter:	14.19		
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch) = 0.93 Å); und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome		
LP-Korrektur:	Ja		
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.049(8)$		
Gewichtung:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0568 \cdot P)^2 + 0.000 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte:	Max.: 0.49/ Min.: -0.85 e/Å ³		
R1 für 725 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $		= 0.0308
R1 für alle 809 Reflexe			= 0.0360
wR2 für 725 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$		= 0.0811
wR2 für alle 809 Reflexe			= 0.0838
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$		= 1.05
Restrained GoF (Alle R.)			= 1.05
Restraints	0		

Bemerkungen:

Data collection and Data reduction: STOE IPDS-software package Graphics: SHELXTL PC XP;
Tables: SHELXL-97 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	2322 (2)	4039 (1)	3607 (1)	42 (1)
Br(1)	2152 (1)	4156 (1)	6670 (1)	32 (1)
N(1)	982 (9)	1606 (4)	1505 (4)	27 (1)
C(1)	-760 (11)	1574 (5)	59 (5)	28 (1)
C(2)	1767 (10)	22 (5)	1459 (5)	24 (1)
C(3)	3677 (13)	-3 (6)	3048 (6)	36 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

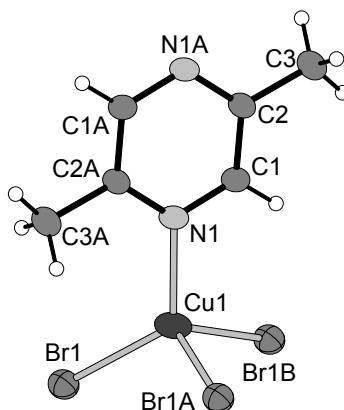
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	49 (1)	32 (1)	33 (1)	0 (1)	-5 (1)	7 (1)
Br(1)	32 (1)	32 (1)	30 (1)	9 (1)	4 (1)	10 (1)
N(1)	30 (2)	23 (1)	22 (1)	3 (1)	1 (1)	5 (1)
C(1)	35 (3)	22 (2)	24 (2)	5 (1)	1 (1)	6 (1)
C(2)	24 (3)	26 (2)	21 (2)	6 (1)	1 (1)	6 (1)
C(3)	43 (3)	35 (2)	26 (2)	9 (2)	-3 (2)	9 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1)	-1323	2658	66	34
H(3A)	5478	1086	3545	53
H(3B)	4614	-1082	2733	53
H(3C)	2169	-27	3890	53

**Tab. 5 Geometrieparameter****Bindungslängen [\AA]**

Br(1) - Cu(1)	2.5108 (8)	Cu(1) - Br(1A)	2.5001 (9)
Cu(1) - Br(1B)	2.5586 (8)	Cu(1) - N(1)	2.031 (3)
N(1) - C(1)	1.339 (5)	N(1A) - C(2)	1.343 (5)
C(3) - C(2)	1.490 (5)	C(2) - C(1)	1.396 (5)

Bindungswinkel [$^\circ$]

N(1) - Cu(1) - Br(1)	121.47 (10)	N(1) - Cu(1) - Br(1A)	109.08 (10)
N(1) - Cu(1) - Br(1B)	105.34 (10)	Br(1) - Cu(1) - Br(1A)	111.56 (3)
Br(1) - Cu(1) - Br(1B)	101.43 (3)	Br(1A) - Cu(1) - Br(1B)	106.50 (3)
C(1) - N(1) - C(2A)	117.5 (3)	N(1) - C(2) - C(1A)	119.9 (3)
N(1A) - C(2) - C(3)	119.1 (3)	C(1) - C(2) - C(3)	121.0 (4)
N(1) - C(1) - C(2)	122.7 (4)		

10.4.8 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Cu₂I₂(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]**Tab. 1 Messprotokoll***Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[Cu ₂ I ₂ (μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]
Formel:	Cu ₂ I ₂ C ₆ N ₂ H ₈
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelber, transparenter Block
Kristallformat:	0.2 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	489.02 g/mol
Raumgruppe:	triklin P-1; IT – Nr.: 2
Berechnete Dichte:	3.1266 g · cm ⁻³
F(000):	222
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 80 Reflexlagen im Winkelbereich

zwischen $22^\circ \leq 2\theta \leq 39^\circ$
 $a = 4.2937(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 110.87(2)^\circ$
 $b = 8.182(2) \text{ \AA}$ $\beta = 102.18(2)^\circ$
 $c = 8.216(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.54(2)^\circ$
 $V = 259.80(9) \text{ \AA}^3$
 $Z = 1$

Datensammlung

Gerät: PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
 Strahlung: Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
 Messtemperatur: RT
 Orientierungsmatrix: 22 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
 Messbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
 $0 \leq h \leq 6$
 $-11 \leq k \leq 11$
 $-11 \leq l \leq 11$
 Messmodus: ω - θ -Scan
 Messzeit: min.: 0.8 s / max.: 4 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
 Scanbreite: $(1.2 + 0.4 \cdot \tan \theta)^\circ$, (40 Schritte a 0.03 Grad)
 Intensitätskontrolle: 4 Kontrollreflexe alle 4 h
 Intensitätskorrektur: Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
 Orientierungskontrolle: bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe: 1703 gemessene Reflexe
 0 systematische ausgelöschte Reflexe
 1514 unabhängige Reflexe
 0 unterdrückte Reflexe
 1514 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
 1312 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
 Durchschnittliches $I/\sigma(I)$: 31.09
 $R_{\text{int.}}$: $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0359$
 Absorptionskorrektur: Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.7563, 0.9362, $\mu = 9.98 \text{ mm}^{-1}$
 Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)
 Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
 Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 6 C-, 2 N-, 2 I-, 2 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter
 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter
 57 Parameter full matrix verfeinert
 Reflexe pro Parameter: 26.56
 Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}$ (aromatisch) = 0.93 \AA ; $d_{\text{C-H}}$ (methyl) = 0.96 \AA) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch})$; $U_{\text{iso}} = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
 Atomformfaktoren: Für Neutralatome
 LP-Korrektur: Ja
 Extinktionskorrektur: $F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0079(16)$
 Gewichtung: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0375 \cdot P)^2 + 0.1348 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
 Shift/Error: ≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
 Restelektronendichte: Max.: 0.36 / Min.: -0.23 e/\AA^3
 $R1$ für 1312 $F_o > 4\sigma(F_o)$ $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.0231$
 $R1$ für alle 1514 Reflexe $= 0.0334$

wR2 für 1312 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0600
wR2 für alle 1514 Reflexe		= 0.0626
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.037
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.037
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 17 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 17 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
I(1)	7036 (1)	6849 (1)	9138 (1)	29 (1)
Cu(1)	7446 (1)	3595 (1)	9067 (1)	37 (1)
N(1)	6023 (7)	1492 (4)	6615 (4)	27 (1)
C(1)	6906 (8)	1469 (4)	5121 (4)	25 (1)
C(2)	4162 (9)	36 (5)	6466 (5)	29 (1)
C(3)	8977 (10)	3049 (5)	5212 (5)	34 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

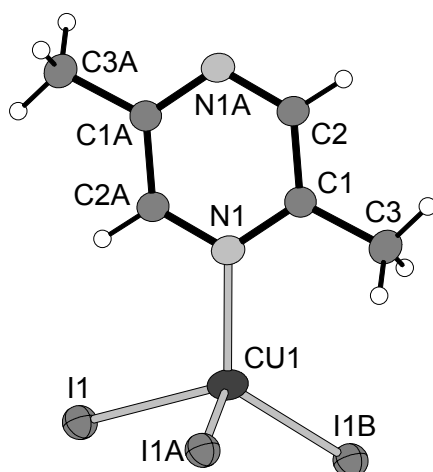
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	28 (1)	30 (1)	29 (1)	10 (1)	9 (1)	4 (1)
Cu(1)	41 (1)	31 (1)	28 (1)	2 (1)	4 (1)	-2 (1)
N(1)	31 (1)	23 (1)	23 (1)	5 (1)	5 (1)	1 (1)
C(1)	26 (2)	25 (2)	23 (1)	8 (1)	6 (1)	2 (1)
C(2)	36 (2)	23 (2)	23 (1)	6 (1)	7 (1)	0 (1)
C(3)	41 (2)	27 (2)	31 (2)	8 (1)	12 (2)	-3 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(2)	3539	25	7480	34
H(3A)	7741	3990	5293	51
H(3B)	9755	2757	4147	51
H(3C)	10777	3426	6255	51



Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungslängen [Å]

I(1) - Cu(1A)	2.6395	(8)	I(1) - Cu(1)	2.6628	(8)
I(1) - Cu(1B)	2.7343	(7)	Cu(1) - I(1A)	2.6395	(8)
Cu(1) - I(1B)	2.7343	(7)	Cu(1) - N(1)	2.058	(3)
N(1) - C(2)	1.332	(4)	N(1) - C(1)	1.353	(4)
C(1) - C(2A)	1.393	(4)	C(1) - C(3)	1.479	(5)

Bindungswinkel [°]

Cu(1) - I(1) - Cu(1A)	63.20	(2)	Cu(1A) - I(1) - Cu(1B)	106.06	(2)
Cu(1) - I(1) - Cu(1B)	78.47	(2)	N(1) - Cu(1) - I(1A)	107.65	(9)
N(1) - Cu(1) - I(1)	118.41	(9)	I(1A) - Cu(1) - I(1)	116.80	(2)
N(1) - Cu(1) - I(1B)	104.75	(9)	I(1A) - Cu(1) - I(1B)	106.06	(2)
I(1) - Cu(1) - I(1B)	101.53	(2)	C(2) - N(1) - Cu(1)	119.1	(2)
C(1) - N(1) - Cu(1)	124.1	(2)	C(2) - N(1) - C(1)	116.9	(3)
N(1) - C(1) - C(2A)	119.3	(3)	N(1) - C(1) - C(3)	119.1	(3)
C(2A) - C(1) - C(3)	121.6	(3)	N(1) - C(2) - C(1A)	123.8	(3)

10.4.9 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[CuBr(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[CuBr(μ ₂ -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]	
Formel:	CuBrC ₆ N ₂ H ₈	
Kristall-Farbe, -Habitus:	orangener, transparenter Block	
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	251.59 g/mol	
Raumgruppe:	orthorhombisch Pbc _a ; IT – Nr.: 61	
Berechnete Dichte:	2.231 g · cm ⁻³	
F(000):	976	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 140 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 24° ≤ 2θ ≤ 38°	
a =	11.4588 (23) Å	α = 90.00 °
b =	9.7078 (11) Å	β = 90.00 °
c =	13.4681 (39) Å	γ = 90.00 °

$$V = 1498.2(6) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 8$$

Datensammlung

Gerät:	PW 11004-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	28 Reflexe im Bereich von $21^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $-16 \leq h \leq 1$ $-13 \leq k \leq 1$ $-1 \leq l \leq 18$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.5 s / max.: 2.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	3216 gemessene Reflexe 395 systematische ausgelöschte Reflexe 2186 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 2186 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1681 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	21.73
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0307$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.3018, 0.3638; $\mu = 8.17 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6 C-, 2 N-, 1 Br-, 1 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 94 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	23.26
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}$ (aromatisch) = 0.93 \AA ; $d_{\text{C-H}}$ (methyl) = 0.96 \AA) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{aromatisch}})$; $U_{\text{iso}} = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{methyl}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0036(4)$
Gewichtung:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0467 \cdot P)^2 + 0.697 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.72 / Min.: -0.87 e/\AA^3
R1 für 1681 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0320
R1 für alle 2186 Reflexe	= 0.0567
wR2 für 1681 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.0779
wR2 für alle 2186 Reflexe	= 0.0847
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.048

Restrainted GoF (Alle R.) = 1.048
 Restraints 0

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
 Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 17 gefundenen Reflexen im Bereich von $11^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 17 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	4664 (1)	5738 (1)	6088 (1)	30 (1)
Br(1)	5072 (1)	6841 (1)	4481 (1)	28 (1)
N(1)	6050 (2)	5955 (2)	7073 (2)	20 (1)
C(1)	6095 (2)	5307 (3)	7951 (2)	19 (1)
C(2)	7088 (2)	5406 (3)	8561 (2)	22 (1)
N(2)	8046 (2)	6080 (3)	8260 (2)	22 (1)
C(3)	7977 (2)	6744 (3)	7382 (2)	24 (1)
C(4)	6988 (2)	6702 (3)	6812 (2)	23 (1)
C(5)	5068 (3)	4461 (3)	8250 (2)	28 (1)
C(6)	7101 (3)	4799 (4)	9578 (2)	37 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

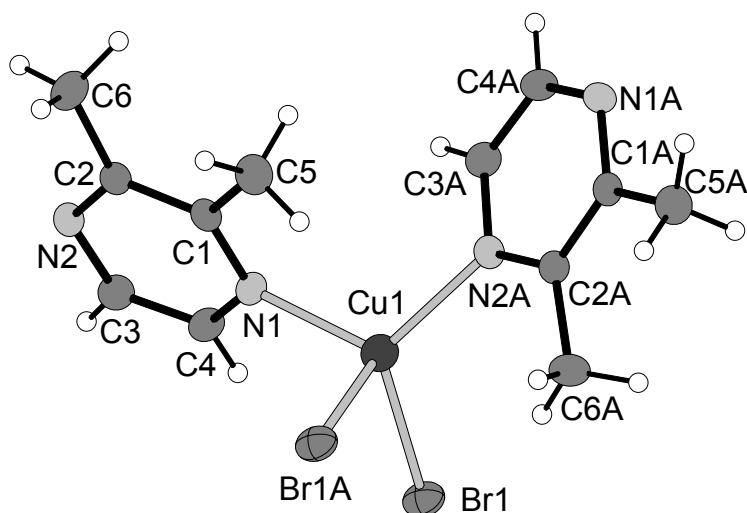
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	24 (1)	40 (1)	26 (1)	1 (1)	0 (1)	-3 (1)
Br(1)	41 (1)	22 (1)	22 (1)	3 (1)	0 (1)	3 (1)
N(1)	19 (1)	22 (1)	19 (1)	1 (1)	-3 (1)	-1 (1)
C(1)	19 (1)	17 (1)	22 (1)	2 (1)	3 (1)	2 (1)
C(2)	19 (1)	25 (1)	21 (1)	1 (1)	1 (1)	3 (1)
N(2)	16 (1)	28 (1)	22 (1)	1 (1)	0 (1)	0 (1)
C(3)	22 (1)	27 (1)	24 (1)	4 (1)	2 (1)	-5 (1)
C(4)	26 (1)	25 (1)	20 (1)	5 (1)	0 (1)	-2 (1)
C(5)	23 (1)	29 (1)	31 (1)	7 (1)	3 (1)	-4 (1)
C(6)	27 (2)	60 (2)	23 (2)	16 (2)	0 (1)	-1 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(3)	8618	7242	7158	29
H(4)	6965	7208	6225	28
H(5A)	4592	4977	8704	42
H(5B)	5333	3632	8568	42
H(5C)	4619	4229	7672	42
H(6A)	7739	5181	9949	55
H(6B)	7193	3818	9531	55
H(6C)	6380	5007	9907	55



Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungslängen [Å]

Cu(1) - N(2A)	2.077 (2)	Cu(1) - N(1)	2.080 (2)
Cu(1) - Br(1)	2.4602 (7)	Cu(1) - Br(1A)	2.6358(6)
N(1) - C(1)	1.341 (3)	N(1) - C(4)	1.343 (4)
C(1) - C(2)	1.407 (4)	C(1) - C(5)	1.491 (4)
C(2) - N(2)	1.341 (4)	C(2) - C(6)	1.491 (4)
N(2) - C(3)	1.349 (4)	C(3) - C(4)	1.370 (4)

Bindungswinkel [°]

N(2A) - Cu(1) - N(1)	113.34 (10)	N(2A) - Cu(1) - Br(1)	118.14 (7)
N(1) - Cu(1) - Br(1)	111.79 (7)	N(2A) - Cu(1) - Br(1A)	112.15 (7)
N(1) - Cu(1) - Br(1A)	101.21 (7)	Br(1) - Cu(1) - Br(1A)	97.80 (2)
C(1) - N(1) - C(4)	117.0 (2)	N(1) - C(1) - C(2)	121.0 (2)
N(1) - C(1) - C(5)	117.8 (2)	C(2) - C(1) - C(5)	121.2 (2)
N(2) - C(2) - C(1)	121.3 (3)	N(2) - C(2) - C(6)	117.5 (3)
C(1) - C(2) - C(6)	121.2 (3)	C(2) - N(2) - C(3)	116.7 (2)
N(2) - C(3) - C(4)	121.8 (3)	N(1) - C(4) - C(3)	122.1 (3)

10.4.10 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[Cu₂I₂(μ₂-2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[Cu ₂ I ₂ (μ ₂ -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]
Formel:	Cu ₂ I ₂ C ₆ N ₂ H ₈
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelber, transparenter Block
Kristallformat:	0.07 mm · 0.08 mm · 0.12 mm
Molekulargewicht:	489.02 g/mol
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /n; IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	3.180 g/cm ³
F(000):	888.0
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 99 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 20° ≤ 2θ ≤ 34°

a = 4.3210 (9) Å α = 90 °
 b = 17.974 (4) Å β = 92.63 (3)°
 c = 13.167 (3) Å γ = 90 °
 V = 1021.5 (4) Å³
 Z = 4

Datensammlung

Gerät: AED2- 4-Kreis-Diffraktometer
 Strahlung: Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
 Messtemperatur: RT
 Orientierungsmatrix: 27 Reflexe im Bereich von 21° ≤ 2θ ≤ 27°
 Messbereich: 3° ≤ 2θ ≤ 58°
 -0 ≤ h ≤ 5
 -22 ≤ k ≤ 2
 -16 ≤ l ≤ 16
 Messmodus: ω-θ-Scan
 Messzeit: min.: 1 s / max.: 6 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
 Scanbreite: (1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
 Intensitätskontrolle: 4 Kontrollreflexe alle 6 h
 Intensitätskorrektur: Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
 Orientierungskontrolle: bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe: 2949 gemessene Reflexe
 90 systematisch ausgelöschte Reflexe
 2238 unabhängige Reflexe
 0 unterdrückte Reflexe
 2238 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
 1592 unabhängige Reflexe mit Fo>4σ(Fo)
 Durchschnittliches I/σ(I) 16.7
 R_{int}: Σ |F_o²-(F_o²)_{mean}| / [ΣF_o²] = 0.0371
 Absorptionskorrektur: keine; μ = 10.15 mm⁻¹.
 Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F² (SHELXL-97)
 Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 6C-, 2N -,2 I -,2 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter
 8 H-Atom(e) isotrope Auslenkungsparameter
 111 Parameter full matrix verfeinert
 Reflexe pro Parameter: 20.2
 Wasserstoffatome: Eine Differenzfourier nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Diese wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H}(aromatisch) = 0.93 Å; d_{C-H}(methyl)= 0.96Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U_{iso} = 1.2 × U_{eq}(C_{aromatisch}); U_{iso} = 1.5 × U_{eq}(C_{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert.
 Atomformfaktoren: Für Neutralatome
 LP-Korrektur: Ja
 Extinktionskorrektur: keine
 Gewichtung: w = 1/[σ²(F_o²) + (0.0421 · P)² + 0.8077 · P]; P = (Max (F_o²,0) + 2 · F_c²) / 3
 Shift/Error: ≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
 Restelektronendichte: Max.: 1.17/ Min.: -0.86 e/Å³
 R1 für 1592 Fo>4σ(Fo) R1 = Σ | |Fo| - |Fc| | / Σ |Fo| = 0.0325
 R1 für alle 2238 Reflexe = 0.0700

wR2 für 1592 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0723
wR2 für alle 2238 Reflexe		= 0.0800
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 0.996
Restrained GoF (Alle R.)		= 0.996
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 30 gefundenen Reflexen im Bereich von $11^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 15 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	1258 (2)	4429 (1)	7078 (1)	37 (1)
Cu(2)	4908 (2)	3247 (1)	7665 (1)	35 (1)
I(1)	145 (1)	3637 (1)	8754 (1)	29 (1)
I(2)	5927 (1)	4028 (1)	5992 (1)	28 (1)
N(1)	1095 (14)	5566 (3)	7235 (4)	28 (1)
C(1)	-638 (17)	5951 (4)	6550 (6)	34 (2)
C(4)	2606 (15)	5944 (4)	7983 (5)	27 (1)
C(3)	2280 (16)	6731 (4)	8048 (5)	26 (1)
C(5)	4553 (17)	5523 (4)	8755 (6)	36 (2)
C(2)	-964 (19)	6707 (4)	6622 (6)	36 (2)
N(2)	462 (14)	7106 (3)	7370 (4)	27 (1)
C(6)	3889 (17)	7167 (4)	8875 (6)	33 (2)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

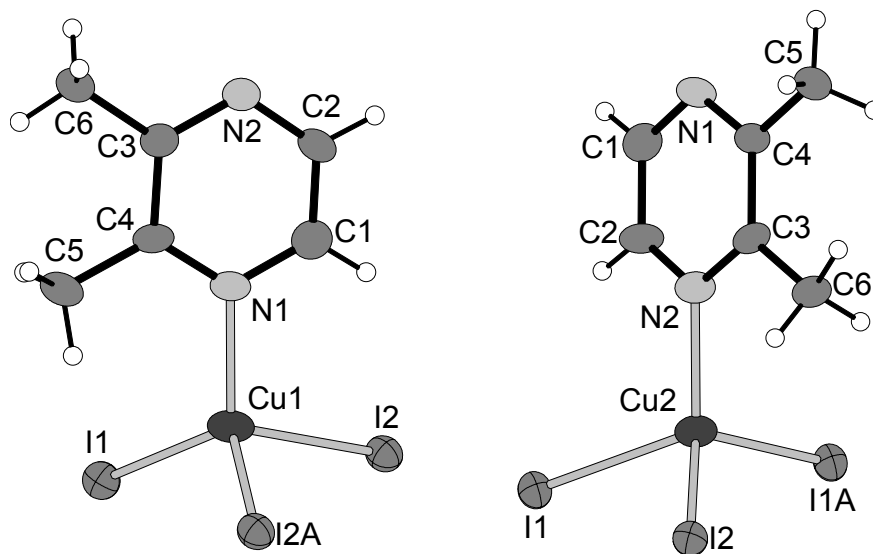
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I(1)	24 (1)	30 (1)	31 (1)	1 (1)	2 (1)	-1 (1)
I(2)	26 (1)	27 (1)	31 (1)	2 (1)	1 (1)	-1 (1)
Cu(2)	39 (1)	21 (1)	45 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)
Cu(1)	41 (1)	22 (1)	48 (1)	-2 (1)	4 (1)	3 (1)
N(1)	33 (3)	20 (3)	32 (3)	-1 (2)	6 (3)	5 (3)
C(1)	34 (4)	31 (4)	36 (4)	-2 (3)	1 (3)	-3 (3)
C(4)	26 (3)	20 (3)	34 (4)	-5 (3)	6 (3)	2 (3)
C(3)	31 (3)	19 (3)	29 (4)	2 (3)	4 (3)	-6 (3)
C(5)	31 (4)	24 (3)	51 (5)	1 (3)	-7 (4)	5 (3)
C(2)	46 (4)	18 (3)	41 (4)	5 (3)	-11 (4)	1 (3)
N(2)	35 (3)	21 (3)	26 (3)	2 (2)	6 (2)	0 (2)
C(6)	36 (4)	20 (3)	41 (4)	2 (3)	-9 (3)	-2 (3)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1)	-1645	5699	6013	40
H(5B)	3491	5493	9379	54
H(5C)	6494	5775	8876	54
H(5A)	4923	5030	8507	54
H(2)	-2215	6954	6137	43
H(6C)	5530	7453	8600	49
H(6C)	4739	6833	9385	49
H(6A)	2438	7496	9175	49



Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungslängen [\AA]

Cu(1) - N(1)	2.056 (6)	Cu(1) - I(2A)	2.7515 (13)
Cu(2) - N(2)	2.058 (6)	Cu(2) - I(1A)	2.7146 (13)
I(1) - Cu(2)	2.6556 (13)	I(1) - Cu(1)	2.6887 (12)
I(2) - Cu(1)	2.6271 (13)	I(2) - Cu(2)	2.6663 (12)
N(1) - C(4)	1.337 (9)	N(1) - C(4)	1.342 (9)
C(1) - C(2)	1.371 (10)	C(4) - C(3)	1.424 (9)
C(4) - C(5)	1.495 (10)	C(3) - N(2)	1.342 (9)
C(3) - C(6)	1.489 (9)	C(2) - N(2)	1.344 (9)

Bindungswinkel [$^\circ$]

N(1) - Cu(1) - I(2)	110.99 (17)	N(1) - Cu(1) - I(1)	115.86 (17)
I(2) - Cu(1) - I(1)	118.20 (4)	N(1) - Cu(1) - I(2A)	106.31 (17)
I(2) - Cu(1) - I(2A)	106.88 (4)	I(1) - Cu(1) - I(2A)	96.38 (4)
N(2) - Cu(2) - I(1)	102.34 (16)	N(2) - Cu(2) - I(2)	121.42 (16)
I(1) - Cu(2) - I(2)	117.98 (4)	N(2) - Cu(2) - I(1A)	109.33 (17)
I(1) - Cu(2) - I(1A)	107.14 (4)	I(2) - Cu(2) - I(1A)	97.80 (4)
C(1) - N(1) - C(4)	118.2 (6)	N(1) - C(1) - C(2)	121.4 (7)
N(1) - C(4) - C(3)	120.0 (6)	N(1) - C(4) - C(5)	118.8 (6)
C(3) - C(4) - C(5)	121.1 (6)	N(2) - C(3) - C(4)	121.0 (6)
N(2) - C(3) - C(6)	117.5 (6)	C(4) - C(3) - C(6)	121.5 (6)
N(2) - C(2) - C(1)	122.3 (7)	C(3) - N(2) - C(2)	117.0 (6)

10.4.11 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[CuI(μ -2,6-dimethylpyrazin-N)]

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[CuI(μ -2,6-dimethylpyrazin-N)]	
Formel:	CuIC ₆ N ₂ H ₈	
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelber, transparenter Block	
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	298.58 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /c; IT – Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	2.293 g · cm ³	
F(000):	560	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 100 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 30° ≤ 2θ ≤ 39°	
	a = 4.1674 (4) Å	α = 90.00 °
	b = 27.449 (3) Å	β = 97.264 (11) °
	c = 7.6210 (9) Å	γ = 90.00 °
	V = 864.77(16) Å ³	
	Z = 4	
Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer	
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator	
Messtemperatur:	RT	
Orientierungsmatrix:	28 Reflexe im Bereich von 21° ≤ 2θ ≤ 31°	
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 60° -0 ≤ h ≤ 5 -38 ≤ k ≤ 32 -10 ≤ l ≤ 10	
Messmodus:	ω-θ-Scan	
Messzeit:	min.: 0.5 s / max.: 2.0 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)	
Scanbreite:	(1.2 + 0.35 · tan θ)°, (40 Schritte a 0.03 Grad)	
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h	
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe	
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°	

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	5530 gemessene Reflexe	
	83 systematische ausgelöschte Reflexe	
	2517 unabhängige Reflexe	
	0 unterdrückte Reflexe	
	2517 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	2113 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)	
Durchschnittliches I/σ(I)	28.04	
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0155	
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.3626, 0.4641; μ = 6.02 mm ⁻¹	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-93)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	3 C-, 1 N-, 1 I-, 1 Cu-Atom(e)	anisotrope Auslenkungsparameter
	4 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter

	94 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	26,78	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch) = 0.93 Å; d_{C-H} (methyl) = 0.96 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch})$; $U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(C_{methyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = kFc[1+0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0038(5)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0395 \cdot P)^2 + 0.3963 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.02/ Min.: -0.92 e/Å ³	
R1 für 2113 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0286
R1 für alle 2517 Reflexe		= 0.0379
wR2 für 2113 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0712
wR2 für alle 2517 Reflexe		= 0.0736
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.114
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.114
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 21 gefundenen Reflexen im Bereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 18 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	7879 (1)	4809 (1)	1055 (1)	45 (1)
I(1)	3171 (1)	5275 (1)	2414 (1)	40 (1)
N(1)	8031 (7)	4118 (1)	2108 (3)	42 (1)
C(1)	9577 (9)	4025 (1)	3709 (4)	44 (1)
C(2)	9493 (9)	3564 (1)	4479 (4)	46 (1)
N(2)	7854 (8)	3198 (1)	3616 (4)	53 (1)
C(3)	6302 (10)	3291 (1)	2001 (5)	51 (1)
C(4)	6400 (10)	3752 (1)	1271 (4)	48 (1)
C(5)	11195 (12)	3466 (2)	6280 (5)	63 (1)
C(6)	4496 (14)	2879 (2)	1034 (6)	77 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

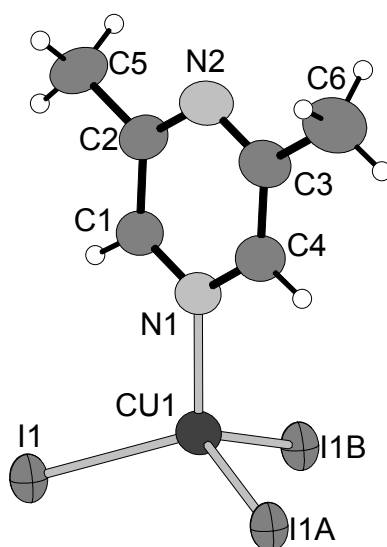
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	46 (1)	42 (1)	49 (1)	3 (1)	5 (1)	-2 (1)
I(1)	31 (1)	49 (1)	40 (1)	-6 (1)	5 (1)	-2 (1)
N(1)	47 (1)	36 (1)	43 (1)	1 (1)	6 (1)	-1 (1)
C(1)	49 (2)	38 (2)	44 (2)	-2 (1)	5 (1)	0 (1)
C(2)	51 (2)	42 (2)	45 (2)	1 (1)	5 (1)	5 (1)
N(2)	64 (2)	36 (1)	59 (2)	2 (1)	9 (2)	1 (1)
C(3)	60 (2)	40 (2)	55 (2)	-4 (2)	9 (2)	-4 (2)
C(4)	57 (2)	43 (2)	44 (2)	-2 (1)	4 (1)	-3 (2)
C(5)	78 (3)	54 (2)	55 (2)	11 (2)	-5 (2)	5 (2)
C(6)	101 (4)	43 (2)	82 (3)	-10 (2)	-4 (3)	-16 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1)	10742	4272	4332	53
H(4)	5285	3807	153	58
H(5A)	9670	3349	7027	95
H(5B)	12173	3761	6766	95
H(5C)	12839	3224	6209	95
H(6A)	6007	2657	611	115
H(6B)	3071	3005	51	115
H(6C)	3253	2710	1822	115

**Tab. 5** Geometrieparameter**Bindungslängen [\AA]**

Cu(1) - N(1)	2.057 (3)	Cu(1) - I(1A)	2.6346 (6)
Cu(1) - I(1)	2.6589 (6)	Cu(1) - I(1B)	2.6445 (5)
N(1) - C(1)	1.331 (4)	N(1) - C(4)	1.331 (4)
C(1) - C(2)	1.397 (5)	C(2) - N(2)	1.340 (4)
C(2) - C(5)	1.487 (5)	N(2) - C(3)	1.341 (5)
C(3) - C(4)	1.383 (5)	C(3) - C(6)	1.501 (5)

Bindungswinkel [°]

N(1) - Cu(1) - I(1A)	107.64	(8)	N(1) - Cu(1) - I(1B)	108.06	(8)
I(1A) - Cu(1) - I(1B)	117.391	(19)	N(1) - Cu(1) - I(1)	106.21	(8)
I(1A) - Cu(1) - I(1)	113.326	(19)	I(1B) - Cu(1) - I(1)	103.588	(18)
C(1) - N(1) - C(4)	116.8	(3)	N(1) - C(1) - C(2)	121.7	(3)
N(2) - C(2) - C(1)	120.8	(3)	N(2) - C(2) - C(5)	118.1	(3)
C(1) - C(2) - C(5)	121.1	(3)	C(2) - N(2) - C(3)	117.6	(3)
N(2) - C(3) - C(4)	120.6	(3)	N(2) - C(3) - C(6)	117.4	(3)
C(4) - C(3) - C(6)	122.0	(4)	N(1) - C(4) - C(3)	122.5	(3)

10.4.12 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)	
Formel:	CuSCNC ₆ N ₂ H ₈	
Kristall-Farbe, -Habitus:	orangener, transparenter Block	
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	351.38 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin C2/c; IT – Nr.: 15	
Berechnete Dichte:	2.056 g · cm ⁻³	
F(000):	696	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7278 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $6^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$	
	a = 13.7369 (9) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 7.6683 (4) Å	$\beta = 104.452 (7)^\circ$
	c = 11.1280 (7) Å	$\gamma = 90.00^\circ$
	V = 1135.07 (12) Å ³	
	Z = 4	

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ -18 $\leq h \leq 18$ -10 $\leq k \leq 10$ -14 $\leq l \leq 14$
Messbereich in Phi:	0-200 ° (333 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	50 mm
Indizierung:	564 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	5466 gemessene Reflexe 222 systematische ausgelöschte Reflexe 1371 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1371 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1093 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	21.08
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0401$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.5161, 0.6355; $\mu = 4.09 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 7 C-, 3 N-, 1 S-, 1 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 75 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	18.28
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromatisch}) = 0.93 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(\text{Caromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0059(12)$
Gewichtung:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0509 \cdot P)^2 + 2.5823 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.68 / Min.: -0.89 $e/\text{\AA}^3$
R1 für 1093 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0382
R1 für alle 1371 Reflexe	= 0.0529
wR2 für 1093 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.0920
wR2 für alle 1371 Reflexe	= 0.0993
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.089
Restraint GoF (Alle R.)	= 1.089
Restraints	0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	3203 (1)	6198 (1)	4768 (1)	39 (1)
S(1)	1778 (1)	5650 (1)	5705 (1)	31 (1)
N(2)	2782 (3)	4950 (5)	8175 (3)	38 (1)
C(4)	2368 (2)	5279 (5)	7169 (3)	28 (1)
N(1)	4358 (2)	6089 (4)	6314 (3)	27 (1)
C(1)	4672 (2)	4601 (4)	6893 (3)	25 (1)
C(2)	4688 (3)	7586 (5)	6912 (3)	39 (1)
C(3)	4303 (3)	2937 (5)	6231 (4)	37 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

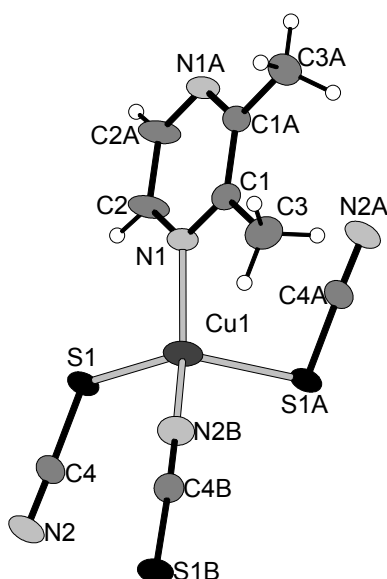
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	41 (1)	51 (1)	18 (1)	-7 (1)	-5 (1)	-3 (1)
S(1)	35 (1)	36 (1)	17 (1)	5 (1)	-2 (1)	-2 (1)
N(2)	42 (2)	51 (2)	19 (1)	10 (1)	3 (1)	6 (2)
C(4)	30 (2)	31 (2)	24 (2)	5 (1)	7 (1)	3 (1)
N(1)	27 (1)	29 (2)	20 (1)	0 (1)	-4 (1)	-2 (1)
C(1)	23 (1)	28 (2)	25 (2)	-3 (1)	4 (1)	-2 (1)
C(2)	50 (2)	26 (2)	28 (2)	2 (1)	-17 (2)	-1 (2)
C(3)	39 (2)	30 (2)	40 (2)	-10 (2)	3 (2)	-3 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(2)	4489	8645	6519	47
H(3A)	3955	3190	5389	56
H(3B)	3853	2367	6641	56
H(3C)	4864	2187	6240	56

**Tab. 5** Geometrieparameter**Bindungslängen [\AA]**

Cu(1) - N(2B)	1.933 (3)	Cu(1) - N(1)	2.031 (3)
Cu(1) - S(1)	2.4729(11)	Cu(1) - S(1A)	2.4754 (11)
S(1) - C(4)	1.654 (3)	N(2) - C(4)	1.150 (5)
N(1) - C(1)	1.329 (4)	N(1) - C(2)	1.347 (5)
C(1) - C(1A)	1.424 (6)	C(1) - C(3)	1.497 (5)
C(2) - C(2A)	1.374 (6)		

Bindungswinkel [°]

N(2B) - Cu(1) - N(1)	138.60 (14)	N(2B) - Cu(1) - S(1)	102.83 (11)
N(1) - Cu(1) - S(1)	99.74 (9)	N(2B) - Cu(1) - S(1A)	105.45 (12)
N(1) - Cu(1) - S(1A)	99.92 (9)	S(1) - Cu(1) - S(1A)	107.87 (3)
N(1) - Cu(1) - Cu(1A)	106.86 (9)	N(2) - C(4) - S(1)	177.2 (4)
C(1) - N(1) - C(2)	117.7 (3)	N(1) - C(1) - C(1A)	120.78 (18)
N(1) - C(1) - C(3)	117.7 (3)	C(1A) - C(1) - C(3)	121.5 (2)
N(1) - C(2) - C(2A)	121.56 (19)		

10.4.13 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)
Formel:	$\text{Cu}_2(\text{SCN})_2\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8$
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelber, transparenter Block
Kristallformat:	0.2 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	351.38 g/mol
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /n; IT – Nr.: 14
Berechnete Dichte:	2.021 g · cm ⁻³
F(000):	348
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 92 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $10^\circ \leq 2\theta \leq 17^\circ$ $a = 5.7093 (10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.9441 (8) \text{ \AA}$ $\beta = 93.497 (18)^\circ$ $c = 14.5919 (28) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 577.43(16) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$

Datensammlung

Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	31 Reflexe im Bereich von $21^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ $0 \leq h \leq 5$ $-8 \leq k \leq 1$ $-17 \leq l \leq 17$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 2 s / max.: 8 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.05 + 0.4 \cdot \tan \theta)^\circ$, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 5 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.16°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	1336 gemessene Reflexe 87 systematische ausgelöschte Reflexe 969 unabhängige Reflexe
----------	--

	0	unterdrückte Reflexe
	969	unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	769	unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	24.59	
$R_{int.}$	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0265$	
Absorptionskorrektur:	$\mu = 4.02 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 4 C-, 2 N-, 1 S-, 1 Cu-Atom(e) 4 H-Atome 74 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	13.1	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromatisch}) = 0.93 \text{ \AA}$; $d_{C-H}(\text{methyl}) = 0.96 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(\text{Caromatisch})$; $U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(\text{Cmethyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	Keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0292 \cdot P)^2 + 0.5472 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: $0.42 / \text{Min.}: -0.36 \text{ e/\AA}^3$	
R1 für 769 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0269
R1 für alle 969 Reflexe		= 0.0461
wR2 für 769 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0626
wR2 für alle 969 Reflexe		= 0.0673
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.057
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.057
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 17 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 8 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	1110 (1)	3394 (1)	8292 (1)	41 (1)
C(1)	4820 (7)	5817 (5)	9178 (2)	39 (1)
N(1)	3209 (5)	4469 (4)	9353 (2)	34 (1)
C(2)	6611 (7)	6364 (5)	9817 (2)	35 (1)
C(3)	8357 (7)	7890 (6)	9585 (3)	47 (1)
S(2)	3533 (2)	643 (1)	7961 (1)	37 (1)
C(4)	6155 (7)	1672 (5)	8085 (2)	32 (1)
N(2)	7958 (6)	2401 (5)	8203 (2)	41 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

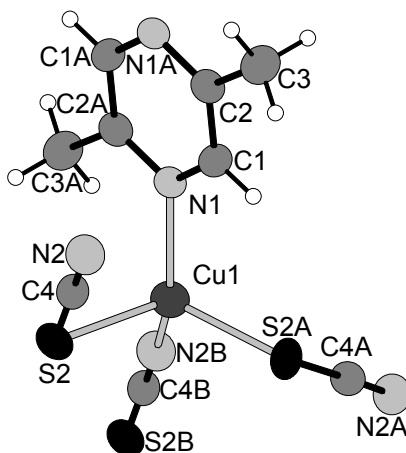
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	27 (1)	42 (1)	52 (1)	-3 (1)	-10 (1)	-6 (1)
C(1)	48 (3)	33 (2)	34 (2)	3 (2)	-7 (2)	-4 (2)
N(1)	36 (2)	28 (1)	37 (2)	-2 (1)	-8 (1)	-4 (1)
C(2)	32 (2)	31 (2)	40 (2)	-3 (2)	-3 (2)	-2 (2)
C(3)	44 (3)	45 (2)	51 (2)	8 (2)	-12 (2)	-16 (2)
S(2)	23 (1)	34 (1)	54 (1)	-9 (1)	-6 (1)	-1 (1)
C(4)	25 (3)	33 (2)	38 (2)	0 (2)	-1 (2)	6 (2)
N(2)	25 (2)	43 (2)	53 (2)	-1 (2)	-1 (1)	-3 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1)	4733	6408	8605	47
H(3A)	7804	9128	9769	71
H(3B)	8537	7890	8935	71
H(3C)	9843	7624	9903	71

**Tab. 5 Geometrieparameter****Bindungslängen [\AA]**

Cu(1) - N(2B)	1.924 (3)	Cu(1) - N(1)	2.041 (3)
Cu(1) - S(2A)	2.4229 (11)	Cu(1) - S(2)	2.4243 (10)
C(1) - N(1)	1.348 (5)	C(1) - C(2)	1.393 (5)
N(1) - C(2A)	1.340 (4)	C(2) - C(3)	1.507 (5)
S(2) - C(4)	1.658 (4)	C(4) - N(2)	1.151 (4)

Bindungswinkel [$^\circ$]

N(2B) - Cu(1) - N(1)	133.34 (13)	N(2B) - Cu(1) - S(2A)	107.51 (10)
N(1) - Cu(1) - S(2A)	105.32 (9)	N(2B) - Cu(1) - S(2)	104.29 (10)
N(1) - Cu(1) - S(2)	97.12 (9)	S(2A) - Cu(1) - S(2)	106.38 (3)
N(1) - C(1) - C(2)	123.0 (3)	C(2A) - N(1) - C(1)	117.1 (3)
N(1A) - C(2) - C(1)	119.9 (3)	N(1A) - C(2) - C(3)	119.4 (3)
C(1) - C(2) - C(3)	120.7 (3)	N(2) - C(4) - S(2)	177.6 (3)

10.4.14 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I)

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[tri-(μ_2 -Cyano-C,N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')]-tri-Kupfer(I)	
Formel:	$\text{Cu}_3(\text{CN})_3(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_8)_2$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	orangener, transparenter Block	
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	484.97 g/mol	
Raumgruppe:	Orthorhombisch P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ ; IT – Nr.: 19	
Berechnete Dichte:	1.780 g · cm ³ .	
F(000):	968	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$	
	a = 6.9494 (3) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 9.1996 (4) Å	$\beta = 90.00^\circ$
	c = 28.299 (2) Å	$\gamma = 90.00^\circ$
	V = 1809.20(13) Å ³	
	Z = 8	

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$ -8 $\leq h \leq$ 8 -11 $\leq k \leq$ 11 -36 $\leq l \leq$ 35
Messbereich in Phi:	0-200 ° (333 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	65 mm
Indizierung:	742 Reflexe
Mosaikbreite:	0.006
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	14994 gemessene Reflexe 54 systematische ausgelöschte Reflexe 3894 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3894 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3566 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	27.13
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0643$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.5475, 0.6842; $\mu = 3.51 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	14 C-, 7 N-, 3 Cu-Atom(e)	anisotrope Auslenkungsparameter
	16 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	230 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	16.93	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromatisch}) = 0.93 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0469 \cdot P)^2 + 0.3019 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.41/ Min.: -0.62 e/ \AA^3	
R1 für 3566 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0301
R1 für alle 3894 Reflexe		= 0.0353
wR2 für 3566 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0735
wR2 für alle 3894 Reflexe		= 0.0763
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.026
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.026
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Die absolute Struktur wurde bestimmt und stimmt mit der hier gewählten Aufstellung überein (Flack-x-Parameter: 0.02 (2)). Eine Strukturverfeinerung der invertierten Struktur führt darüber hinaus zu signifikant schlechteren Gütekriterien (R1 für 3566 $F_o > 4\sigma(F_o)$ = 0.0396; wR2 für alle 3894 Reflexe = 0.1041).

Tab. 2 Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	2442 (1)	4597 (1)	3667 (1)	25 (1)
Cu(2)	5264 (1)	9579 (1)	3785 (1)	31 (1)
Cu(3)	5478 (1)	4487 (1)	4134 (1)	32 (1)
N(1)	4286 (4)	4599 (3)	4809 (1)	28 (1)
C(1)	4933 (4)	5495 (4)	5149 (1)	28 (1)
C(2)	3891 (5)	5688 (3)	5571 (1)	26 (1)
N(2)	2237 (4)	4997 (3)	5643 (1)	26 (1)
C(3)	1633 (5)	4090 (4)	5304 (1)	33 (1)
C(4)	2609 (5)	3896 (4)	4893 (1)	32 (1)
C(5)	6791 (7)	6299 (6)	5061 (2)	57 (1)
C(6)	4590 (6)	6684 (5)	5948 (1)	44 (1)
N(3)	6559 (4)	9555 (4)	3068 (1)	30 (1)
C(11)	7852 (5)	10465 (4)	2887 (1)	30 (1)
C(12)	8270 (5)	10462 (4)	2398 (1)	30 (1)
N(4)	7370 (4)	9554 (3)	2104 (1)	28 (1)
C(13)	6075 (6)	8633 (5)	2294 (1)	39 (1)
C(14)	5687 (6)	8629 (5)	2770 (1)	40 (1)
C(15)	8820 (8)	11495 (6)	3220 (1)	56 (1)

Fortsetzung Tab. 2

C(16)	9738 (8)	11461 (6)	2189 (2)	65 (2)
N(5)	9710 (4)	4514 (3)	3859 (1)	32 (1)
C(21)	8131 (4)	4443 (4)	3968 (1)	27 (1)
N(6)	4401 (4)	7579 (3)	3820 (1)	29 (1)
C(22)	3894 (5)	6396 (3)	3813 (1)	26 (1)
N(7)	3970 (4)	11446 (3)	3792 (1)	31 (1)
C(23)	3641 (5)	12654 (3)	3807 (1)	25 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	41 (1)	51 (1)	18 (1)	-7 (1)	-5 (1)	-3 (1)
Cu(1)	23 (1)	24 (1)	27 (1)	-1 (1)	1 (1)	1 (1)
Cu(2)	45 (1)	19 (1)	28 (1)	-4 (1)	-2 (1)	1 (1)
Cu(3)	22 (1)	43 (1)	30 (1)	2 (1)	5 (1)	0 (1)
N(1)	27 (1)	38 (1)	18 (1)	-1 (1)	4 (1)	-6 (1)
C(1)	28 (1)	32 (2)	23 (1)	-3 (1)	1 (1)	-7 (1)
C(2)	28 (1)	27 (2)	24 (1)	-2 (1)	0 (1)	-5 (1)
N(2)	32 (1)	27 (1)	20 (1)	-4 (1)	5 (1)	-4 (1)
C(3)	38 (2)	34 (2)	27 (2)	-9 (1)	11 (2)	-13 (1)
C(4)	36 (2)	40 (2)	21 (1)	-5 (1)	6 (1)	-13 (2)
C(5)	44 (2)	88 (3)	41 (2)	-18 (2)	11 (2)	-37 (2)
C(6)	43 (2)	55 (2)	34 (2)	-20 (2)	4 (2)	-17 (2)
N(3)	39 (1)	33 (1)	18 (1)	-6 (1)	2 (1)	-7 (1)
C(11)	34 (2)	33 (2)	23 (1)	-5 (1)	1 (1)	-6 (2)
C(12)	34 (2)	36 (2)	22 (1)	-1 (2)	-1 (1)	-12 (2)
N(4)	33 (1)	33 (1)	20 (1)	-2 (1)	2 (1)	-8 (2)
C(13)	45 (2)	49 (2)	23 (2)	-7 (2)	3 (2)	-25 (2)
C(14)	48 (2)	48 (2)	23 (2)	-6 (1)	5 (2)	-23 (2)
C(15)	75 (3)	64 (3)	27 (2)	-13 (2)	3 (2)	-39 (3)
C(16)	80 (3)	78 (3)	37 (2)	-5 (2)	4 (2)	-60 (3)
N(5)	27 (1)	31 (1)	37 (1)	-6 (1)	2 (1)	2 (1)
C(21)	24 (1)	32 (2)	24 (1)	-5 (1)	0 (1)	1 (1)
N(6)	32 (1)	25 (1)	29 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
C(22)	30 (2)	20 (1)	28 (2)	1 (1)	6 (1)	2 (1)
N(7)	35 (2)	29 (1)	28 (1)	2 (1)	-6 (1)	3 (1)
C(23)	34 (2)	21 (1)	20 (1)	2 (1)	3 (1)	4 (1)

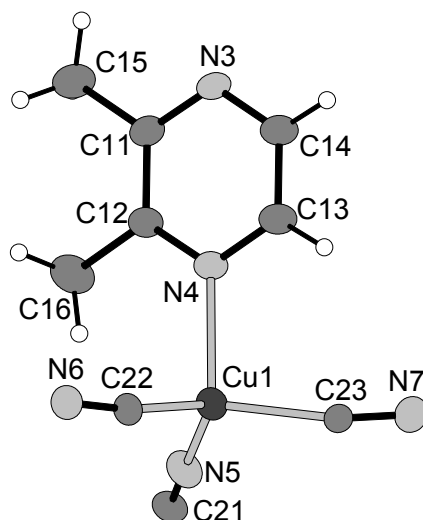
Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [10^4] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(3)	500	3573	5352	40
H(4)	2117	3268	4666	39
H(5A)	7522	5798	4823	86
H(5B)	7522	6344	5348	86
H(5C)	6511	7267	4954	86
H(6A)	3626	6771	6189	67
H(6B)	4847	7624	5815	67
H(6C)	5750	6299	6084	67
H(13)	5429	7984	2098	47
H(14)	4798	7969	2889	48
H(15A)	8186	11462	3521	84
H(15B)	8752	12463	3095	84
H(15C)	10144	11219	3258	84
H(16A)	10993	11200	2303	97

Fortsetzung Tab. 4

H(16B)	9454	12444	2279	97
H(16C)	9711	11380	1851	97



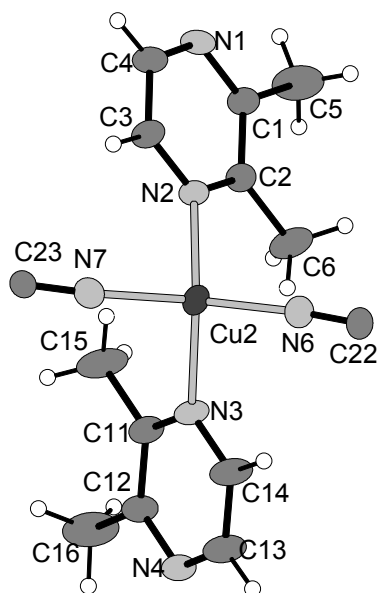
Tab. 5 Geometrieparameter von Cu1

Bindungslängen [Å]

Cu(1) - N(5)	1.976 (3)	Cu(1) - C(22)	1.981 (3)
Cu(1) - C(23)	2.011 (3)	Cu(1) - N(4)	2.187 (2)

Bindungswinkel [°]

N(5) - Cu(1) - C(22)	117.69 (13)	N(5) - Cu(1) - C(23)	108.05 (14)
C(22) - Cu(1) - C(23)	119.41 (13)	N(5) - Cu(1) - N(4)	109.30 (11)
C(22) - Cu(1) - N(4)	101.04 (13)	C(23) - Cu(1) - N(4)	98.89 (12)



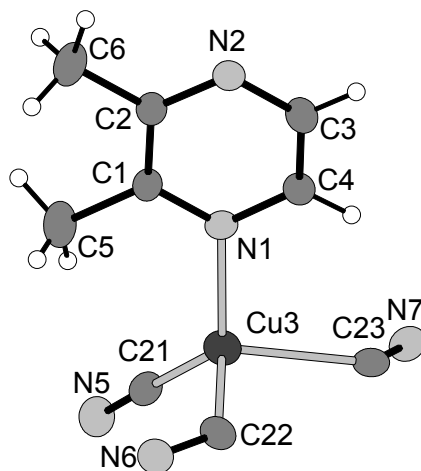
Tab. 6 Geometrieparameter von Cu2

Bindungslängen [Å]

Cu(2) - N(6)	1.938 (3)	Cu(2) - N(7)	1.939 (3)
Cu(2) - N(2)	2.158 (3)	Cu(2) - N(3)	2.220 (3)

Bindungswinkel [°]

N(6) - Cu(2) - N(7)	134.18 (13)	N(6) - Cu(2) - N(2)	109.30 (11)
N(7) - Cu(2) - N(2)	97.28 (11)	N(6) - Cu(2) - N(3)	99.32 (12)
N(7) - Cu(2) - N(3)	101.93 (13)	N(2A) - Cu(2) - N(3)	115.49 (11)

**Tab. 7 Geometrieparameter von Cu3****Bindungslängen [Å]**

Cu(3) - C(21)	1.903 (3)	Cu(3) - N(1)	2.083 (2)
Cu(3) - C(22)	2.264 (3)	Cu(3) - C(23)	2.309 (3)

Bindungswinkel [°]

C(21) - Cu(3) - N(1)	127.79 (12)	C(21) - Cu(3) - C(22)	112.83 (14)
N(1) - Cu(3) - C(22)	97.86 (12)	C(21) - Cu(3) - C(23)	114.88 (13)
N(1) - Cu(3) - C(23)	100.62 (11)	C(22) - Cu(3) - C(23)	97.83 (11)

Tab. 8 Geometrieparameter 2,3-Dimethylpyrazin**Bindungslängen [Å]**

N(1) - C(1)	1.345 (4)	N(1) - C(4)	1.354 (4)
C(1) - C(2)	1.409 (4)	C(1) - C(5)	1.509 (5)
C(2) - N(2)	1.329 (4)	C(2) - C(6)	1.488 (5)
N(2) - C(3)	1.338 (4)	C(3) - C(4)	1.358 (5)
N(3) - C(11)	1.331 (4)	N(3) - C(14)	1.342 (4)
C(11) - C(12)	1.413 (4)	C(11) - C(15)	1.497 (5)
C(12) - N(4)	1.335 (4)	C(12) - C(16)	1.495 (5)
N(4) - C(13)	1.348 (5)	C(13) - C(14)	1.374 (5)

Bindungswinkel [°]

C(1) - N(1) - C(4)	117.0 (3)	N(1) - C(1) - C(2)	120.9 (3)
N(1) - C(1) - C(5)	117.9 (3)	C(2) - C(1) - C(5)	121.2 (3)
N(2) - C(2) - C(1)	120.8 (3)	N(2) - C(2) - C(6)	117.9 (3)
C(1) - C(2) - C(6)	121.2 (3)	C(2) - N(2) - C(3)	117.5 (3)
N(2) - C(3) - C(4)	122.6 (3)	N(1) - C(4) - C(3)	121.3 (3)
C(11) - N(3) - C(14)	117.5 (3)	N(3) - C(11) - C(12)	121.0 (3)
N(3) - C(11) - C(15)	117.3 (3)	C(12) - C(11) - C(15)	121.7 (3)
N(4) - C(12) - C(11)	121.0 (3)	N(4) - C(12) - C(16)	117.3 (3)
C(11) - C(12) - C(16)	121.8 (3)	C(12) - N(4) - C(13)	117.3 (3)
N(4) - C(13) - C(14)	121.6 (3)	N(3) - C(14) - C(13)	121.7 (3)

Tab. 9 Geometrieparameter des Cyanid-Anions**Bindungslängen [Å]**

N(5) - C(21)	1.142	(4)	N(6) - C(22)	1.144	(4)
N(7) - C(23)	1.135	(5)			

10.4.15 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[di(μ_2 -Cyano-C,N)(μ_2 -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)				
Formel:	$\text{Cu}_2\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_8$				
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelber, transparenter Block				
Kristallformat:	0.2 mm · 0.05 mm · 0.05 mm				
Molekulargewicht:	287.26 g/mol				
Raumgruppe:	monoklin C2/c; IT – Nr.: 15				
Berechnete Dichte:	2.066 g · cm ⁻³				
F(000):	568				
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 97 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $30^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$				
	a =	14.132 (3) Å	$\alpha =$	90 °	
	b =	8.897 (2) Å	$\beta =$	96.87 (2) °	
	c =	7.397 (2) Å	$\gamma =$	90 °	
	V =	923.3 (3) Å ³			
	Z =	4			

Datensammlung

Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	32 Reflexe im Bereich von $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$ $-19 \leq h \leq 19$ $-12 \leq k \leq 12$ $-2 \leq l \leq 10$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1 s / max.: 1 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.08 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (36 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	3366 gemessene Reflexe
	99 systematische ausgelöschte Reflexe
	1235 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	1235 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet

	944 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	19.03	
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0477$	
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.4892, 0.5917; $\mu = 4.56 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 8 C-, 4 N-, 2 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 66 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	18.71	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromatisch}) = 0.93 \text{ \AA}$; $d_{C-H}(\text{methyl}) = 0.96 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(\text{Caromatisch})$; $U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(\text{Cmethyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0086(8)$	
Gewichtung:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0489 \cdot P)^2 + 0.0000 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.55/ Min.: -0.83 $e/\text{\AA}^3$	
R1 für 944 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0285
R1 für alle 1235 Reflexe		= 0.0475
wR2 für 944 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0719
wR2 für alle 1235 Reflexe		= 0.0762
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 0.956
Restrained GoF (Alle R.)		= 0.956
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 9 gefundenen Reflexen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 9 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	2907 (1)	3437 (1)	6325 (1)	29 (1)
N(1)	4184 (1)	4313 (2)	5517 (3)	22 (1)
C(1)	4903 (2)	3482 (3)	5000 (3)	23 (1)
N(2)	2363 (1)	5290 (3)	7207 (3)	30 (1)
C(2)	4291 (2)	5804 (3)	5498 (4)	24 (1)
C(3)	4815 (2)	1817 (3)	4943 (5)	35 (1)
C(4)	2248 (2)	6439 (3)	7857 (4)	27 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

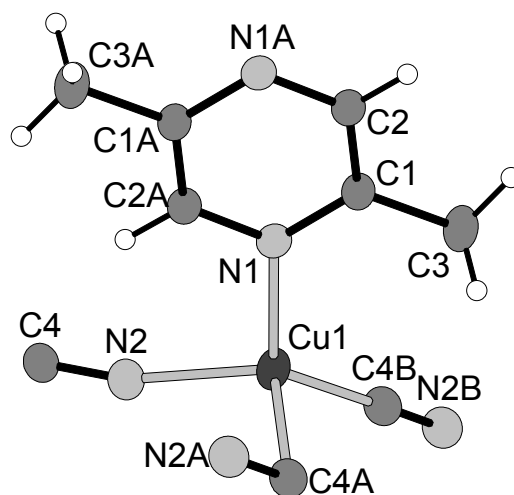
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	30 (1)	19 (1)	40 (1)	-1 (1)	12 (1)	-3 (1)
N(1)	21 (1)	21 (1)	24 (1)	0 (1)	5 (1)	-3 (1)
C(1)	24 (1)	19 (1)	27 (1)	1 (1)	5 (1)	-1 (1)
N(2)	28 (1)	27 (1)	35 (1)	-4 (1)	9 (1)	1 (1)
C(2)	22 (1)	21 (1)	31 (1)	-2 (1)	7 (1)	-1 (1)
C(3)	34 (1)	19 (1)	54 (2)	-1 (1)	18 (1)	-3 (1)
C(4)	24 (1)	25 (1)	35 (1)	-2 (1)	10 (1)	1 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(2)	3800	6398	5836	29
H(3A)	4592	1468	6045	52
H(3B)	5427	1380	4830	52
H(3C)	4371	1528	3918	52

**Tab. 5** Geometrieparameter**Bindungslängen [\AA]**

Cu(1) - N(2)	1.964 (2)	Cu(1) - N(1)	2.1161 (19)
Cu(1) - C(4)	1.899 (2)		
N(1) - C(2A)	1.336 (3)	N(1) - C(1)	1.348 (3)
N(2) - C(4)	1.149 (3)	C(1) - C(2)	1.392 (3)
C(1) - C(3)	1.487 (3)		

Bindungswinkel [$^\circ$]

C(4A) - Cu(1) - N(2)	127.97 (10)	C(4A) - Cu(1) - N(1)	124.72 (9)
N(2) - Cu(1) - N(1)	99.56 (8)	C(2A) - N(1) - C(1)	116.9 (2)

10.4.16 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Cyano-C,N)-(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[di(μ_2 -Cyano-C,N)(μ_2 -2,6-Dimethylpyrazin-N,N')]-di-Kupfer(I)	
Formel:	$\text{Cu}_2\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_8$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelber, transparenter Block	
Kristallformat:	0.2 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	287.26 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin $P2_1/c$; IT – Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	$2.081 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
F(000):	568	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 63 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $25^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$	
	$a = 7.0957(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.898(2) \text{ \AA}$	$\beta = 92.88(1)^\circ$
	$c = 8.1376(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
	$V = 916.8(2) \text{ \AA}^3$	
	$Z = 4$	

Datensammlung

Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	25 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $0 \leq h \leq 9$ $-21 \leq k \leq 21$ $-11 \leq l \leq 11$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1.0 s / max.: 1.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.14 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (38 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	5246 gemessene Reflexe 110 systematische ausgelöschte Reflexe 2436 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 2436 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1787 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	15.5
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0267$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.4921, 0.5577; $\mu = 4.60 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)

Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 8 C-, 4 N-, 2 Cu-Atom(e) 8 H-Atome 129 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	18.88	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromatisch}) = 0.93 \text{ \AA}$; $d_{C-H}(\text{methyl}) = 0.96 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch})$; $U_{\text{iso}} = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	Keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0253 \cdot P)^2 + 0.3816 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.47 / Min.: -0.43 e/\AA^3	
R1 für 1787 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0263
R1 für alle 2436 Reflexe		= 0.0515
wR2 für 1787 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0577
wR2 für alle 2436 Reflexe		= 0.0611
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.003
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.003
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 8 gefundenen Reflexen im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 8 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	5566 (1)	4154 (1)	5677 (1)	31 (1)
Cu(2)	8772 (1)	5278 (1)	806 (1)	27 (1)
N(1)	4098 (3)	3023 (1)	5415 (2)	22 (1)
C(1)	5002 (3)	2292 (2)	5785 (3)	25 (1)
C(2)	4134 (3)	1521 (2)	5466 (3)	28 (1)
N(2)	2395 (3)	1458 (1)	4772 (3)	25 (1)
C(3)	1523 (3)	2182 (2)	4398 (3)	26 (1)
C(4)	2336 (3)	2967 (2)	4709 (3)	24 (1)
C(5)	6974 (4)	2328 (2)	6514 (4)	37 (1)
C(6)	1272 (4)	3751 (2)	4272 (4)	40 (1)
N(3)	7205 (3)	4319 (1)	7707 (3)	29 (1)
C(7)	8343 (4)	4548 (2)	8633 (3)	27 (1)
C(8)	6544 (3)	4617 (2)	3711 (3)	25 (1)
N(4)	7329 (3)	4866 (1)	2608 (3)	33 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

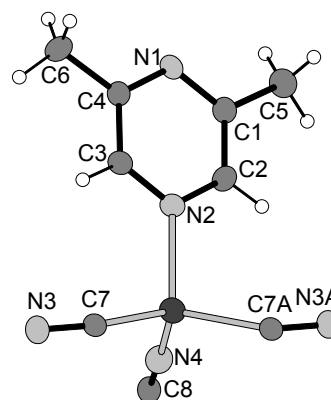
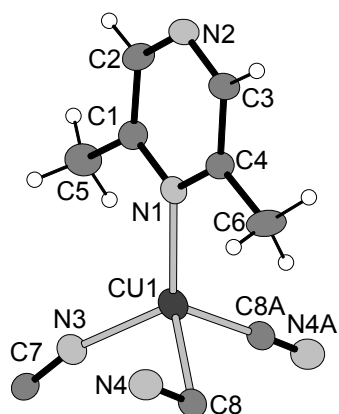
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	29 (1)	36 (1)	29 (1)	0 (1)	-5 (1)	-10 (1)
Cu(2)	25 (1)	26 (1)	30 (1)	1 (1)	-2 (1)	1 (1)
N(1)	19 (1)	25 (1)	23 (1)	0 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(1)	19 (1)	26 (1)	29 (1)	2 (1)	-3 (1)	-2 (1)
C(2)	24 (1)	22 (1)	39 (1)	3 (1)	-7 (1)	0 (1)
N(2)	22 (1)	22 (1)	32 (1)	-1 (1)	-5 (1)	-4 (1)
C(3)	21 (1)	23 (1)	34 (1)	-2 (1)	-7 (1)	-2 (1)
C(4)	20 (1)	23 (1)	29 (1)	1 (1)	-5 (1)	-1 (1)
C(5)	26 (1)	33 (1)	51 (2)	-1 (1)	-14 (1)	-1 (1)
C(6)	34 (1)	21 (1)	64 (2)	1 (1)	-21 (1)	1 (1)
N(3)	28 (1)	30 (1)	30 (1)	-1 (1)	-6 (1)	-2 (1)
C(7)	28 (1)	22 (1)	31 (1)	5 (1)	-9 (1)	-3 (1)
C(8)	24 (1)	26 (1)	25 (1)	-2 (1)	-2 (1)	-1 (1)
N(4)	30 (1)	29 (1)	38 (1)	-1 (1)	-3 (1)	-1 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(2)	3539	25	7480	34
H(2)	4789	1031	5747	34
H(3)	312	2161	3906	32
H(5A)	7653	2768	5995	56
H(5B)	7589	1799	6344	56
H(5C)	6948	2438	7673	56
H(6A)	718	3971	5234	60
H(6B)	295	3626	3449	60
H(6C)	2117	4160	3850	60

**Tab. 5 Geometrieparameter****Bindungslängen [\AA]**

Cu(1) - N(3)	1.989	(2)	Cu(1) - N(1)	2.084	(2)
Cu(1) - C(8)	1.922	(2)	Cu(1) - C(8A)	2.526	(3)
Cu(2) - N(4)	1.943	(2)	Cu(2) - N(2)	2.093	(2)
Cu(2) - C(7A)	2.094	(3)	Cu(2) - C(7)	2.125	(3)
N(1) - C(4)	1.352	(3)	N(1) - C(1)	1.354	(3)
C(2) - N(2)	1.335	(3)	N(2) - C(3)	1.334	(3)
C(1) - C(2)	1.391	(3)	C(1) - C(5)	1.493	(3)
C(3) - C(4)	1.393	(3)	C(4) - C(6)	1.491	(3)
N(3) - C(7)	1.136	(3)	C(8) - N(4)	1.150	(3)

Bindungswinkel [°]

C(8) - Cu(1) - N(3)	114.86 (10)	C(8) - Cu(1) - N(1)	116.38 (9)
N(3) - Cu(1) - N(1)	117.85 (8)	C(8) - Cu(1) - C(8A)	96.36 (9)
N(3) - Cu(1) - C(8A)	93.54 (9)	N(1) - Cu(1) - C(8A)	112.92 (8)
N(4) - Cu(2) - N(2)	104.74 (9)	N(4) - Cu(2) - C(7)	115.24 (9)
N(2) - Cu(2) - C(7)	107.59 (9)	N(4) - Cu(2) - C(7A)	112.62 (9)
N(2) - Cu(2) - C(7A)	105.32 (8)	C(7) - Cu(2) - C(7A)	110.56 (7)
C(4) - N(1) - C(1)	117.1 (2)	N(1) - C(1) - C(2)	121.0 (2)
N(1) - C(1) - C(5)	118.7 (2)	N(2) - C(2) - C(1)	122.4 (2)
C(3) - N(2) - C(2)	116.1 (2)	N(2) - C(3) - C(4)	123.2 (2)
N(1) - C(4) - C(3)	120.1 (2)	N(1) - C(4) - C(6)	119.6 (2)

10.4.17 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)	
Formel:	$\text{MnS}_2\text{C}_{10}\text{N}_6\text{H}_8$	
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelber, transparenter Block	
Kristallformat:	0.3 mm · 0.2 mm · 0.2 mm	
Molekulargewicht:	331.28 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin C2/m; IT.-Nr.: 12	
Berechnete Dichte:	1.594 g/cm ³	
F(000):	334.0	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 100 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $22^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$	
	a = 10.421 (2) Å	$\alpha = 90.0^\circ$
	b = 10.556 (2) Å	$\beta = 118.85 (2)^\circ$
	c = 7.165 (1) Å	$\gamma = 90.0^\circ$
	V = 690.4 (2) Å ³	
	Z = 2	

Datensammlung

Gerät:	CAD-4 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	23 Reflexe im Bereich von $13^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $0 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-9 \leq l \leq 8$
Messmodus:	ω -Scan
Messzeit:	Prescan: 4°/min.; Maximale Messzeit: 300 s pro Reflex; σ -limit ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 33$)
Scanbreite:	$(1.0 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 4 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 400 Reflexe

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	1748 gemessene Reflexe	
	49 systematisch ausgelöschte Reflexe	
	876 unabhängige Reflexe	
	0 unterdrückte Reflexe	
	876 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	664 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	16.58	
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0453$	
Absorptionskorrektur:	keine, $\mu = 1.25 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXTL 97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	3C-, 2N-, 1 Mn-Atom	anisotrope Auslenkungsparameter
	2 H-Atom(e)	isotrope Auslenkungsparameter
	50 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	17.5	
Wasserstoffatome:	Eine Differenzfourier nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Diese wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch) = 0.93 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0192 \cdot P)^2 + 0.14 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.27/ Min.: -0.29 $e/\text{Å}^3$	
R1 für 664 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0297
R1 für alle 876 Reflexe		= 0.0584
wR2 für 664 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0682
wR2 für alle 876 Reflexe		= 0.0745
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.053
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.053
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: CAD4 Version 5.0; Datenreduktion: XCAD4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 25 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mn(1)	0	0	5000	25 (1)
S(1)	3611 (1)	0	12374 (2)	69 (1)
N(1)	1580 (2)	1565 (1)	5066 (3)	32 (1)
C(1)	2903 (2)	1776 (2)	6681 (4)	50 (1)
C(2)	1183 (2)	2303 (2)	3391 (4)	49 (1)
N(3)	1121 (3)	0	8409 (4)	37 (1)
C(3)	2148 (3)	0	10078 (5)	34 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

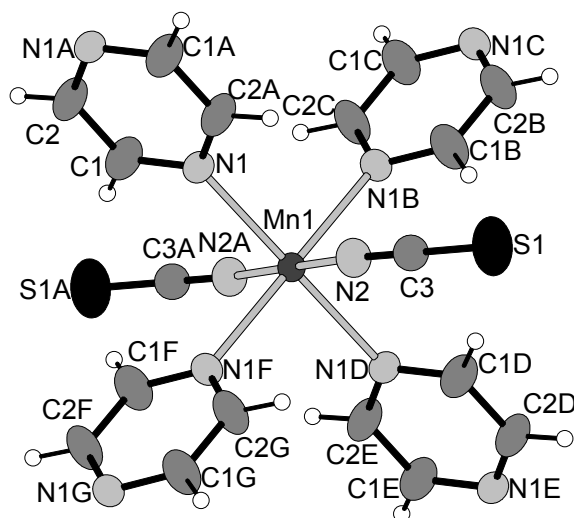
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn(1)	21 (1)	23 (1)	28 (1)	0	11 (1)	0
S(1)	44 (1)	98 (1)	40 (1)	0	1 (1)	0
N(1)	28 (1)	28 (1)	39 (1)	3 (1)	16 (1)	-3 (1)
C(1)	39 (1)	54 (1)	44 (1)	17 (1)	9 (1)	-14 (1)
C(2)	34 (1)	53 (1)	45 (1)	10 (1)	7 (1)	-16 (1)
N(3)	34 (1)	43 (1)	31 (1)	0	13 (1)	0
C(3)	35 (1)	36 (1)	34 (1)	0	17 (1)	0

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1)	3228	1286	7906	60
H(2)	258	2198	2220	59

**Tab. 5** Geometrieparameter**Bindungslängen [\AA]**

Mn(1) - N(2)	2.139 (2)	Mn(1) - N(1)	2.3170 (14)
S(1) - C(3)	1.615 (3)	C(3) - N(2)	1.158 (4)
N(1) - C(2)	1.319 (3)	N(1) - C(1)	1.323 (3)
C(1) - C(2A)	1.380 (3)		

Bindungswinkel

N(2A) - Mn(1) -N(2)	180.00 (7)	N(2A) - Mn(1) - N(1A)	89.16 (6)
N(2) - Mn(1) -N(1A)	90.84 (6)	N(2A) - Mn(1) - N(1)	90.84 (6)
N(2) - Mn(1) -N(1)	89.16 (6)	N(1A) - Mn(1) - N(1)	180.00 (7)
N(2A) - Mn(1) -N(1B)	89.16 (6)	N(2) - Mn(1) - N(1B)	90.84 (6)
N(1A) - Mn(1) -N(1B)	90.96 (7)	N(1) - Mn(1) - N(1B)	89.04 (7)
N(2A) - Mn(1) -N(1A)	90.84 (6)	N(1A) - Mn(1) - N(1C)	89.04 (7)
N(1) - Mn(1) -N(1C)	90.96 (7)	N(1A) - Mn(1) - N(1C)	180.0
N(2) - C(3) -S(1)	178.3 (3)	C(2) - N(1) - C(1)	115.73(17)
N(1) - C(1) -C(2A)	122.2 (2)	N(1) - C(2) - C(1A)	122.1 (2)

10.4.18 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II)

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Nickel(II)		
Formel:	$\text{NiS}_2\text{C}_{10}\text{N}_6\text{H}_8$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	grüner, transparenter Block		
Kristallformat:	0.07 mm · 0.08 mm · 0.12 mm		
Molekulargewicht:	335.05 g/mol		
Raumgruppe:	monoklin C2/m; IT.-Nr.: 12		
Berechnete Dichte:	1.732 g/cm ³		
F(000):	340.0		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 143 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $25^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$		
	a = 9.9283 (16) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 10.2127 (19) Å	$\beta = 118.498 (10)$	
	c = 7.2079 (12) Å	$\gamma = 90^\circ$	
	V = 642.29 (19) Å ³		
	Z = 2		

Datensammlung

Gerät:	AED2- 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	23 Reflexe im Bereich von $18^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$ $-13 \leq h \leq 1$ $-14 \leq k \leq 14$ $-9 \leq l \leq -10$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1 s / max.: 6 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.32 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (44 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	2169 gemessene Reflexe	
	51 systematisch ausgelöschte Reflexe	
	992 unabhängige Reflexe	
	0 unterdrückte Reflexe	
	992 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	836 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	22,08	
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0477$	
Absorptionskorrektur:	keine; $\mu = 1.83 \text{ mm}^{-1}$.	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	3C-, 2N -, 1 S -, 1 Ni-Atom(e)	anisotrope Auslenkungsparameter
	2 H-Atom(e)	isotrope Auslenkungsparameter
	51 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	19.45	
Wasserstoffatome:	Eine Differenzfourier nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Diese wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromat}) = 0.93 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{\text{aromat}})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0002(17)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0352 \cdot P)^2 + 0.5387 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.47/ Min.: -0.52 e/ \AA^3	
R1 für 836 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0283
R1 für alle 992 Reflexe		= 0.0417
wR2 für 836 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0754
wR2 für alle 992 Reflexe		= 0.0789
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.081
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.081
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 9 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 8 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ni(1)	0	0	5000	19 (1)
S(1)	3502 (1)	0	12320 (1)	48 (1)
C(3)	2072 (3)	0	9939 (4)	25 (1)
N(3)	1078 (3)	0	8210 (4)	28 (1)
N(1)	1536 (2)	1520 (1)	5059 (2)	23 (1)
C(1)	2934 (2)	1721 (2)	6650 (3)	33 (1)
C(2)	1107 (2)	2305 (2)	3410 (3)	32 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

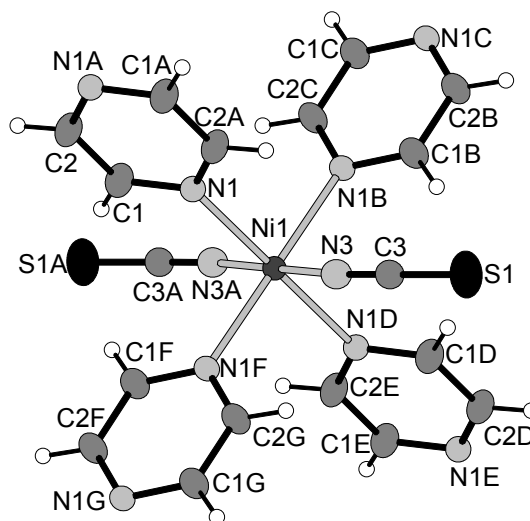
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	17 (1)	17 (1)	24 (1)	0	11 (1)	0
S(1)	33 (1)	68 (1)	31 (1)	0	6 (1)	0
C(3)	25 (1)	26 (1)	30 (1)	0	17 (1)	0
N(3)	29 (1)	27 (1)	30 (1)	0	16 (1)	0
N(1)	19 (1)	20 (1)	32 (1)	1 (1)	14 (1)	-1 (1)
C(1)	25 (1)	33 (1)	36 (1)	9 (1)	11 (1)	-6 (1)
C(2)	24 (1)	32 (1)	36 (1)	6 (1)	10 (1)	-8 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1)	3283	1193	7843	40
H(2)	136	2203	2259	39

**Tab. 5** Geometrieparameter**Bindungslängen [\AA]**

Ni(1) - N(3)	2.033 (3)	Ni(1) - N(1)	2.1619 (14)
S(1) - C(3)	1.623 (3)	C(3) - N(3)	1.164 (4)
N(1) - C(2A)	1.324 (2)	N(1) - C(1)	1.328 (2)
C(1) - C(2)	1.393 (3)		

Bindungswinkel [°]

N(3A) - Ni(1) - N(3)	180.00 (7)	N(3A) - Ni(1) - N(1)	90.34 (6)
N(3) - Ni(1) - N(1)	89.66 (6)	N(1D) - Ni(1) - N(1)	180.0
N(1) - Ni(1) - N(1B)	91.79 (8)	N(1) - Ni(1) - N(1F)	88.21 (8)
N(3) - C(3) - S(1)	178.0 (2)		
C(2) - N(1) - C(1)	115.94 (16)	N(1) - C(1) - C(2A)	122.12 (18)
N(1) - C(2) - C(1A)	121.94 (18)		

10.4.19 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[di-(μ_2 -Thiocyanato-N,S)-(μ_2 -Pyrazin-N,N')]-Mangan(II)		
Formel:	$\text{MnS}_2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_4$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelber, transparenter Block		
Kristallformat:	0.07 mm · 0.08 mm · 0.12 mm		
Molekulargewicht:	251.19 g/mol		
Raumgruppe:	monoklin C2/m; IT.-Nr.: 12		
Berechnete Dichte:	1.834 g/cm ³		
F(000):	250.0		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 65 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$		
	a = 10.616 (2) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 7.455 (2) Å	$\beta = 94.37^\circ (2)$	
	c = 5.7646 (7) Å	$\gamma = 90^\circ$	
	V = 454.9 (2) Å ³		
	Z = 2		

Datensammlung

Gerät:	AED2- 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	18 Reflexe im Bereich von $21^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$ -0 $\leq h \leq 14$ -10 $\leq k \leq 10$ -7 $\leq l \leq 7$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1 s / max.: 6 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	1271 gemessene Reflexe
	49 systematisch ausgelöschte Reflexe
	651 unabhängige Reflexe

	0	unterdrückte Reflexe
	651	unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	501	unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	19.44	
$R_{int.}$	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0525$	
Absorptionskorrektur:	keine; $\mu = 1.86 \text{ mm}^{-1}$.	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2C-, 2N -,1 S -,1 Mn-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 1 H-Atom(e) isotrope Auslenkungsparameter 37 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	17.6	
Wasserstoffatome:	Eine Differenzfourier nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Diese wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromat}) = 0.93 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(\text{Caromat})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	keine	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0313 \cdot P)^2 + 0.1728 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.60/ Min.: -1.0 e/ \AA^3	
R1 für 501 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0333
R1 für alle 651 Reflexe		= 0.0548
wR2 für 501 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0605
wR2 für alle 651 Reflexe		= 0.0665
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.043
Restraint GoF (Alle R.)		= 1.043
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 27 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 11 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mn(1)	0	5000	0	23 (1)
S(1)	2169 (1)	5000	2793 (1)	31 (1)
C(3)	1565 (3)	5000	5327 (4)	25 (1)
N(3)	1136 (2)	5000	7117 (4)	33 (1)
N(1)	0	1879 (3)	0	26 (1)
C(1)	485 (2)	925 (3)	1818 (3)	33 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

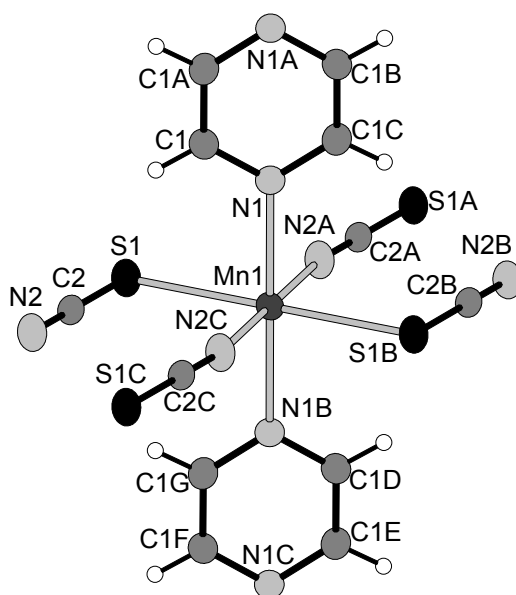
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn(1)	29 (1)	22 (1)	19 (1)	0	3 (1)	0
S(1)	25 (1)	46 (1)	23 (1)	0	4 (1)	0
C(3)	22 (1)	26 (1)	26 (1)	0	-3 (1)	0
N(3)	30 (1)	46 (2)	23 (1)	0	3 (1)	0
N(1)	28 (1)	23 (1)	27 (1)	0	1 (1)	0
C(1)	40 (1)	26 (1)	31 (1)	-2 (1)	-7 (1)	1 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1)	835	1529	3125	39

**Tab. 5 Geometrieparameter****Bindungslängen [\AA]**

Mn(1) - N(2)	2.126 (2)	Mn(1) - N(1)	2.327 (2)
Mn(1) - S(1)	2.7071 (8)		
S(1) - C(2)	1.639 (3)	C(2) - N(2)	1.159 (4)
N(1) - C(1)	1.337 (2)	C(1) - C(1A)	1.380 (4)

Bindungswinkel [$^\circ$]

N(2A) - Mn(1) - N(2C)	180.00 (10)	N(2A) - Mn(1) - N(1)	90.0
N(2C) - Mn(1) - N(1)	90.0	N(2A) - Mn(1) - N(1BA)	90.0
N(2C) - Mn(1) - N(1B)	90.0	N(1) - Mn(1) - N(1B)	180.0
N(2A) - Mn(1) - S(1)	92.42 (7)	N(2C) - Mn(1) - S(1)	87.58 (7)
N(1) - Mn(1) - S(1)	90.0	N(1B) - Mn(1) - S(1)	90.0
S(1A) - Mn(1) - S(1)	180.0		
N(3) - C(3) - S(1)	179.8 (3)		
C(1A) - N(1) - C(1)	115.7 (2)	N(1) - C(1) - C(1A)	122.15 (12)

10.4.20 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II)

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -Pyrazin-N,N'-dioxid-O,O')]-Mangan(II)
Formel:	$\text{MnS}_2\text{C}_{10}\text{N}_6\text{O}_4\text{H}_8$
Kristall-Farbe, -Habitus:	roter, transparenter Block
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	395.28 g/mol
Raumgruppe:	triklin P -1 IT – Nr.: 2
Berechnete Dichte:	1.784 g / cm ³ .
F(000):	199
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 3099 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $a = 6.9473(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 82.177 (10)^\circ$ $b = 7.2096(6) \text{ \AA}$ $\beta = 66.789 (9)^\circ$ $c = 8.2798(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 75.090 (10)^\circ$ $V = 368.03(5) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-10 \leq l \leq 10$
Messbereich in Phi:	0-200 ° (333 Bilder a 0.6°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1328 Reflexe
Mosaikbreite:	0.007
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	3138 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 1687 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1687 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1346 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	19.02
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0379$
Absorptionskorrektur:	keine; $\mu = 1.21 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)		
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:		
	5 C-, 3 N-, 1 S-, 1 Mn-Atom(e)	anisotrope Auslenkungsparameter	
	4 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter	
	106 Parameter full matrix verfeinert		
Reflexe pro Parameter:	18.28		
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromatisch}) = 0.93 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.		
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome		
LP-Korrektur:	Ja		
Extinktionskorrektur:	keine		
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0762 \cdot P)^2 + 0.0392 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$		
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus		
Restelektronendichte:	Max.: 0.44/ Min.: -0.65 e/Å ³		
R1 für 1346 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0443	
R1 für alle 1687 Reflexe		= 0.0602	
wR2 für 1346 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1124	
wR2 für alle 1687 Reflexe		= 0.1204	
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.020	
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.020	
Restraints	0		

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
 Graphik: SHELXTL PC XP;
 Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mn(1)	5000	5000	5000	25 (1)
N(1)	4181 (6)	2770 (4)	6934 (4)	41 (1)
C(1)	3342 (5)	1995 (4)	8256 (4)	31 (1)
S(1)	2141 (2)	931 (2)	10096 (1)	53 (1)
O(1)	5269 (4)	6745 (3)	6872 (3)	32 (1)
N(2)	5135 (4)	5912 (3)	8419 (3)	25 (1)
C(2)	6936 (5)	5014 (4)	8710 (4)	29 (1)
C(3)	3192 (5)	5917 (4)	9713 (4)	29 (1)
O(2)	8498 (4)	3688 (3)	4234 (3)	39 (1)
N(3)	9221 (4)	1873 (4)	4613 (3)	29 (1)
C(4)	8487 (5)	467 (5)	4277 (4)	32 (1)
C(5)	10742 (5)	1418 (4)	5327 (4)	31 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

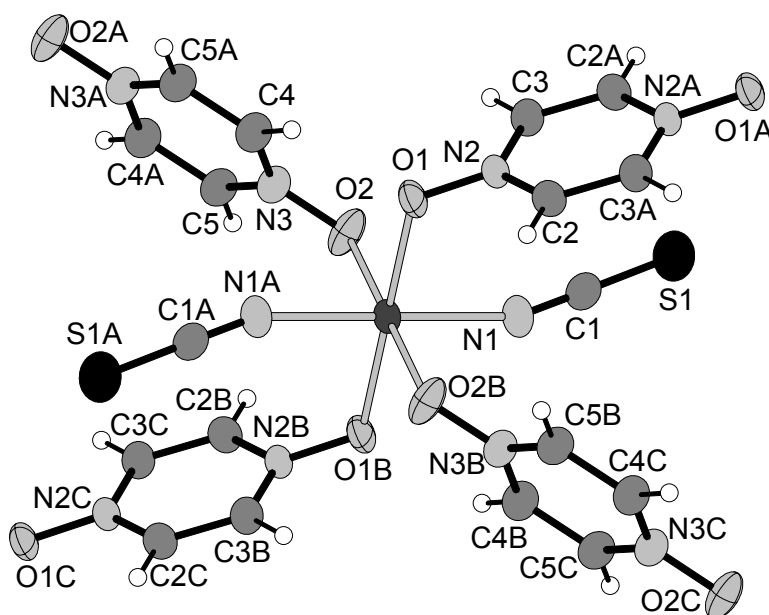
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn(1)	30 (1)	26 (1)	22 (1)	3 (1)	-14 (1)	-4 (1)
N(1)	61 (2)	33 (1)	31 (1)	7 (1)	-21 (1)	-12 (1)
C(1)	34 (2)	27 (1)	37 (2)	-1 (1)	-20 (1)	-5 (1)
S(1)	49 (1)	48 (1)	50 (1)	12 (1)	-5 (1)	-19 (1)
O(1)	48 (1)	32 (1)	22 (1)	4 (1)	-19 (1)	-10 (1)
N(2)	34 (1)	24 (1)	21 (1)	1 (1)	-16 (1)	-8 (1)
C(2)	28 (1)	33 (1)	27 (1)	0 (1)	-12 (1)	-6 (1)
C(3)	28 (1)	32 (1)	30 (1)	1 (1)	-15 (1)	-4 (1)
O(2)	28 (1)	26 (1)	62 (2)	9 (1)	-20 (1)	-2 (1)
N(3)	23 (1)	27 (1)	34 (1)	2 (1)	-10 (1)	-3 (1)
C(4)	27 (1)	33 (2)	38 (2)	0 (1)	-18 (1)	-4 (1)
C(5)	27 (1)	31 (2)	38 (2)	-2 (1)	-16 (1)	-3 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(2)	8274	5028	7829	35
H(3)	1945	6554	9530	35
H(4)	7454	777	3774	38
H(5)	11263	2382	5548	38

**Tab. 5** Geometrieparameter**Bindungslängen [\AA]**

Mn(1) - N(1)	2.127 (3)	Mn(1) - O(1)	2.214 (2)
Mn(1) - O(2)	2.229 (2)	C(1) - S(1)	1.617 (3)
N(1) - C(1)	1.161 (4)	N(2) - C(2)	1.349 (4)
O(1) - N(2)	1.317 (3)	C(2) - C(3A)	1.365 (4)
N(2) - C(3)	1.352 (4)	N(3) - C(4)	1.349 (4)
O(2) - N(3)	1.318 (3)	C(4) - C(5A)	1.373 (4)
N(3) - C(5)	1.354 (4)		

Bindungswinkel [°]

N(1A) - Mn(1) - N(1)	180.0	N(1A) - Mn(1) - O(1)	87.54 (10)
N(1) - Mn(1) - O(1)	92.46 (10)	O(1) - Mn(1) - O(1B)	180.0
N(1) - Mn(1) - O(2B)	88.37 (11)	O(1) - Mn(1) - O(2B)	91.76 (9)
N(1) - Mn(1) - O(2)	91.63 (11)	O(1) - Mn(1) - O(2)	88.24 (9)
O(2) - Mn(1) - O(2B)	180.0		
N(1) - C(1) - S(1)	179.2 (3)	O(1) - N(2) - C(2)	120.2 (2)
O(1) - N(2) - C(3)	120.2 (2)	C(2) - N(2) - C(3)	119.6 (2)
N(2) - C(2) - C(3A)	120.5 (3)	N(2) - C(3) - C(2A)	119.9 (3)
O(2) - N(3) - C(4)	120.8 (2)	O(2) - N(3) - C(5)	119.4 (3)
C(4) - N(3) - C(5)	119.8 (3)	N(3) - C(4) - C(5A)	120.2 (3)
N(3) - C(5) - C(4A)	120.0 (3)		

10.4.21 Einkristallstrukturbestimmung von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Mangan(II)]

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	[Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Mangan(II)]
Formel:	MnS ₂ C ₁₂ N ₆ O ₂ H ₁₆
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelber, transparenter Block
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	395.37 g/mol
Raumgruppe:	triklin P-1; IT – Nr.: 2
Berechnete Dichte:	1.418 g · cm ⁻³
F(000):	203
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 26 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 20° ≤ 2θ ≤ 29°
	a = 6.979 (2) Å α = 109.31 (3)°
	b = 8.218 (2) Å β = 110.99 (3)°
	c = 9.249 (2) Å γ = 99.30(3)°
	V = 443.2 (2) Å ³
	Z = 1

Datensammlung

Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	26 Reflexe im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 29°
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 56.15° -9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -12 ≤ l ≤ 12
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 1 s / max.: 6 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.08 + 0.35 · tan θ)°, (36 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	47269 gemessene Reflexe	
	0 systematische ausgelöschte Reflexe	
	1968 unabhängige Reflexe	
	0 unterdrückte Reflexe	
	1968 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	1682 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	32.82	
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0251$	
Absorptionskorrektur:	keine	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	6 C-, 3 N-, 1 S-, 1 O-, 1 Co -Atom(e)	anisotrope Auslenkungsparameter
	8 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	116 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	16.97	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{aromatisch}) = 0.93 \text{ \AA}$, $d_{C-H}(\text{methyl}) = 0.96 \text{ \AA}$) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{\text{aromatisch}})$; $U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(C_{\text{methyl}})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Position der O-H-Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Diese wurden jedoch mit idealisierten Bindungslängen von 0.82 \AA , sowie individuellen isotropen Auslenkungsparametern reitend verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.159(17)$	
Gewichtung:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0681 \cdot P)^2 + 0.1042 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.31 / Min.: -0.42 e/\AA^3	
R1 für 1682 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0352
R1 für alle 1968 Reflexe		= 0.0409
wR2 für 1682 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0987
wR2 für alle 1968 Reflexe		= 0.1018
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.059
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.059
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 19 gefundenen Reflexen im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 29^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 10 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Mn(1)	5000	0	5000	21 (1)
N(1)	6656 (3)	2792 (2)	5216 (2)	23 (1)
C(1)	8167 (3)	4125 (3)	6719 (2)	24 (1)
C(2)	9082 (3)	5869 (3)	6902 (2)	22 (1)
N(2)	8419 (3)	6280 (2)	5551 (2)	24 (1)
C(3)	6924 (3)	4940 (3)	4043 (2)	24 (1)
C(4)	6053 (3)	3202 (3)	3866 (2)	23 (1)
C(5)	6797 (4)	7335 (3)	8587 (3)	33 (1)
S(1)	2784 (1)	2782 (1)	9441 (1)	35 (1)
C(6)	3896 (3)	1977 (3)	8190 (2)	25 (1)
N(3)	4688 (3)	1412 (3)	7304 (2)	34 (1)
O(1)	1862 (3)	180 (2)	3521 (2)	37 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

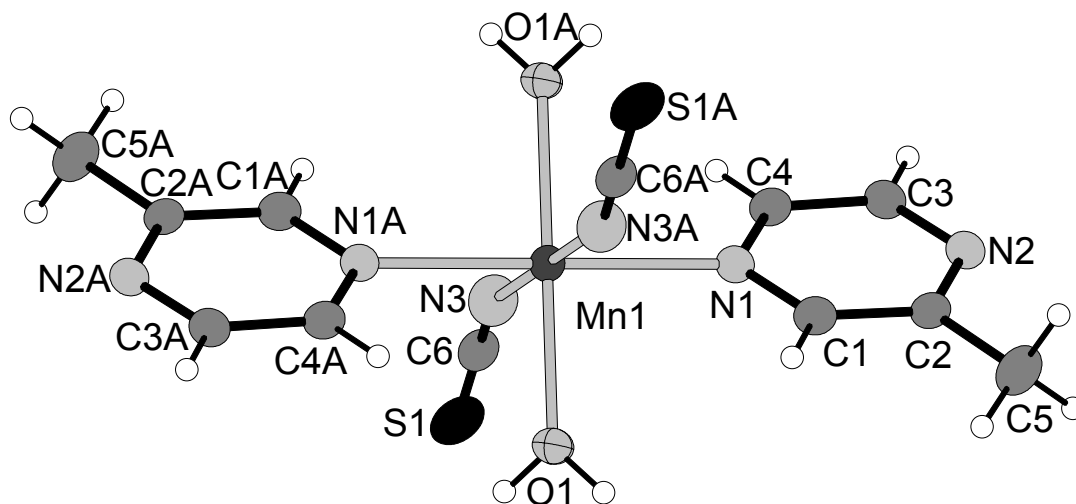
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn(1)	19 (1)	19 (1)	23 (1)	9 (1)	8 (1)	5 (1)
N(1)	21 (1)	22 (1)	27 (1)	12 (1)	11 (1)	8 (1)
C(1)	23 (1)	27 (1)	24 (1)	12 (1)	9 (1)	9 (1)
C(2)	18 (1)	24 (1)	25 (1)	8 (1)	11 (1)	7 (1)
N(2)	22 (1)	22 (1)	30 (1)	11 (1)	13 (1)	9 (1)
C(3)	24 (1)	25 (1)	25 (1)	13 (1)	12 (1)	10 (1)
C(4)	21 (1)	26 (1)	22 (1)	9 (1)	9 (1)	8 (1)
C(5)	28 (1)	31 (1)	28 (1)	5 (1)	10 (1)	2 (1)
S(1)	26 (1)	42 (1)	27 (1)	4 (1)	12 (1)	5 (1)
C(6)	22 (1)	26 (1)	23 (1)	11 (1)	6 (1)	3 (1)
N(3)	37 (1)	35 (1)	30 (1)	10 (1)	18 (1)	10 (1)
O(1)	23 (1)	23 (1)	46 (1)	8 (1)	1 (1)	9 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1)	3632	3870	2696	29
H(3)	1449	5194	-1935	28
H(4)	18	2293	-2224	28
H(5A)	6947	7967	3406	50
H(5B)	6407	6786	4365	50
H(5C)	5153	8205	4085	50
H(1O1)	-3520 (60)	1100 (50)	-1190 (40)	47 (9)
H(2O1)	-4350 (70)	-580 (60)	-2240 (50)	64 (11)



Tab. 5 Geometrieparameter Kupferkoordination

Bindungslängen [Å]

Mn(1) - N(3)	2.171 (2)	Mn(1) - O(1)	2.1867 (18)
Mn(1) - N(1)	2.3055 (17)	N(1) - C(4)	1.340 (2)
N(1) - C(1)	1.347 (3)	C(1) - C(2)	1.398 (3)
C(2) - N(2)	1.344 (2)	C(2) - C(5)	1.506 (3)
N(2) - C(3)	1.348 (3)	C(3) - C(4)	1.390 (3)
S(1) - C(6)	1.638 (2)	C(6) - N(3)	1.161 (3)

Bindungswinkel [°]

N(3A) - Mn(1) - N(3)	180.00 (10)	N(3A) - Mn(1) - O(1)	91.64 (8)
N(3) - Mn(1) - O(1)	88.36 (8)	N(3A) - Mn(1) - O(1A)	88.36 (8)
N(3) - Mn(1) - O(1A)	91.64 (8)	O(1) - Mn(1) - O(1A)	180.00 (10)
N(3A) - Mn(1) - N(1A)	88.39 (7)	N(3) - Mn(1) - N(1A)	91.61 (7)
O(1) - Mn(1) - N(1a)	90.82 (7)	O(1A) - Mn(1) - N(1A)	89.18 (7)
N(3A) - Mn(1) - N(1)	91.61 (7)	N(3) - Mn(1) - N(1)	88.39 (7)
O(1) - Mn(1) - N(1)	89.18 (7)	O(1A) - Mn(1) - N(1)	90.82 (7)
N(1A) - Mn(1) - N(1)	180.00 (4)		
C(4) - N(1) - C(1)	116.83 (17)	N(1) - C(1) - C(2)	122.75 (17)
N(2) - C(2) - C(1)	119.89 (17)	N(2) - C(2) - C(5)	118.05 (18)
C(1) - C(2) - C(5)	122.06 (18)	C(2) - N(2) - C(3)	117.33 (17)
N(2) - C(3) - C(4)	122.35 (17)	N(1) - C(4) - C(3)	120.80 (17)
N(3) - C(6) - S(1)	179.8(2)		

10.4.22 Einkristallstrukturbestimmung von [Di-Aqua-bis-(Thiocyanato-N)-bis-(2-Methylpyrazin-N)-Cobalt(II)]

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	[Di-Aqua-bis(Thiocyanato-N)(bis(2-Methylpyrazin-N)-Cobalt(II)]
Formel:	CoS ₂ C ₁₂ N ₆ O ₂ H ₁₆
Kristall-Farbe, -Habitus:	roter, transparenter Block
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	199.68 g/mol
Raumgruppe:	triklin P-1; IT – Nr.: 2

Berechnete Dichte:	1.534 g · cm ³ .
F(000):	205
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 91 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 22° ≤ 2θ ≤ 30°
	a = 6.910 (2) Å α = 107.850 (10) °
	b = 8.085 (2) Å β = 111.930 (10) °
	c = 9.234 (7) Å γ = 99.420 (10) °
	V = 432.4 (2) Å ³
	Z = 2

Datensammlung

Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	26 Reflexe im Bereich von 22° ≤ 2θ ≤ 30°
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 60.02° -9 ≤ h ≤ 0 -11 ≤ k ≤ 11 -12 ≤ l ≤ 12
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 0.5 s / max.: 0.74 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	2790 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 2513 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 2513 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1972 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	21.76
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0331
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission: 0.7963, 0.8757; μ = 1.25 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-92)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 6 C-, 3 N-, 1 S-, 1 O-, 1 Co-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 110 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	22.85
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d _{C-H} (aromatisch) = 0.93 Å, d _{C-H} (methyl) = 0.96 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [U _{iso} = 1.2 × U _{eq} (C _{aromatisch}); U _{iso} = 1.5 × U _{eq} (C _{methyl})] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Position der O-H-Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Diese wurden jedoch mit idealisierten Bindungslängen von 0.82 Å, sowie individuellen isotropen Auslenkungsparametern reitend verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	Fc* = kFc[1 + 0.001 · Fc ² · λ ³ / sin(2θ)] ^{-1/4} = 0.013(4)
Gewichtung:	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0379 · P) ² + 0.0709 · P]; P = (Max (F _o ² , 0) + 2 · F _c ²) / 3

Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.31/ Min.: -0.35 e/Å ³	
R1 für 1972 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$	= 0.0295
R1 für alle 2513 Reflexe		= 0.0520
wR2 für 1972 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = \frac{[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum[w(F_o^2)^2]}^{1/2}$	= 0.0730
wR2 für alle 2513 Reflexe		= 0.0788
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.057
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.057
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 33 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 15 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
Co(1)	0	0	5000	30 (1)
N(1)	1593 (2)	2677 (2)	5212 (2)	32 (1)
C(1)	3077 (3)	3998 (2)	6713 (2)	35 (1)
C(2)	3993 (3)	5756 (2)	6892 (2)	33 (1)
N(2)	3358 (2)	6201 (2)	5539 (2)	35 (1)
C(3)	1890 (3)	4866 (2)	4029 (2)	35 (1)
C(4)	1035 (3)	3112 (2)	3855 (2)	34 (1)
C(5)	5687 (3)	7200 (3)	8584 (3)	47 (1)
S(1)	2170 (1)	-2621 (1)	672 (1)	52 (1)
C(6)	1073 (3)	-1841 (2)	1918 (2)	35 (1)
N(3)	293 (3)	-1296 (2)	2804 (2)	44 (1)
O(1)	3034 (2)	-233 (2)	6422 (2)	48 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

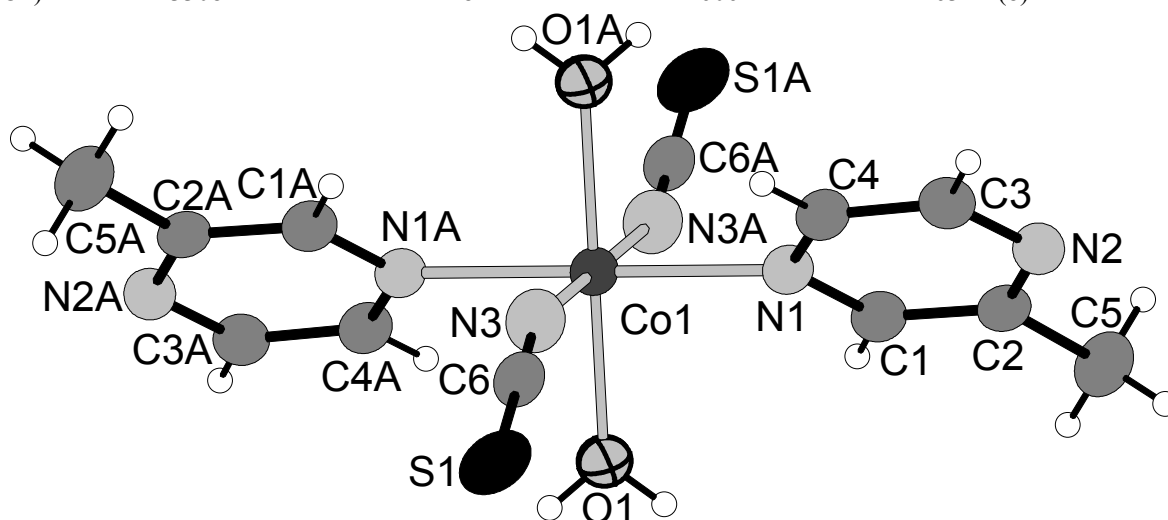
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Co(1)	28 (1)	29 (1)	30 (1)	12 (1)	10 (1)	8 (1)
N(1)	29 (1)	33 (1)	35 (1)	15 (1)	12 (1)	9 (1)
C(1)	31 (1)	38 (1)	32 (1)	17 (1)	10 (1)	11 (1)
C(2)	25 (1)	35 (1)	36 (1)	11 (1)	13 (1)	10 (1)
N(2)	33 (1)	33 (1)	41 (1)	16 (1)	18 (1)	11 (1)
C(3)	34 (1)	39 (1)	35 (1)	19 (1)	15 (1)	13 (1)
C(4)	30 (1)	36 (1)	31 (1)	12 (1)	10 (1)	9 (1)
C(5)	41 (1)	44 (1)	37 (1)	7 (1)	10 (1)	3 (1)
S(1)	38 (1)	64 (1)	39 (1)	5 (1)	17 (1)	8 (1)
C(6)	31 (1)	34 (1)	31 (1)	12 (1)	9 (1)	5 (1)
N(3)	46 (1)	43 (1)	41 (1)	15 (1)	21 (1)	11 (1)
O(1)	31 (1)	34 (1)	57 (1)	12 (1)	2 (1)	10 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1)	3512	3731	7674	42
H(3)	1435	5133	3067	42
H(4)	55	2218	2780	40
H(5A)	6816	7887	8434	70
H(5B)	6323	6632	9337	70
H(5C)	5008	8008	9064	70
H(101)	4198	559	7151	66 (8)
H(201)	3308	-1182	6062	63 (8)



Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungslängen [\AA]

Co(1) - N(3)	2.080	(2)(2x)	Co(1) - O(1)	2.094	(2)(2x)
Co(1) - N(1)	2.176	(2)(2x)	N(1) - C(1)	1.337	(2)
N(1) - C(4)	1.340	(2)	C(1) - C(2)	1.390	(2)
C(2) - N(2)	1.343	(2)	C(2) - C(5)	1.497	(2)
N(2) - C(3)	1.342	(2)	C(3) - C(4)	1.379	(2)
S(1) - C(6)	1.631	(2)	C(6) - N(3)	1.157	(2)

Bindungswinkel [$^\circ$]

N(3A) - Co(1) - N(3)	180.0		N(3A) - Co(1) - O(1)	91.55	(7)
N(3) - Co(1) - O(1)	88.45	(7)	N(3A) - Co(1) - O(1A)	88.45	(7)
N(3) - Co(1) - O(1A)	91.55	(7)	O(1) - Co(1) - O(1A)	180.0	
N(3A) - Co(1) - N(1)	88.77	(6)	N(3) - Co(1) - N(1)	91.23	(6)
O(1) - Co(1) - N(1)	91.33	(6)	O(1A) - Co(1) - N(1)	88.67	(6)
N(3A) - Co(1) - N(1A)	91.23	(6)	N(3) - Co(1) - N(1A)	88.77	(6)
O(1) - Co(1) - N(1A)	88.67	(6)	O(1A) - Co(1) - N(1A)	91.33	(6)
N(1) - Co(1) - N(1A)	180.0		C(1) - N(1) - C(4)	116.8	(2)
C(1) - N(1) - Co(1)	121.8	(2)	C(4) - N(1) - Co(1)	121.5	(2)
N(1) - C(1) - C(2)	122.6	(2)	N(2) - C(2) - C(1)	120.3	(2)
N(2) - C(2) - C(5)	118.4	(2)	C(1) - C(2) - C(5)	121.5	(2)
C(3) - N(2) - C(2)	117.1	(2)	N(2) - C(3) - C(4)	122.3	(2)
N(1) - C(4) - C(3)	121.1	(2)	N(3) - C(6) - S(1)	179.6	(2)
C(6) - N(3) - Co(1)	160.6	(2)			

10.4.23 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(μ_2 -4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)]

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Poly[(μ_4 -Terephthalato)-(μ_2 -Terephthalato)-bis-(μ_2 -4,4'-Bipyridin)-Nickel(II)]		
Formel:	$\text{NiN}_2\text{C}_{18}\text{O}_4\text{H}_{12}$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	grüner transparenter Block		
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm		
Molekulargewicht:	379.01 g/mol		
Raumgruppe:	monoklin C2/m; IT-Nr.: 12		
Berechnete Dichte:	$1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$		
F(000):	776		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$		
	a =	16.608 (2) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b =	10.2573 (7) Å	$\beta = 118.993(6)^\circ$
	c =	11.2602 (7) Å	$\gamma = 90.00^\circ$
	V =	1677.8 (2) Å ³	
	Z =	4	

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-21 \leq h \leq 21$ $-13 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$
Messbereich in Phi:	0-240 ° (240 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	10 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	620 Reflexe
Mosaikbreite:	0.007
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	9812 gemessene Reflexe 156 systematische ausgelöschte Reflexe 2133 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 2133 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1895 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	25.75
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0373$
Absorptionskorrektur:	keine
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 C-, 2 N-, 2 O-, 1 Ni-Atom(e) 3 H-Atome 80 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	15	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{methyl}) = 0.96 \text{ \AA}$); und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{ISO}} = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0037(4)$	
Gewichtung:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0567 \cdot P)^2 + 21.0984 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.54/ Min.: -0.71 e/Å ³	
R1 für 1895 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0392
R1 für alle 2133 Reflexe		= 0.0444
wR2 für 1895 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1014
wR2 für alle 2133 Reflexe		= 0.1046
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.089
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.089
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ni(1)	1376 (1)	0	6595 (1)	13 (1)
N(1)	1503 (1)	0	4843 (2)	22 (1)
C(1)	1535 (1)	1114 (2)	4251 (2)	30 (1)
C(2)	1552 (2)	1157 (2)	3033 (2)	33 (1)
C(3)	1539 (2)	0	2378 (2)	25 (1)
C(4)	1490 (2)	0	1025 (2)	26 (1)
C(5)	1654 (5)	1098 (8)	470 (9)	35 (2)
C(6)	1561 (4)	1070 (9)	-810 (9)	32 (2)
C(5')	1269 (5)	1136 (9)	254 (8)	42 (2)
C(6')	1196 (5)	1086 (10)	-1043 (9)	39 (2)
N(2)	1347 (1)	0	-1564 (2)	22 (1)
O(1)	595 (1)	1620 (1)	6063 (1)	24 (1)
C(11)	0	2164 (2)	5000	17 (1)
C(12)	0	3636 (2)	5000	20 (1)
C(13)	737 (1)	4323 (2)	6013 (2)	32 (1)
O(2)	2647 (1)	1074 (1)	7628 (1)	28 (1)
C(21)	3063 (2)	0	8020 (2)	23 (1)
C(22)	4074 (2)	0	9039 (3)	28 (1)
C(23)	4364 (2)	516 (5)	10317 (4)	47 (1)
C(24)	5295 (3)	508 (5)	11279 (4)	48 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

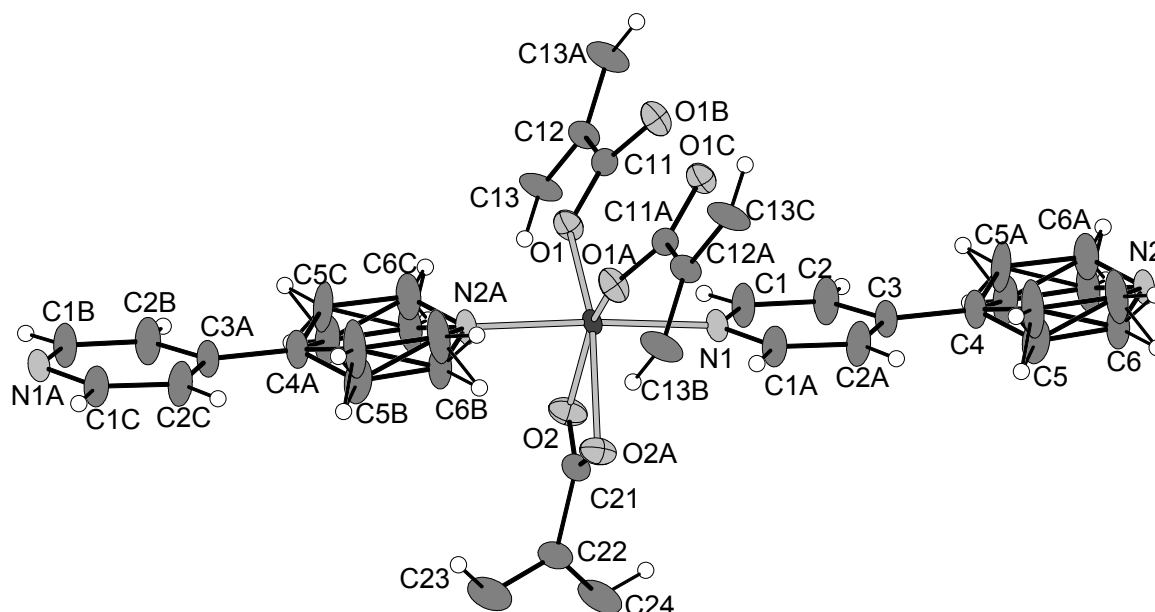
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni(1)	18 (1)	11 (1)	9 (1)	0	6 (1)	0
N(1)	29 (1)	24 (1)	15 (1)	0	12 (1)	0
C(1)	53 (1)	21 (1)	24 (1)	-5 (1)	26 (1)	-7 (1)
C(2)	63 (1)	21 (1)	29 (1)	-1 (1)	32 (1)	-6 (1)
C(3)	38 (1)	25 (1)	18 (1)	0	18 (1)	0
C(4)	42 (1)	24 (1)	19 (1)	0	19 (1)	0
C(5)	66 (4)	19 (3)	34 (3)	-8 (2)	36 (4)	-8 (3)
C(6)	62 (4)	18 (3)	23 (3)	-5 (2)	27 (3)	-12 (3)
C(5')	88 (6)	25 (3)	29 (3)	7 (2)	42 (4)	22 (4)
C(6')	75 (5)	27 (3)	24 (3)	11 (2)	31 (4)	18 (4)
N(2)	35 (1)	20 (1)	15 (1)	0	15 (1)	0
O(1)	32 (1)	15 (1)	20 (1)	2 (1)	8 (1)	6 (1)
C(11)	21 (1)	12 (1)	20 (1)	0	10 (1)	0
C(12)	23 (1)	11 (1)	20 (1)	0	5 (1)	0
C(13)	27 (1)	16 (1)	29 (1)	3 (1)	-5 (1)	3 (1)
O(2)	22 (1)	21 (1)	31 (1)	3 (1)	5 (1)	-2 (1)
C(21)	20 (1)	27 (1)	19 (1)	0	6 (1)	0
C(22)	20 (1)	32 (1)	26 (1)	0	5 (1)	0
C(23)	22 (2)	78 (3)	35 (2)	-17 (2)	8 (1)	9 (2)
C(24)	26 (2)	79 (3)	29 (2)	-22 (2)	5 (1)	4 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(1)	1547	1896	4676	36
H(2)	1572	1955	2655	40
H(5A)	1830	1868	968	42
H(6A)	1652	1839	-1166	38
H(5B)	1171	1913	590	50
H(6B)	1034	1843	-1563	47
H(13)	1232	3872	6693	38
H(23)	3922	877	10542	57
H(24)	5494	860	12169	57



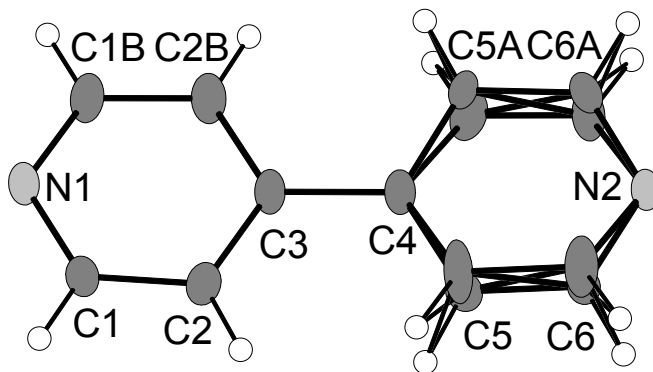
Tab. 5 Geometrieparameter Nickelkoordination

Bindungslängen [Å]

Ni(1) - O(1A)	2.0120	(11)	Ni(1) - O(1)	2.0120	(11)
Ni(1) - N(1)	2.0827	(19)	Ni(1) - N(2A)	2.0962	(19)
Ni(1) - O(2)	2.1549	(12)	Ni(1) - O(2A)	2.1549	(12)
Ni(1) - N(2)	2.0962	(19)			

Bindungswinkel [°]

O(1A) - Ni(1) - O(1)	111.33	(7)	O(1A) - Ni(1) - N(1)	93.72	(5)
O(1) - Ni(1) - N(1)	93.72	(5)	O(1A) - Ni(1) - N(2A)	88.51	(5)
O(1) - Ni(1) - N(2A)	88.51	(5)	N(1) - Ni(1) - N(2A)	176.04	(8)
O(1A) - Ni(1) - O(2)	154.75	(5)	O(1) - Ni(1) - O(2)	93.44	(5)
N(1) - Ni(1) - O(2)	89.37	(6)	N(2A) - Ni(1) - O(2)	87.22	(6)
O(1A) - Ni(1) - O(2A)	93.44	(5)	O(1) - Ni(1) - O(2A)	154.75	(5)
N(1) - Ni(1) - O(2A)	89.37	(6)	N(2A) - Ni(1) - O(2A)	87.22	(6)
O(2) - Ni(1) - O(2A)	61.51	(7)			



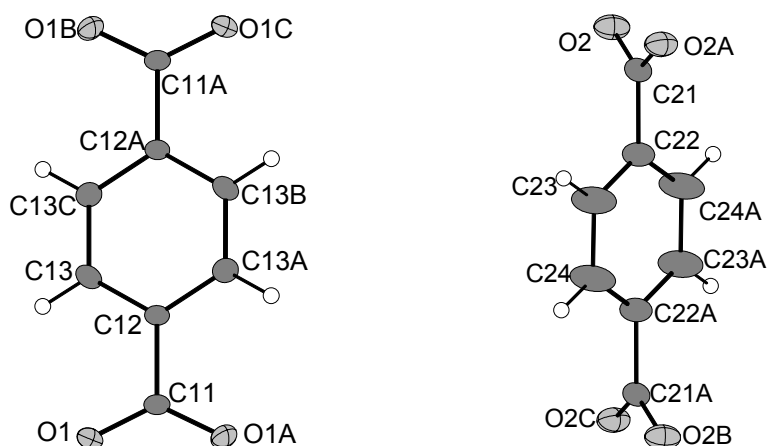
Tab. 6 Geometrieparameter 4,4'Bipyridin

Bindungslängen [Å]

N(1) - C(1)	1.337	(2)	N(1) - C(1A)	1.337	(2)
C(1) - C(2)	1.386	(2)	C(2) - C(3)	1.392	(2)
C(3) - C(2)	1.392	(2)	C(3) - C(4)	1.485	(3)
C(4) - C(5)	1.378	(9)	C(4) - C(5A)	1.378	(9)
C(4) - C(5'A)	1.392	(9)	C(4) - C(5')	1.392	(9)
C(5) - C(6)	1.373	(13)	C(6) - N(2)	1.326	(9)
C(5') - C(6')	1.406	(13)	C(6') - N(2)	1.339	(10)
N(2) - C(6)	1.326	(9)	N(2) - C(6')	1.339	(10)

Bindungswinkel [°]

N(1) - C(1) - C(2)	123.12	(16)	C(1) - C(2) - C(3)	119.61	(17)
C(2) - C(3) - C(2A)	117.0	(2)	C(2) - C(3) - C(4)	121.48	(11)
C(2A) - C(3) - C(4)	121.48	(11)	C(5) - C(4) - C(5A)	109.7	(7)
C(5'A) - C(4) - C(5')	113.6	(7)	C(5) - C(4) - C(3)	122.7	(4)
C(5A) - C(4) - C(3)	122.7	(4)	C(5'A) - C(4) - C(3)	120.4	(4)
C(5') - C(4) - C(3)	120.4	(4)	C(6) - C(5) - C(4)	120.8	(7)
N(2) - C(6) - C(5)	123.3	(8)	N(2) - C(6') - C(5')	123.0	(8)
C(6) - N(2) - C(6A)	111.6	(8)	C(6'A) - N(2) - C(6')	112.7	(8)



Tab. 7 Geometrieparameter Terephthalsäure

Bindungslängen [Å]

O(1) - C(11)	1.2544 (14)	C(11) - C(12)	1.510 (3)
C(12) - C(13)	1.3943 (19)	C(13) - C(13C)	1.389 (3)
O(2) - C(21)	1.2612 (16)	C(21) - C(22)	1.507 (3)
C(22) - C(24A)	1.365 (5)	C(22) - C(23)	1.383 (4)
C(23) - C(24)	1.393 (5)		

Bindungswinkel [°]

O(1B) - C(11) - O(1)	127.2 (2)	O(1) - C(11) - C(12)	116.41 (10)
O(1) - C(11) - C(12)	116.41 (10)	C(13) - C(12) - C(13A)	119.2 (2)
C(13) - C(12) - C(11)	120.38 (10)	O(2) - C(21) - C(22)	119.07 (10)
O(2A) - C(21) - O(2)	121.8 (2)	C(24A) - C(22) - C(21)	121.0 (2)
C(24A) - C(22) - C(23)	101.7 (3)	C(22) - C(23) - C(24)	120.2 (3)
C(23) - C(22) - C(21)	119.3 (2)		
C(22A) - C(24) - C(23)	120.1 (3)		

10.4.24 Einkristallstrukturbestimmung von [Di-Natrium-di-Azido-di-Acetato-Kupfer(II)]

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	[Di-Natrium-di-Azido-di-Acetato-Kupfer(II)]		
Formel:	CuNa ₂ N ₆ C ₄ O ₄		
Kristall-Farbe, -Habitus:	grüner, transparenter Block		
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm		
Molekulargewicht:	623.34 g/mol		
Raumgruppe:	monoklin C2/m; IT – Nr.: 13		
Berechnete Dichte:	2.027 g · cm ⁻³		
F(000):	310		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 5742 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 5° ≤ 2θ ≤ 57°		
	a = 6.6691 (4) Å	α = 90.00 °	
	b = 7.8721 (7) Å	β = 94.404 (7) °	
	c = 9.7547 (6) Å	γ = 90.00 °	
	V = 510.61(6) Å ³		

$$Z = 4$$

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$ $-8 \leq h \leq 8$ $-10 \leq k \leq 10$ $-12 \leq l \leq 142$
Messbereich in Phi:	0-200 ° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	5 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	219 Reflexe
Mosaikbreite:	0.010
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	4899 gemessene Reflexe 156 systematische ausgelöschte Reflexe 1200 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1200 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1077 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	31.51
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.046$
Absorptionskorrektur:	keine
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 C-, 3 N-, 2 O-, 1 Na-, 1 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 3 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 80 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	15
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{C-H}(\text{methyl}) = 0.96 \text{ \AA}$); und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(\text{Cmethyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.066(7)$
Gewichtung:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0567 \cdot P)^2 + 21.0984 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.54/ Min.: -0.71 e/ \AA^3
R1 für 1077 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0392
R1 für alle 1200 Reflexe	= 0.0444
wR2 für 1077 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.1014
wR2 für alle 1200 Reflexe	= 0.1046
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.089

Restrained GoF (Alle R.) = 1.089
 Restraints 0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
 Graphik: SHELXTL PC XP;
 Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	7500	6180 (1)	7500	14 (1)
O(1)	7209 (3)	4447 (3)	6016 (2)	15 (1)
O(2)	10480 (3)	4057 (3)	6565 (2)	17 (1)
C(1)	8890 (4)	3661 (3)	5886 (3)	14 (1)
C(2)	8828 (5)	2222 (4)	4878 (4)	21 (1)
N(1)	6184 (4)	7805 (3)	6223 (3)	20 (1)
N(2)	5594 (4)	9177 (3)	6554 (3)	18 (1)
N(3)	4984 (5)	10497 (4)	6812 (3)	27 (1)
Na(1)	3841 (2)	3454 (2)	6065 (1)	18 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

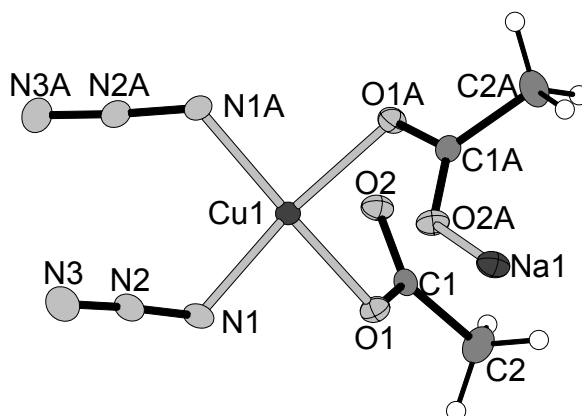
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	15 (1)	13 (1)	12 (1)	0	-2 (1)	0
O(1)	13 (1)	18 (1)	15 (1)	-3 (1)	0 (1)	1 (1)
O(2)	13 (1)	23 (1)	15 (1)	2 (1)	0 (1)	-1 (1)
C(1)	16 (1)	12 (1)	13 (2)	2 (1)	2 (1)	-1 (1)
C(2)	19 (1)	20 (1)	26 (2)	-7 (1)	6 (1)	1 (1)
N(1)	27 (1)	17 (1)	15 (1)	0 (1)	-5 (1)	6 (1)
N(2)	21 (1)	18 (1)	15 (1)	2 (1)	0 (1)	2 (1)
N(3)	35 (2)	21 (1)	24 (2)	-1 (1)	0 (1)	8 (1)
Na(1)	14 (1)	24 (1)	15 (1)	-3 (1)	1 (1)	0 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(2A)	10202	1862	4735	32
H(2B)	8154	2596	4002	32
H(2C)	8085	1268	5239	32



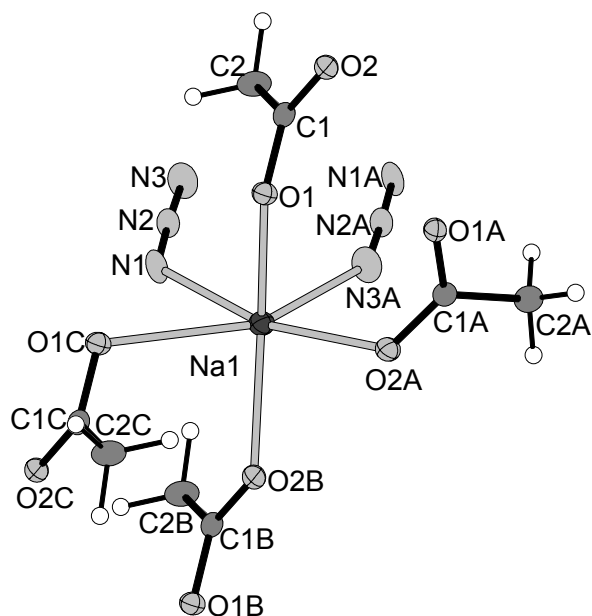
Tab. 5 Geometrieparameter Kupferkoordination

Bindungslängen [Å]

Cu(1) - N(1A)	1.947 (3)	Cu(1) - N(1)	1.947 (3)
Cu(1) - O(1)	1.988 (2)	Cu(1) - O(1A)	1.988 (2)
O(1) - C(1)	1.295 (3)	O(2) - C(1)	1.246 (4)
C(1) - C(2)	1.498 (4)		
N(1) - N(2)	1.203 (4)	N(2) - N(3)	1.151 (4)

Bindungswinkel [°]

N(1A) - Cu(1) - N(1)	97.86 (16)	N(1A) - Cu(1) - O(1)	158.59 (10)
N(1) - Cu(1) - O(1)	88.33 (10)	N(1A) - Cu(1) - O(1A)	88.33 (10)
N(1) - Cu(1) - O(1A)	158.59 (10)	O(1) - Cu(1) - O(1A)	93.32 (13)
C(1) - O(1) - Cu(1)	111.23 (18)	O(2) - C(1) - O(1)	122.4 (3)
O(2) - C(1) - C(2)	121.2 (3)	O(1) - C(1) - C(2)	116.4 (3)
N(3) - N(2) - N(1)	176.9 (3)		



Tab. 6 Geometrieparameter Natriumkoordination

Bindungslängen [Å]

Na(1) - N(1)	2.441 (3)	Na(1) - N(3)	2.539 (3)
Na(1) - O(1)	2.382 (2)	Na(1) - O(2)	2.369 (3)
Na(1) - O(2)	2.378 (2)	Na(1) - O(1)	2.669 (3)

Bindungswinkel [°]

O(2) - Na(1) - O(2)	82.67 (9)	O(2) - Na(1) - O(1)	81.04 (8)
O(2) - Na(1) - O(1)	147.54 (9)	O(2) - Na(1) - N(1)	163.92 (10)
O(2) - Na(1) - N(1)	109.15 (10)	O(1) - Na(1) - N(1)	93.15 (10)
O(2) - Na(1) - N(3)	82.70 (10)	O(2) - Na(1) - N(3)	113.03 (10)
O(1) - Na(1) - N(3)	92.50 (10)	N(1) - Na(1) - N(3)	82.58 (10)
O(2) - Na(1) - O(1)	129.60 (9)	O(2) - Na(1) - O(1)	80.56 (8)
O(1) - Na(1) - O(1)	88.53 (8)	N(1) - Na(1) - O(1)	64.72 (8)
N(3) - Na(1) - O(1)	147.29 (10)	O(2) - Na(1) - Na(1)	43.73 (6)
O(2) - Na(1) - Na(1)	43.54 (6)	O(1) - Na(1) - Na(1)	124.55 (8)

10.4.25 Einkristallstrukturbestimmung von Di-Chloro-(tetrakis-(2-Methylpyrazine)-Nickel(II)

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Di-Chloro-(tetrakis-(2-Methylpyrazine)-Nickel(II)	
Formel:	NiCl ₂ C ₂₂ N ₉ O _{0.5} H ₂₈	
Kristall-Farbe, -Habitus:	grüner, transparenter Block	
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	556.14 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin C2/c; IT – Nr.: 15	
Berechnete Dichte:	1.420 g · cm ³ .	
F(000):	2312	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 5° ≤ 2θ ≤ 57°	
	a = 29.347 (2) Å	α = 90.00 °
	b = 13.2852 (6) Å	β = 110.806 (9) °
	c = 14.277 (2) Å	γ = 90.00 °
	V = 5203.4 (6) Å ³	
	Z = 8	

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 57° -38 ≤ h ≤ 38 -17 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18
Messbereich in Phi:	0-200 ° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	3 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1253 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	25436 gemessene Reflexe 550 systematische ausgelöschte Reflexe 6316 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 6316 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 5633 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	37.90
R _{int} :	Σ [F _o ² - (F _o ²) _{mean}] / [Σ F _o ²] = 0.0406
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission : 0.7392, 0.9026; μ = 0.985 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 22 C-, 9 N-, 1 O-, 2 Cl-, 1 Ni-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 28 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 318 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	19.86
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch)= 0.93Å, d_{C-H} (methyl)= 0.96Å); und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch}); U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(C_{methyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Position der O-H-Wasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Diese wurden jedoch mit idealisierten Bindungslängen von 0.82 Å, sowie individuellen isotropen Auslenkungsparametern reitend verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = kFc[1+0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0058(4)$
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1024 \cdot P)^2 + 5.5085 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.83/ Min.: -0.78 e/Å ³
R1 für 5633 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $ = 0.0506
R1 für alle 6316 Reflexe	= 0.0549
wR2 für 5633 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.1427
wR2 für alle 6316 Reflexe	= 0.1472
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.070
Restraint GoF (Alle R.)	= 1.070
Restraints	0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ni(1)	6545 (1)	6083 (1)	7163 (1)	19 (1)
Cl(1)	7057 (1)	5610 (1)	6261 (1)	26 (1)
Cl(2)	6029 (1)	6486 (1)	8116 (1)	24 (1)
N(1)	6564 (1)	7611 (1)	6737 (1)	21 (1)
N(2)	6604 (1)	9610 (2)	6166 (2)	35 (1)
C(1)	6594 (1)	7845 (2)	5848 (2)	26 (1)
C(2)	6614 (1)	8837 (2)	5575 (2)	34 (1)
C(3)	6569 (1)	9382 (2)	7048 (2)	26 (1)
C(4)	6551 (1)	8374 (2)	7333 (2)	22 (1)
C(5)	6552 (1)	10231 (2)	7719 (2)	35 (1)
N(3)	7164 (1)	6331 (1)	8468 (1)	20 (1)
N(4)	8002 (1)	6536 (2)	10170 (1)	26 (1)
C(6)	7177 (1)	6011 (2)	9366 (2)	23 (1)
C(7)	7596 (1)	6112 (2)	10203 (2)	25 (1)
C(8)	7987 (1)	6873 (2)	9279 (2)	22 (1)
C(9)	7569 (1)	6758 (2)	8429 (2)	21 (1)
C(10)	8438 (1)	7363 (2)	9231 (2)	32 (1)
N(5)	6548 (1)	4550 (1)	7623 (1)	24 (1)
N(6)	6597 (1)	2660 (2)	8511 (2)	30 (1)

Fortsetzung Tab. 2

C(11)	6973	(1)	4055	(2)	8032	(2)	28	(1)
C(12)	6994	(1)	3122	(2)	8484	(2)	30	(1)
C(13)	6172	(1)	3129	(2)	8076	(2)	27	(1)
C(14)	6151	(1)	4086	(2)	7641	(2)	26	(1)
C(15)	5723	(1)	2605	(2)	8080	(2)	37	(1)
N(7)	5911	(1)	5913	(1)	5850	(1)	22	(1)
N(8)	5075	(1)	5819	(2)	4120	(2)	27	(1)
C(16)	5870	(1)	5239	(2)	5124	(2)	24	(1)
C(17)	5455	(1)	5199	(2)	4276	(2)	26	(1)
C(18)	5117	(1)	6493	(2)	4844	(2)	25	(1)
C(19)	5534	(1)	6533	(2)	5701	(2)	24	(1)
C(20)	4703	(1)	7206	(2)	4711	(2)	37	(1)
N(9)	4697	(2)	9718	(6)	3616	(5)	151	(3)
C(21)	5082	(2)	10027	(4)	3780	(4)	85	(2)
C(22)	5559	(2)	10435	(4)	3975	(3)	72	(1)
O(1)	5000		7646	(3)	7500		59	(1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

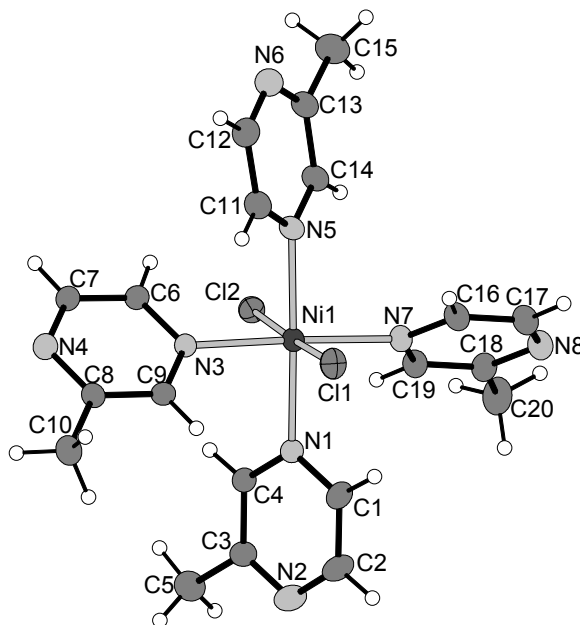
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	18 (1)	20 (1)	18 (1)	-2 (1)	6 (1)	-1 (1)
Cl(1)	23 (1)	33 (1)	24 (1)	-5 (1)	10 (1)	3 (1)
Cl(2)	23 (1)	28 (1)	23 (1)	-1 (1)	11 (1)	-2 (1)
N(1)	21 (1)	21 (1)	19 (1)	0 (1)	6 (1)	-1 (1)
N(2)	47 (1)	27 (1)	32 (1)	6 (1)	16 (1)	2 (1)
C(1)	31 (1)	30 (1)	20 (1)	1 (1)	11 (1)	3 (1)
C(2)	48 (2)	30 (1)	27 (1)	7 (1)	17 (1)	3 (1)
C(3)	28 (1)	22 (1)	26 (1)	2 (1)	7 (1)	2 (1)
C(4)	25 (1)	23 (1)	19 (1)	-1 (1)	8 (1)	-1 (1)
C(5)	42 (1)	25 (1)	36 (1)	-3 (1)	10 (1)	4 (1)
N(3)	18 (1)	22 (1)	17 (1)	-1 (1)	5 (1)	-2 (1)
N(4)	24 (1)	30 (1)	21 (1)	0 (1)	7 (1)	-3 (1)
C(6)	23 (1)	26 (1)	19 (1)	1 (1)	9 (1)	-4 (1)
C(7)	27 (1)	27 (1)	19 (1)	1 (1)	7 (1)	-5 (1)
C(8)	21 (1)	24 (1)	21 (1)	-2 (1)	7 (1)	-4 (1)
C(9)	21 (1)	22 (1)	20 (1)	0 (1)	8 (1)	-2 (1)
C(10)	28 (1)	44 (1)	25 (1)	-2 (1)	9 (1)	-15 (1)
N(5)	27 (1)	20 (1)	24 (1)	-2 (1)	8 (1)	-3 (1)
N(6)	39 (1)	26 (1)	27 (1)	-2 (1)	13 (1)	-1 (1)
C(11)	26 (1)	26 (1)	29 (1)	-2 (1)	6 (1)	1 (1)
C(12)	32 (1)	28 (1)	27 (1)	0 (1)	6 (1)	5 (1)
C(13)	35 (1)	25 (1)	25 (1)	-6 (1)	15 (1)	-6 (1)
C(14)	29 (1)	24 (1)	26 (1)	-4 (1)	11 (1)	-4 (1)
C(15)	34 (1)	35 (1)	44 (1)	0 (1)	16 (1)	-4 (1)
N(7)	18 (1)	26 (1)	19 (1)	-3 (1)	5 (1)	0 (1)
N(8)	22 (1)	33 (1)	24 (1)	-4 (1)	7 (1)	-1 (1)
C(16)	22 (1)	26 (1)	24 (1)	-6 (1)	9 (1)	0 (1)
C(17)	25 (1)	29 (1)	25 (1)	-7 (1)	10 (1)	-1 (1)
C(18)	22 (1)	30 (1)	22 (1)	-2 (1)	9 (1)	1 (1)
C(19)	21 (1)	27 (1)	23 (1)	-3 (1)	8 (1)	2 (1)
C(20)	29 (1)	44 (1)	33 (1)	-4 (1)	6 (1)	11 (1)
N(9)	120 (5)	200 (8)	97 (4)	23 (4)	-4 (3)	-73 (5)
C(21)	87 (3)	88 (3)	57 (2)	5 (2)	0 (2)	-10 (3)
C(22)	65 (2)	67 (2)	70 (2)	(3) -7	(2) 9	(2) 17
O(1)	39 (2)	47 (2)	(2) 88	(3) 0	21	(2) 0

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

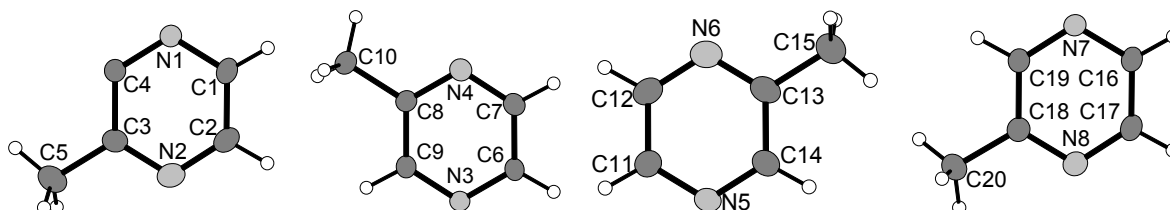
	X	Y	Z	U_{eq}
H(1)	6600	7323	5399	32
H(2)	6637	8976	4940	41
H(4)	6528	8232	7967	27
H(5C)	6854	10623	7893	53
H(5B)	6519	9962	8331	53
H(5A)	6273	10664	7373	53
H(6)	6895	5711	9429	27
H(7)	7594	5870	10828	30
H(9)	7573	6992	7803	25
H(10C)	8347	7955	8793	48
H(10B)	8614	6884	8963	48
H(10A)	8647	7572	9905	48
H(11)	7264	4350	8011	33
H(12)	7302	2804	8783	36
H(14)	5844	4409	7353	31
H(15C)	5688	1963	7722	55
H(15B)	5438	3028	7747	55
H(15A)	5749	2478	8773	55
H(16)	6130	4783	5195	29
H(17)	5438	4709	3780	31
H(19)	5552	7021	6199	28
H(20C)	4752	7818	4376	55
H(20B)	4691	7380	5369	55
H(20A)	4396	6886	4302	55
H(22C)	5739	9999	3674	107
H(22B)	5734	10474	4701	107
H(22A)	5531	11111	3685	107
H(101)	5239	7277	7638	88

**Tab. 5 Geometrieparameter Nickelkoordination****Bindungslängen [\AA]**

Ni(1) - N(3)	2.1161(17)	Ni(1) - N(1)	2.1264 (18)
Ni(1) - N(7)	2.1329(18)	Ni(1) - N(5)	2.1393 (19)
Ni(1) - Cl(1)	2.3855 (6)	Ni(1) - Cl(2)	2.4270 (6)

Bindungswinkel [°]

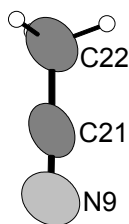
N(3) - Ni(1) - N(1)	90.06 (7)	N(3) - Ni(1) - N(7)	177.02 (7)
N(1) - Ni(1) - N(7)	87.31 (7)	N(3) - Ni(1) - N(5)	88.26 (7)
N(1) - Ni(1) - N(5)	178.25 (7)	N(7) - Ni(1) - N(5)	94.38 (7)
N(3) - Ni(1) - Cl(1)	90.40 (5)	N(1) - Ni(1) - Cl(1)	90.62 (5)
N(7) - Ni(1) - Cl(1)	91.02 (5)	N(5) - Ni(1) - Cl(1)	88.91 (5)
N(3) - Ni(1) - Cl(2)	89.09 (5)	N(1) - Ni(1) - Cl(2)	92.00 (5)
N(7) - Ni(1) - Cl(2)	89.60 (5)	N(5) - Ni(1) - Cl(2)	88.47 (5)
Cl(1) - Ni(1) - Cl(2)	177.34 (2)		

**Tab. 6 Geometrieparameter 2-Methylpyrazin****Bindungslängen [Å]**

N(1) - C(4)	1.333 (3)	N(1) - C(1)	1.338 (3)
N(2) - C(3)	1.335 (3)	N(2) - C(2)	1.335 (3)
C(1) - C(2)	1.382 (3)	C(3) - C(4)	1.405 (3)
C(3) - C(5)	1.491 (3)		
N(3) - C(9)	1.336 (3)	N(3) - C(6)	1.340 (3)
N(4) - C(7)	1.334 (3)	N(4) - C(8)	1.336 (3)
C(6) - C(7)	1.383 (3)	C(8) - C(9)	1.393 (3)
C(8) - C(10)	1.498 (3)		
N(5) - C(14)	1.327 (3)	N(5) - C(11)	1.345 (3)
N(6) - C(12)	1.330 (3)	N(6) - C(13)	1.334 (3)
C(11) - C(12)	1.388 (3)	C(13) - C(14)	1.406 (3)
C(13) - C(15)	1.492 (3)		
N(7) - C(19)	1.334 (3)	N(7) - C(16)	1.342 (3)
N(8) - C(17)	1.339 (3)	N(8) - C(18)	1.340 (3)
C(16) - C(17)	1.381 (3)	C(18) - C(19)	1.392 (3)
C(18) - C(20)	1.497 (3)		

Bindungswinkel [°]

C(4) - N(1) - C(1)	117.08 (19)	C(3) - N(2) - C(2)	116.7 (2)
N(1) - C(1) - C(2)	120.9 (2)	N(2) - C(2) - C(1)	122.8 (2)
N(2) - C(3) - C(4)	120.8 (2)	N(2) - C(3) - C(5)	117.7 (2)
C(4) - C(3) - C(5)	121.5 (2)	N(1) - C(4) - C(3)	121.8 (2)
C(9) - N(3) - C(6)	116.86 (18)	C(7) - N(4) - C(8)	116.63 (19)
N(3) - C(6) - C(7)	120.7 (2)	N(4) - C(7) - C(6)	122.8 (2)
N(4) - C(8) - C(9)	120.89 (19)	N(4) - C(8) - C(10)	117.34 (19)
C(9) - C(8) - C(10)	121.77 (19)	N(3) - C(9) - C(8)	122.13 (19)
C(14) - N(5) - C(11)	116.7 (2)	C(12) - N(6) - C(13)	117.0 (2)
N(5) - C(11) - C(12)	121.3 (2)	N(6) - C(12) - C(11)	122.0 (2)
N(6) - C(13) - C(14)	121.1 (2)	N(6) - C(13) - C(15)	117.4 (2)
C(14) - C(13) - C(15)	121.5 (2)	N(5) - C(14) - C(13)	121.7 (2)
C(19) - N(7) - C(16)	116.61 (19)	C(19) - N(7) - Ni(1)	119.30 (15)
C(16) - N(7) - Ni(1)	124.02 (15)	C(17) - N(8) - C(18)	116.12 (19)
N(7) - C(16) - C(17)	120.7 (2)	N(8) - C(17) - C(16)	123.1 (2)
N(8) - C(18) - C(19)	120.9 (2)	N(8) - C(18) - C(20)	118.5 (2)
C(19) - C(18) - C(20)	120.5 (2)	N(7) - C(19) - C(18)	122.5 (2)

**Tab. 6 Geometrieparameter 2-Methylpyrazin****Bindungslängen [Å]**

N(9) - C(21)	1.146 (8)	C(21) - C(22)	1.434 (7)
--------------	-----------	---------------	-----------

Bindungswinkel [°]

N(9) - C(21) - C(22)	178.6 (7)
----------------------	-----------

10.4.26 Einkristallstrukturbestimmung von [Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')-tetra-Kupfer(I)]

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	[Tetra-Chloro-bis-(Azetonitril-N)-bis-(μ_2 -2,3-Dimethylpyrazin-N,N')-tetra-Kupfer(II)]
Formel:	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{C}_{10}\text{H}_{14}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	orangener, transparenter Block
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm
Molekulargewicht:	388.23 g/mol
Raumgruppe:	triklin P-1; IT – Nr.: 2
Berechnete Dichte:	1.813 g · cm ³ .
F(000):	388
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 1187 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
	a = 7.253 (2) Å $\alpha = 105.31 (3)^\circ$
	b = 8.484 (2) Å $\beta = 93.73 (3)^\circ$
	c = 12.384(4) Å $\gamma = 102.64 (3)^\circ$
	V = 711.1 (3) Å ³
	Z = 2

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	170 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56.09^\circ$ -9 ≤ h ≤ 9 -11 ≤ k ≤ 11 -16 ≤ l ≤ 16
Messbereich in Phi:	0-200 ° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	0.5 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm

Indizierung: 1187 Reflexe
 Mosaikbreite: 0.011
 Integration: Dynamische Profile
 Orientierungskontrolle: min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe: 8641 gemessene Reflexe
 0 systematische ausgelöschte Reflexe
 3369 unabhängige Reflexe
 0 unterdrückte Reflexe
 3369 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
 3091 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 51.04

$R_{int.}$: $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{mean}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0487$

Absorptionskorrektur: Flächenindiziert Min and max Transmission : 0.2770, 0.6163; $\mu = 3.35 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)

Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 10 C-, 4 N-, 2 Cl-, 2 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter
 14 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter
 168 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 20.05

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch) = 0.93 Å, d_{C-H} (methyl) = 0.96 Å); und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch}); U_{iso} = 1.5 \times U_{eq}(C_{methyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: Für Neutralatome

LP-Korrektur: Ja

Extinktionskorrektur: $F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.064(4)$

Gewichtung: $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0599 \cdot P)^2 + 0.2677 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift/Error: ≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus

Restelektronendichte: Max.: 0.69 / Min.: -0.95 e/Å³

R1 für 3091 $F_o > 4\sigma(F_o)$ $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.0345$

R1 für alle 3369 Reflexe = 0.0373

wR2 für 3091 $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.0908$

wR2 für alle 3369 Reflexe = 0.0926

Goodness of fit (Alle R.) $S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.061$

Restrained GoF (Alle R.) = 1.061

Restraints 0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
 Graphik: SHELXTL PC XP;
 Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	2329 (1)	5421 (1)	2417 (1)	21(1)
Cu(2)	1419 (1)	1911 (1)	2705 (1)	21(1)
Cl(1)	3338 (1)	2895 (1)	1404 (1)	22(1)
Cl(2)	-406 (1)	4063 (1)	3062 (1)	19(1)
N(1)	4218 (3)	6529 (2)	3866 (1)	15(1)
C(1)	3885 (3)	7624 (2)	4794 (2)	15(1)
C(2)	5156 (3)	8145 (2)	5809 (2)	15(1)
N(2)	6738 (3)	7556 (2)	5859 (1)	15(1)
C(3)	7055 (3)	6465 (3)	4915 (2)	15(1)
C(4)	5811 (3)	5956 (3)	3932 (2)	16(1)
C(5)	2109 (3)	8257 (3)	4738 (2)	21(1)
C(6)	4771 (3)	9339 (3)	6853 (2)	21(1)
N(11)	2140 (3)	6594 (2)	1273 (2)	22(1)
C(11)	2189 (3)	7331 (3)	624 (2)	20(1)
C(12)	2237 (4)	8293 (3)	-190 (2)	31(1)
N(21)	-380 (3)	-291 (2)	2118 (2)	24(1)
C(21)	-1377 (3)	-1609 (3)	1802 (2)	20(1)
C(22)	-2616 (4)	-3310 (3)	1389 (2)	25(1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	23 (1)	24 (1)	16 (1)	7 (1)	1 (1)	7 (1)
Cu(2)	22 (1)	20 (1)	17 (1)	1 (1)	0 (1)	5 (1)
Cl(1)	28 (1)	22 (1)	16 (1)	4 (1)	8 (1)	10 (1)
Cl(2)	18 (1)	20 (1)	19 (1)	4 (1)	5 (1)	7 (1)
N(1)	16 (1)	16 (1)	13 (1)	5 (1)	1 (1)	2 (1)
C(1)	16 (1)	13 (1)	17 (1)	6 (1)	4 (1)	3 (1)
C(2)	18 (1)	12 (1)	15 (1)	4 (1)	5 (1)	3 (1)
N(2)	16 (1)	14 (1)	14 (1)	5 (1)	3 (1)	3 (1)
C(3)	15 (1)	15 (1)	15 (1)	5 (1)	5 (1)	4 (1)
C(4)	17 (1)	17 (1)	14 (1)	4 (1)	5 (1)	5 (1)
C(5)	18 (1)	20 (1)	25 (1)	7 (1)	3 (1)	7 (1)
C(6)	23 (1)	19 (1)	19 (1)	1 (1)	4 (1)	8 (1)
N(11)	26 (1)	23 (1)	19 (1)	6 (1)	2 (1)	9 (1)
C(11)	24 (1)	20 (1)	15 (1)	0 (1)	2 (1)	8 (1)
C(12)	49 (2)	27 (1)	19 (1)	10 (1)	6 (1)	11 (1)
N(21)	24 (1)	21 (1)	24 (1)	2 (1)	2 (1)	7 (1)
C(21)	22 (1)	22 (1)	17 (1)	3 (1)	4 (1)	9 (1)
C(22)	28 (1)	23 (1)	22 (1)	7 (1)	2 (1)	-1 (1)

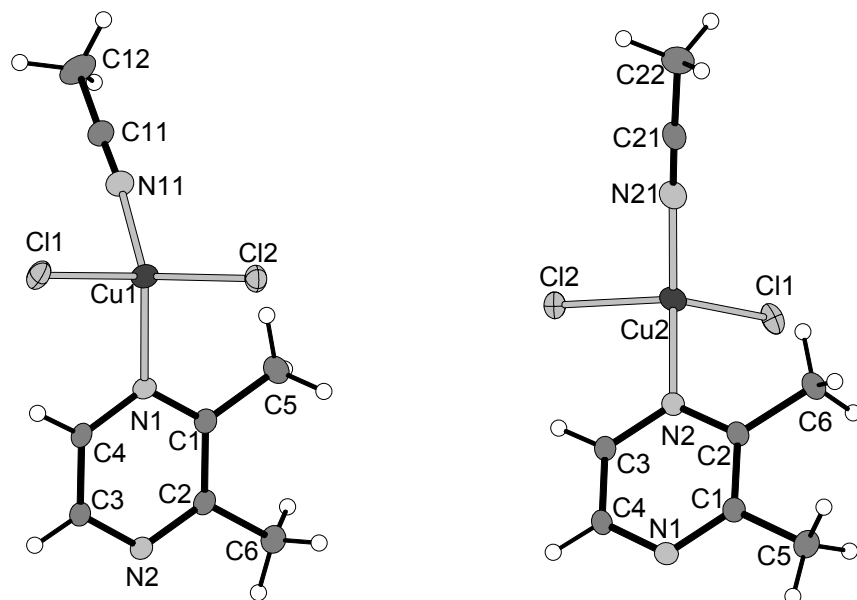
Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(3)	8162	6042	4932	18
H(4)	6075	5186	3285	19
H(5A)	1407	7775	3975	31
H(5B)	2458	9489	4918	31
H(5C)	1304	7918	5283	31
H(6A)	5895	9707	7425	31
H(6B)	3678	8768	7149	31
H(6C)	4488	10322	6667	31

Fortsetzung Tab. 4

H(12A)	3179	8028	-696	46
H(12B)	2587	9500	210	46
H(12C)	976	7999	-631	46
H(22A)	-2777	-3670	562	38
H(22B)	-3862	-3314	1652	38
H(22C)	-2040	-4086	1677	38



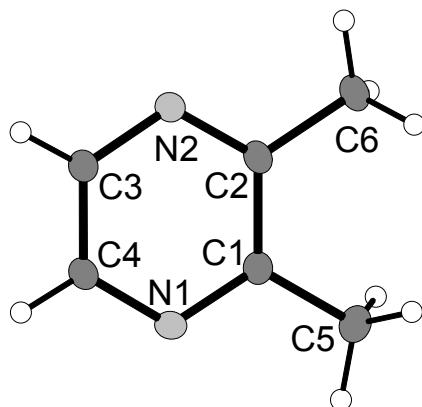
Tab. 5 Geometrieparameter Kupferkoordinationen

Bindungslängen [Å]

Cu(1) - N(11)	1.948 (2)	Cu(1) - N(1)	2.051 (2)
Cu(1) - Cl(2)	2.3648 (9)	Cu(1) - Cl(1)	2.4674 (10)
Cu(2) - N(21)	1.953 (2)	Cu(2) - N(2)	2.0382 (19)
Cu(2) - Cl(1)	2.3933 (9)	Cu(2) - Cl(2)	2.4461 (8)

Bindungswinkel [°]

N(11) - Cu(1) - N(1)	120.77 (8)	N(11) - Cu(1) - Cl(2)	121.77 (7)
N(1) - Cu(1) - Cl(2)	103.16 (6)	N(11) - Cu(1) - Cl(1)	103.18 (6)
N(1) - Cu(1) - Cl(1)	106.26 (6)	Cl(2) - Cu(1) - Cl(1)	98.46 (3)
N(21) - Cu(2) - N(2A)	120.62 (8)	N(21) - Cu(2) - Cl(1)	116.73 (7)
N(2A) - Cu(2) - Cl(1)	104.59 (6)	N(21) - Cu(2) - Cl(2)	108.07 (6)
N(2A) - Cu(2) - Cl(2)	105.82 (6)	Cl(1) - Cu(2) - Cl(2)	98.27 (3)

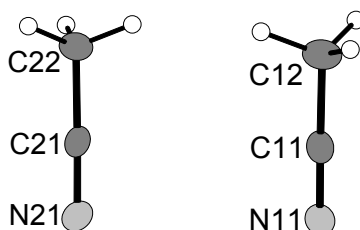


Tab. 6 Geometrieparameter 2,3-Dimethylpyrazin**Bindungslängen [Å]**

N(1) - C(1)	1.346 (3)	N(1) - C(4)	1.354 (3)
C(1) - C(2)	1.415 (3)	C(1) - C(5)	1.505 (3)
C(2) - N(2)	1.352 (3)	C(2) - C(6)	1.501 (3)
N(2) - C(3)	1.354 (3)	C(3) - C(4)	1.375 (3)

Bindungswinkel [°]

C(1) - N(1) - C(4)	117.98 (18)	N(1) - C(1) - C(2)	120.89 (18)
N(1) - C(1) - C(5)	118.60 (19)	C(2) - C(1) - C(5)	120.50 (19)
N(2) - C(2) - C(1)	120.27 (18)	N(2) - C(2) - C(6)	118.63 (19)
C(1) - C(2) - C(6)	121.09 (19)	C(2) - N(2) - C(3)	117.96 (18)
N(2) - C(3) - C(4)	121.54 (19)	N(1) - C(4) - C(3)	121.35 (19)

**Tab. 7 Geometrieparameter Acetonitril****Bindungslängen [Å]**

N(11) - C(11)	1.138 (3)	C(11) - C(12)	1.452 (3)
N(21) - C(21)	1.142 (3)	C(21) - C(22)	1.461 (3)

Bindungswinkel [°]

N(11) - C(11) - C(12)	178.9 (2)	N(21) - C(21) - C(22)	178.7 (2)
-----------------------	-----------	-----------------------	-----------

10.4.27 Einkristallstrukturbestimmung von Catena[Di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ₂-2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)]

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Catena[Di-Chloro-(Acetonitril-N)-(μ ₂ -2,5-Dimethylpyrazin-N,N')-Kupfer(II)]	
Formel:	CuCl ₂ N ₃ C ₈ H ₁₁	
Kristall-Farbe, -Habitus:	grüner, transparenter Block	
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	283.64 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /n IT – Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	1.703 g · cm ⁻³	
F(000):	572	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 49 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 25° ≤ 2θ ≤ 36°	
	a = 11.653 (2) Å	α = 90 °
	b = 7.353 (2) Å	β = 106.19 (2) °

$$c = 13.443 (2) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

$$V = 1106.2 (3) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

Datensammlung

Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	26 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 53.98^\circ$ $-0 \leq h \leq 14$ $-9 \leq k \leq 1$ $-17 \leq l \leq 16$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1 s / max.: 6 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 6 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	3253 gemessene Reflexe 208 systematische ausgelöschte Reflexe 2451 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 2451 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1678 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	15.05
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0268$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert Min and max Transmission : 0.6499, 0.7556; $\mu = 2.42 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 8 C-, 3 N-, 2 Cl-, 1 Cu-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 11 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 130 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	18.85
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}}(\text{aromatisch}) = 0.93 \text{ \AA}$, $d_{\text{C-H}}(\text{methyl}) = 0.96 \text{ \AA}$); und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{Caromatisch}); U_{\text{iso}} = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{Cmethyl})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	keine
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0369 \cdot P)^2 + 0.0000 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.34 / Min.: -0.28 e/\AA^3
R1 für 1678 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0290
R1 für alle 2451 Reflexe	= 0.0750
wR2 für 1678 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.0646
wR2 für alle 2451 Reflexe	= 0.0725

Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 0.996
Restrainted GoF (Alle R.)		= 0.996
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 42 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 23 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	7326 (1)	7173 (1)	4879 (1)	26 (1)
Cl(1)	7290 (1)	5997 (1)	6422 (1)	41 (1)
Cl(2)	7592 (1)	8803 (1)	3535 (1)	42 (1)
N(1)	5936 (2)	8873 (3)	4943 (2)	26 (1)
C(1)	6161 (2)	10527 (4)	5397 (2)	26 (1)
C(2)	4796 (2)	8372 (4)	4560 (2)	28 (1)
C(3)	7414 (2)	11131 (4)	5843 (2)	37 (1)
N(2)	8936 (2)	5888 (3)	4980 (2)	27 (1)
C(4)	8976 (2)	4497 (4)	4342 (2)	30 (1)
C(5)	9972 (2)	6406 (4)	5650 (2)	28 (1)
C(6)	9991 (3)	7970 (5)	6356 (3)	48 (1)
N(3)	6138 (2)	4894 (4)	3869 (2)	40 (1)
C(7)	5697 (3)	3725 (4)	3344 (2)	34 (1)
C(8)	5158 (3)	2221 (4)	2678 (2)	43 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

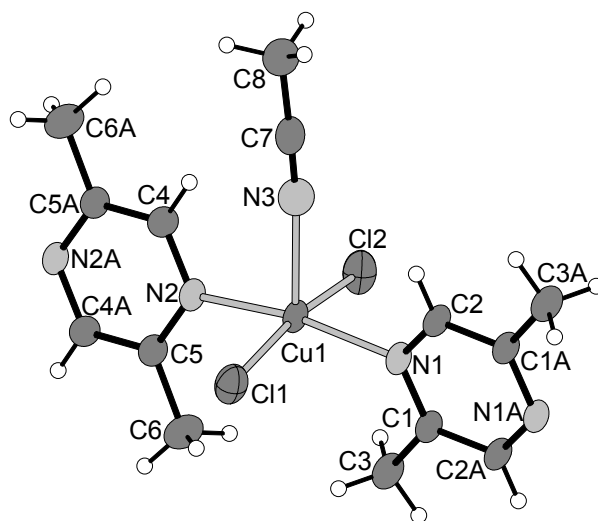
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu(1)	21 (1)	26 (1)	34 (1)	1 (1)	12 (1)	8 (1)
Cl(1)	48 (1)	41 (1)	40 (1)	8 (1)	22 (1)	12 (1)
Cl(2)	41 (1)	46 (1)	47 (1)	14 (1)	23 (1)	9 (1)
N(1)	24 (1)	25 (1)	32 (1)	3 (1)	12 (1)	6 (1)
C(1)	26 (1)	23 (1)	32 (1)	1 (1)	13 (1)	5 (1)
C(2)	26 (1)	23 (1)	37 (2)	-2 (1)	12 (1)	4 (1)
C(3)	28 (2)	31 (2)	52 (2)	-6 (1)	11 (1)	4 (1)
N(2)	22 (1)	28 (1)	32 (1)	2 (1)	11 (1)	6 (1)
C(4)	22 (1)	34 (2)	34 (1)	-6 (1)	8 (1)	2 (1)
C(5)	22 (1)	28 (1)	34 (2)	-2 (1)	9 (1)	1 (1)
C(6)	28 (2)	50 (2)	63 (2)	-25 (2)	7 (2)	2 (2)
N(3)	32 (1)	42 (2)	47 (2)	-3 (1)	12 (1)	-2 (1)
C(7)	25 (2)	37 (2)	40 (2)	5 (2)	13 (1)	6 (1)
C(8)	38 (2)	42 (2)	48 (2)	-4 (2)	12 (1)	0 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

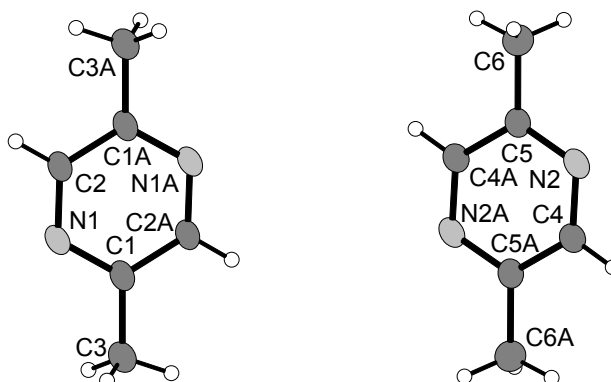
	X	Y	Z	U_{eq}
H(2)	4633	7235	4250	33
H(3A)	7799	10357	6413	55
H(3B)	7421	12363	6082	55
H(3C)	7832	11065	5321	55
H(4)	8267	4120	3873	36
H(6A)	9851	9077	5962	72
H(6B)	10756	8031	6862	72
H(6C)	9377	7813	6699	72
H(8A)	5638	1150	2880	64
H(8B)	5110	2517	1972	64
H(8C)	4370	2002	2743	64

**Tab. 5 Geometrieparameter Kupferkation****Bindungslängen [\AA]**

Cu(1) - N(1)	2.067 (2)	Cu(1) - N(2)	2.071 (2)
Cu(1) - Cl(1)	2.2577 (9)	Cu(1) - Cl(2)	2.2608 (8)
Cu(1) - N(3)	2.349 (3)		

Bindungswinkel [$^\circ$]

N(1) - Cu(1) - N(2)	168.36 (9)	N(1) - Cu(1) - Cl(1)	88.75 (6)
N(2) - Cu(1) - Cl(1)	90.78 (6)	N(1) - Cu(1) - Cl(2)	89.77 (6)
N(2) - Cu(1) - Cl(2)	88.32 (6)	Cl(1) - Cu(1) - Cl(2)	168.22 (3)
N(1) - Cu(1) - N(3)	96.50 (9)	N(2) - Cu(1) - N(3)	95.12 (9)
Cl(1) - Cu(1) - N(3)	95.67 (7)	Cl(2) - Cu(1) - N(3)	96.11 (7)

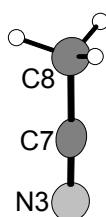


Tab. 6 Geometrieparameter 2,5-Dimethylpyrazin**Bindungslängen [Å]**

N(1) - C(2)	1.336	(3) N(1)	-	C(1)	1.354	(3)
C(1) - C(2)	1.392	(4)(X2)C(1)	-	C(3)	1.483	(4)
N(2) - C(4)	1.343	(3) N(2)	-	C(5)	1.345	(3)
C(4) - C(5)	1.392	(4)(X2)C(5)	-	C(6)	1.487	(4)

Bindungswinkel [°]

C(2) - N(1) - C(1)	117.9	(2)	N(1) - C(1) - C(2A)	119.0	(2)
N(1) - C(1) - C(3)	119.8	(2)	C(2A) - C(1) - C(3)	121.3	(2)
N(1) - C(2) - C(1A)	123.1	(3)	C(4) - N(2) - C(5)	117.3	(2)
N(2) - C(4) - C(5A)	123.1	(3)	N(2) - C(5) - C(4A)	119.6	(2)
N(2) - C(5) - C(6)	119.8	(2)	C(4A) - C(5) - C(6)	120.6	(2)

**Tab. 7 Geometrieparameter Acetonitril****Bindungslängen [Å]**

N(3) - C(7)	1.140	(4) C(7)	-	C(8)	1.451	(4)
-------------	-------	----------	---	------	-------	-----

Bindungswinkel [°]

N(3) - C(7) - C(8)	178.9	(3)
--------------------	-------	-----

10.4.28 Einkristallstrukturbestimmung von Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)]

Tab. 1 Messprotokoll*Kristall Daten:*

Verbindung:	Poly[di-(μ_2 -Azido-N,N')-di-(μ_2 -4,4'-Bipyridin-4,4')-Natrium-Eisen(II)]		
Formel:	FeNaN ₁₆ C ₁₀ H ₈		
Kristall-Farbe, -Habitus:	roter, transparenter Block		
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm		
Molekulargewicht:	559.33 g/mol		
Raumgruppe:	orthorhombisch C222 ₁ ; IT – Nr.: 20		
Berechnete Dichte:	1.612 g · cm ⁻³		
F(000):	1140		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 1598 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 3° ≤ 2θ ≤ 57°		
	a =	11.4626 (6) Å	α = 90.00 °
	b =	12.0032 (9) Å	β = 90.00 °
	c =	16.7541 (9) Å	γ = 90.00 °
	V =	2305.2 (2) Å ³	

$$Z = 4$$

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-22 \leq l \leq 22$
Messbereich in Phi:	0-240 ° (240 Bilder a 1°)
Belichtungszeit/Bild	10 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1488 Reflexe
Mosaikbreite:	0.007
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min. 50 – max. 200

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	13728 gemessene Reflexe 36 systematische ausgelöschte Reflexe 2728 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 2728 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 2576 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	27.36
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0485$
Absorptionskorrektur:	keine
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 12 C-, 10 N-, 1 Na-, 1 Fe-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 8 H-Atome isotrope Auslenkungsparameter 178 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	15.33
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch) = 0.93 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = k F_c [1 + 0.001 \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0026(4)$
Gewichtung:	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0430 \cdot P)^2 + 1.8553 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.002 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 0.36/ Min.: -0.48 e/Å ³
R1 für 2576 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0290
R1 für alle 2728 Reflexe	= 0.0320
wR2 für 2576 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.0739
wR2 für alle 2728 Reflexe	= 0.0753
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.085

Restrained GoF (Alle R.) = 1.085
 Restraints 0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;
 Graphik: SHELXTL PC XP;
 Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Fe(1)	6923 (1)	10000	0	9 (1)
N(3)	6926 (2)	9156 (1)	1049 (1)	15 (1)
N(4)	6666 (1)	8213 (2)	1176 (1)	14 (1)
N(5)	6426 (2)	7299 (2)	1337 (1)	24 (1)
N(6)	6959 (2)	11490 (1)	609 (1)	15 (1)
N(7)	7636 (2)	11674 (1)	1133 (1)	14 (1)
N(8)	8289 (2)	11893 (2)	1628 (1)	26 (1)
N(1)	5030 (2)	10000	0	10 (1)
C(1)	4428 (1)	9044 (1)	20 (2)	13 (1)
C(2)	3219 (1)	9004 (1)	21 (1)	12 (1)
C(3)	2587 (2)	10000	0	11 (1)
C(4)	1295 (2)	10000	0	11 (1)
C(5)	657 (2)	9141 (2)	357 (1)	15 (1)
C(6)	-545 (2)	9177 (2)	345 (1)	14 (1)
N(2)	-1159 (2)	10000	0	11 (1)
N(11)	5000	-965 (2)	2500	16 (1)
C(11)	5829 (2)	-376 (2)	2872 (1)	16 (1)
C(12)	5874 (2)	780 (2)	2884 (1)	16 (1)
C(13)	5000	1388 (2)	2500	13 (1)
C(14)	5000	2621 (2)	2500	13 (1)
C(15)	6033 (2)	3227 (2)	2554 (1)	17 (1)
C(16)	5990 (2)	4387 (2)	2555 (1)	17 (1)
N(12)	5000	4967 (2)	2500	17 (1)
Na(1)	5000	6982 (1)	2500	14 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	4 (1)	10 (1)	12 (1)	0 (1)	0	0
N(3)	12 (1)	18 (1)	13 (1)	4 (1)	0 (1)	0 (1)
N(4)	9 (1)	21 (1)	13 (1)	2 (1)	1 (1)	2 (1)
N(5)	31 (1)	18 (1)	24 (1)	4 (1)	5 (1)	-2 (1)
N(6)	13 (1)	11 (1)	20 (1)	-3 (1)	-6 (1)	1 (1)
N(7)	15 (1)	10 (1)	17 (1)	-2 (1)	1 (1)	1 (1)
N(8)	26 (1)	25 (1)	27 (1)	-8 (1)	-13 (1)	3 (1)
N(1)	3 (1)	13 (1)	14 (1)	-2 (1)	0	0
C(1)	9 (1)	12 (1)	19 (1)	0 (1)	1 (1)	1 (1)
C(2)	6 (1)	12 (1)	18 (1)	1 (1)	2 (1)	-2 (1)
C(3)	8 (1)	12 (1)	13 (1)	0 (1)	0	0
C(4)	8 (1)	12 (1)	13 (1)	1 (1)	0	0
C(5)	7 (1)	15 (1)	23 (1)	4 (1)	-2 (1)	2 (1)
C(6)	9 (1)	12 (1)	21 (1)	4 (1)	1 (1)	0 (1)
N(2)	4 (1)	12 (1)	16 (1)	0 (1)	0	0
N(11)	18 (1)	11 (1)	18 (1)	0	7 (1)	0
C(11)	16 (1)	14 (1)	18 (1)	3 (1)	1 (1)	2 (1)

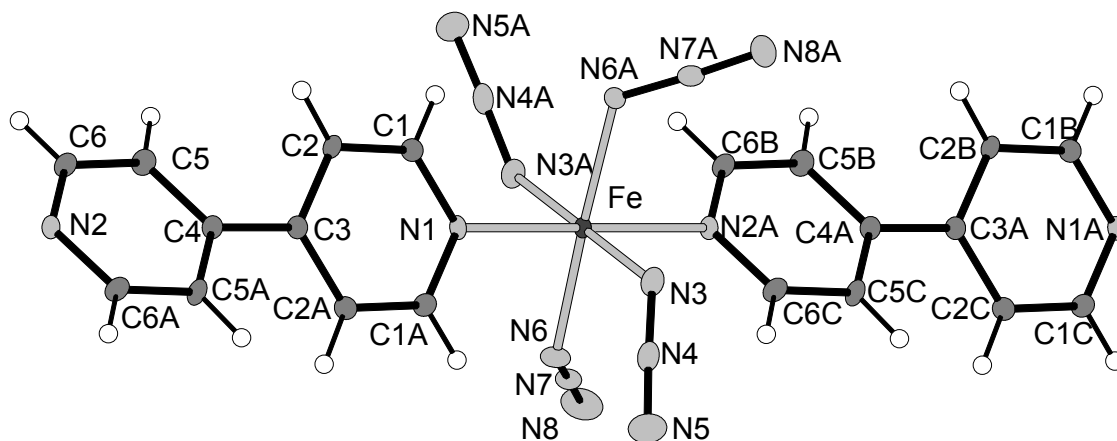
Fortsetzung Tab. 3

C(12)	18 (1)	13 (1)	18 (1)	-1 (1)	-2 (1)	1 (1)
C(13)	16 (1)	9 (1)	15 (1)	0	-1 (1)	0
C(14)	15 (2)	9 (1)	16 (1)	0	-1 (1)	0
C(15)	13 (1)	13 (1)	24 (1)	-2 (1)	-3 (1)	1 (1)
C(16)	15 (1)	12 (1)	25 (1)	-2 (1)	-2 (1)	-1 (1)
N(12)	15 (1)	13 (1)	24 (1)	0	0 (1)	0
Na(1)	16 (1)	9 (1)	17 (1)	0	-2 (1)	0

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
H(1)	9848	8362	34	15
H(2)	7825	8308	36	14
H(5)	6049	8536	605	18
H(6)	4038	8589	595	17
H(11)	11424	-774	3145	19
H(12)	11492	1153	3151	19
H(15)	11761	2852	2590	20
H(16)	11703	4786	2596	21



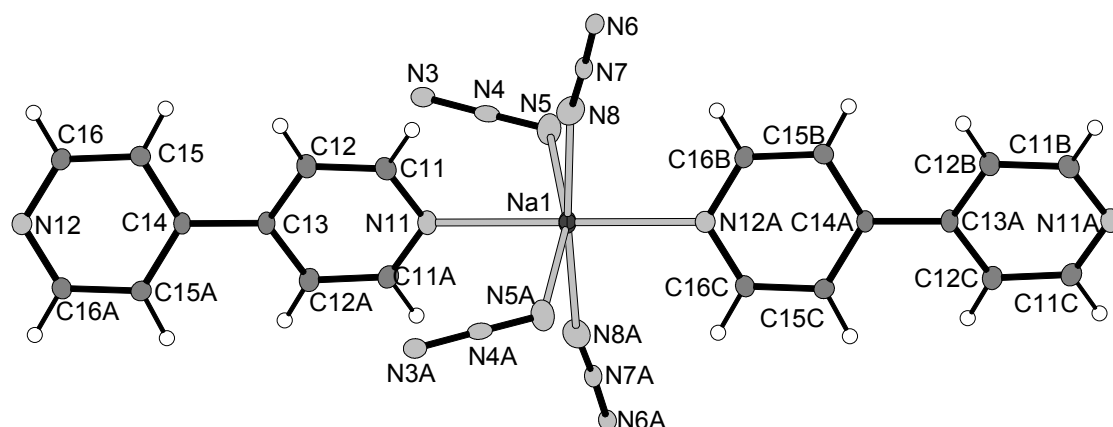
Tab. 5 Geometrieparameter der Eisenkoordination

Bindungslängen [\AA]

Fe(1) - N(3)	2.0294 (15) (X2)	Fe(1) - N(6)	2.0593 (16) (X2)
Fe(1) - N(1)	2.171 (2)	Fe(1) - N(2A)	2.199 (2)
N(1) - C(1)	1.3395 (19) (X2)	C(1) - C(2)	1.386 (2)
C(2) - C(3)	1.3985 (19) (X2)	C(3) - C(4)	1.480 (3)
C(4) - C(5)	1.398 (2) (X2)	C(5) - C(6)	1.379 (3)
C(6) - N(2)	1.343 (2) (X2)	N(3) - N(4)	1.189 (2)
N(4) - N(5)	1.163 (3)	N(6) - N(7)	1.192 (2)
N(7) - N(8)	1.148 (3)		

Bindungswinkel [°]

N(3) - Fe(1) - N(3A)	179.83 (11)	N(3) - Fe(1) - N(6)	89.74 (7)
N(3) - Fe(1) - N(6)	90.25 (7) (X2)	N(6A) - Fe(1) - N(6)	177.69 (10)
N(3) - Fe(1) - N(1)	90.08 (5) (X2)	N(6) - Fe(1) - N(1)	91.16 (5)
N(3) - Fe(1) - N(2A)	89.92 (5) (X2)	N(6) - Fe(1) - N(2A)	88.84 (5)
N(1) - Fe(1) - N(2A)	180.0		
N(5) - N(4) - N(3)	176.8 (2)	N(8) - N(7) - N(6)	177.3(2)
C(1) - N(1) - C(1A)	118.0 (2)	N(1) - C(1) - C(2)	122.97 (16)
C(1) - C(2) - C(3)	119.25 (16)	C(2) - C(3) - C(2A)	117.6 (2)
C(2) - C(3) - C(4)	121.22 (11) (X2)	C(5) - C(4) - C(5A)	116.9 (2)
C(5) - C(4) - C(3)	121.56 (11)	C(5A) - C(4) - C(3)	121.56 (11)
C(6) - C(5) - C(4)	119.59 (19)	N(2) - C(6) - C(5)	123.54 (19)
C(6) - N(2) - C(6A)	116.8 (2)		

**Tab. 6 Geometrieparameter der Natriumkoordination****Bindungslängen [Å]**

Na(1) - N(5)	2.572 (2) (X2)	Na(1) - N(12)	2.419 (3)
Na(1) - N(8)	2.4476 (19) (X2)	Na(1) - N(11A)	2.464 (3)
N(11) - C(11)	1.339 (3) (X2)	C(11) - C(12)	1.388 (3)
C(12) - C(13)	1.397 (3) (X2)	C(13) - C(14)	1.480 (4)
C(14) - C(15)	1.392 (2) (X2)	C(15) - C(16)	1.393 (3)
C(16) - N(12)	1.334 (3) (X2)		

Bindungswinkel [°]

N(12) - Na(1) - N(8A)	87.49 (5)	N(12) - Na(1) - N(8B)	87.49 (5)
N(8A) - Na(1) - N(8)	174.98 (11)	N(12) - Na(1) - N(11A)	180.0
N(8A) - Na(1) - N(11A)	92.51 (5)	N(8A) - Na(1) - N(11A)	92.51 (5)
N(12) - Na(1) - N(5)	98.50 (5)	N(8A) - Na(1) - N(5)	93.67 (7)
N(8B) - Na(1) - N(5)	87.07 (7)	N(11A) - Na(1) - N(5)	81.50 (5)
N(12) - Na(1) - N(5A)	98.50 (5)	N(8A) - Na(1) - N(5A)	87.07 (7)
N(8B) - Na(1) - N(5A)	93.67 (7)	N(11A) - Na(1) - N(5A)	81.50 (5)
N(5) - Na(1) - N(5A)	163.00 (10)		
C(11) - N(11) - C(11A)	116.2 (2)	N(11) - C(11) - C(12)	124.1 (2)
C(11) - C(12) - C(13)	119.3 (2)	C(12A) - C(13) - C(12)	116.9 (3)
C(12A) - C(13) - C(14)	121.53 (13)	C(12) - C(13) - C(14)	121.53 (13)
C(15) - C(14) - C(15A)	117.1 (2)	C(15) - C(14) - C(13)	121.47 (12)
C(15A) - C(14) - C(13)	121.47 (12)	C(14) - C(15) - C(16)	119.43 (19)
N(12) - C(16) - C(15)	123.5 (2)		

10.4.29 Einkristallstrukturbestimmung von Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')-Nickel(II)]

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Catena[di-(μ -Thiocyanato-N)-di-(μ_2 -2,2'-Dipyrazinylthioether-N,N')-Nickel(II)]	
Formel:	NiS ₄ C ₁₈ N ₁₀ H ₁₂	
Kristall-Farbe, -Habitus:	schwarzer Block	
Kristallformat:	0.3 mm · 0.05 mm · 0.05 mm	
Molekulargewicht:	555.33 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin P2 ₁ /n; IT – Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	1.668 g · cm ⁻³	
F(000):	564	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 103 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 28° ≤ 2 θ ≤ 39°	
	a = 7.400 (4) Å	α = 90.00 °
	b = 16.568 (8) Å	β = 105.45 (2) °
	c = 9.355 (5) Å	γ = 99.00 °
	V = 1105.5 (10) Å ³	
	Z = 2	

Datensammlung

Gerät:	PW 1100 4-Kreis-Diffraktometer
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von 21° ≤ 2 θ ≤ 29°
Messbereich:	3° ≤ 2 θ ≤ 60.00° -10 ≤ h ≤ 1 -23 ≤ k ≤ 23 -12 ≤ l ≤ 2
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.5 s / max.: 2 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.14 + 0.35 · tan θ)°, (38 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.17°

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	4120 gemessene Reflexe 86 systematische ausgelöschte Reflexe 1923 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1923 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1632 unabhängige Reflexe mit Fo > 4 σ (Fo)
Durchschnittliches I/ σ (I)	21.76
R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0230$
Absorptionskorrektur:	keine
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)

Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 9 C-, 5 N-, 2 S-, 1 O-, 1 Ni-Atom(e) 6 H-Atome 152 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter isotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	12.65	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch) = 0.93 Å) und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F_c^* = kFc[1+0.001 \cdot Fc^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4} = 0.0103(15)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0453 \cdot P)^2 + 0.2698 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.28/ Min.: -0.27 e/Å ³	
R1 für 1632 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - Fc / \Sigma F_o $	= 0.0266
R1 für alle 1923 Reflexe		= 0.0347
wR2 für 1632 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0708
wR2 für alle 1923 Reflexe		= 0.0745
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.034
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.034
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung: STOE DIF4; Datenreduktion: STOE REDU4; Graphik: SHELXTL PC XP;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 23 gefundenen Reflexen im Bereich von $9^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$. Die Qualität des Einkristalles wurde durch Überprüfung von 23 Reflexprofilen kontrolliert.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ni(1)	10000	5000	0	23 (1)
N(1)	7745 (3)	5544 (1)	4449 (2)	40 (1)
C(1)	7550 (3)	4819 (1)	3784 (2)	31 (1)
C(2)	8181 (3)	4667 (1)	2551 (2)	31 (1)
N(2)	8966 (2)	5244 (1)	1904 (2)	27 (1)
C(3)	9110 (3)	5976 (1)	2535 (3)	33 (1)
C(4)	8526 (4)	6110 (1)	3802 (3)	42 (1)
S(1)	6602 (1)	4032 (1)	4647 (1)	43 (1)
N(11)	4173 (3)	2971 (1)	3171 (2)	37 (1)
C(11)	4582 (3)	3752 (1)	3234 (2)	30 (1)
C(12)	3433 (3)	4325 (1)	2337 (2)	29 (1)
N(12)	1863 (2)	4107 (1)	1326 (2)	26 (1)
C(13)	1466 (3)	3317 (1)	1231 (2)	33 (1)
C(14)	2604 (3)	2760 (1)	2157 (3)	39 (1)
S(2)	15031 (1)	6864 (1)	652 (1)	55 (1)
C(21)	13285 (3)	6269 (1)	667 (2)	29 (1)
N(21)	12031 (3)	5855 (1)	662 (2)	31 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

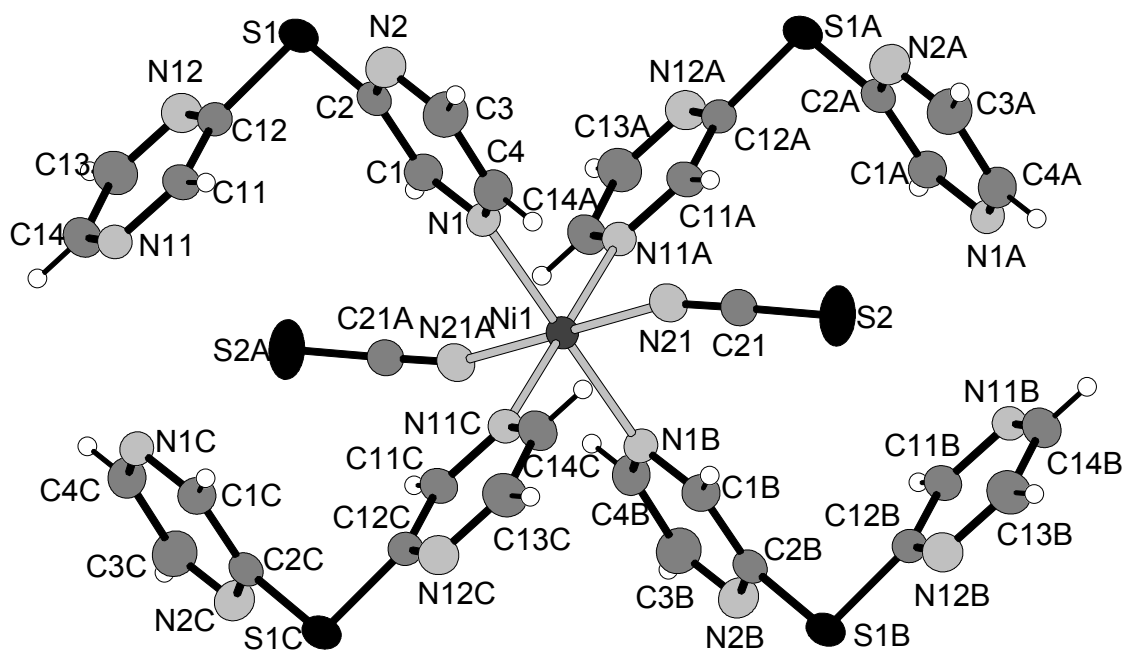
Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni(1)	23 (1)	23 (1)	23 (1)	0 (1)	5 (1)	-2 (1)
N(1)	37 (1)	51 (1)	35 (1)	-7 (1)	14 (1)	-1 (1)
C(1)	24 (1)	43 (1)	25 (1)	3 (1)	2 (1)	0 (1)
C(2)	33 (1)	31 (1)	30 (1)	-1 (1)	8 (1)	-3 (1)
N(2)	26 (1)	31 (1)	25 (1)	-2 (1)	8 (1)	-1 (1)
C(3)	33 (1)	31 (1)	36 (1)	-4 (1)	10 (1)	-3 (1)
C(4)	46 (2)	39 (1)	43 (1)	-13 (1)	16 (2)	-1 (1)
S(1)	33 (1)	63 (1)	28 (1)	16 (1)	-1 (1)	-9 (1)
N(11)	36 (1)	36 (1)	37 (1)	12 (1)	8 (1)	2 (1)
C(11)	26 (1)	37 (1)	26 (1)	5 (1)	7 (1)	2 (1)
C(12)	29 (1)	28 (1)	28 (1)	1 (1)	4 (1)	0 (1)
N(12)	26 (1)	27 (1)	25 (1)	1 (1)	6 (1)	1 (1)
C(13)	31 (1)	28 (1)	35 (1)	1 (1)	4 (1)	-1 (1)
C(14)	42 (1)	28 (1)	44 (1)	5 (1)	7 (2)	0 (1)
S(2)	36 (1)	51 (1)	83 (1)	4 (1)	23 (1)	-12 (1)
C(21)	28 (1)	29 (1)	29 (1)	-1 (1)	7 (1)	4 (1)
N(21)	31 (1)	29 (1)	32 (1)	-1 (1)	6 (1)	-2 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 H-Atomkoordinaten [10^4] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U _{eq}
H(2)	-1941	-851	2155	38
H(3)	-390	1400	2113	40
H(4)	-1313	1623	4222	50
H(12)	-6234	-132	2443	35
H(13)	-9597	-1862	527	39
H(14)	-7740	-2781	2070	46



Tab. 5 Geometrieparameter

Bindungslängen [Å]

Ni(1) - N(21)	2.0379 (17) (X2)	Ni(1) - N(2)	2.155 (2) (X2)
Ni(1) - N(12)	2.1718 (15) (X2)		
N(1) - C(4)	1.329 (4)	N(1) - C(1)	1.342 (3)
C(1) - C(2)	1.378 (4)	C(1) - S(1)	1.775 (3)
C(2) - N(2)	1.343 (3)	N(2) - C(3)	1.341 (2)
C(3) - C(4)	1.384 (4)	S(1) - C(11)	1.7731 (18)
N(11) - C(11)	1.326 (2)	N(11) - C(14)	1.335 (2)
C(11) - C(12)	1.397 (2)	C(12) - N(12)	1.338 (2)
N(12) - C(13)	1.339 (2)	C(13) - C(14)	1.387 (2)
S(2) - C(21)	1.628 (2)	C(21) - N(21)	1.153 (3)

Bindungswinkel [°]

N(21) - Ni(1) - N(21A)	180.00 (6)	N(21) - Ni(1) - N(2A)	89.18 (8) (X2)
N(21A) - Ni(1) - N(2A)	90.82 (8) (X2)	N(2A) - Ni(1) - N(2)	180.0
N(21) - Ni(1) - N(12)	90.29 (7) (X2)	N(21A) - Ni(1) - N(12)	89.71 (7)
N(2A) - Ni(1) - N(12B)	88.09 (7) (X2)	N(2) - Ni(1) - N(12)	91.91 (7)
N(12B) - Ni(1) - N(12C)	180.00 (10)		
C(4) - N(1) - C(1)	115.2 (2)	N(1) - C(1) - C(2)	122.2 (2)
N(1) - C(1) - S(1)	117.0 (2)	C(2) - C(1) - S(1)	120.64 (15)
N(2) - C(2) - C(1)	122.08 (18)	C(3) - N(2) - C(2)	116.0 (2)
N(2) - C(3) - C(4)	121.1 (2)	N(1) - C(4) - C(3)	123.3 (2)
C(11) - S(1) - C(1)	102.14 (10)	C(11) - N(11) - C(14)	115.59 (15)
N(11) - C(11) - C(12)	122.78 (15)	N(11) - C(11) - S(1)	115.20 (12)
C(12) - C(11) - S(1)	121.83 (14)	N(12) - C(12) - C(11)	121.09 (16)
C(12) - N(12) - C(13)	116.41 (14)	N(12) - C(13) - C(14)	121.51 (15)
N(11) - C(14) - C(13)	122.57 (17)	N(21) - C(21) - S(2)	179.00 (16)

11. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mir bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit hilfreich zur Seite standen.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Priv.-Doz. Dr. Christian Näther für die interessante Aufgabenstellung sowie für die zahlreichen, motivierenden Diskussionen und Anregungen. Ferner möchte ich ihm für seine unentwegte Hilfsbereitschaft bei der Einkristallstrukturanalyse danken.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis und der zu Verfügungstellung der technischen Hilfsmittel, die für diese Arbeit erforderlich waren. Dank gebührt ihm weiterhin für seine Unterstützung bei dem Auswerten der magnetischen Messungen.

Inke Jess möchte ich besonders danken für die sehr gute Zusammenarbeit und ihre ewig währende Hilfsbereitschaft.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie für die gute Arbeitsatmosphäre.

Michael Schaefer und Dr. Ralph Stähler möchte ich für die zahlreichen morgendlichen Diskussions- sowie Kaffeerunden danken.

Frau Dr. Claudia Wickleder vom Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln möchte ich für die Durchführung und Auswertung der UV-VIS-Untersuchungen der Koordinationspolymeren auf der Basis von Kupferpseudohalogeniden und Dimethylpyrazinen danken.

Grosser Dank gilt ebenfalls den Damen des Sekretariats, den Mitarbeitern der Werkstatt, den Damen der Spektroskopie und allen anderen Institutsangehörigen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Ein ganz besonderen Dank gilt meinen Eltern für deren grosse Unterstützung während der Jahre des Studiums und der Promotion.

Zuletzt möchte ich den beiden wichtigsten Personen in meinem Leben danken.

Meiner Freundin Steffi danke ich für ihre unendliche Geduld. Du hast es immer wieder geschafft, mich auch an Tagen schlechterer Laune aufzuheitern. Danke auch für die vielen schönen Stunden mit Moglie. Dankeschön Moglie für die vielen Raufereien und die ewige Ablenkung.