

**Universität  
Rostock**



Traditio et Innovatio

**Synthesen, Strukturen und  
Eigenschaften neuer  
metallhaltiger ionischer Flüssigkeiten  
und Komplexverbindungen**

Dissertation

zur Erlangung  
des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von  
M.Sc. Niels Ole Giltzau,  
geboren am 26.02.1991 in Neuss

Rostock, 07.08.2020



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2017 bis Juni 2020 im Arbeitskreis Anorganische Festkörperchemie von Prof. Dr. Martin KÖCKERLING am Institut für Chemie an der Universität Rostock angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Köckerling; Universität Rostock, Institut für Chemie
2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Taubert; Universität Potsdam, Institut für Chemie

Eingereicht am: 07.08.2020

Promotionskolloquium am: 19.01.2021



## Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Niels Ole Giltzau, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

*Synthesen, Strukturen und Eigenschaften neuer  
metallhaltiger ionischer Flüssigkeiten und Komplexverbindungen*

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Rostock, den \_\_\_\_\_

Unterschrift \_\_\_\_\_

*„Ihr seid hier, um die schwierige Wissenschaft und exakte Kunst der Zaubertrankbrauerei zu erlernen. Da es bei mir nur wenig albernes Zauberstabgefuchtel gibt, werden viele von euch kaum glauben, dass es sich um Zauberei handelt. Ich erwarte nicht, dass ihr wirklich die Schönheit des leise brodelnden Kessels mit seinen schimmernden Dämpfen zu sehen lernt, die zarte Macht der Flüssigkeiten, die durch die menschlichen Venen kriechen, den Kopf verhexen und die Sinne betören ... Ich kann euch lehren, wie man Ruhm in Flaschen füllt, Ansehen zusammenbraut, sogar den Tod verkorkt – sofern ihr kein großer Haufen Dummköpfe seid, wie ich sie sonst immer in der Klasse habe.“*

Zitat von Prof. Severus Snape aus dem Roman  
„Harry Potter und der Stein der Weisen“ von J. K. Rowling  
Carlsen Verlag, Hamburg 1998; ISBN: 3-551-55167-7

## Kurzdarstellung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit metallhaltigen ionischen Flüssigkeiten und Komplexverbindungen, die wichtige Forschungsgebiete in der Chemie darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten 71 neue Verbindungen synthetisiert, einkristallografisch untersucht und charakterisiert werden. Die Metallkomplexanionen der dargestellten Verbindungen sind hauptsächlich 3d Übergangsmetallionen mit Halogenido- ( $L = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$ ) oder Pseudohalogenido- ( $L = \text{NCS}^-$ ) Liganden. Weiterhin konnten Verbindungen mit mehrkernigen Edelmetall- und Hauptgruppenmetall-Komplexanionen sowie Seltenerd-Komplexanionen synthetisiert werden, die ein breites Spektrum an Verbindungen darstellen. Mit dem Ziel metallhaltige ionische Flüssigkeiten mit niedrigen Schmelzpunkten zu erhalten, wurden folgende (voluminöse) Komplexkationen aus vier Gruppen eingesetzt: Tetramethylguanidinium- (kurz HTMG) und Hexamethylguanidinium- (kurz HMG) Kationen, Verbindungen mit alkylierten 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Kationen (kurz DABCO), pyridiniumbasierte Kationen sowie *N*-Adamantyl-*N'*-ethylimidazolium-Kationen. Bekannte Metallkomplexverbindungen konnten um weitere Vertreter ergänzt werden sowie Verbindungen mit einzigartigen strukturellen Eigenschaften hergestellt werden. Neben der strukturellen Charakterisierung wurden die intermolekularen Wechselwirkungen, die Löslichkeiten und die Schmelzpunkte der Verbindungen untersucht. Mit dieser Arbeit konnte ein Grundstock an Verbindungen hergestellt und umfangreich charakterisiert werden, der auf Anwendungsuntersuchungen wartet.

## Abstract

The following dissertation deals with metal-based ionic liquids and coordination compounds, which are a main field of research in chemistry. Within the scope of this thesis 71 new compounds were synthesized, investigated and characterized with single crystal X-Ray diffraction. The metal complex anions are mainly 3d transition metals ions with halogenido ( $L = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$ ) or pseudo-halogenido ligands ( $L = \text{NCS}^-$ ). Furthermore, compounds with polynuclear noble metal, main group metal or rare-earth metal complexes anions were investigated, which comprise a wide range of compounds. With the aim to synthesize metal-based ionic liquids with low melting points, following (voluminous) complex cations from four subgroups were used: Tetramethylguanidinium (abbr. HTMG) and Hexamethylguanidinium (abbr. HMG) cations, compounds with alkylated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (abbr. DABCO) cations, pyridinium based cations and *N*-Adamantyl-*N'*-ethylimidazolium cations. Known metal coordination complexes were supplemented with further compounds and several compounds with unique structural features were obtained.



The single crystal structures of these compounds were characterized and the intermolecular interactions, the solubility and the melting points were investigated. With this thesis, a wide basis of structures was synthesized and characterized extensively. These compounds are waiting for future applications.

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Martin Köckerling danke ich dafür, dass ich in seinem Arbeitskreis arbeiten durfte, dass er mir während der Promotion stets mit Rat und Tat zur Seite stand und viele Freiräume in der Forschung ermöglichte. Dem Zweitgutachter danke ich herzlich für die Übernahme des Gutachtens.

Meinem Arbeitskreis, allen voran Florian Schröder und Eric Sperlich, danke ich sehr für die erhaltene fachliche Unterstützung. Jessica Rockel, Tobias Nickel, Simon Last, Loai Al-Sheakh, Darya Bravermann, Dr. Fanni Falk, Dr. Jonas Jablonski, Jonas König, Ayla Pöpcke, Dr. Arne Pigorsch, Dr. Antje Siegesmund, Philipp Thiele und Dr. Daniel Holger Weiss danke ich für fachlichen Rat, die gemeinsame Arbeit im Labor und die gemeinsamen Aktivitäten.

Dr. René Labbow und Dr. Stephan Ludwig danke ich für die fachliche Hilfe und die Kaffeepausen auch am Wochenende.

Dr. Jörg Harloff und Regina Brosin danke ich für die gemeinsame Betreuung der Studierenden im Praktikum. Dr. Alexander Villinger und Isabel Schicht danke ich für die Bereitstellung und Wartung der Einkristalldiffraktometer und Hilfe bei Struktur- und Geräteproblemen. Der gesamten analytischen und technischen Abteilung gilt mein Dank, besonders Dr. Dirk Michalik, Heike Borgwaldt und Thomas Kröger-Badge.

Die Zeit mit meiner Familie und meinen Freunden ist leider zu oft zu kurz gekommen, dennoch waren sie immer eine Stütze und eine Bereicherung. Besonders meiner Mutter und meinem Vater danke ich für die Unterstützung und den Rat während der gesamten Zeit und die Mühen mit der Korrektur der vorliegenden Arbeit.

Last but not least danke ich meiner Freundin Patricia für alles.

## Inhaltsverzeichnis

<b><u>Selbstständigkeitserklärung</u></b>	<b>II</b>
<b><u>Kurzdarstellung</u></b>	<b>IV</b>
<b><u>Danksagung</u></b>	<b>VI</b>
<b><u>Inhaltsverzeichnis</u></b>	<b>VII</b>
<b><u>Abkürzungsverzeichnis</u></b>	<b>XV</b>
<b><u>Von SI abweichende Einheiten</u></b>	<b>XVI</b>
<b><u>1. Einleitung</u></b>	<b>1</b>
1.1 <b>Komplexverbindungen mit HTMG- und HMG-Kationen</b>	2
1.2 <b>Komplexverbindungen mit DABCO-Einheiten</b>	4
1.3 <b>Komplexverbindungen mit 4-Carboxyl-1-methylpyridinium-Einheiten</b>	5
1.4 <b>Komplexverbindungen mit Ethylpyridinium-Kationen</b>	5
1.5 <b>Komplexverbindungen mit Bipyridin-Einheiten</b>	6
1.6 <b>Komplexverbindungen und ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kation</b>	6
<b><u>2. Motivation</u></b>	<b>8</b>
<b><u>3. Ergebnisse und Diskussion</u></b>	<b>9</b>
3.1 <b>Metallkomplexverbindungen mit HTMG- und HMG-Kationen</b>	9
3.1.1 <b>Komplexverbindungen mit HTMG<sup>+</sup> und HMG<sup>+</sup> und vierfach koordinierten Metallkomplexanionen</b>	12
3.1.1.1 (HTMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ] und (HMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	12
3.1.1.2 (HTMG) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]	14
3.1.1.3 (HTMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ] und (HMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	15
3.1.1.4 (HTMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] und (HMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	17
3.1.1.5 (HTMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ] und (HMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	19
3.1.1.6 (HTMG) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ] und (HTMG) <sub>2</sub> [CdCl <sub>4</sub> ]	21
3.1.1.7 (HTMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ] und (HMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	23
3.1.1.8 (HTMG) <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ]	25
3.1.2 <b>Komplexverbindungen mit HTMG<sup>+</sup> und HMG<sup>+</sup> und sechsfach koordinierten Metallkomplexanionen</b>	27
3.1.2.1 (HTMG) <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ] und (HTMG) <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]	27

3.1.2.2	(HTMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ] und (HMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	28
3.1.2.3	(HTMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ] und (HMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	30
3.1.2.4	(HTMG) <sub>3</sub> [Pb(II,IV)Cl <sub>6</sub> ]	32
3.1.2.5	(HTMG) <sub>2</sub> [ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]	34
<b>3.1.3</b>	<b>Weitere Metallkomplexverbindungen mit HTMG<sup>+</sup> und HMG<sup>+</sup></b>	<b>35</b>
3.1.3.1	(HTMG) <sub>3</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	35
3.1.3.2	(HMG) <sub>4</sub> [Sb <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub> ] · 2 MeCN	37
3.1.3.3	(HTMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>4</sub> ] und (HMG)[VOCl <sub>3</sub> (MeCN)]	38
3.1.3.4	(HTMG)[RhCl <sub>4</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] und Na(HMG) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	40
3.1.3.5	(HMG) <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	43
3.1.3.6	(HTMG) <sub>2</sub> [MoCl <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> O)]Cl und (HTMG) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ] · 2 MeOH	44
3.1.3.7	(HTMG) <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ]	47
<b>3.1.4</b>	<b>Vergleiche zwischen den HTMG- und HMG-Metallkomplexverbindungen</b>	<b>48</b>
<b>3.2</b>	<b>Metallkomplexverbindungen mit DABCO-Einheiten</b>	<b>51</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Metallkomplexverbindungen mit einfach alkylierten DABCO-Einheiten</b>	<b>52</b>
3.2.1.1	(ButylDABCO) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ] und [(ButylDABCO)Cl <sub>3</sub> Cu]	52
3.2.1.2	[(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn] und [(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd] <sub>2</sub>	54
3.2.1.3	(ButylDABCO) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ] – Ein Intermezzo	56
3.2.1.4	(ButylDABCO)[(DABCO)Cl <sub>3</sub> Co]	58
3.2.1.5	[(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn] · MeOH und [(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni]	59
3.2.1.6	[(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn] und [(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd]	61
3.2.1.7	Mn-, Co- und Ni-Bromido-Komplexe mit (OctylDABCO)-Liganden	64
3.2.1.8	[(DodecylDABCO) <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> Co]	67
3.2.1.9	(DodecylDABCO-H)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O] · MeCN	68
<b>3.2.2</b>	<b>Komplexverbindungen mit über Alkylketten verbrückten DABCO-Einheiten</b>	<b>70</b>
3.2.2.1	Komplexverbindungen mit (Propyl-di-DABCO)-Kationen	70
3.2.2.2	Komplexverbindungen mit (Butyl-di-DABCO)-Einheiten	72
3.2.2.3	Komplexverbindungen mit (Hexyl-di-DABCO)-Kationen	74
<b>3.2.3</b>	<b>Vergleiche zwischen den Metallkomplexverbindungen mit DABCO-Einheiten</b>	<b>77</b>
<b>3.3</b>	<b>Metallkomplexverbindungen mit pyridinbasierten Einheiten</b>	<b>79</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Komplexverbindungen mit 4-Carboxyl-1-methylpyridinium Einheiten</b>	<b>79</b>
3.3.1.1	[Ni <sub>3</sub> (4-Car-1-M-Pyr) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][(I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (I) <sub>4</sub> ] · 0,72 H <sub>2</sub> O · 6 MeCN	80
3.3.1.2	(4-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] · (1-M-Pyr-4-Carb)	82

3.3.1.3	(H-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] · 2 (1-M-Pyr-4-Carb) · Pyr	84
3.3.1.4	(4-M-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [TeI <sub>6</sub> ] · 0,33 H <sub>2</sub> O	86
3.3.1.5	(4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI <sub>4</sub> ] · (1-M-Pyr-4-Carb) · MeCN	88
3.3.1.6	[Bi(1-M-Pyr-4-Carb) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeOH	89
<b>3.3.2</b>	<b>Komplexverbindungen mit 3,3'-Bipyridinium-Einheiten</b>	<b>92</b>
3.3.2.1	Cobaltisothiocyanato-Komplexe mit 3,3'-Bipyridin(-ium)-Einheiten	92
3.3.2.2	(3,3'-Bipyridinium)[TeCl <sub>6</sub> ] und (3,3'-Bipyridinium)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	95
<b>3.3.3</b>	<b>Komplexverbindungen mit 4,4'-Trimethyldipyridinium-Einheiten</b>	<b>97</b>
3.3.3.1	[VOCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · (4,4'-Trimethyldipyridinium)Cl <sub>2</sub>	97
3.3.3.2	(4,4'-Trimethyldipyridinium)[CoCl <sub>4</sub> ] · MeOH	99
3.3.3.3	(4,4'-Trimethyldipyridinium) <sub>2</sub> [SnCl <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	100
3.3.3.4	(4,4'-Trimethyldipyridinium)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	101
<b>3.3.4</b>	<b>(Ethylpyridinium)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]</b>	<b>102</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Vergleiche zwischen den Metallkomplexverbindungen mit pyridiniumbasierten Kationen</b>	<b>104</b>
<b>3.4</b>	<b>Komplexverbindungen mit <i>N</i>-Adamantyl-<i>N'</i>-ethylimidazolium-Kationen</b>	<b>106</b>
3.4.1	( <i>N</i> -Ada- <i>N'</i> -Et-Im) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ]	106
3.4.2	( <i>N</i> -Ada- <i>N'</i> -Et-Im) <sub>4</sub> [Cd <sub>10</sub> Br <sub>24</sub> ] · MeOH	107
<b>4.</b>	<b><u>Zusammenfassung / Ausblick</u></b>	<b>110</b>
<b>A.</b>	<b><u>Anhang</u></b>	<b>XVII</b>
<b>A.1</b>	<b>Übersichtslisten und weitere Grafiken</b>	<b>XVII</b>
A.1.1	Liste der dargestellten Verbindungen	XVII
A.1.2	Liste der verwendeten Chemikalien	XX
A.1.3	Grafiken zu den dargestellten Verbindungen	XXIII
A.1.3.1	Komplexverbindungen mit HTMG- und HMG-Kationen	XXIII
A.1.3.2	Komplexverbindungen mit DABCO-Einheiten	XXIX
A.1.3.3	Komplexverbindungen mit 4-Carboxyl-1-methylpyridinium Einheiten	XXXVI
A.1.3.4	Komplexverbindungen mit 3,3'-Bipyridinium-Kationen	XXXVIII
A.1.3.5	Komplexverbindungen mit 4,4'-Trimethyldipyridinium-Kationen	XL
<b>A.2</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b>	<b>XLII</b>
A.2.1	Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)	XLII
A.2.2	Einkristalldiffraktometrie	XLII

A.2.3	Elementaranalysen	XLIII
A.2.4	Infrarot-Spektroskopie	XLIII
A.2.5	Cyclovoltammetrie-Messungen	XLIII
A.2.6	Schmelzpunkte	XLIII
A.2.7	Massenspektrometrie	XLIII
<b>A.3</b>	<b>Synthesen</b>	<b>XLIV</b>
A.3.1	Synthese von (HTMG)Cl (Edukt)	XLV
A.3.2	Synthese von (HTMG)Br (Edukt)	XLV
A.3.3	Synthese von (HTMG)I (Edukt)	XLVI
A.3.4	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	XLVI
A.3.5	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]	XLVII
A.3.6	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	XLVII
A.3.7	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	XLVIII
A.3.8	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ]	XLVIII
A.3.9	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	XLIX
A.3.10	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [CdCl <sub>4</sub> ]	L
A.3.11	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ]	L
A.3.12	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]	LI
A.3.13	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	LI
A.3.14	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	LII
A.3.15	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]	LII
A.3.16	Synthese von (HTMG) <sub>3</sub> [PbCl <sub>6</sub> ]	LII
A.3.17	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>4</sub> ]	LIII
A.3.18	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [MoCl <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> O)]Cl	LIII
A.3.19	Synthese von (HTMG)[RhCl <sub>4</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]	LIV
A.3.20	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]	LV
A.3.21	Synthese von (HTMG) <sub>3</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	LV
A.3.22	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ] · 2 MeOH	LVI
A.3.23	Synthese von (HTMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	LVI
A.3.24	Synthese von (HTMG) <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ]	LVII
A.3.25	Synthese von (HMG)Cl (Edukt)	LVII
A.3.26	Synthese von (HMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	LVII
A.3.27	Synthese von (HMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	LVIII
A.3.28	Synthese von (HMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	LVIII

A.3.29	Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{PdCl}_4]$	LIX
A.3.30	Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{SnCl}_6]$	LIX
A.3.31	Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{TeCl}_6]$	LX
A.3.32	Synthese von $(\text{HMG})[\text{VOCl}_3(\text{MeCN})]$	LX
A.3.33	Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$	LXI
A.3.34	Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	LXI
A.3.35	Synthese von $\text{Na}(\text{HMG})_2[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$	LXII
A.3.36	Synthese von $(\text{HMG})_4[\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 2 \text{ MeCN}$	LXII
A.3.37	Synthese von $(\text{Propyl-di-DABCO})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	LXII
A.3.38	Synthese von $(\text{ButylDABCO})\text{Br}$	LXIII
A.3.39	Synthese von $(\text{ButylDABCO})(\text{DABCO})\text{Cl}$	LXIV
A.3.40	Synthese von $(\text{Butyl-di-DABCO})\text{Br}_2$	LXIV
A.3.41	Synthese von $(\text{HexylDABCO})\text{Br}$	LXV
A.3.42	Synthese von $(\text{Hexyl-di-DABCO})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	LXV
A.3.43	Synthese von $(\text{HeptylDABCO})\text{Br}$	LXVI
A.3.44	Synthese von $(\text{OctylDABCO})\text{Br}$	LXVI
A.3.45	Synthese von $(\text{DodecylDABCO})\text{Cl}$	LXVII
A.3.46	Synthese von $(\text{Propyl-di-DABCO})[\text{Fe}_2\text{Br}_6\text{O}]$	LXVII
A.3.47	Synthese von $(\text{Propyl-di-DABCO})[\text{Cl}_3\text{Co}(\text{DABCO})\text{CoCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$	LXVIII
A.3.48	Synthese von $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}]$	LXVIII
A.3.49	Synthese von $(\text{ButylDABCO})[(\text{DABCO})\text{Cl}_3\text{Co}]$	LXIX
A.3.50	Synthese von $[(\text{ButylDABCO})\text{Cl}_3\text{Cu}]$	LXIX
A.3.51	Synthese von $(\text{ButylDABCO})_2[\text{CuCl}_4]$	LXX
A.3.52	Synthese von $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3\text{Cd}]_2$	LXX
A.3.53	Synthese von $(\text{Butyl-di-DABCO})[\text{FeCl}_{3,793(3)}\text{Br}_{0,207(3)}]_2$	LXX
A.3.54	Synthese von $[\text{Br}_3\text{Ni}(\text{Butyl-di-DABCO})\text{NiBr}_3]$	LXXI
A.3.55	Synthese von $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}] \cdot \text{MeOH}$	LXXI
A.3.56	Synthese von $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3\text{Ni}]$	LXXII
A.3.57	Synthese von $(\text{Hexyl-di-DABCO})[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2 \text{ MeCN}$	LXXII
A.3.58	Synthese von $[(\text{HeptylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}]$	LXXIII
A.3.59	Synthese von $[(\text{HeptylDABCO})\text{Br}_3\text{Cd}]$	LXXIII
A.3.60	Synthese von $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeCN})\text{Mn}]$	LXXIV
A.3.61	Synthese von $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Co}] \cdot \text{MeOH}$	LXXIV
A.3.62	Synthese von $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Ni}]$	LXXIV
A.3.63	Synthese von $[(\text{DodecylDABCO})_2(\text{NCS})_4\text{Co}]$	LXXV

A.3.64	Synthese von (DodecylDABCO-H)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O] · MeCN	LXXXVI
A.3.65	Synthese von (ButylABCO)Br	LXXXVI
A.3.66	Synthese von (ButylABCO) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ]	LXXXVI
A.3.67	Synthese von (4-Carboxyl-1-Methyl-Pyridinium)iodid	LXXXVII
A.3.68	Synthese von [Ni <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (1-M-Pyr-4-Carb) <sub>8</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (I) <sub>4</sub> · 0,72 H <sub>2</sub> O · 6 MeCN	LXXXVIII
A.3.69	Synthese von (4-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] · (1-M-Pyr-4-Carboxylat)	LXXXVIII
A.3.70	Synthese von (H-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] · 2 (1-M-Pyr-4-Carb) · Pyr	LXXXVIII
A.3.71	Synthese von (4-M-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [TeI <sub>6</sub> ] · 0,33 H <sub>2</sub> O	LXXXIX
A.3.72	Synthese von (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI <sub>4</sub> ] · (1-M-Pyr-4-Carb) · MeCN	LXXXIX
A.3.73	Synthese von [Bi(1-M-Pyr-4-Carb) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeOH	LXXX
A.3.74	Synthese von (3,3'-Bipyridinium)Cl <sub>2</sub>	LXXX
A.3.75	Synthesen mit (3,3'-Bipyr) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	LXXXI
A.3.75.1	[(3,3'-Bipyridin-3-ium) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> Co]	LXXXI
A.3.75.2	<sub>n</sub> [(3,3'-Bipyridin) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> Co]	LXXXI
A.3.76	Synthese von (3,3'-Bipyridinium)[TeCl <sub>6</sub> ]	LXXXII
A.3.77	Synthese von (3,3'-Bipyridinium)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	LXXXII
A.3.78	Synthese von (4,4'-Trimethylendipyridinium)Cl <sub>2</sub>	LXXXII
A.3.79	Synthese von [VOCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · (4,4'-Trimethylendipyridinium)Cl <sub>2</sub>	LXXXIII
A.3.80	Synthese von (4,4'-Trimethylendipyridinium)[CoCl <sub>4</sub> ] · MeOH	LXXXIII
A.3.81	Synthese von (4,4'-Trimethylendipyridinium) <sub>2</sub> [SnCl <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	LXXXIV
A.3.82	Synthese von (4,4'-Trimethylendipyridinium)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	LXXXIV
A.3.83	Synthese von (Ethylpyridinium) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ]	LXXXIV
A.3.84	Synthese von (N-Ada-N'-Et-Im) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ]	LXXXV
A.3.85	Synthese von (N-Ada-N'-Et-Im) <sub>4</sub> [Cd <sub>10</sub> Br <sub>24</sub> ] · MeOH	LXXXVI
<b>A.4</b>	<b>Kristallographische Daten</b>	<b>LXXXVII</b>
A.4.1	(HTMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	LXXXVII
A.4.2	(HTMG) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]	LXXXVIII
A.4.3	(HTMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	LXXXIX
A.4.4	(HTMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	XC
A.4.5	(HTMG) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ]	XCI
A.4.6	(HTMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	XCII
A.4.7	(HTMG) <sub>2</sub> [CdCl <sub>4</sub> ]	XCIII
A.4.8	(HTMG) <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ]	XCIV
A.4.9	(HTMG) <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]	XCIV

A.4.10	(HTMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	XCVI
A.4.11	(HTMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	XCVII
A.4.12	(HTMG) <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]	XCVIII
A.4.13	(HTMG) <sub>3</sub> [PbCl <sub>6</sub> ]	XCIX
A.4.14	(HTMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>4</sub> ]	C
A.4.15	(HTMG) <sub>2</sub> [MoCl <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> O)]Cl	CI
A.4.16	(HTMG)[RhCl <sub>4</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]	CII
A.4.17	(HTMG) <sub>2</sub> [ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]	CIII
A.4.18	(HTMG) <sub>3</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	CIV
A.4.19	(HTMG) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ] · 2 MeOH	CV
A.4.20	(HTMG) <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ]	CVI
A.4.21	(HMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	CVII
A.4.22	(HMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	CVIII
A.4.23	(HMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	CIX
A.4.24	(HMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	CX
A.4.25	(HMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	CXI
A.4.26	(HMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	CXII
A.4.27	(HMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>3</sub> (MeCN)]	CXIII
A.4.28	(HMG) <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	CXIV
A.4.29	(HMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	CXV
A.4.30	Na(HMG) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	CXVI
A.4.31	(HMG) <sub>4</sub> [Sb <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub> ] · 2 MeCN	CXVII
A.4.32	(Propyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	CXVIII
A.4.33	(Propyl-di-DABCO)[Fe <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> O]	CXIX
A.4.34	(Propyl-di-DABCO)[Cl <sub>3</sub> Co(DABCO)CoCl <sub>3</sub> ] · H <sub>2</sub> O · MeCN	CXX
A.4.35	[(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn]	CXXI
A.4.36	(ButylDABCO)[(DABCO)Cl <sub>3</sub> Co]	CXXII
A.4.37	[(ButylDABCO)Cl <sub>3</sub> Cu]	CXXIII
A.4.38	(ButylDABCO) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	CXXIV
A.4.39	[(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd] <sub>2</sub>	CXXV
A.4.40	(H-Butyl-di-DABCO)Br <sub>4</sub>	CXXVI
A.4.41	(Butyl-di-DABCO)[FeCl <sub>3,793(3)</sub> Br <sub>0,207(3)</sub> ] <sub>2</sub>	CXXVII
A.4.42	[Br <sub>3</sub> Ni(Butyl-di-DABCO)NiBr <sub>3</sub> ]	CXXVIII
A.4.43	[(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn] · MeOH	CXXIX
A.4.44	[(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni]	CXXX

A.4.45	(Hexyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	CXXXI
A.4.46	(Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS) <sub>4</sub> ] · 2 MeCN	CXXXII
A.4.47	[(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn]	CXXXIII
A.4.48	[(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd]	CXXXIV
A.4.49	[(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeCN)Mn]	CXXXV
A.4.50	[(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Co] · MeOH	CXXXVI
A.4.51	[(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni]	CXXXVII
A.4.52	[(DodecylDABCO) <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> Co]	CXXXVIII
A.4.53	(DodecylDABCO-H)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O] · MeCN	CXXXIX
A.4.54	(ButylABCO) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ]	CXL
A.4.55	[Ni <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (1-M-Pyr-4-Carb) <sub>8</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (I) <sub>4</sub> · 0,72 H <sub>2</sub> O · 6 MeCN	CXLI
A.4.56	(4-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] · (1-M-Pyr-4-Carb)	CXLII
A.4.57	(H-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] · 2 (1-M-Pyr-4-Carb) · Pyr	CXLIII
A.4.58	(4-M-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [TeI <sub>6</sub> ] · 0,33 H <sub>2</sub> O	CXLIV
A.4.59	(4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI <sub>4</sub> ] · (1-M-Pyr-4-Carb) · MeCN	CXLV
A.4.60	[Bi(1-M-Pyr-4-Carb) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeOH	CXLVI
A.4.61	[(3,3'-Bipyridin-3-ium) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> Co]	CXLVII
A.4.62	<sub>n</sub> [(3,3'-Bipyridin) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> Co]	CXLVIII
A.4.63	(3,3'-Bipyridinium)[TeCl <sub>6</sub> ]	CXLIX
A.4.64	(3,3'-Bipyridinium)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	CL
A.4.65	[VOCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · (4,4'-Trimethylendipyridinium)Cl <sub>2</sub>	CLI
A.4.66	(4,4'-Trimethylendipyridinium)[CoCl <sub>4</sub> ] · MeOH	CLII
A.4.67	(4,4'-Trimethylendipyridinium) <sub>2</sub> [SnCl <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>	CLIII
A.4.68	(4,4'-Trimethylendipyridinium)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	CLIV
A.4.69	(Ethylpyridinium) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ]	CLV
A.4.70	( <i>N</i> -Ada- <i>N'</i> -Et-Im) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ]	CLVI
A.4.71	( <i>N</i> -Ada- <i>N'</i> -Et-Im) <sub>4</sub> [Cd <sub>10</sub> Br <sub>24</sub> ] · MeOH	CLVII
<b><u>Abbildungsverzeichnis</u></b>		<b>CLVIII</b>
<b><u>Tabellenverzeichnis</u></b>		<b>CLXIII</b>
<b><u>Verzeichnis der Schemata</u></b>		<b>CLXVII</b>
<b><u>Verzeichnis der Gleichungen</u></b>		<b>CLXVIII</b>
<b><u>Literaturverzeichnis</u></b>		<b>CLXXI</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Ad	Adamantyl/Adamantan
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
Bu	Butyl
Bipyr	3,3'-Bipyridinium
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
cif	<i>Crystallographic information file</i>
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i>
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAC	Essigsäureethylester, Ethylacetat
GooF	<i>Goodness of Fit</i>
HMG	<i>N,N,N',N',N',N'</i> -Hexamethylguanidinium
HTMG	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylguanidinium
IL(s)	Ionische Flüssigkeit(en) (ionic liquid(s))
IR	Infrarotspektroskopie
KZ	Koordinationszahl
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
OZ	Ordnungszahl
ppm	<i>parts per million</i>
RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
RTIL(s)	Raumtemperatur ionische Flüssigkeit(en)
Smp	Schmelzpunkt(e)
TFSI	Bis-(Trifluormethylsulfonyl)-imid
4,4'-Trimeth-di-Pyr	4,4'-Trimethyldipyridinium
WBB	Wasserstoffbrückenbindung(en)
WW	Wechselwirkung(en)
Z	Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle
Zer.	Zersetzung

## Von SI abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Länge	Å	Ångström	$\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Masse	g	Gramm	$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$
	mg	Milligramm	$1 \text{ mg} = 10^{-3} \text{ g} = 10^{-6} \text{ kg}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = x + 273,15 \text{ K}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
Frequenz	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
Wellenzahl	$\text{cm}^{-1}$	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 10^2 \text{ m}^{-1}$
Spannung	kV	Kilovolt	$1 \text{ kV} = 1000 \text{ V} = 1000 \text{ W/A}$
Stromstärke	mA	Milliampere	$1 \text{ mA} = 10^{-3} \text{ A}$

## 1. Einleitung

Salze, ionische Flüssigkeiten und Komplex- oder Koordinationsverbindungen sind seit vielen Jahren erforschte Gebiete der Chemie, bei denen die Grenzen häufig verschwinden. Salze sind Verbindungen, die aus Kationen und Anionen aufgebaut sind und zwischen denen ionische Bindungen (Coulomb'sche Wechselwirkungen) vorliegen. Die sogenannten anorganischen Salze (z.B. NaCl) sind dabei meist aus einem Metallkation und einem nichtmetallischen Anion aufgebaut. Neben Halogeniden, wie z.B. Chlorid- oder Bromidionen, können das auch mehratomige Anionen wie z.B. das Phosphat  $[\text{PO}_4]^{3-}$ - oder das Sulfat  $[\text{SO}_4]^{2-}$ -Ion sein. Weiterhin können dies auch metallische Komplexe sein, wie z.B. das Hexacyanoferrat(II)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion. Ein Komplex oder eine Koordinationsverbindung besteht aus einem (oder mehreren) Zentralteilchen, das von einem oder mehreren Liganden umgeben ist. Die Bindung wird durch ein Lewis Säure-Base-Paar gebildet. Der Donor oder Ligand stellt als Lewis-Base die Bindungselektronen zur Verfügung und das Zentralatom als Lewis-Säure „akzeptiert“ diese. Insbesondere Alfred WERNER und Sophus Mads JØRGENSEN können als Wegbereiter der Koordinationschemie am Ende des 19. Jahrhunderts gesehen werden, vgl. z.B. WERNER 1893.<sup>[1]</sup> Auf Grund des Umfangs dieses Gebietes soll dieses nicht im Detail erläutert werden, auch wenn der Großteil der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen zu den Komplexverbindungen zählt. Eine Einführung in die Koordinationschemie bietet z.B. Geoffrey A. LAWRENCE.<sup>[2]</sup>

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind per „willkürlich festgelegter“ Definition Salze, die einen Schmelzpunkt von unter 100 °C haben.<sup>[3]</sup> Sie bestehen im „klassischen Sinne“ aus einem organischen Kation (wie z.B. dem *N*-Butyl-*N'*-methylimidazolium-Kation) und einem organischen Anion (wie z.B. dem Triflat-Anion  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ ). Verbindungen aus organischen IL-Kationen mit anionischen Metallkomplexen können zu den metallhaltigen ionischen Flüssigkeiten oder dem Untergebiet der magnetischen ionischen Flüssigkeiten (high-spin paramagnetische Zustände) gezählt werden, sofern ihr Schmelzpunkt unter 100 °C liegt. Durch Ladungsdelokalisierung und verminderte Symmetrie in den Molekülen werden niedrigere Schmelzpunkte als bei bekannten anorganischen Salzen erhalten. Durch die Vielzahl an möglichen Verbindungen und ihre besonderen Eigenschaften wie niedriger Schmelzpunkt, niedriger Dampfdruck und hohe elektrochemische Stabilität können ILs für viele Anwendungen speziell „designed“ werden.<sup>[3]</sup>

Paul WALDEN berichtete 1914 mit dem Ethylammoniumnitrat (Schmelzpunkt 12 °C) zum ersten Mal von „geschmolzenen Salzen“.<sup>[4]</sup> Ab den 1950er-Jahren wurden organische Chloraluminat für die Elektroplatinierung von Aluminium eingesetzt.<sup>[5,6]</sup> In den 1980er-Jahren trugen die Gruppen um HUSSEY und SEDDON und ab den späten 1990er-Jahren insbesondere

P. WASSERSCHIED dazu bei, dass ionische Flüssigkeiten in den Fokus der wissenschaftlichen Arbeiten rückten.<sup>[7,8]</sup> Anfänglich wurden vor allem elektrochemische Eigenschaften untersucht. Es folgten spektroskopische und komplexchemische Untersuchungen.<sup>[9–12]</sup> Von da an nahm die Anzahl der Publikationen stetig zu. Ein Überblick über den Stand der Forschung bezüglich ionischer Flüssigkeiten lässt sich z.B. bei WELTON, WASSERSCHIED & KEIM, MARSH *et al.*, ZHANG *et al.* und CLARK *et al.* finden.<sup>[3,13–16]</sup> Die Elektrochemie von ILs nimmt einen großen Bereich in der Forschung ein. So beschrieb ENDRES den Einsatz von ILs als Lösungsmittel für die Elektrochemie.<sup>[17]</sup> Und zusammen mit MACFARLANE & ABBOTT veröffentlichte ENDRES ein Buch, in dem Verfahren zur Abscheidung von Metallen mittels elektrischen Stroms in ILs beschrieben wurden.<sup>[18]</sup> HAYYAN *et al.* untersuchten 2013 die elektrochemischen Fenster von verschiedenen ILs.<sup>[19]</sup> TORRIERO fasste 2015 elektrochemische Anwendungen in einem Buch zusammen.<sup>[20]</sup> Auch in der analytischen Chemie werden ILs zum Beispiel in der Festphasenmikroextraktion benutzt.<sup>[21]</sup> Weitere Beispiele sind in Reviews von ANDERSON *et al.* zu finden.<sup>[22,23]</sup> Die erste großtechnische Anwendung von ILs ist der BASIL Prozess (*Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids*) der BASF.<sup>[24–26]</sup>

Ein Teilgebiet bilden die auch in dieser Arbeit behandelten metallhaltigen oder magnetischen ionischen Flüssigkeiten, die sich durch das Vorhandensein eines Metallkomplex-Anions bzw. Kations von „klassischen organischen“ ILs unterscheiden. Einen Überblick über den Stand der Forschung zu diesen ist z.B. bei SANTOS *et al.*, CLARK *et al.*, JOSEPH *et al.* und ZAZYBIN *et al.* zu finden.<sup>[27–30]</sup> Im Arbeitskreis KÖCKERLING werden ionische Flüssigkeiten und niedrig schmelzende Salze schon länger untersucht. Eine Auswahl der Publikationen nach Jahren geordnet ist in den folgenden Literaturzitate zu finden: 2009;<sup>[31]</sup> 2010;<sup>[32–34]</sup> 2011;<sup>[35–37]</sup> 2013;<sup>[38]</sup> 2015;<sup>[39,40]</sup> 2019.<sup>[41]</sup>

In den letzten Jahren hat besonders die Gruppe um ANDERSON verschiedene Anwendungen von magnetischen oder metallhaltigen ILs veröffentlicht. Diese Arbeiten beschäftigen sich zum Beispiel mit dem Einsatz von magnetischen ILs zur Extraktion von DNA.<sup>[42–47]</sup>

In den folgenden Abschnitten soll ein kurzer Abriss über bereits bekannte Verbindungen gegeben werden, die ähnlich zu im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen sind.

## 1.1 Komplexverbindungen mit HTMG- und HMG-Kationen

In der Literatur wird für das *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium-Ion häufig die Formel HTMG verwendet, um die positive Ladung, die durch das zusätzliche Proton am Stickstoff erhalten wird, und um den Unterschied zum neutralen Tetramethylguanidin deutlich zu machen. In dieser Arbeit wird diese Form der Bezeichnung beibehalten.

Die Kristallstruktur des Salzes (*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium)chlorid ((HTMG)Cl) wurde von FISCHER & JONES 2002 veröffentlicht.<sup>[48]</sup> BERG *et al.* publizierten 2010 die Struktur von (HTMG)Br und beschrieben Raman-Spektren und DFT-Rechnungen (*Diskret Fourier-Transformation*) der Verbindung.<sup>[49]</sup> Die Gruppe um BERG *et al.* zeigte 2013 die Struktur und Anwendung von (HTMG)Cl bei der reversiblen Absorption von SO<sub>2</sub>-Gas.<sup>[50]</sup> Das Iodid-Salz (HTMG)I wurde 2014 von KÖHLER *et al.* veröffentlicht.<sup>[51]</sup> Bereits 1912 wurde die Verbindung (HTMG)[AuCl<sub>4</sub>] von SCHENCK als nadelförmige Kristalle beschrieben.<sup>[52]</sup> LONGHI & DRAGO veröffentlichten 1965 Tetramethylguanidin-Komplexe mit den Metallen Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Ni(II) und Cr(III).<sup>[53]</sup> Darunter waren  $[M(\text{Tetramethylguanidin})_4][\text{ClO}_4]_2$ -Komplexe ( $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}$ ) und Komplexe von (NiCl<sub>2</sub>)- und (CrCl<sub>3</sub>)-Einheiten mit unterschiedlichen Tetramethylguanidin-Äquivalenten. Einkristallstrukturen wurden von ihnen aber nicht veröffentlicht.<sup>[53]</sup> SNAITH *et al.* beschrieben 1970 Addukt-Verbindungen von Tetramethylguanidin mit z.B. AlCl<sub>3</sub>.<sup>[54]</sup>

Ab 1999 wurden verschiedene HTMG-Metallkomplexverbindungen veröffentlicht. Die Gruppe um BUJAK beschrieb zunächst Verbindungen mit einem Tetrachloridoantimonat(III)-Anion ((HTMG)[SbCl<sub>4</sub>]) und 2007 mit einem Nonabromodiantimonat(III)-Anion ((HTMG)<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>]).<sup>[55,56]</sup> 2006 hinterlegten JONES & THONNESSEN die Einkristallstruktur von (HTMG)<sub>2</sub>[NiBr<sub>4</sub>].<sup>[57]</sup> 2011 zeigten DUE-HANSEN *et al.* die Dichromat-Verbindung (HTMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>].<sup>[58]</sup> ELISEEV *et al.* beschrieben eine Platin-Komplexverbindung mit Tetramethylguanidin- und Dimethylsulfoxid-Liganden.<sup>[59]</sup> Die Verbindung (HTMG)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] wurde 2016 von NDIAYE *et al.* veröffentlicht.<sup>[60]</sup> Diese Gruppe beschrieb zudem Verbindungen mit einem ((Chloridocadmat)-di- $\mu$ -chlorido)-Anion und Tribromidocadmat(II)-Anion.<sup>[61,62]</sup> ŞENDIL *et al.* veröffentlichten 2017 zwei HTMG-Halochromate (C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>)[CrO<sub>3</sub>X] ( $X = \text{Cl}, \text{F}$ ).<sup>[63]</sup> Auch eine Verbindung mit einem Polyoxometallat-Anion, [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup>, und HTMG-Kation wurde von KAMA *et al.* 2017 veröffentlicht.<sup>[64]</sup> Durch die Umsetzung von Tetramethylguanidinium-*N,N*-Diethylcarbammat (HTMG)[O<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>] zeigten BORTOLUZZI *et al.* 2017 die Herstellung des Titan-chlorido-Komplexes (HTMG)<sub>2</sub>[TiCl<sub>6</sub>].<sup>[65]</sup> Von der Arbeitsgruppe KÖCKERLING konnte 2017 eine anionische hexanukleare Niob-Clusterverbindung ((HTMG)<sub>4</sub>[Nb<sub>6</sub>Cl<sup>*i*</sup><sub>12</sub>(TFA)<sup>*a*</sup><sub>6</sub>]) veröffentlicht werden, die HTMG als Gegenion enthält.<sup>[66]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit konnte zudem die Kristallstruktur von (HTMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>] 2018 veröffentlicht werden.<sup>[67]</sup>

Von Komplexverbindungen mit dem *N,N,N',N',N',N'*-Hexamethylguanidinium-Kation (HMG) sind bisher wenige Vertreter bekannt. Auch hier ist die Kristallstruktur des Edukts (HMG)Cl bekannt und wurde 2011 von OELKERS & SUNDERMEYER veröffentlicht.<sup>[68]</sup> Die Kristallstruktur von (HMG)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>] wurde 1994 von WELLER & PETZ und die von (HMG)[AuCl<sub>4</sub>] wurde 1997 von JOKISCH *et al.* veröffentlicht.<sup>[69,70]</sup> Das von TIRITIRIS *et al.* 2016

beschriebene  $[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Polyanion mit HMG-Kationen, konnte im Rahmen dieser Arbeit auch synthetisiert werden.<sup>[71]</sup> Die Gruppe um PETZ hat verschiedene weitere Kristallstrukturen von Komplexverbindungen mit dem HMG-Kation veröffentlicht. Einige Beispiele sind unter Angabe des Publikationsjahres im Folgenden zu finden:  $(\text{HMG})_2[(\text{CO})_4\text{FeInCl}_3]$  2000;  $(\text{HMG})[(\text{CO})_3\text{NiC}(\text{O})\text{NMe}_2]$ ,  $(\text{HMG})_2[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]$  und  $(\text{HMG})_3[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{O}_2\text{CNMe}_2]$  2001;  $(\text{HMG})_2[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-InCl}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$  2002;  $(\text{HMG})[(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{O})\text{NMe}_2]$  als Edukt für weitere Verbindungen 2003; und z.B.  $(\text{HMG})_2[(\text{CO})_4\text{FeInBr}_3]$  und  $(\text{HMG})_2[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-InI}_2)_2\text{NMe}_2]$  2018.<sup>[72–76]</sup> Neben Metallkomplexverbindungen wurden auch Kristallstrukturen mit „klassischen“ Anionen von ionischen Flüssigkeiten veröffentlicht. Zum Beispiel  $(\text{HMG})[\text{BF}_4]$ ,  $(\text{HMG})[\text{PF}_6]$  und  $(\text{HMG})[\text{TFSI}]$  von YUNIS *et al.* 2019.<sup>[77]</sup>

## 1.2 Komplexverbindungen mit DABCO-Einheiten

Durch die strukturelle Vielfalt an Komplexverbindungen mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Einheit (auch DABCO genannt) - als Ligand oder in protonierter oder alkylierter Form als Kation - soll hier nur ein kleiner Überblick über verschiedene, unterschiedlich verknüpfte DABCO-Verbindungen gegeben werden.

Der mögliche Einsatz in der Katalyse ist für diese Verbindungsklasse hervorzuheben. So veröffentlichten z.B. SU *et al.* die ionische Flüssigkeit  $(\text{OctylDABCO})[\text{FeCl}_4]$  und verwendeten diese als Katalysator für die C3-Alkylierung von Indolen.<sup>[78]</sup> Bereits 1977 beschrieben ROZELL & WOOD Komplexverbindungen des Typs  $[\text{MCl}_3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NCH}_3)_2]\text{ClO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}$ ), bei denen  $[\text{CuCl}_3]^-$  oder  $[\text{NiCl}_3]^-$  zwischen zwei MethylDABCO-Einheiten koordiniert vorliegt.<sup>[79]</sup> VIOSSAT *et al.* und PETRUSENKO *et al.* veröffentlichten 1988 bzw. 1997 Komplexverbindungen, bei denen  $[\text{CuCl}_3]^-$  bzw.  $[\text{NiCl}_3]^-$  und  $[\text{ZnCl}_3]^-$  an kationische DABCO-Einheiten koordiniert sind.<sup>[80,81]</sup> PRITCHARD *et al.* veröffentlichten ähnliche Metallkomplexe und Untersuchungen zu diesen Verbindungen mit Kettenstrukturen von DABCO und H-DABCO, die über  $\text{MCl}_3$ -Einheiten verknüpft sind ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ).<sup>[82]</sup> WEI & WILLETT publizierten 2002 zwei Kristallstrukturen von  $(\text{H}_2\text{-DABCO})^{2+}$  mit  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  (a) und  $[\text{CuCl}_4]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (b).<sup>[83]</sup> Eine kationische DABCO-Einheit mit zwei Methylgruppen und dem  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Anion wurde 2005 von QU & SUN veröffentlicht  $(\text{Me}_2\text{DABCO})[\text{CuCl}_4]$ .<sup>[84]</sup> LUACHAN *et al.* zeigten 2009 eine Verbindung, in der ein  $[\text{CoCl}_3]^-$  an ein  $(\text{ButylDABCO})^+$  koordiniert ist.<sup>[85]</sup> RHAJEM *et al.* beschrieben 2013 ein Antimon-Polyanion mit DABCO-Kation:  $(\text{H}_2\text{-DABCO})_2[\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}]$ .<sup>[86]</sup> Und CHOURI & BOUGHZALA veröffentlichten 2015 die dazu passende Verbindung mit einem Bismut-Polyanion:  $(\text{H}_2\text{-DABCO})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$ .<sup>[87]</sup> ZENG *et al.* veröffentlichten 2015 die Verbindungen  $[\text{Cu}_3\text{I}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4)] \cdot \text{ClO}_4$  und  $[\text{Cu}_6\text{I}_6\text{Br}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  mit (Butyl-di-DABCO)-Einheiten.<sup>[88]</sup> Kupfer-Komplexverbindungen mit z.B.

(HexadecylDABCO)[CuBr<sub>3</sub>](MeOH) wurde 2018 von ZHILTSOVA *et al.* veröffentlicht.<sup>[89]</sup> Die Struktur von [(EthylDABCO)(H<sub>2</sub>O)Br<sub>3</sub>Cu] wurde von LI *et al.* 2018 beschrieben.<sup>[90]</sup> Die Gruppe um HAY beschrieb 2019 Untersuchungen an Mn(II)-Komplexen mit trigonal bipyramidalen Koordinationsumgebungen und (H-DABCO)- und (MethylDABCO)-Kationen sowie [CoCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> koordiniert an DABCO.<sup>[91,92]</sup>

Komplexverbindungen mit nicht-metallischen Anionen und DABCO-Kationen lassen sich z.B. bei PEURONEN *et al.* finden. So wurden 2012 z.B. (HexylDABCO)[PF<sub>6</sub>], (OctylDABCO)[PF<sub>6</sub>] und (DodecylDABCO)[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> veröffentlicht und 2015 (Hexyl-di-DABCO)[I<sub>4</sub>].<sup>[93,94]</sup> Ein weiteres Beispiel ist das (H-DABCO)[S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O, das 2016 von SECK *et al.* publiziert wurde.<sup>[95]</sup> Auch WYKES & MACNEIL beschrieben 2007 Lewis-basische „Raumtemperatur ionische Flüssigkeiten“ (RTIL) mit DABCO-Einheiten.<sup>[96]</sup> Eine Zusammenfassung über die verschiedensten Anwendungen der basischen, nucleophilen und katalytischen Eigenschaften von DABCO ist in einem vierteiligen Review von BUGAENKO *et al.* zu finden.<sup>[97–100]</sup> Im ersten Teil werden z.B. Knoevenagel-Reaktionen, im zweiten Teil Michael-Reaktionen, im dritten Teil Cycloadditionen und im vierten Teil DABCO-ILs beschrieben.

### 1.3 Komplexverbindungen mit 4-Carboxyl-1-methylpyridinium-Einheiten

Von Verbindungen mit dem 4-Carboxyl-1-methylpyridinium-Kation wurden bisher nur relativ wenig Einkristallstrukturen veröffentlicht. Die Verbindung ist ein *Iso*-Nikotinsäure-Derivat (Methyl-*iso*-nikotinsäure). Das Salz mit Chlorid-Anion wurde 2006 von SZAFRAN *et al.* beschrieben.<sup>[101]</sup> Gleiches gilt für die Synthese des in dieser Arbeit verwendeten (4-Carboxyl-1-methylpyridinium)iodids.<sup>[101]</sup> 2008 beschrieben SZAFRAN *et al.* die Struktur von (*N*-Methylisonicotinsäure)<sub>2</sub>H[ClO<sub>4</sub>].<sup>[102]</sup> SABLIN *et al.* beschrieben 1996 das im Rahmen dieser Arbeit verwendete (4-Methoxycarbonyl-1-methylpyridinium)iodid ((4-M-Car-1-M-Pyr)I).<sup>[103]</sup> LIU *et al.* veröffentlichten 2014 verschiedene Kupfer-Komplexverbindungen, in denen auch *Iso*-Nikotinsäure-Derivate koordiniert vorliegen. Hier ist z.B. die Verbindung (4-M-Car-1-M-Pyr)[Cu<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>] zu nennen.<sup>[104]</sup> Die Gruppe um YU veröffentlichten 2016 und 2018 weitere Strukturen mit dem (4-M-Car-1-M-Pyr)-Kation, z.B. mit [AgI<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und [Ag<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup> sowie [Ag<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anionen.<sup>[105,106]</sup>

### 1.4 Komplexverbindungen mit Ethylpyridinium-Kationen

Verschiedene Ethylpyridinium-Verbindungen sind bekannt. ZHANG & WANG veröffentlichten 2019 eine Verbindung mit einem [Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion. HOU *et al.* publiziert 2010 eine Verbindung mit [Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion.<sup>[107,108]</sup> Beide Verbindungen konnten im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden. YAN *et al.* veröffentlichten 2018 eine Polyanionkette von Bleiiodid

---

(*N*-[(Ethylpyridinium)(PbI<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>).<sup>[109]</sup> USOLTSEV *et al.* veröffentlichten 2019 Polyanion von Iodbismutaten und dem Ethylpyridinium-Kation.<sup>[110]</sup>

## 1.5 Komplexverbindungen mit Bipyridin-Einheiten

Bereits eine Vielzahl von Verbindungen mit 3,3'-Bipyridin bzw. 3,3'-Bipyridinium sind neben Verbindungen mit dem 4,4'-Bipyridin bzw. 4,4'-Bipyridinium bekannt. So zeigten z.B. BARBOUR *et al.* 1996 eine 4,4'-Bipyridinium-Verbindung mit [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion.<sup>[111]</sup> CHEN *et al.* veröffentlichten 2000 4,4'-Bipyridinium Verbindungen mit [M(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen (*M* = Mn, Co, Zn).<sup>[112]</sup> Mit 3,3'-Bipyridinium sowie weiteren Bipyridin-Derivaten wurden von ANGELONI *et al.* 2004 zwei Verbindungen mit dem [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion und [SbCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>-Anion hergestellt.<sup>[113]</sup> Ein weiteres Beispiel für eine 4,4'-Bipyridinium-Verbindungen ist mit dem [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion bei ZHANG *et al.* zu finden.<sup>[114]</sup> WANG *et al.* beschrieben 2018 verschiedene substituierte Komplexverbindungen, in denen 4,4'-Bipyridinium als Strukturmotiv auftaucht.<sup>[115]</sup>

Wie für 3,3'-Bipyridin sind auch für 4,4'-Trimethyldipyridin bzw. -ium bereits mehrere Verbindungen beschrieben worden. KAO & CHEN veröffentlichten 2004 Verbindungen mit dem Kation 1,3-Bis(4-Pyridyl)propan, z.B. mit [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und [SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen.<sup>[116]</sup> Und LUO *et al.* (2006) und GAO *et al.* (2014) zeigten verschiedene Verknüpfung des nicht protonierten Kations mit Cadmium wie z.B. das Cd<sub>2</sub>(bpp)<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub> (bpp = 1,3-Bis(4-pyridyl)propan (4,4'-Trimethyldipyridin)) (LUO).<sup>[117,118]</sup> WEI *et al.* veröffentlichten 2005 eine Verbindung mit [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> als Anion und dem 4,4'-Bismethyldipyridinium-Kation (1,2-Bis(4-Pyridinium)ethan).<sup>[119]</sup> Von BOURNE & MOITSHEKI konnte 2008 eine Verbindung mit dem [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion und dem 1,2-Bis(4-Pyridinium)ethan-Kation beschrieben werden.<sup>[120]</sup> DU & QU beschrieben 2009 eine 4,4'-Trimethyldipyridinium-Verbindung mit [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> als Anion.<sup>[121]</sup> MOMENI *et al.* beschrieben 2010 verschiedene Verbindungen mit z.B. dem [SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(tmdp)] (tmdp = 4,4'-Trimethyldipyridin).<sup>[122]</sup> HU *et al.* zeigten 2016 eine Komplexverbindung, in der 4,4'-Trimethyldipyridin über CuCl<sub>2</sub> verknüpft ist.<sup>[123]</sup> ADONIN *et al.* veröffentlichten 2018 z.B. die Verbindung (4,4'-Trimethyldipyridinium)[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] sowie weitere Bismut-Halogen-Polyanionen mit (Bis-(Pyridinium)alkan)-Kationen.<sup>[124]</sup>

## 1.6 Komplexverbindungen und ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kation

Der Bereich der Komplexverbindungen und ionischen Flüssigkeiten, die ein (substituiertes) Imidazolium-Kation enthalten, ist umfangreich. Auf eine detaillierte Beschreibung der bekannten Verbindungen soll hier verzichtet werden und nur ein kurzer Einblick der verschiedenen Vertreter gegeben werden. Insbesondere sei hier auf die magnetische ionische

Flüssigkeit (BMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] aus dem Arbeitskreis KÖCKERLING hingewiesen.<sup>[34]</sup> DINARÈS *et al.* beschrieben den einfachen Anionen Austausch in imidazoliumhaltigen ILs.<sup>[125]</sup> BURRELL *et al.* beschrieben die Synthese von imidazoliumhaltigen ILs in großem Maßstab.<sup>[126]</sup> LIU *et al.* publizierten 2008 verschiedene physikalische Eigenschaften von RTILs basierend auf Imidazolium.<sup>[127]</sup> Die Anwendung der ILs steht vor allem im Vordergrund. So beschrieben z.B. STRACKE *et al.* die Anwendung von imidazoliumbasierten ILs als Elektrolyt in Leclanché Batterien.<sup>[128]</sup> Neuere Veröffentlichungen beschäftigen sich z.B. mit der Anwendung von imidazoliumbasierten ILs als Lösungsmittel für die Fraktionierung von Holz und Zellulose im Rahmen der Biokraftstoffproduktion oder mit der Anwendung von chiralen Imidazolium-ILs in der asymmetrischen Synthese.<sup>[129,130]</sup>

## 2. Motivation

Metallhaltige ionische Flüssigkeiten und Komplexverbindungen sind ein seit Jahrzehnten erforschtes Gebiet der Chemie. Durch ihre große strukturelle Vielfalt und ihre unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften finden sie Anwendung insbesondere in der Katalyse sowie der Elektrochemie, aber auch zunehmend in der Biotechnologie. Hier ist zum Beispiel die von ANDERSON *et al.* veröffentlichte Extraktion von DNA mittels magnetischer ILs zu nennen.<sup>[45,46]</sup>

Um die Entwicklung voranzutreiben, ist es von entscheidender Bedeutung, neue Verbindungen herzustellen und diese zu charakterisieren, damit weitere Einsatzgebiete erschlossen werden können.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und strukturelle Charakterisierung von neuen metallhaltigen ionischen Flüssigkeiten sowie Komplexverbindungen, um damit einen Katalog an verschiedenen Verbindungen für weitere Untersuchungen zur Verfügung stellen zu können. Die Anforderung an die neuen Verbindungen war, dass diese möglichst unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sind und insofern möglichst einen geringen Schmelzpunkt bei gleichzeitiger thermischer Stabilität haben.

Die Auswahl der Metalle für die Synthese neuer Komplexverbindungen erfolgte nach folgenden Kriterien:

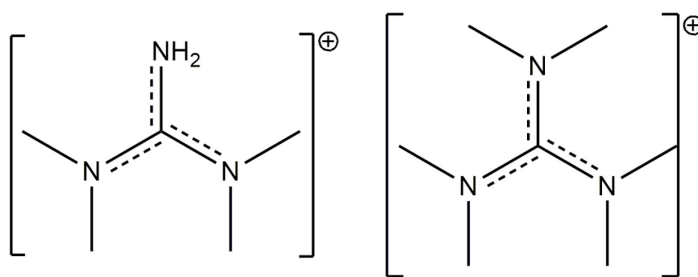
- Erzeugung eines breiten Spektrums an Komplexanionen der 3d Übergangsmetalle (insbesondere Vanadium, Mangan, Cobalt und Nickel)
- Erzeugung von Komplexanionen mit Hauptgruppenmetallen (wie Zinn, Tellur und Antimon)
- Erzeugung von Komplexanionen mit Edelmetallen (Silber, Kupfer und Gold)
- Erzeugung von Komplexanionen mit Seltenerdmetallen

Als Liganden wurden Halogenide ( $L = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) und Pseudohalogenide ( $L = \text{NCS}^-$ ) ausgewählt. Die Komplexkationen wurden in verschiedene Untergruppen eingeteilt und verwendet, wenn von den Verbindungen bereits ionische Flüssigkeiten bekannt sind und diese um weitere metallhaltige Verbindungen ergänzt werden können. Hauptaugenmerk lag auf der Strukturaufklärung der Verbindungen mit der Methode der Röntgen-Einkristalldiffraktometrie und der Beschreibung der *intra*- und *inter*-molekularen Wechselwirkungen in den synthetisierten Verbindungen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Metallkomplexverbindungen mit HTMG- und HMG-Kationen

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine umfangreiche Reihe von Metallkomplexen mit *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium (HTMG) bzw. *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidinium (HMG) Kationen und Metallkomplexanionen hergestellt werden. In Schema 3-1 sind die Strukturformeln von HTMG und HMG skizziert.



Schema 3-1: Strukturformeln von HTMG<sup>+</sup> (li) und HMG<sup>+</sup> (re).

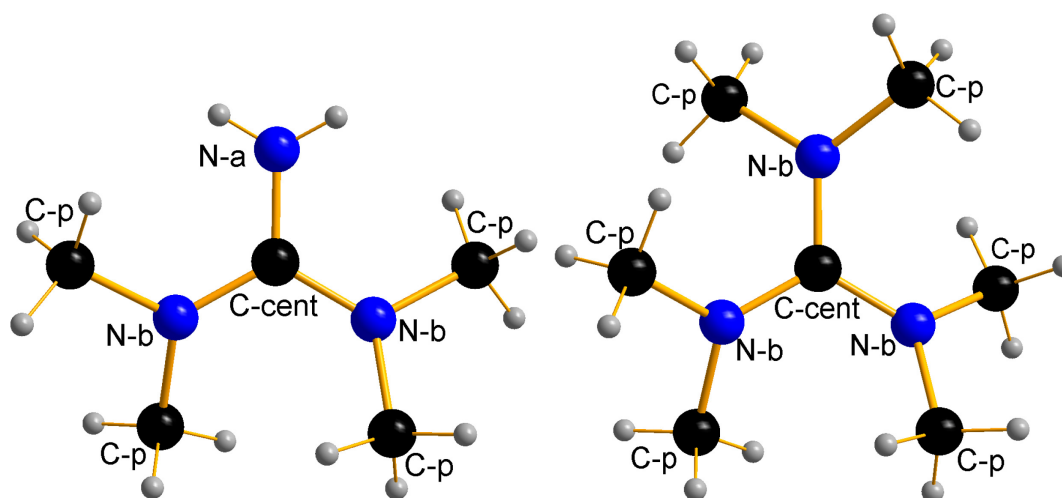
Die Kationen, Tetramethyl- und Hexamethylguanidinium, sind in allen Verbindungen im Hinblick auf Bindungslängen und -winkel fast identisch aufgebaut. Am Beispiel von (HTMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] und (HMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] werden die Bereiche und Mittelwerte der Bindungslängen und -winkel der Kationen einmal im Detail beschrieben. Diese Werte der Bindungslängen und -winkel, die aus den Strukturen der Verbindungen abgeleitet sind, beziehen sich auf das HTMG bzw. HMG-Kationen um das C1-Atom, im folgenden *Ccent* genannt. Zumeist liegen in den Verbindungen mehrere symmetrieunabhängige HTMG- bzw. HMG-Kationen vor, diese sind aber ebenfalls so aufgebaut wie die hier beschriebenen Kationen. Insbesondere die HMG-Verbindungen kristallisieren häufig in zwei (oder mehr) Lagen fehlgeordnet, da das zentrale Kohlenstoffatom, *Ccent*, auf einem Symmetrieelement liegt, z.B. einem Inversionszentrum.

Im Tetramethylguanidinium-Kation sind die Bindungen vom zentralen *Ccent*-Atom zu den drei Stickstoffatomen deutlich von einem  $\pi$ -Bindungsanteil beeinflusst. Die Bindungen um das *Ccent* sind im Mittel 1,335 Å lang (Bereich siehe Tab. 3-1). Die Methylgruppen sind im Mittel mit 1,467 Å an die Stickstoffatome gebunden (Bereich siehe Tab. 3-1). Die Bindungen um das *Ccent* zu den Stickstoffatomen bzw. von den Stickstoffatomen zu den Methylgruppen sind im Rahmen der Messunsicherheit von  $3\sigma$  als gleich anzusehen. Die Winkel um das zentrale *Ccent* zu den Stickstoffatomen liegen in einem Bereich von 119,7(3)° (für N1-C1-N2) bis 120,5(3)° (für N3-C1-N2) (im Rahmen der Messunsicherheit gleich). Die Winkel um die Stickstoffatome, die an das zentrale *Ccent* gebunden sind, betragen im Mittel 119,8°. Die Winkel variieren hier etwas mehr. Für die Aminogruppe (NH<sub>2</sub>) ist ein Bereich von 118(2)° (für C1-N1-H2), bis

122(3)° (für H1-N1-H2) zu finden. An den Stickstoffatomen mit Methylgruppen geht der Bereich von 114,8(2)° (für C2-N2-C3), bis 122,7(3)° (für C1-N3-C5). Die Stickstoffatome bilden mit dem *Ccent* eine nahezu planare Ebene, aus der die Methylgruppen an den Stickstoffatomen minimal herausragen.

**Tab. 3-1:** Bindungslängen des HTMG- und HMG-Kations in (HTMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] u. (HMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>].

	(HTMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]		(HMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent</i> -N	1,322(4)-1,342(4)	1,335	1,3388(9)-1,3481(9)	1,3434
N-CH <sub>3</sub>	1,464(4)-1,469(4)	1,467	1,459(1)-1,464(1)	1,4617



**Abb. 3-1:** Vergleich der Kation von (HTMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] (li) und (HMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] (re). Kürzel in der Abbildung: C-cent für *Ccent*, also dem zentralen Kohlenstoffatom; C-p für periphere Methylgruppen; N-a für Aminogruppe; N-b für Stickstoffatom gebunden an zwei Methylgruppen.

Das Hexamethylguanidinium-Kation ist fast identisch wie das HTMG-Kation aufgebaut. Auch hier sind die Bindungen um das zentrale *Ccent*-Atom mit einem ausgeprägten  $\pi$ -Bindungsanteil versehen. Die Bindungslängen um das zentrale *Ccent*-Atom sind im Mittel 1,3434 Å lang (Bereich siehe Tab. 3-1). Die Bindungen zu den Methylgruppen sind wieder länger und liegen im Mittel bei 1,4617 Å (Bereich siehe Tab. 3-1). Auch die Winkel um das zentrale *Ccent* liegen im Mittel bei 120° bzw. in einem Bereich zwischen 119,59(6)° (für N3-C1-N1) und 120,60(6)° (für N2-C1-N3). An den Stickstoffatomen liegen die Winkel in einem Bereich von 114,74(6)° (für C5-N2-C4) bis 123,12(6)° (für C1-N2-C5). Auch hier bilden die Stickstoffatome mit dem zentralen *Ccent*-Atom eine nahezu planare Ebene und die Methylgruppen liegen jeweils leicht über bzw. unter dieser Ebene.

Von den Verbindungen mit HTMG-Kation kristallisieren mehrere *iso*-typisch. Die HTMG-Metallkomplexverbindungen mit vierfach koordinierten Metallkomplexanionen

kristallisieren vor allem monoklin (Bsp.: HTMG-Mn in  $P2_1/c$  oder HTMG-Pd in  $P2_1/n$ ). Die HTMG-Metallkomplexverbindungen mit sechsfach koordinierten Metallkomplexanionen kristallisieren vor allem orthorhombisch (Bsp.: HTMG-Sn  $Fddd$ ). Von den dargestellten HMG-Verbindungen kristallisieren die vierfach koordinierten Metallkomplexanionen ebenfalls in monoklinen Raumgruppen (RG) (Bsp.:  $P2_1/c$  HMG-Mn) sowie in verschiedenen orthorhombischen RG (Bsp.:  $Pbcn$  HMG-Co1). In Tab. 3-2 sind die Verbindungen und die im Folgenden verwendeten Kürzel aufgelistet.

**Tab. 3-2:** Dargestellte HTMG- und HMG-Verbindungen mit im Folgenden verwendeten Kürzeln.

HTMG-Verbindungen	Kürzel	HMG-Verbindungen	Kürzel
(HTMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	HTMG-Mn	(HMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	HMG-Mn
(HTMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	HTMG-Co1	(HMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	HMG-Co1
(HTMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	HTMG-Ni	(HMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	HMG-Ni
(HTMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	HTMG-Pd	(HMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	HMG-Pd
(HTMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	HTMG-Sn	(HMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	HMG-Sn
(HTMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	HTMG-Te	(HMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	HMG-Te
(HTMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	HTMG-Co2	(HMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	HMG-Co2
(HTMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>4</sub> ]	HTMG-V	(HMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>3</sub> (MeCN)]	HMG-V
(HTMG) <sub>2</sub> [RhCl <sub>4</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]	HTMG-Rh	Na(HMG) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	HMG-Rh
(HTMG) <sub>3</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	HTMG-Bi	(HMG) <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	HMG-Cr
(HTMG) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]	HTMG-Fe	(HMG) <sub>4</sub> [Sb <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub> ] · 2 MeCN	HMG-Sb
(HTMG) <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ]	HTMG-Cu		
(HTMG) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ]	HTMG-Zn		
(HTMG) <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]	HTMG-Zr		
(HTMG) <sub>2</sub> [MoCl <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> O)]Cl	HTMG-Mo1		
(HTMG) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ] · 2 MeOH	HTMG-Mo2		
(HTMG) <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ]	HTMG-Ag		
(HTMG) <sub>2</sub> [CdCl <sub>4</sub> ]	HTMG-Cd		
(HTMG) <sub>2</sub> [ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]	HTMG-Er		
(HTMG) <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]	HTMG-Hf		
(HTMG) <sub>2</sub> [PbCl <sub>6</sub> ]	HTMG-Pb		

Nachfolgend werden die Einkristallstrukturen der Verbindungen beschrieben. Sofern das gleiche Metallkomplexanion mit HTMG und HMG kristallisiert, wird ein Vergleich zwischen den HTMG- und HMG-Verbindungen vorgenommen. Bei *iso*-typischen Verbindungen wird jeweils nur eine Verbindung im Detail beschrieben. Die Reihenfolge der dargestellten Verbindungen richtet sich nach steigender Ordnungszahl (OZ) und der Koordinationsumgebung des Metallatoms.

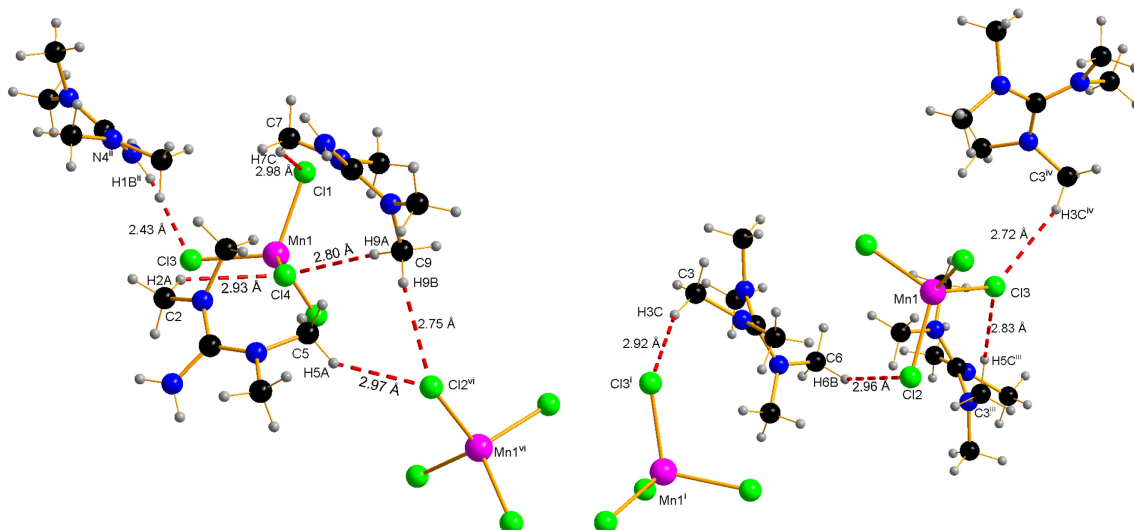
### 3.1.1 Komplexverbindungen mit HTMG<sup>+</sup> und HMG<sup>+</sup> und vierfach koordinierten Metallkomplexanionen

#### 3.1.1.1 (HTMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>] und (HMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>]

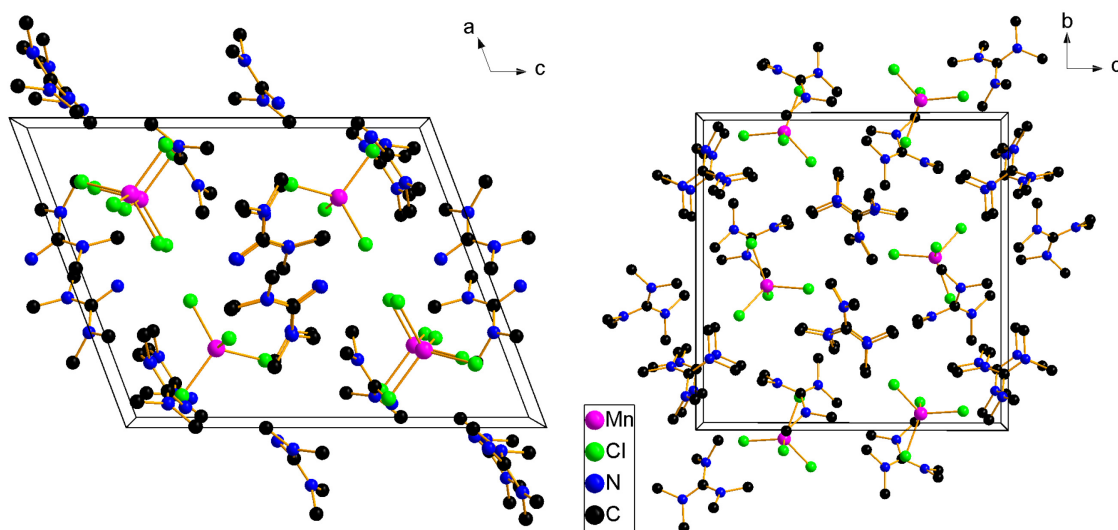
Bei der Umsetzung von (HTMG)Cl mit MnCl<sub>2</sub> in Acetonitril (MeCN) entsteht die Verbindung Bis-Tetramethylguanidiniumtetrachloridomanganat(II), (HTMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>] (kurz HTMG-Mn), mit einer 75 %iger Ausbeute. Pinkfarbene Einkristalle entstehen durch das langsame Eindiffundieren von Ethylacetat (EtOAc) oder Diethylether (Et<sub>2</sub>O) in die Lösung. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe (RG) *P*2<sub>1</sub>/*c*. HTMG-Mn besteht aus zwei einfach positiv geladenen HTMG-Kationen und einem zweifach negativ geladenem [MnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion. Das Packungsbild von HTMG-Mn ist in Abb. 3-3 zu finden. Das HTMG-Kation weicht nur unwesentlich von der oben beschriebenen Struktur des Kations in HTMG-Ni ab (siehe Tab. 3-3). Mangan ist vierfach koordiniert und die Struktur des Koordinationspolyeders um das zentrale Manganatom entspricht einem verzerrten Tetraeder. Der kleinste Winkel liegt zwischen Cl<sub>2</sub>-Mn1-Cl<sub>3</sub> bei 103,99(1)° und der größte Winkel zwischen Cl<sub>1</sub>-Mn1-Cl<sub>2</sub> bei 113,91(1)°. Die Bindungslängen bewegen sich zwischen 2,3500(3) Å für Mn1-Cl<sub>2</sub> und 2,3730(3) Å für Mn1-Cl<sub>4</sub>. Sie sind damit eher im Bereich eines fünffach koordinierten Manganatoms (Literaturwert: 2,346 Å) angesiedelt.<sup>[131]</sup> In Abb. 3-2 ist die dreidimensionale Verknüpfung der Ionen über Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) dargestellt. Angegeben ist in der Abbildung jeweils der H···Akzeptor Abstand (H···A). In der Verbindung liegen insgesamt 17 WBB vor. Zwölf von CH<sub>3</sub>- und fünf von NH<sub>2</sub>-Gruppen zu Chloratomen des Anions. Die kürzesten D···A-Abstände sind zwischen der Aminogruppe (-NH<sub>2</sub>) und den nächstliegenden Chloratomen zu finden. Sie betragen 3,251(1) Å für N4-H1B···Cl<sub>3</sub><sup>ii</sup> (<(N-H···Cl) = 163,2(2)°) (ii = -x+1, -y+1, -z+1) bzw. 3,269(1) Å zwischen N4-H1A···Cl<sub>2</sub><sup>v</sup> (<(N-H···Cl) = 165(2)°) (v = x, -y+1/2, z+1/2). Diese zählen zu den schwachen WBB.<sup>[132,133]</sup> Die C-H···Cl WBB sind schwächer und liegen im Mittel bei 3,720 Å. Der Schmelzpunkt von HTMG-Mn liegt bei 123 °C und ist damit relativ niedrig, was auf die schwachen WBB zurückgeführt werden kann. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb der Grenze für ILs. Die Verbindung kann aber als niedrigschmelzend angesehen werden.

Die entsprechende Verbindung mit HMG-Kation kristallisiert ebenfalls in der monoklinen RG *P*2<sub>1</sub>/*c* und entsteht aus der Umsetzung von (HMG)Cl mit MnCl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (RT) in MeCN. Einkristalle der Verbindung wurden nach mehreren Wochen durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die Lösung erhalten. Der Koordinationspolyeder um das vierfach koordinierte Mangan ist ein weniger verzerrter Tetraeder als in HTMG-Mn. Die entsprechenden Winkel liegen zwischen 107,72(6)° für Cl<sub>1</sub>-Mn1-Cl<sub>3</sub> und 111,55(5)° für Cl<sub>1</sub>-Mn1-Cl<sub>2</sub>. Die

Mn-Cl Abstände sind mit 2,351(1) Å (Mn1-Cl1) bis 2,389(1) Å (Mn1-Cl2) etwas länger als die in der HTMG-Verbindung.



**Abb. 3-2:** 3D-Verknüpfung von  $(\text{HTMG})_2[\text{MnCl}_4]$  (li) und  $(\text{HMG})_2[\text{MnCl}_4]$  (re) über WBB. Dargestellt sind die  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren (li): ii =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; vi =  $-x, y-1/2, -z+1/2$ ; (re): i =  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; iii =  $-x+1, -y+1, -z$ ; iv =  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ .



**Abb. 3-3:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_2[\text{MnCl}_4]$  (li) und  $(\text{HMG})_2[\text{MnCl}_4]$  (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (li) und  $a$ -Achse (re).

Für das HMG-Kation werden ebenfalls nur leichte Abweichungen von der oben beschriebenen Struktur des HMG-Kations in HMG-Ni beobachtet (siehe Tab. 3-3). Die Stärke der acht vorliegenden  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  WBB in HMG-Mn liegt im gleichen Bereich wie für die  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  WBB im HTMG-Mn. Auf Grund der unterschiedlichen Strukturen der Kationen sind keine kurzen

$N-H \cdots Cl$  WBB vorhanden. Die  $D \cdots A$ -Abstände sind durchschnittlich 3,737 Å lang und sind als schwache WBB einzuordnen.<sup>[132,133]</sup> Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 145 °C und ist damit höher als bei HTMG-Mn. Auch beim Vergleich der Edukte mit gleichem Anion hat das (HMG)Cl (293 °C) einen höheren Schmelzpunkt als (HTMG)Cl (208 °C).

**Tab. 3-3:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(HTMG)_2[MnCl_4]$  und  $(HMG)_2[MnCl_4]$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

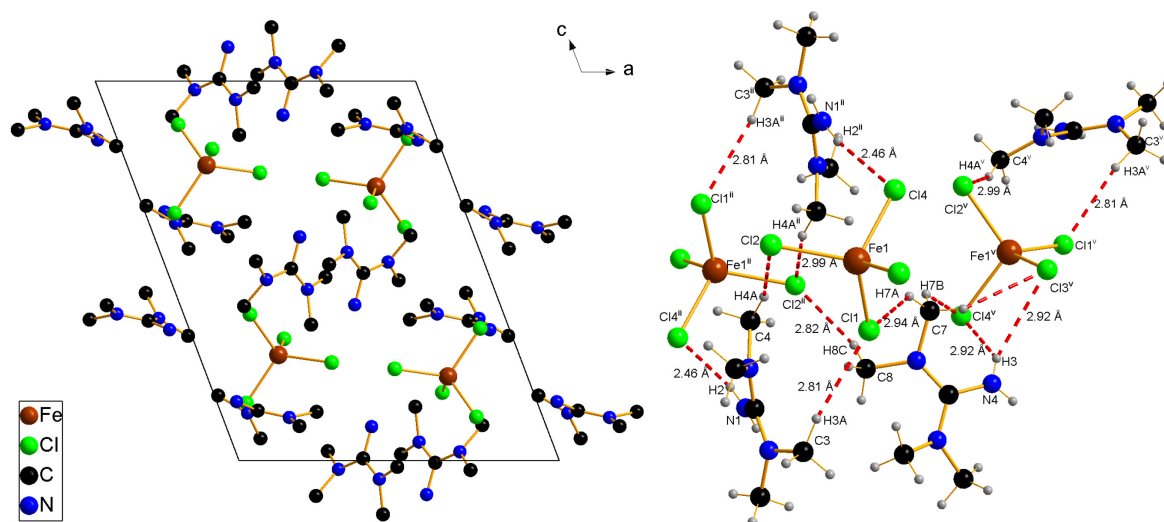
	<b>(HTMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>]</b>		<b>(HMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>]</b>	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,332(2)-1,344(2)	1,338	1,320(6)-1,342(5)	1,332
<i>N-CH<sub>3</sub></i>	1,459(2)-1,466(2)	1,463	1,457(5)-1,495(7)	1,472
<i>M-L</i>	2,3500(3)-2,3730(3)	2,3646	2,351(1)-2,389(1)	2,369
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	103,99(1)-113,91(1)	109,45	107,72(6)-111,55(5)	109,47

### 3.1.1.2 (HTMG)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>]

HANG *et al.* haben verschiedene HTMG-Fe-Cl Verbindung mit unterschiedlichen Zusammensetzungen an HTMG und Eisenchlorid in einem chinesischen Patent beschrieben.<sup>[134,135]</sup> Nach derzeitigem Kenntnisstand existiert aber keine publizierte Einkristallstruktur der hier beschriebenen Verbindung  $(HTMG)_2[FeCl_4]$ , daher wird diese im Folgenden diskutiert. Eine entsprechende HMG-Verbindung wurde von WELLER & PETZ veröffentlicht.<sup>[69]</sup> HTMG-Fe entsteht durch die Reaktion von (HTMG)Cl mit Eisen(III)-chlorid bei erhöhten Temperaturen von bis zu 100 °C. Die Reaktion läuft ohne Lösungsmittel ab. Es bildet sich sofort eine rot-braune, zähe Flüssigkeit. Durch das langsame Eindiffundieren von EtOAc werden grüne Einkristalle erhalten. Zu erwarten wäre die Bildung von  $(HTMG)[FeCl_4]$ , worauf die Massen der eingesetzten Edukte auch berechnet wurde. Die rot-braune Flüssigkeit ist vermutlich die erwartete Verbindung  $(HTMG)[FeCl_4]$ , wie sie auch von HANG *et al.* beschrieben wurde.<sup>[134,135]</sup> Die Einkristallstrukturanalyse zeigt aber, dass die grünen Kristalle aus zwei HTMG-Kationen und einem  $[FeCl_4]^{2-}$ -Anion pro Formeleinheit (und in der asymmetrischen Einheit) zusammengesetzt sind. Somit ist es wahrscheinlich während des Eindiffundierens von EtOAc zu einer Reduktion des Eisen(III) zu Eisen(II) gekommen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte leider nicht aufgeklärt werden, welche Verbindung als Reduktionsmittel in dieser Reduktion fungiert. Bei der direkten Umsetzung von  $FeCl_2$  mit (HTMG)Cl oder dem Eindiffundieren von  $Et_2O$  statt EtOAc in die rot-braune Flüssigkeit konnte keine Verbindung isoliert werden.

Dass in der Verbindung ein Eisen(II)-Ion vorliegt, ist auch an der Bindungslänge zwischen Eisen und den Chloratomen nachweisbar. Diese liegt im Mittel bei 2,354 Å und ist damit sogar länger

als für ein vierfach koordiniertes Fe(II) (2,301 Å) und deutlich länger als die für ein vierfach koordiniertes Eisen(III) (2,195 Å).<sup>[131]</sup> Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/c$  und gehört damit zu den *iso*-typischen HTMG-Metallkomplexverbindungen mit vierfach koordinierten Metallkomplexanionen. Der Koordinationspolyeder um Eisen ist ein leicht verzerrter Tetraeder, mit Winkeln im Bereich von 103,92(2)° für C13-Fe1-C14, bis 114,54(3)° für C13-Fe1-C12.



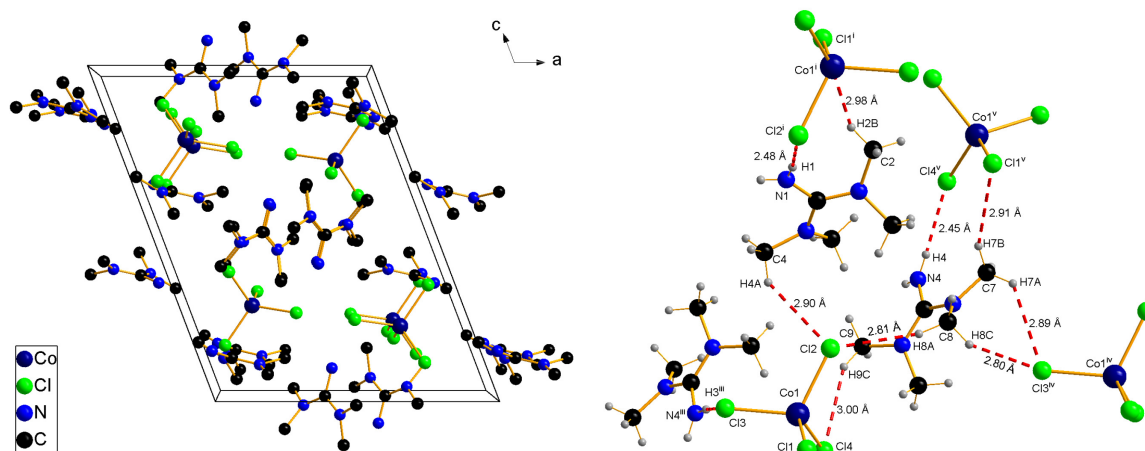
**Abb. 3-4:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_2[\text{FeCl}_4]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt sind die  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände, verwendete Symmetrieoperatoren (re): ii =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; iii =  $x, y-1, z$ ; v =  $x, -y+3/2, z+1/2$ .

In Abb. 3-4 ist das Packungsbild von HTMG-Fe dargestellt. Das HTMG-Kation entspricht der oben beschriebenen Struktur des HTMG-Kations in HTMG-Ni (siehe Tab. 3-5). Das aufgenommene NMR-Spektrum der Verbindung zeigt eine starke Tieffeldverschiebung, da die Verbindung paramagnetisch ist und einen high-spin Komplex darstellt. Zwischen den Ionen liegen nur schwache WBB vor (fünf von  $\text{NH}_2$ - und zehn von  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu Chloratomen des Anions). Die kürzeste  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  WBB liegt mit 3,257(2) Å zwischen N1-H2 $\cdots$ C14<sup>ii</sup> ( $\angle(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 169(2)^\circ$ ) (ii =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ) vor. Die  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  WBB sind schwächer und im Mittel 3,699 Å lang. An den grünen Einkristallen wurde der Schmelzpunkt mit 108 °C bestimmt. Die Verbindung kann als ionische Flüssigkeit angesehen werden, da der Schmelzpunkt nur knapp über dem „willkürlich“ festgelegten Grenzwert von 100 °C liegt.

### 3.1.1.3 $(\text{HTMG})_2[\text{CoCl}_4]$ und $(\text{HMG})_2[\text{CoCl}_4]$

Durch die Umsetzung von  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  mit  $\text{CoCl}_2$  in MeCN bei RT entsteht die Verbindung  $(\text{HTMG})_2[\text{CoCl}_4]$  (kurz HTMG-Co1). Sie kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/c$ . Es liegen

zwei HTMG-Kationen und ein  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Anion pro Formeleinheit vor. Das HTMG-Kation entspricht der oben beschriebenen Struktur des HTMG-Kations in HTMG-Ni (siehe Tab. 3-4). Das Cobalt(II)-Ion ist vierfach koordiniert und die Liganden bilden einen verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder. Die Cobalt-Chlorid Abstände liegen im Bereich von 2,2666(3) Å für Co1-Cl11, bis 2,2831(3) Å für Co1-Cl12 und im Mittel bei 2,2768 Å. Dies entspricht Literaturwerten für Co-Cl-Bindungen eines vierfach koordinierten Cobaltatoms (2,272 Å).<sup>[131]</sup> Die Bindungswinkel liegen im Bereich von 105,00(1)° für Cl11-Co1-Cl13, bis 113,83(1)° für Cl11-Co1-Cl14.



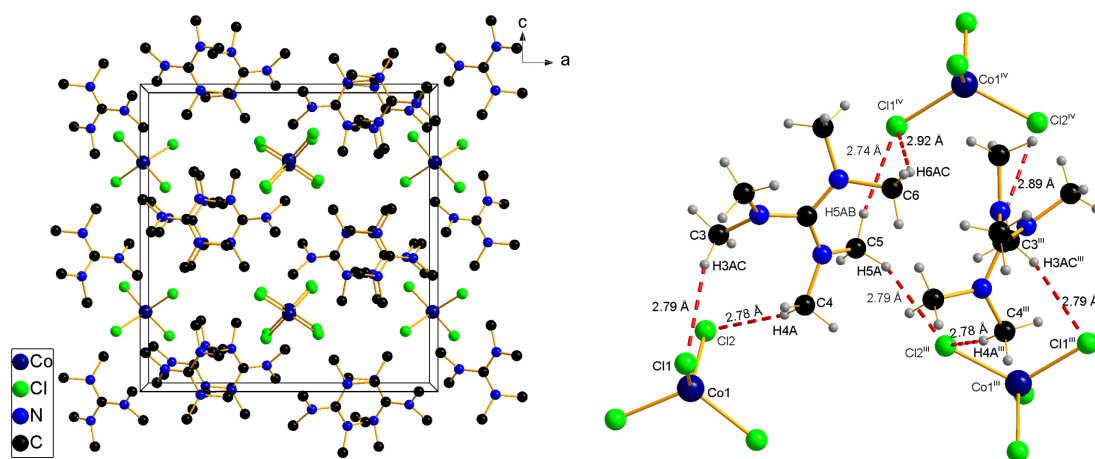
**Abb. 3-5:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_2[\text{CoCl}_4]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt sind die  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren (re):  $i = -x, -y+1, -z+1$ ;  $iii = -x+1, -y+1, -z+1$ ;  $iv = x, y-1, z$ ;  $v = x, -y+1/2, z+1/2$ .

**Tab. 3-4:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(\text{HTMG})_2[\text{CoCl}_4]$  und  $(\text{HMG})_2[\text{CoCl}_4]$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

	$(\text{HTMG})_2[\text{CoCl}_4]$		$(\text{HMG})_2[\text{CoCl}_4]$	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,332(2)-1,342(2)	1,337	1,340(1)-1,349(1)	1,344
<i>N-CH<sub>3</sub></i>	1,459(2)-1,466(2)	1,463	1,457(1)-1,465(1)	1,462
<i>M-L</i>	2,2666(3)-2,2831(3)	2,2768	2,2839(3)-2,2841(3)	2,2840
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	105,00(1)-113,83(1)	109,47	104,07(2)-118,26(1)	109,60

Insgesamt liegen 15 schwache WBB vor, von denen fünf WBB ausgehend von den Aminogruppen sind. Die kürzesten  $D\cdots A$ -Abstände sind bei den Aminogruppen zu den Chloridoliganden zu finden. Für  $\text{N4-H3}\cdots\text{Cl3}^{iii}$  ( $\angle(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 167(2)^\circ$ ) ( $iii = -x+1, -y+1, -z+1$ ) liegt der Abstand bei 3,259(1) Å und stellt den kleinsten Wert dar. Der größte Abstand ist zwischen  $\text{C7-H7B}\cdots\text{Cl11}^v$  ( $\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 156^\circ$ ) ( $v = x, -y+1/2, z+1/2$ ) mit 3,823(1) Å zu finden.

Die HMG-Verbindung  $(\text{HMG})_2[\text{CoCl}_4]$  (kurz HMG-Co1) kristallisiert orthorhombisch, in der RG  $Pbcn$  und entsteht durch die Umsetzung von  $(\text{HMG})\text{Cl}$  mit  $\text{CoCl}_2$  in MeCN bei RT. Die Co-Cl-Bindungslängen liegen im Mittel bei 2,2840 Å und sind damit länger als in der obigen HTMG-Co1 Verbindung. Die Winkel liegen zwischen  $104,98(2)^\circ$  für  $\text{Cl}2^i\text{-Co1-Cl}2$  ( $i = -x+1, y, -z+1/2$ ) und  $118,26(1)^\circ$  für  $\text{Cl}2\text{-Co1-Cl}1$ . Die zwei größten Winkel liegen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Bindungslängen und -winkel des HMG-Kations entsprechen dem oben beschriebenen HMG-Kation in HMG-Ni (Vergleich Tab. 3-4). Insgesamt können acht schwache WBB zwischen den Methylgruppen und den Chloratomen festgestellt werden. Die WBB liegen im Bereich von 3,603(1) Å für  $\text{C}6\text{-H}6\text{AB}\cdots\text{Cl}1^{\text{ii}}$  ( $\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 127^\circ$ ) ( $\text{ii} = -x+1, -y+1, -z+1$ ), bis 3,799(1) Å für  $\text{C}3\text{-H}3\text{AB}\cdots\text{Cl}2^{\text{iii}}$  ( $\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 155^\circ$ ) ( $\text{iii} = -x+1, -y, -z+1$ ). Im Vergleich dazu ist der Koordinationspolyeder um das Cobaltatom in HTMG-Co1 weniger stark verzerrt als in HMG-Co1 (Vergleich Tab. 3-4). Auch sind die Bindungslängen der Co-Cl-Bindungen kürzer und die WBB zwischen Kationen und Anionen in der HTMG-Verbindung stärker. Die stärkeren WBB und kürzeren Co-Cl-Bindungslängen können auf die in der HTMG-Verbindung vorhandenen  $\text{NH}_2$ -Gruppe zurückgeführt werden. Der Schmelzpunkt von HTMG-Co1 liegt bei  $183^\circ\text{C}$  und ist damit relativ hoch, während der Schmelzpunkt von HMG-Co1 bei  $152^\circ\text{C}$  liegt. Im Unterschied zu den Manganverbindungen schmilzt hier die HMG-Verbindung bei niedrigeren Temperaturen als die HTMG-Verbindung.

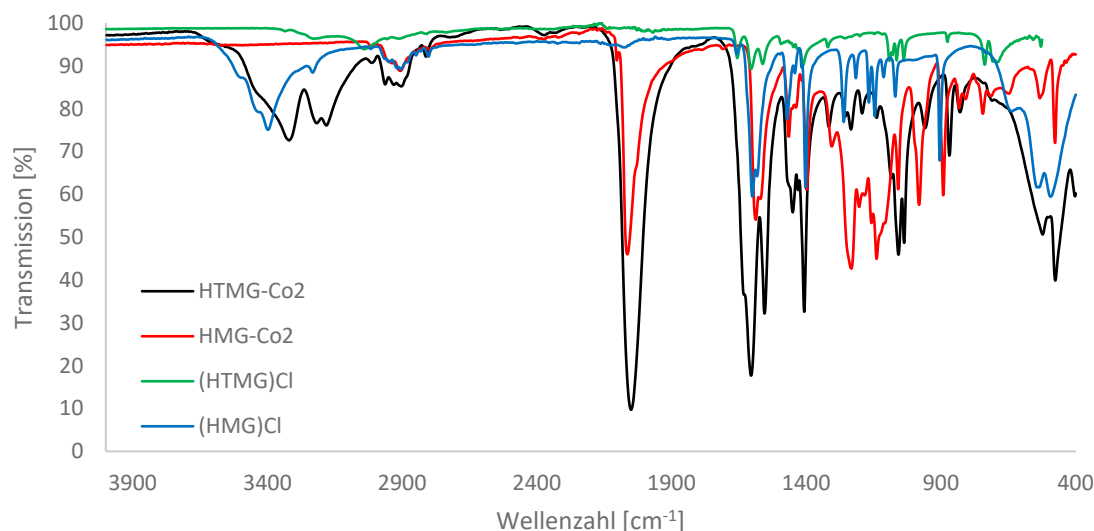


**Abb. 3-6:** Packungsbild von  $(\text{HMG})_2[\text{CoCl}_4]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (li). Dargestellt sind die  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren (re):  $\text{iii} = -x+1, -y, -z+1$ ;  $\text{iv} = -x+1/2, y+1/2, z$ .

### 3.1.1.4 $(\text{HTMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ und $(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$

Bei der Umsetzung von  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  mit  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  in MeCN bei RT entsteht die IL  $(\text{HTMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ , bei der ein Schmelzpunkt von  $-43^\circ\text{C}$  bestimmt wurde. Die Verbindung

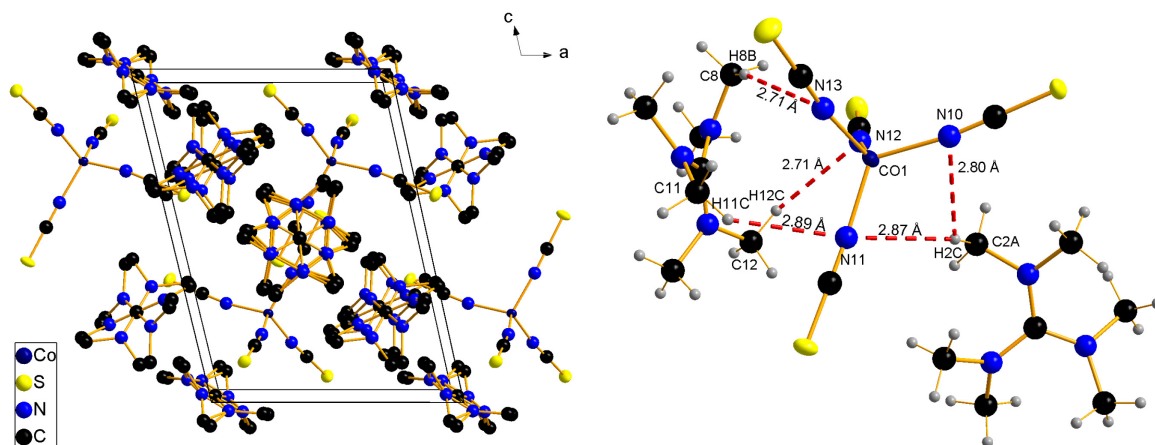
wurde mittels Elementaranalyse nachgewiesen. Gleichzeitig konnte beim Refluxieren von (HMG)Cl mit  $K_2[Co(NCS)_4]$  in Aceton ein blauer Feststoff erhalten werden, der einen Schmelzpunkt von  $109\text{ }^\circ\text{C}$  hat. Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von  $Et_2O$  oder  $EtOAc$  in die Lösung erhalten werden. Charakteristisch für beide Verbindungen ist die breite IR-Bande bei circa  $1990\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$ , die der asymmetrischen Streckschwingung der (NCS)-Gruppen zugeordnet werden kann. In der HTMG-Verbindung ist diese bei  $2050\text{ cm}^{-1}$  und bei der HMG-Verbindung bei  $2065\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die leichte Verschiebung ist auf die stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen, insbesondere der WBB, in HTMG- $Co_2$  zurückzuführen. Diese Bande ist in den Ausgangsverbindungen (HTMG)Cl und (HMG)Cl nicht nachzuweisen.



**Abb. 3-7:** IR-Spektren von  $(HTMG)_2[Co(NCS)_4]$ ,  $(HMG)_2[Co(NCS)_4]$ ,  $(HTMG)Cl$  und  $(HMG)Cl$ .

$(HMG)_2[Co(NCS)_4]$  (kurz HMG- $Co_2$ ) kristallisiert in der triklinen RG  $P\bar{1}$  mit drei HMG-Kationen und einem  $[Co(NCS)_4]^{2-}$ -Anion in der asymmetrischen Einheit. Zwei der Kationen sind auf zwei Lagen fehlgeordnet. Die Bindungslängen und -winkel des HMG-Kations entsprechen denen, die in der oben beschriebenen Struktur von HMG-Ni vorliegen. Die Bindungslängen des zentralen Cobaltatoms zu den Stickstoffatomen der (NCS)-Liganden sind im Mittel  $1,955\text{ \AA}$  lang. Die Bindungslängen vom Stickstoff zum Kohlenstoff des (NCS) beträgt im Mittel  $1,163\text{ \AA}$  und weisen einen starken  $\pi$ -Bindungsanteil auf. Das gleiche trifft auf die C-S Bindungslängen mit durchschnittlich  $1,621\text{ \AA}$  zu. Die (NCS)-Liganden bilden einen leicht verzerrten, tetraedrischen Koordinationspolyeder um das Cobaltatom. Die Winkel liegen dabei zwischen  $104,45(4)^\circ$  für N10-Co1-N13, bis  $119,48(4)^\circ$  für N10-Co1-N11. Die (NCS)-Liganden sind mit circa  $172,5^\circ$  leicht vom Cobalt abgewinkelt, während die (NCS)-Liganden nahezu linear sind (ca.  $179,3^\circ$ ). Zwischen den Ionen sind 15 schwache WBB vorhanden, die zwischen den

C-H des HMG-Kations und den Stickstoffatomen und Schwefelatomen des  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -Anions ausgebildet werden. Diese liegen im Bereich von 3,48(1) Å für  $\text{C6B-H6BC}\cdots\text{S2}^{\text{vi}}$  ( $\langle\text{C-H}\cdots\text{S}\rangle = 115^\circ$ ) ( $\text{vi} = -x+1, -y, -z$ ), bis 3,948(5) Å für  $\text{C3A-H3AC}\cdots\text{S3}^{\text{i}}$  ( $\langle\text{C-H}\cdots\text{S}\rangle = 160^\circ$ ) ( $\text{i} = x, y-1, z$ ).



**Abb. 3-8:** Packungsbild von  $(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). Dargestellt sind die auf zwei Lagen fehlgeordneten HMG-Kationen (li). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt ist der H $\cdots$ Akzeptor Abstand (re).

**Tab. 3-5:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(\text{HTMG})_2[\text{FeCl}_4]$  und  $(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

	$(\text{HTMG})_2[\text{FeCl}_4]$		$(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,331(2)-1,345(2)	1,338	1,269(2)-1,380(2)	1,341
<i>N-CH<sub>3</sub></i>	1,463(2)-1,468(2)	1,465	1,463(2)-1,468(2)	1,465
<i>M-L</i>	2,3387(8)-2,3643(7)	2,3539	1,948(1)-1,962(1)	1,955
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	103,92(2)-114,54(3)	109,46	104,45(4)-119,48(4)	109,47

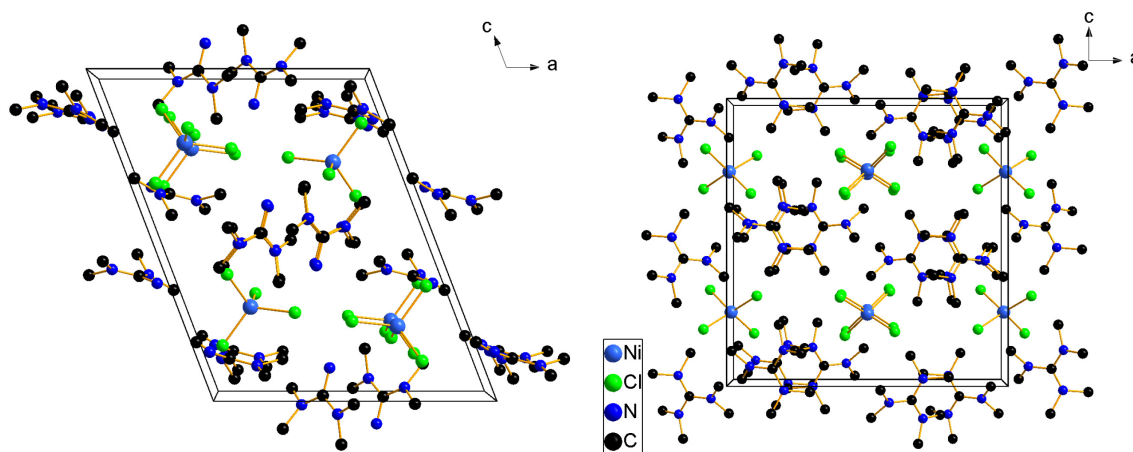
### 3.1.1.5 $(\text{HTMG})_2[\text{NiCl}_4]$ und $(\text{HMG})_2[\text{NiCl}_4]$

Sowohl HTMG-Ni als auch HMG-Ni kristallisieren *iso*-typisch zu den entsprechenden Cobalt-Verbindungen ( $\text{HTMG-Ni } P2_1/c$  und  $\text{HMG-Ni } Pbcn$ ). Die HTMG- bzw. HMG-Kationen wurden zu Beginn des Kapitels beschrieben (siehe Tab. 3-1 und Tab. 3-6). Die Synthese von beiden Verbindung erfolgt durch die Umsetzung von  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  bzw.  $(\text{HMG})\text{Cl}$  mit  $\text{NiCl}_2$  bei RT in MeCN. In HTMG-Ni liegen zwei HTMG-Kationen und ein  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Anion vor. Der Koordinationspolyeder um Nickel bildet einen etwas stärker verzerrten Tetraeder im Vergleich zu HTMG-Co. So lassen sich Winkel zwischen  $103,10(3)^\circ$  für  $\text{C11-Ni1-Cl2}$ , bis  $118,00(3)^\circ$  für

C11-Ni1-Cl4 finden. Die Bindungslängen vom Nickel zu den Chloridoliganden liegen im Mittel bei 2,2620 Å und sind damit länger als die erwarteten Längen für ein vierfach koordiniertes Ni(II)-Atom mit 2,217 Å.<sup>[131]</sup>

**Tab. 3-6:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (HTMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] und (HMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

	(HTMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]		(HMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,322(4)-1,342(4)	1,335	1,339(1)-1,348(1)	1,343
<i>N-CH<sub>3</sub></i>	1,464(4)-1,469(4)	1,467	1,459(1)-1,464(1)	1,462
<i>M-L</i>	2,2510(8)-2,2692(9)	2,2620	2,2681(2)-2,2690(2)	2,2686
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	103,10(3)-118,00(3)	109,49	101,35(1)-122,51(1)	109,75



**Abb. 3-9:** Packungsbild von (HTMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] (li) und (HMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

In HMG-Ni liegt ein HMG-Kation und ein halbes [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion in der asymmetrischen Einheit vor. Die gegenüberliegenden Winkel entlang der kristallographischen *c*-Achse sind mit 122,51(1)° für Cl2-Ni1-Cl1 aufgeweitet, während sie in *a*-Richtung gestaucht sind. Die Konfiguration der Koordinationsumgebung kann so auch als bisphenoidal („wippenartig“) beschrieben werden (siehe dazu auch HTMG-Cu in Abschnitt 3.1.1.8). Die Bindungslängen um das Nickelatom liegen im Mittel bei 2,2686 Å und sind damit länger als in HTMG-Ni.

Für HMG-Ni liegen neun schwache C-H···Cl WBB vor, die im Mittel 3,737 Å lang sind. Für HTMG-Ni liegen 16 schwache WBB vor, davon sind fünf N-H···Cl WBB. Die C-H···Cl WBB sind im Mittel 3,696 Å und damit etwas stärker als in HMG-Ni. Die kürzeste WBB in HTMG-Ni ist mit 3,273(3) Å zwischen N1-H1···Cl2<sup>i</sup> (<(N-H···Cl) = 166(3)°) (*i* = -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1) zu finden. Auch die Schmelzpunkte der Verbindungen sind vergleichbar mit 161 °C für HMG-Ni

und 177 °C für HTMG-Ni, wobei auch hier die HMG-Verbindung bei niedrigeren Temperaturen schmilzt.

### 3.1.1.6 (HTMG)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] und (HTMG)<sub>2</sub>[CdCl<sub>4</sub>]

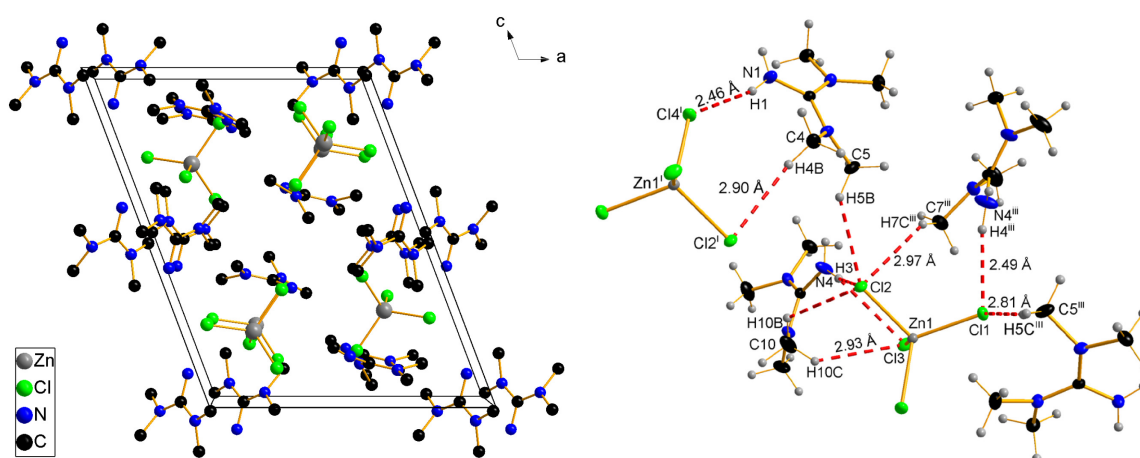
Die Verbindung (HTMG)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] (kurz HTMG-Zn) ist *iso*-typisch zu den bereits beschriebenen Verbindungen mit vierfach koordinierten Metallkomplexanionen (RG *P2<sub>1</sub>/c*). Zur Synthese werden die Edukte (HTMG)Cl und ZnCl<sub>2</sub> zwei Tage bei RT in MeCN gerührt. Das HTMG-Kation entspricht der Beschreibung des HTMG-Kations in HTMG-Ni (siehe Tab. 3-7). Die vier Chloridoliganden am Zink bilden einen nur schwach verzerrten, tetraedrischen Koordinationspolyeder um das Zinkatom, mit Bindungswinkeln im Bereich von 105,37(4)° für Cl<sub>2</sub>-Zn<sub>1</sub>-Cl<sub>3</sub>, bis 113,70(2)° für Cl<sub>2</sub>-Zn<sub>1</sub>-Cl<sub>4</sub>. Die Bindungslängen liegen zwischen 2,2613(9) Å (Zn<sub>1</sub>-Cl<sub>2</sub>) und 2,2862(6) Å (Zn<sub>1</sub>-Cl<sub>3</sub>). Die mittlere Bindungslänge ist mit 2,2747 Å länger als Literaturwerte für ein vierfach koordiniertes Zink(II)-Atom mit 2,253 Å.<sup>[131]</sup> Die kürzeren Bindungslängen sind bei den Chloridoliganden zu finden, die den größten Winkel zwischen sich aufspannen (Cl<sub>2</sub> und Cl<sub>4</sub>) und die längeren Bindungslängen beim gestauchten Winkel (Cl<sub>1</sub> und Cl<sub>3</sub>). Insgesamt liegen 15 schwache WBB in der Verbindung vor. Fünf davon sind die im Verhältnis zu den C-H⋯Cl WBB stärkeren N-H⋯Cl WBB. Die WBB bewegen sich im Bereich von 3,260(1) Å für N<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>⋯Cl<sub>3</sub><sup>ii</sup> (<(N-H⋯Cl) = 168(1)°) (ii = x+1, -y+1/2, z+1/2), bis 3,818(1) Å für C<sub>4</sub>-H<sub>4B</sub>⋯Cl<sub>2</sub><sup>i</sup> (<(C-H⋯Cl) = 156°) (i = -x+1, -y, -z+1). Der Schmelzpunkt der Verbindung beträgt 181 °C und liegt damit auch relativ hoch, im Vergleich zu anderen HTMG-Verbindungen.

**Tab. 3-7:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (HTMG)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] und (HTMG)<sub>2</sub>[CdCl<sub>4</sub>]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

	(HTMG) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ]		(HTMG) <sub>2</sub> [CdCl <sub>4</sub> ]	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent</i> -N	1,334(1)-1,342(1)	1,338	1,325(2)-1,338(2)	1,334
N-CH <sub>3</sub>	1,461(2)-1,465(1)	1,463	1,457(2)-1,467(2)	1,461
<i>M-L</i>	2,2613(9)-2,2862(6)	2,2747	2,4359(4)-2,4685(4)	2,4539
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	105,37(4)-113,70(2)	109,47	103,21(1)-115,26(2)	109,41

NDIAYE *et al.* haben 2015 eine HTMG-Cd-Verbindung veröffentlicht mit einem fünffach koordinierten Cadmiumatom [CdCl<sub>3</sub>]<sub>n</sub>.<sup>[61]</sup> Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. In dieser Arbeit konnte eine Verbindung mit einem tetraedrischen Koordinationspolyeder um Cadmium ([CdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>) dargestellt werden, die *iso*-typisch zu den obigen HTMG-Verbindungen ist (RG *P2<sub>1</sub>/c*). Die Verbindung wird durch die Umsetzung von (HTMG)Cl mit CdCl<sub>2</sub> in MeCN bei RT erhalten. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei HTMG-Kationen und ein [CdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion vor. Das HTMG-Kation liegt wieder im erwarteten

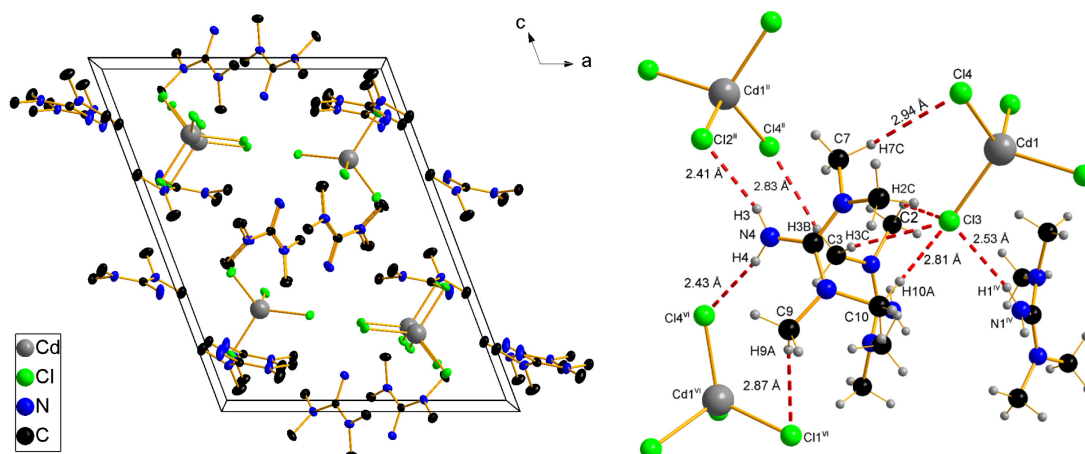
Bereich des oben beschriebenen HTMG-Kations in HTMG-Ni (siehe Tab. 3-7). Der Koordinationspolyeder des Anions ist, ähnlich zur Zinkverbindung, ein nur relativ gering verzerrter Tetraeder. Die Bindungswinkel liegen im Bereich von  $103,21(1)^\circ$  C11-Cd1-Cl2, bis  $115,26(2)^\circ$  für C11-Cd1-Cl4. Der größte Winkel liegt dabei entlang der kristallographischen *c*-Achse. Er ist zur nächsten  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -Einheit geöffnet. Die Bindungslängen bewegen sich zwischen  $2,4359(4)$  Å für Cd1-C11, bis  $2,4685(4)$  Å für Cd1-Cl2. Die kürzesten Bindungslängen (C11 und C14) spannen den größten Winkel auf. In der Literatur ist eine Bindungslänge von  $2,448$  Å für ein vierfach koordiniertes Cadmium tabelliert und dieser Wert stimmt mit dem für HTMG-Cd ermittelten Werten überein.<sup>[131]</sup>



**Abb. 3-10:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_2[\text{ZnCl}_4]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt sind die  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren (re):  $i = -x+1, -y, -z+1$ ;  $iii = -x+1, y-1/2, -z+1/2$ .

In der von NDIAYE *et al.* veröffentlichten Cadmium-Struktur sind die Bindungslängen sehr unterschiedlich. Sie bewegen sich zwischen  $2,4829(4)$  Å bis  $2,6402(4)$  Å. Sie sind damit deutlich länger als in der hier beschriebenen Verbindung.<sup>[61]</sup> Das Anion der Vergleichsverbindung bildet eine ausgedehnte „Zick-Zack-Struktur“ aus trigonalen Bipyramiden. Dabei wird jedes Cadmiumatom verzerrt tetraedrisch von den Liganden koordiniert. Drei Chloridoliganden sind dabei  $\mu_2$  verbrückt zwischen zwei Cadmiumatomen und ein Chloridoligand ist terminal.<sup>[61]</sup> Der Schmelzpunkt von HTMG-Cd liegt bei  $155$  °C.

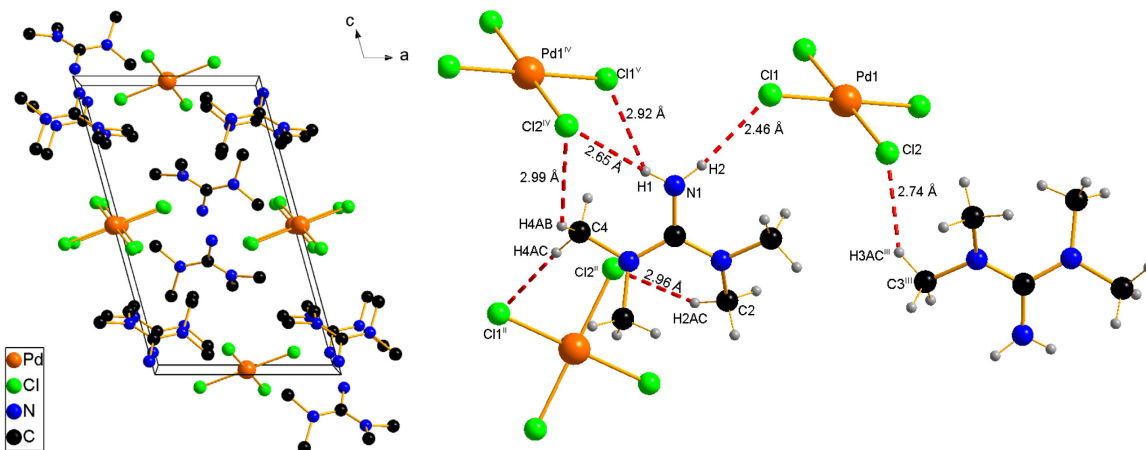
In der Verbindung liegen 15 schwache WBB vor, die in einem Bereich von  $3,237(1)$  Å für  $\text{N4-H3}\cdots\text{Cl2}^{ii}$  ( $\langle(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 167(2)^\circ$ ) ( $ii = -x+1, -y+1, -z+1$ ), bis  $3,912(2)$  Å für  $\text{C8-HAA}\cdots\text{Cl2}^v$  ( $\langle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 178^\circ$ ) ( $v = x, y-1, z$ ) liegen. Im Mittel liegen die schwächeren  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  WBB bei  $3,674$  Å. Die H-Brücken ausgehend von den  $\text{NH}_2$ -Gruppen liegen im Mittel bei  $3,397$  Å.



**Abb. 3-11:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_2[\text{CdCl}_4]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt sind die  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren (re): ii =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; iv =  $-x, -y+1, -z+1$ ; vi =  $x, -y+1/2, z+1/2$ .

### 3.1.1.7 $(\text{HTMG})_2[\text{PdCl}_4]$ und $(\text{HMG})_2[\text{PdCl}_4]$

$(\text{HTMG})_2[\text{PdCl}_4]$  wird durch die Reaktion von  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  mit  $\text{PdCl}_2$  in Ethanol (EtOH) bei RT erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/n$  mit einem HTMG-Kation und einem halben  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Anion in der asymmetrischen Einheit.



**Abb. 3-12:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_2[\text{PdCl}_4]$  (li) und Verknüpfungen über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt sind die  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren (re): ii =  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; iii =  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; iv =  $-x, -y+1, -z+1$ ; v =  $x+1, y, z$ .

Die Packungsanordnung von HTMG-Pd ist in Abb. 3-12 zu finden. Das Palladiumatom liegt auf einem Inversionszentrum. Das HTMG-Kation entspricht der obigen Beschreibung des HTMG-Kations in HTMG-Ni (siehe Tab. 3-8). Die Koordinationsumgebung des Anions ist

nicht, wie z.B. für HTMG-Mn, HTMG-Ni oder HTMG-Co (bzw. HMG), tetraedrisch angeordnet, sondern hat eine quadratisch-planare Konfiguration.

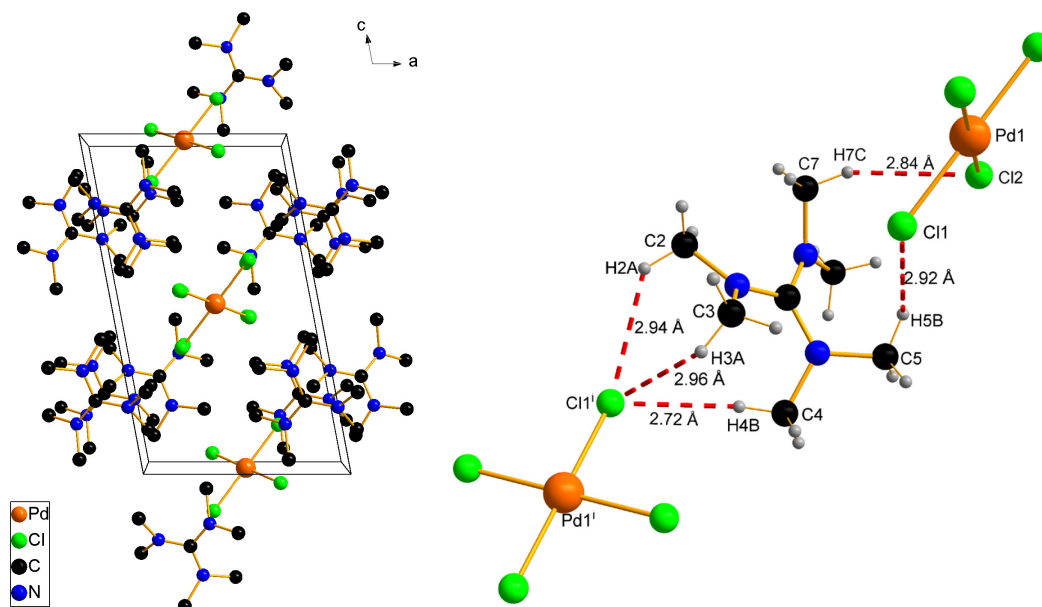
**Tab. 3-8:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(\text{HTMG})_2[\text{PdCl}_4]$ ,  $(\text{HMG})_2[\text{PdCl}_4]$  und  $(\text{HTMG})_2[\text{CuBr}_4]$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

<b><math>(\text{HTMG})_2[\text{PdCl}_4]</math></b>		<b><math>(\text{HMG})_2[\text{PdCl}_4]</math></b>		
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,335(1)-1,342(1)	1,338	1,340(1)-1,342(2)	1,341
<i>N-CH<sub>3</sub></i>	1,459(1)-1,465(1)	1,461	1,456(1)-1,464(1)	1,461
<i>M-L</i>	2,3048(2)-2,3080(2)	2,3064	2,3116(3)-2,3219(3)	2,3168
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	89,02(1)-90,98(1)	90,00	89,68(1)-90,32(1)	90,00
<b><math>(\text{HTMG})_2[\text{CuBr}_4]</math></b>				
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]		
<i>Ccent-N</i>	1,331(4)-1,338(4)	1,334		
<i>N-CH<sub>3</sub></i>	1,458(5)-1,462(4)	1,460		
<i>M-L</i>	2,3670(4)-2,3754(4)	2,3712		
	Bereich [°]	Mittelwert [°]		
Winkel	98,21(1)-132,96(3)	110,40		

Die mittlere Pd-Cl-Bindungslänge beträgt 2,3064 Å. Die Bindungen sind damit etwas kürzer als Literaturwerte für ein vierfach koordiniertes Palladiumatom von 2,326 Å.<sup>[131]</sup> Die Winkel zwischen den Liganden am Palladium liegen zwischen 89,02(1)° für C11-Pd1-Cl2<sup>i</sup> (*i* = -*x*, -*y*, -*z*+1) und 90,98(1)° für C11-Pd1-Cl2. Zwischen den Ionen sind acht schwache WBB ausgebildet, die im Bereich von 3,3032(8) Å für N1-H2...C11 ( $\angle(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 166(1)^\circ$ ), bis 3,884(1) Å für C2-H2A...C12<sup>iii</sup> ( $\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 158^\circ$ ) (*iii* = *x*+1/2, -*y*+1/2, *z*-1/2) liegen. Die C-H...Cl WBB sind im Verhältnis zu den N-H...Cl wieder schwächer und die D...A-Abstände liegen im Mittel bei 3,713 Å.

Die entsprechende HMG-Verbindung  $(\text{HMG})_2[\text{PdCl}_4]$  wird durch die Umsetzung von (HMG)Cl mit PdCl<sub>2</sub> in EtOH bei RT erhalten und kristallisiert ebenfalls monoklin in der RG *P2<sub>1</sub>/c*. In der asymmetrischen Einheit liegt ein HMG-Kation und ein halbes  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Anion vor. Das Packungsbild von HMG-Pd ist in Abb. 3-13 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel für das Kation liegen im gleichen Bereich wie das des HMG-Kations in HMG-Ni (siehe Tab. 3-8).  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  liegt ebenfalls als quadratisch-planares Komplexanion vor. Die Bindungslängen sind im Mittel mit 2,3168 Å dabei etwas länger als in HTMG-Pd. Die Winkel liegen im Bereich von 89,68(1)° für C11-Pd1-Cl2, bis 90,32(1)° für C11-Pd1-Cl2<sup>i</sup> (*i* = -*x*+1, -*y*, -*z*+1). Beides ist auf die schwächeren WBB in der Verbindung zurückzuführen. Die fünf schwachen C-H...Cl WBB liegen in einem Bereich von 3,539(1) Å für C5-H5B...C11 ( $\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 122^\circ$ ), bis 3,740(1) Å für C7-H7C...C12 ( $\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 154^\circ$ ). Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 116 °C

und somit nur knapp über der Definition für eine ionische Flüssigkeit. HTMG-Pd hingegen zersetzt sich oberhalb von 223 °C.

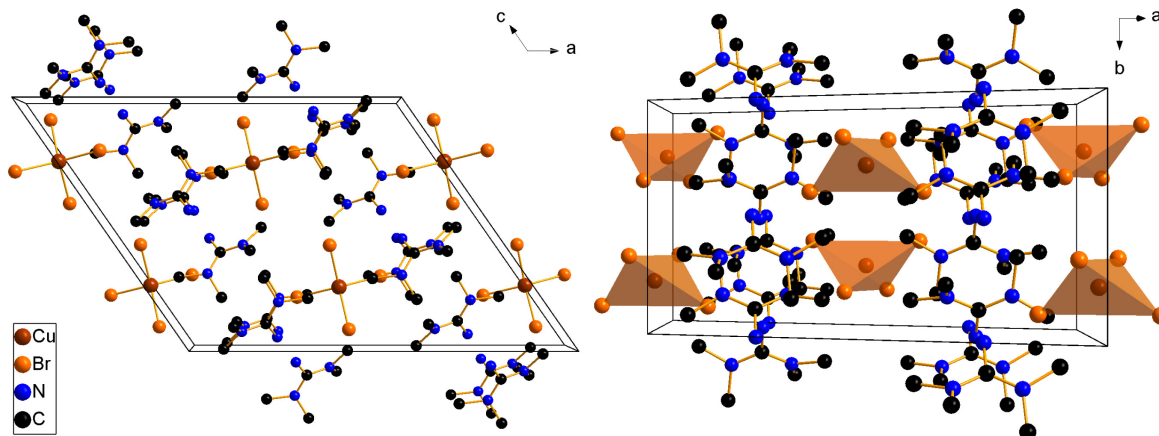


**Abb. 3-13:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_2[\text{PdCl}_4]$  (li) und Verknüpfungen über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt sind die  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren (re):  $i = -x, y+1/2, -z+1/2$ .

### 3.1.1.8 $(\text{HTMG})_2[\text{CuBr}_4]$

Die Verbindung wird durch die Umsetzung von  $(\text{HTMG})\text{Br}$  mit  $\text{CuBr}_2$  in MeCN bei RT hergestellt. Einkristalle bilden sich nach mehreren Tagen durch das Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  in die gelöste Verbindung. Für die Synthese von  $(\text{HTMG})\text{Br}$  wurde HBr in Eisessig verwendet. Trotz Waschens und Trocknens der Verbindung blieben Reste von Essigsäure übrig, sodass Kupferacetat immer als Nebenprodukt vorliegt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG  $C2/c$  mit einem HTMG-Kation und einem halben  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ -Anion in der asymmetrischen Einheit. Das HTMG-Kation des  $(\text{HTMG})\text{Br}$  Edukts ist vergleichbar zum HTMG-Kation des  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  aufgebaut, wie oben für HTMG-Ni beschrieben (siehe Tab. 3-8). Das Anion ist ein stark verzerrter, tetraedrischer Koordinationspolyeder um Kupfer. Die Winkel liegen zwischen  $98,21(1)^\circ$  für  $\text{Br}1^i\text{-Mn1-Br}2$  ( $i = -x+1, y, -z+1/2$ ), bis  $132,96(3)^\circ$  für  $\text{Br}2\text{-Cu1-Br}2^i$ . Der gemittelte Winkel beträgt  $110,40^\circ$ . Die Cu-Br-Bindungslängen sind im Mittel  $2,3712 \text{ \AA}$  lang. Diese sind somit etwas kürzer als tabellierte Werte von vierfach koordinierten Kupferatomen mit  $2,393 \text{ \AA}$ .<sup>[131]</sup> Die Kupferatome liegen auf der Wyckoff-Position 4e, alle anderen Atome auf der Position 8f. Die Ionen kristallisieren entlang der kristallographischen *c*-Achse in wechselnder Orientierung, sodass sich immer zwei  $\text{NH}_2$ -Gruppen gegenüberstehen. Die größten

Winkel der  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ -Anionen liegen dabei entlang der  $b$ -Achse und betragen, wie oben bereits erwähnt, circa  $132^\circ$ . Die Winkel entlang der  $a$ -Achse sind dagegen mit  $98^\circ$  bzw.  $100^\circ$  gestaucht.



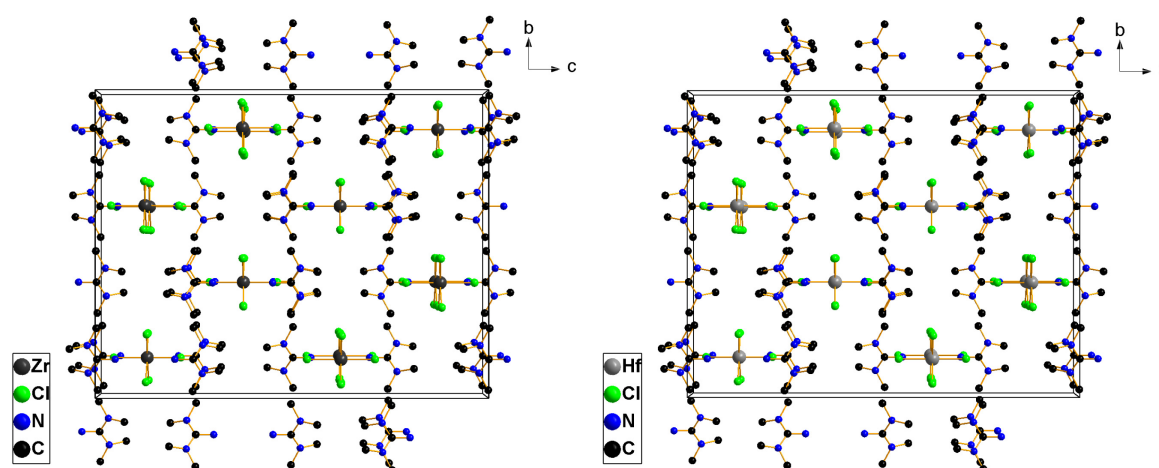
**Abb. 3-14:** Packungsbilder der Verbindung  $(\text{HTMG})_2[\text{CuBr}_4]$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse (li) und  $c$ -Achse (re) mit Koordinationspolyedern um das Kupfer (re).

Ein ähnlich verzerrter, tetraedrischer Koordinationspolyeder wurde von NDIAYE *et al.* für  $(\text{HTMG})_2[\text{CuCl}_4]$  beschrieben.<sup>[60]</sup> Auch in dieser Verbindung sind zwei *trans* stehende Winkel mit  $135,62(3)^\circ$  und  $133,31(3)^\circ$  deutlich aufgeweitet. Die Gruppe von NDIAYE wendete den  $\tau_4$ -geometrischen Index, der von YANG *et al.* entwickelt wurde, auf die Verbindung an.<sup>[60,136]</sup> Dieser Parameter wurde definiert als  $\tau_4 = [(360 - (\alpha + \beta)) / 141]$  mit  $\alpha$  und  $\beta$  als den beiden größten Cl-Cu-Cl Winkeln. Ein Wert von 1 entspricht einem perfekten Tetraeder und ein Wert von 0 einer quadratisch-planaren Konfiguration. Bei NDIAYE *et al.* ergibt sich ein  $\tau_4$ -Wert von 0,65, was einer „wippenartigen“ (bisphenoidalen) Konfiguration entspricht.<sup>[60]</sup> Für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Verbindung beträgt der  $\tau_4$ -Wert 0,67, was ebenfalls einer „wippenartigen“ bzw. bisphenoidalen Konfiguration nach dem VSEPR-Modell entspricht.<sup>[137,138]</sup> Die neun WBB in der Verbindung sind sehr schwach. Diese liegen im Bereich von  $3,455(3) \text{ \AA}$  für  $\text{N1-H1} \cdots \text{Br2}^{\text{ii}}$  ( $\angle(\text{N-H} \cdots \text{Br}) = 158(4)^\circ$ ) ( $\text{ii} = x, -y+1, z+1/2$ ), bis  $4,087(3) \text{ \AA}$  für  $\text{C5-H5A} \cdots \text{Br2}^{\text{v}}$  ( $\angle(\text{C-H} \cdots \text{Br}) = 174^\circ$ ) ( $\text{v} = -x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ). Auch die sonst stärkeren WBB ausgehend von den  $\text{NH}_2$ -Gruppen sind hier sehr schwach, wie am Beispiel von  $\text{N1-H1} \cdots \text{Br2}^{\text{ii}}$  zu sehen ist. Der mittlere  $D \cdots A$  Abstand für die  $\text{C-H} \cdots \text{Br}$  WBB beträgt  $3,852 \text{ \AA}$ . Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $160^\circ\text{C}$  und ist damit relativ hoch, was auf die schwachen WBB zurückgeführt werden kann.

### 3.1.2 Komplexverbindungen mit HTMG<sup>+</sup> und HMG<sup>+</sup> und sechsfach koordinierten Metallkomplexanionen

#### 3.1.2.1 (HTMG)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] und (HTMG)<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>]

(HTMG)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] und (HTMG)<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>] sind zwei Vertreter der *iso*-typischen HTMG-Verbindung mit einem sechsfach koordinierten Metallkomplexanion in der RG *Fddd*. Beide Verbindungen können durch die Reaktion von (HTMG)Cl mit ZrCl<sub>4</sub> bzw. HfCl<sub>4</sub> in EtOH bei 80 °C erhalten werden. In beiden Verbindungen liegt eine nur leicht verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung um das zentrale Metallatom vor. In der asymmetrischen Einheit von HTMG-Zr liegt ein zu einem Viertel besetztes [ZrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anion und ein halbes HTMG-Kation vor. Das HTMG-Kation ist wie das oben beschriebene HTMG-Kation in HTMG-Ni aufgebaut (siehe Tab. 3-9). Die Zirkonium-Chlor-Bindungslängen betragen im Mittel 2,4680 Å und sind damit etwas länger als tabellierte Werte von 2,426 Å.<sup>[131]</sup> Die vorhandenen drei WBB sind schwach und zeigen Werte von 3,384(1) Å für N1-H1⋯Cl1 ( $\angle(N-H\cdots Cl) = 169(2)^\circ$ ), bis 3,716(2) Å für C3-H3B⋯Cl1<sup>vi</sup> ( $\angle(C-H\cdots Cl) = 150^\circ$ ) ( $vi = x+1/4, -y+1/4, z+1/4$ ).



**Abb. 3-15:** Packungsbilder von (HTMG)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] (li) und (HTMG)<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>] (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung (li und re) entlang der kristallographischen *a*-Achse.

In HTMG-Hf sind die Bindungslängen mit 2,4525 Å im erwarteten Bereich für ein sechsfach koordiniertes Hafniumatom, z.B. im Vergleich zur Verbindung (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>] mit einer mittleren Bindungslänge von 2,44 Å.<sup>[139]</sup> In der asymmetrischen Einheit liegt ein zu einem Viertel besetztes [HfCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anion und ein halbes HTMG-Kation vor. Auch hier ist das HTMG-Kation wie in der obigen Beschreibung des HTMG-Kations in HTMG-Ni aufgebaut (Tab. 3-9). Zwischen den Ionen der Verbindung werden ebenfalls nur sehr schwache WBB ausgebildet, die im Bereich von 3,384(1) Å für N1-H1⋯Cl1<sup>i</sup> ( $\angle(N-H\cdots Cl) = 168(2)^\circ$ ) ( $i = -x+3/4, y, -z+3/4$ ), bis 3,720(2) Å für C3-H3B⋯Cl1<sup>v</sup> ( $\angle(C-H\cdots Cl) = 149^\circ$ )

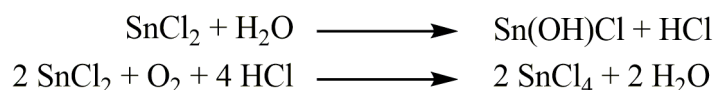
( $v = -x+1, -y+1, -z+1$ ) liegen. Die Schmelzpunkte von beiden Verbindungen sind mit 165 °C (HTMG-Hf) bzw. 175 °C (HTMG-Zr) recht hoch. Entsprechende Verbindungen mit dem HMG-Kation konnten nicht dargestellt werden.

**Tab. 3-9:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (HTMG)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] und (HTMG)<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

	(HTMG) <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]		(HTMG) <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,322(2)-1,341(1)	1,335	1,322(2)-1,342(2)	1,335
N-CH <sub>3</sub>	1,460(2)-1,463(2)	1,462	1,458(2)-1,463(2)	1,461
<i>M-L</i>	2,4642(6)-2,4698(4)	2,4680	2,4501(5)-2,4537(4)	2,4525
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	89,31(1)-90,69(1)	90,00	89,38(8)-90,62(8)	90,00

### 3.1.2.2 (HTMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] und (HMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>]

(HTMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] kristallisiert *iso*-typisch zu z.B. HTMG-Zr in der RG *Fddd*. Die entsprechende HMG-Verbindung (HMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] kristallisiert in der orthorhombischen RG *C222*<sub>1</sub>. Die Synthese der beiden Verbindungen verläuft analog durch die Umsetzung von (HTMG)Cl bzw. (HMG)Cl mit SnCl<sub>2</sub> in MeCN. Die Reaktionen verlaufen sowohl bei RT als auch bei ca. 80 °C. Zu erwarten wäre die Bildung einer Zinn(II)-Verbindung, es entsteht aber eine Zinn(IV)-Verbindung (siehe Gleichung 3-1). Dies ist auf Wasserverunreinigungen im verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen.

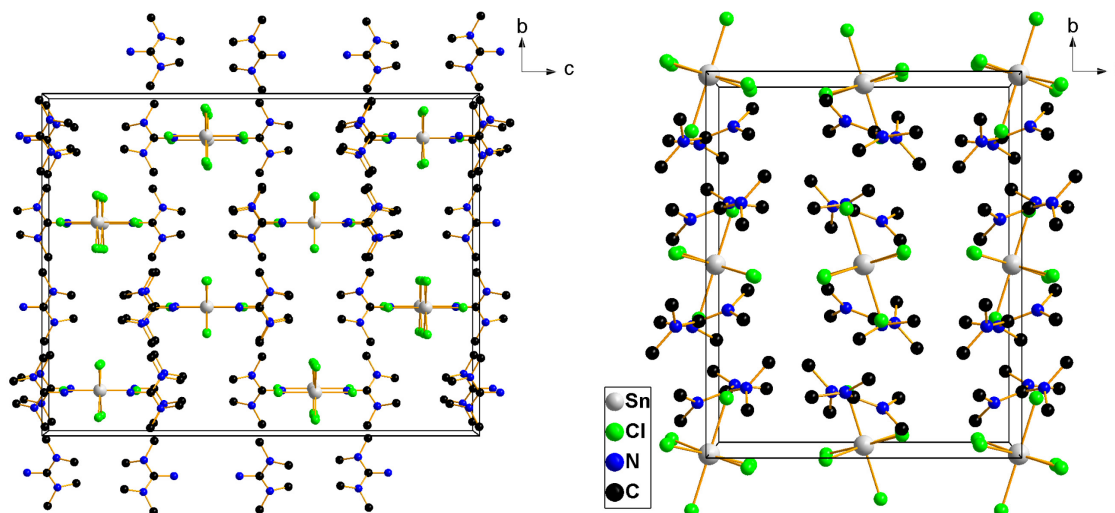


**Gleichung 3-1:** Oxidation von SnCl<sub>2</sub> zu SnCl<sub>4</sub> in wässriger Lösung.

Dabei reagiert das SnCl<sub>2</sub> in der Lösung mit Wasser aus dem Lösungsmittel zunächst zu Zinnhydroxychlorid, welches dann mit Sauerstoff und dem entstehenden HCl zu SnCl<sub>4</sub> weiterreagiert. Letzteres reagiert dann weiter mit zwei Äquivalenten (HTMG)Cl bzw. (HMG)Cl zum hier vorliegenden zweifach negativ geladenen [SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anion. In HTMG-Sn liegt das Zinnatom auf der Wyckoff Position 8b und bildet einen oktaedrischen Koordinationspolyeder mit sechs Chloratomen um das Zinnatom. Die [SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen kristallisieren entlang der kristallographischen *a*-Achse und die Kationen und Anionen sind entlang der *d*-Gleitspiegelebene alternierend angeordnet. Das Kation liegt auf einer zweizähligen Drehachse, wie im Packungsbild in Abb. 3-16 zu erkennen ist. Die Bindungslängen zwischen Sn und Cl liegen zwischen 2,4305(6) Å für Sn1-Cl2 und 2,4328(5) Å für Sn1-Cl1 und im Mittel bei 2,4305 Å. Die Bindungslängen liegen damit im Bereich von Literaturwerten, z.B. KAO &

CHEN, die Werte zwischen 2,3988(9) Å und 2,4651(9) Å fanden.<sup>[116]</sup> Der oktaedrische Koordinationspolyeder um das zentrale Atom ist dabei nur leicht verzerrt, mit Winkeln zwischen 89,48(1)° für Cl2-Sn1-Cl1<sup>ii</sup> (ii = x, -y+3/4, -z+3/4) und 90,52(1)° für Cl2-Sn1-Cl1. Das HTMG-Kation ist vergleichbar zum oben beschriebenen HTMG-Kation in HTMG-Ni aufgebaut (siehe Tab. 3-10). Zwischen den Ionen werden nur drei schwache WBB ausgebildet. Sie liegen im Bereich von 3,375(1) Å für N1-H1...Cl1<sup>i</sup> ( $\langle N-H \cdots Cl \rangle = 168(3)^\circ$ ) (i = -x+3/4, y, -z+3/4), bis 3,735(2) Å für C3-H3B...Cl1<sup>v</sup> ( $\langle C-H \cdots Cl \rangle = 150^\circ$ ) (v = -x+1, -y+1, -z+1).

In der HMG-Verbindung sind die Bindungslängen um das Zinnatom zum Teil etwas kürzer als in HTMG-Sn, mit der kürzesten Bindung von 2,4201(6) Å für Sn1-Cl1 (bzw. Cl1<sup>i</sup> (i = x, -y+1, -z+1)). Alle weiteren Bindungen sind ähnlich lang wie in HTMG-Sn (2,4348(6) Å für Sn1-Cl3 und 2,4350(6) Å für Sn1-Cl2). Die Bindungswinkel sind vergleichbar zu HTMG-Sn und liegen zwischen 88,86(3)° für Cl1-Sn1-Cl2 und 90,74(2)° für Cl1-Sn1-Cl2<sup>i</sup>.



**Abb. 3-16:** Packungsbild von (HTMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] (li) und (HMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung (li und re) entlang der kristallographischen a-Achse.

Das Zinnatom liegt auf der Wyckoff Position 4a. Alle anderen Atome liegen auf der Position 8c. Die Anionen kristallisieren entlang einer Gleitspiegelebene in *b*-Richtung in alternierender Abfolge. In der *a-c*-Ebene liegen zwei Zinnatome auf 1/3 der *a*-Achse und ein Zinn auf 2/3 der Flächenhalbierenden der *c*-Achse. Auf der *a-c*-Ebene der Flächenhalbierenden der *b*-Achse ist die Anordnung so, dass zwei Zinnatome auf 2/3 liegen und auf der *a*-Flächenhalbierenden auf 1/3. Darüber liegt wieder eine Schicht, die in der Ausrichtung der Basis entspricht. Es kann somit von einer „ABA“-Schichtfolge gesprochen werden. Diese ist im Packungsbild in Abb. 3-16 zu erkennen. Das HMG-Kation ist wie das HMG-Kation in HMG-Ni aufgebaut (siehe Tab. 3-10). In der HMG-Verbindung werden nur schwache C-H...Cl WBB ausgebildet. Die WBB liegen

im Bereich von 3,566(2) Å für C3-H3B $\cdots$ Cl1<sup>iv</sup> ( $\angle(C-H\cdots Cl) = 125^\circ$ ) (iv = -x+1, y, -z+1/2), bis 3,887(3) Å für C5-H5B $\cdots$ Cl1<sup>i</sup> ( $\angle(N-H\cdots Cl) = 155^\circ$ ) (i = x, -y+1, -z+1).

**Tab. 3-10:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (HTMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] und (HMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

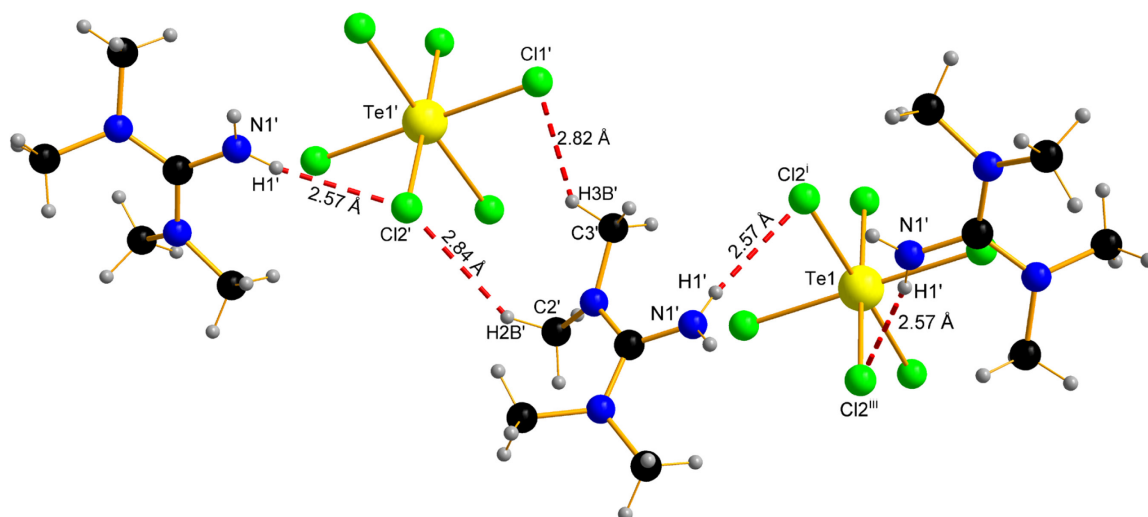
	(HTMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]		(HMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,327(3)-1,342(2)	1,337	1,339(3)-1,349(3)	1,342
N-CH <sub>3</sub>	1,460(3)-1,463(3)	1,462	1,460(4)-1,470(3)	1,466
<i>M-L</i>	2,4305(6)-2,4329(5)	2,4321	2,4201(6)-2,4350(6)	2,4300
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	89,48(1)-90,52(1)	90,00	88,86(3)-90,74(2)	90,00

### 3.1.2.3 (HTMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>] und (HMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>]

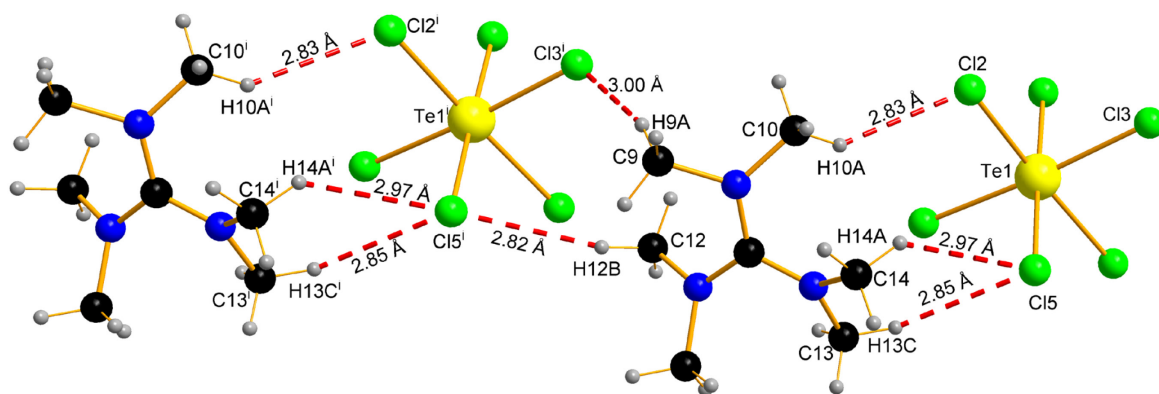
Die hier beschriebene Verbindung (HTMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>] wurde vom Arbeitskreis KÖCKERLING als *IUCrData* 2018 veröffentlicht.<sup>[67]</sup> Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen RG *Fddd* mit zwei HTMG-Kationen und einem [TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anion, in dem ein Telluratom von sechs Chloratomen oktaedrisch umgeben ist. In der asymmetrischen Einheit liegt ein zu einem Viertel besetztes [TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anion und ein halb besetztes HTMG-Kation vor. Das Telluratom liegt auf der Wyckoff Position 8a mit einer 222 Symmetrie. Das C1 und N1 Atom der HTMG-Einheit liegen auf einer zweizähligen Drehachse (Wyckoff Position 16g). In Übereinstimmung mit der Gleitspiegelebene *d* sind die HTMG-Kationen und die [TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen als alternierende Ketten entlang der kristallographischen *b*-Achse angeordnet. Die Abstände zwischen den Telluratomen und den umgebenden Chloratomen liegt zwischen 2,5363(4) Å für Te1-Cl1 und 2,5394(3) Å für Te1-Cl2, was etwas längeren Bindungen als bei Literaturwerten entspricht (z.B. WAŚKOWSKA *et al.* mit 2,537 Å).<sup>[140]</sup> Der oktaedrische Koordinationspolyeder um das Telluratom zeigt Winkel von 90°. Drei schwache WBB liegen in der Verbindung vor, die zwischen 3,388(1) Å für N1-H1 $\cdots$ Cl2<sup>ii</sup> ( $\angle(N-H\cdots Cl) = 167(1)^\circ$ ) (ii = x, -y+3/4, -z+3/4) und 3,712(1) Å für C2-H2B $\cdots$ Cl2<sup>v</sup> ( $\angle(C-H\cdots Cl) = 149^\circ$ ) (v = -x+1, -y+1, -z+1) bestimmt wurden. Der Schmelzpunkt ist mit 134 °C relativ niedrig.

Bei der Umsetzung von (HMG)Cl mit TeCl<sub>4</sub> in MeCN bei RT konnte eine entsprechende Verbindung mit dem HMG-Kation hergestellt werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen RG *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*. Alle Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen mit der Wyckoff Position 4a. Die asymmetrische Einheit besteht somit aus zwei HMG-Kationen und einem [TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anion. Die Bindungslängen zwischen Tellur und Chlor liegen zwischen 2,4912(4) Å für Te1-Cl2 und 2,6094(4) Å für Te1-Cl5, mit einer mittleren Bindungslänge von 2,5461 Å. Diese sind damit etwas länger als in HTMG-Te und in den tabellierten Werten

(WAŚKOWSKA *et al.* mit 2,537 Å).<sup>[140]</sup> Die Bindungswinkel liegen zwischen 87,72(2)° (Cl2-Te1-Cl3) und 93,29(2)° (Cl4-Te1-Cl1). Der oktaedrische Koordinationspolyeder um Tellur ist somit leicht verzerrt. Das HMG-Kation entspricht der obigen Beschreibung für das HMG-Kation in HMG-Ni (siehe Tab. 3-11).



**Abb. 3-17:** Verknüpfung der Ionen in (HTMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>] über WBB. Dargestellt sind die H···A-Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = -x+7/4, y, -z+3/4$ ;  $iii = -x+7/4, -y+3/4, z$ .



**Abb. 3-18:** Verknüpfung der Ionen in (HMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>] über WBB. Dargestellt sind die H···A-Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = x+1, y, z$ .

Für HMG-Te lassen sich 13 schwache WBB finden. Die C-H···Cl WBB in HMG-Te sind unwesentlich schwächer als die C-H···Cl WBB in HTMG-Te. Sie liegen im Bereich von 3,525(2) Å für C9-H9AB···Cl4<sup>v</sup> ( $\angle(C-H\cdots Cl) = 144^\circ$ ) ( $v = -x+1/2, -y+1, z+1/2$ ), bis 3,936(3) Å für C9-H9A···Cl3<sup>i</sup> ( $\angle(C-H\cdots Cl) = 161^\circ$ ) ( $i = x+1, y, z$ ). Der Schmelzpunkt liegt mit 190 °C deutlich höher als bei HTMG-Te.

**Tab. 3-11:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(\text{HTMG})_2[\text{TeCl}_6]$  und  $(\text{HMG})_2[\text{TeCl}_6]$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

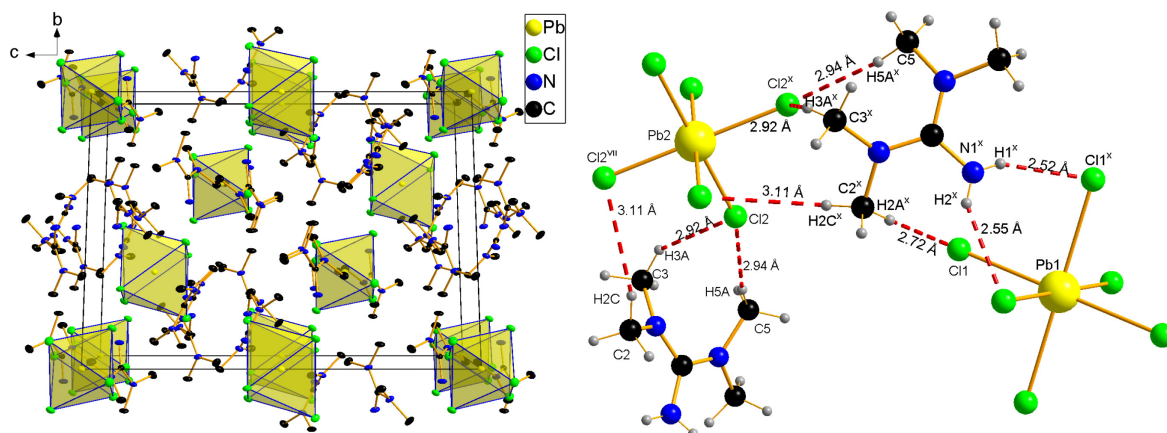
	$(\text{HTMG})_2[\text{TeCl}_6]$		$(\text{HMG})_2[\text{TeCl}_6]$	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,323(2)-1,342(1)	1,336	1,332(2)-1,346(2)	1,340
<i>N-CH<sub>3</sub></i>	1,459(1)-1,464(2)	1,462	1,457(2)-1,485(3)	1,468
<i>M-L</i>	2,5363(4)-2,5394(3)	2,5384	2,4912(4)-2,6094(4)	2,5461
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	89,28(1)-90,72(1)	90,00	87,72(2)-93,29(2)	90,01

### 3.1.2.4 $(\text{HTMG})_3[\text{Pb(II,IV)Cl}_6]$

Bei der Reaktion von  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  mit  $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$  in MeCN bei 80 °C entsteht eine Verbindung, in der sowohl ein  $[\text{Pb(II)Cl}_6]^{4-}$ - als auch ein  $[\text{Pb(IV)Cl}_6]^{2-}$ -Anion vorliegen. Die gemittelte Oxidationsstufe des Bleis beträgt somit (III). Dem stehen drei einfach positiv geladene HTMG-Kationen gegenüber. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$ . In der asymmetrischen Einheit liegt ein HTMG und jeweils ein zu 1/6 besetztes  $[\text{Pb(II)Cl}_6]$  und ein zu 1/6 besetztes  $[\text{Pb(IV)Cl}_6]$  vor. Die Bindungslänge zwischen dem Blei(II) und den Chloratomen liegt bei 2,5199(2) Å (Pb2-Cl12) und beim Blei(IV) und den Chloratomen bei 2,9207(2) Å (Pb1-Cl11). Dies ist vergleichbar mit publizierten Werten. So zeigten DOBRZYCKI & WOŹNIAK für die Verbindung Bis-(*N,N'*-Diethylbenzen-1,4-diaminium) $[\text{Pb(II)Cl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  eine mittlere Bindungslänge von 2,90 Å (von 2,6750(4) Å bis 3,0824(4) Å).<sup>[141]</sup> OUASRI *et al.* fanden eine mittlere Bindungslänge von 2,48 Å für die Verbindung Bis(diethylammonium) $[\text{Pb(IV)Cl}_6]$ .<sup>[142]</sup> Die Bleiatome liegen auf speziellen Lagen mit den Wyckoff Positionen 3a und 3b. Wobei Pb2 auf der Wyckoff Position 3a die Ecken der Elementarzelle besetzt und Pb1 auf den Flächenhalbierenden der kristallographischen *c*-Achse liegt. Die oktaedrischen Koordinationspolyeder um die  $[\text{PbCl}_6]$ -Ionen bilden durch ihre unterschiedliche Orientierung eine „ABAB“-Schichtstruktur aus.

Die entsprechenden Winkel der oktaedrischen Polyeder variieren für den Fall des Pb(IV) von 88,84(2)° für Cl1<sup>i</sup>-Pb1-Cl11 (*i* = *y*-1/3, -*x*+*y*+1/3, -*z*+1/3), bis 91,16(2)° für Cl11-Pb1-Cl1<sup>iv</sup> (*iv* = -*x*+*y*, -*x*+1, *z*). Für Pb(II) liegen die Winkel zwischen 89,16(2)° für Cl12-Pb2-Cl12<sup>vi</sup> (*vi* = -*x*+*y*+1, -*x*+1, *z*) und 90,84(2)° für Cl12-Pb2-Cl12<sup>x</sup> (*x* = *y*+1/3, -*x*+*y*+2/3, -*z*+2/3). Die Atome der HTMG-Kationen liegen genau wie die Chloratome auf allgemeinen Lagen (Wyckoff 18f). Während der Reaktion ist es zu einer Reduktion des  $[\text{Pb(IV)Cl}_6]^{2-}$  zu  $[\text{Pb(II)Cl}_6]^{4-}$  gekommen. Die einzelnen Ionen der Verbindung sind über acht WBB verbrückt. Dabei ist auffällig, dass diese zwischen den Chloratomen des Pb(IV) und den Protonen des jeweiligen benachbarten HTMG-Kations deutlich kürzer und somit stärker als die jeweiligen WBB zwischen Pb(II)-Chloratomen und den HTMG-Einheiten sind. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen,

dass von den NH<sub>2</sub>-Gruppen nur zu den Chloratomen am Pb(IV) und nicht zu den Chloratomen am Pb(II) WBB ausgebildet werden. Für Pb(IV) liegen die  $D \cdots A$  Abstände zwischen 3,229(2) Å für N1-H2 $\cdots$ Cl1<sup>xiii</sup> ( $\angle(N-H \cdots Cl) = 148(3)^\circ$ ) (xiii =  $x-1/3, y-2/3, z+1/3$ ), bis 3,824(3) Å für C3-H3C $\cdots$ Cl1<sup>xi</sup> ( $\angle(C-H \cdots Cl) = 171^\circ$ ) (xi =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ). Für Pb(II) liegen die  $D \cdots A$ -Abstände zwischen 3,728(3) Å für C5-H5C $\cdots$ Cl2<sup>xi</sup> ( $\angle(C-H \cdots Cl) = 157^\circ$ ), bis 3,912(3) Å für C5-H5A $\cdots$ Cl2 ( $\angle(C-H \cdots Cl) = 171^\circ$ ). Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 205 °C.

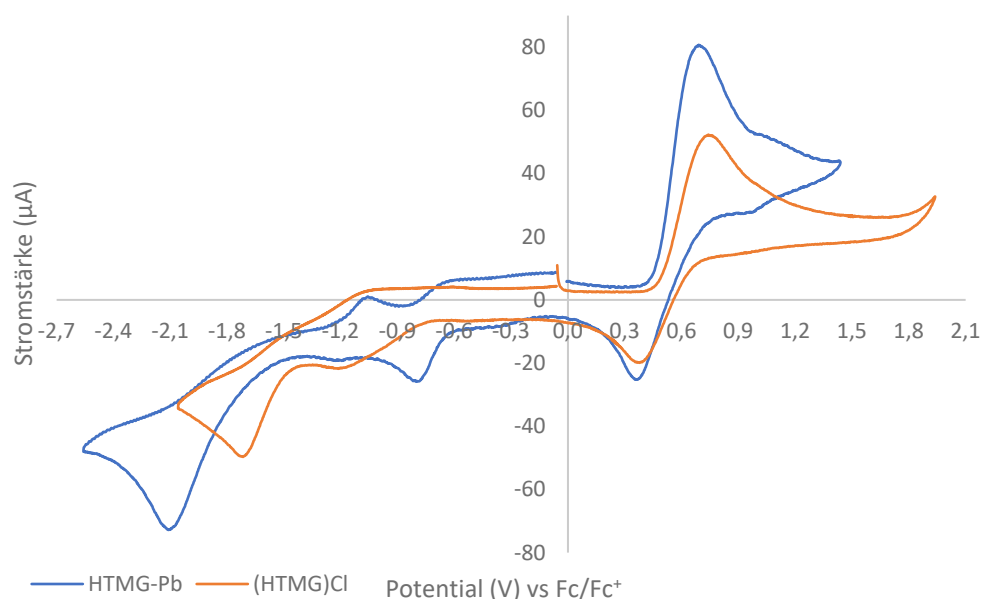


**Abb. 3-19:** Packungsbild von (HTMG)<sub>3</sub>[PbCl<sub>6</sub>] (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (li). Dargestellt sind die H $\cdots$ A-Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren (re): vii =  $-y+1, x-y, z$ ; x =  $y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3$ .

Eine entsprechende Struktur mit HMG konnte ebenfalls synthetisiert werden, allerdings ist diese Struktur stark verzerrt und wird hier nicht beschrieben. Die starke Verzerrung ist auf die Struktur des HMG-Kations und die schwachen WBB zurückzuführen. Es ist jedoch zu erkennen, dass nur ein [Pb(IV)Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anion vorliegt und die Verbindung somit die Formel (HMG)<sub>2</sub>[PbCl<sub>6</sub>] hat. Es kann vermutet werden, dass das HTMG zur Reduktion des Bleis beiträgt. Von der Verbindung HTMG-Pb wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen und auf Ferrocen/Ferrocen<sup>+</sup> kalibriert (Grundlagen CV z.B. in HEINZE 1984; Bsp. Fc/Fc<sup>+</sup> in GAGNÉ *et al.*)<sup>[143,144]</sup> Die Messung wurde in MeCN mit (NBu<sub>4</sub>)[PF<sub>6</sub>] als Leitsalz durchgeführt.

Das Cyclovoltammogramm zeigt eine reversible Oxidation bei +0,55 V sowie eine im Verhältnis kleinere reversible Reduktion bei -0,86 V. Weiterhin lässt sich eine irreversible Reduktion bei -2,03 V beobachten. Die Oxidation bei +0,55 V ist wahrscheinlich auf eine reversible Oxidation des HTMGs zurückzuführen. Hierbei wird das HTMG wahrscheinlich radikalisiert. Es ist ggf. auch eine Dimerisierung des HTMG-Radikals zu diskutieren. Vergleiche dazu auch die Gomberg-Radikalreaktion.<sup>[145,146]</sup> Dass die Reduktion reversibler wird, kann auf das größere Anion [PbCl<sub>6</sub>] gegenüber dem Chlorid zurückgeführt werden. Bei -0,86 V ist die reversible Reduktion wahrscheinlich auf Sauerstoff im Messsystem zurückzuführen. Die irreversible

Reduktion bei -2,03 V ist wahrscheinlich auf die Reduktion von Pb(II) zu Pb(0) zurückzuführen. Das Pb(0) scheidet sich an der Elektrodenoberfläche ab und wird so dem System entzogen. Pb(IV) ist ein starkes Oxidationsmittel und wird bei Anlegen eines Potentials von 0 V direkt zu Pb(II) reduziert ( $\epsilon_0 = +1,70$  V).<sup>[147]</sup> Welche Verbindung aber genau als Reduktionsmittel fungiert, konnte trotz des aufgenommenen Cyclovoltammogramms im Rahmen dieser Arbeit leider nicht aufgeklärt werden.

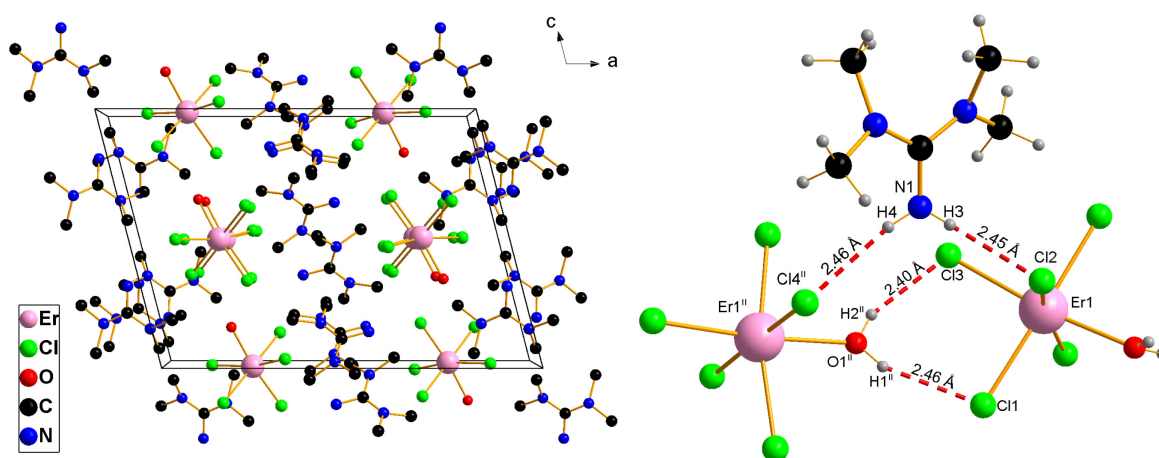


**Abb. 3-20:** Cyclovoltammogramm von (HTMG)Cl und (HTMG)<sub>3</sub>[PbCl<sub>6</sub>] gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocen<sup>+</sup>.

### 3.1.2.5 (HTMG)<sub>2</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]

Die Verbindung (HTMG)<sub>2</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)] wird durch die Reaktion von (HTMG)Cl mit ErCl<sub>3</sub> in MeCN bei 50 °C erhalten. Durch das Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc können rosafarbene Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG *P2<sub>1</sub>/c*. Wasser aus dem verwendeten Lösungsmittel koordiniert an das zentrale Erbiumatom. Die Liganden bilden einen verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyeder um das Erbiumatom. Die Bindungslängen im HTMG-Kation sind in Tab. 3-12 zusammengefasst. Die Bindungslängen vom Erbium zu den fünf Chloridoliganden unterscheiden sich in ihren Längen. Die kürzeste Bindung liegt bei 2,5831(8) Å für Er1-Cl2 und die längste Bindung bei 2,6372(8) Å für Er1-Cl11. Die Bindung zum Wasserliganden ist mit 2,323(3) Å relativ lang. Der Winkel zwischen den beiden Chloridoliganden, die die längsten Bindungslängen aufweisen, ist mit 175,87(3)° für Cl4-Er1-Cl11 am größten. Die Liganden sind insgesamt zum Wasserliganden geneigt. Der kleinste gegenüberliegende Winkel zwischen Cl2-Er1-Cl15 mit 165,10(3)° zeigt dies. Die Winkel

der nebeneinanderliegenden Liganden liegen zwischen  $81,10(7)^\circ$  für  $O1-Er1-Cl2$  und  $98,68(3)^\circ$  für  $Cl3-Er1-Cl5$ . Die Verbindung hat mit  $124\text{ }^\circ\text{C}$  einen relativ niedrigen Schmelzpunkt. Zwischen den Ionen werden 15 mittelstarke bis schwache WBB gefunden. Insbesondere sind die sechs WBB zwischen den Wasserliganden bzw. den  $NH_2$ -Gruppen zu den Chloratomen eines benachbarten Anions relativ stark. Der kürzeste  $D\cdots A$  Abstand liegt mit  $3,130(3)\text{ \AA}$  zwischen  $O1-H2\cdots Cl3^i$  ( $\angle(O-H\cdots Cl) = 157(5)^\circ$ ) ( $i = x, -y+1/2, z+1/2$ ) und zählt zu den mäßig-starken H-Brücken.<sup>[132]</sup> Der mittlere  $D\cdots A$  Bindungsabstand der  $C-H\cdots Cl$  WBB liegt bei  $3,626\text{ \AA}$  und damit im Bereich der schwachen H-Brücken.<sup>[132]</sup>



**Abb. 3-21:** Packungsbild von  $(HTMG)_2[ErCl_5(H_2O)]$  (li) und Verknüpfungen über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (li). Dargestellt sind die  $H\cdots A$ -Abstände, verwendete Symmetrieeoperatoren (re):  $ii = x, -y+1/2, z-1/2$ .

**Tab. 3-12:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(HTMG)_3[PbCl_6]$  und  $(HTMG)_2[ErCl_5(H_2O)]$ .  $M-L$ : Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Bindungslängen und -winkel für  $Pb(II)$  und  $Pb(IV)$  (li).  $TMG-Er$  nur  $Cl$  Bindungslängen (re).

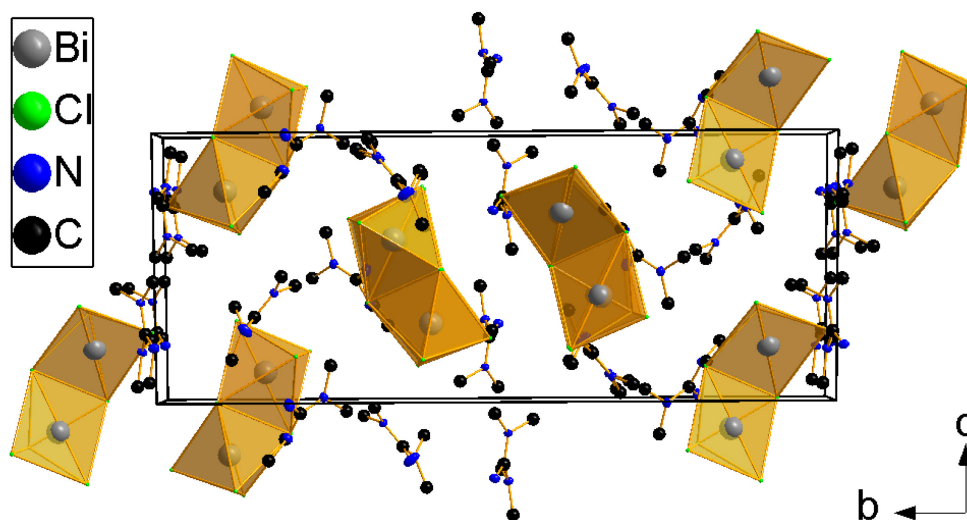
	$(HTMG)_3[PbCl_6]$		$(HTMG)_2[ErCl_5(H_2O)]$	
	Bereich [ $\text{\AA}$ ]	Mittelwert [ $\text{\AA}$ ]	Bereich [ $\text{\AA}$ ]	Mittelwert [ $\text{\AA}$ ]
$C_{cent}-N$	1,328(3)-1,339(3)	1,334	1,329(5)-1,348(4)	1,339
$N-CH_3$	1,460(3)-1,463(3)	1,462	1,453(4)-1,468(5)	1,461
$M-L$	2,5199(7)-2,9208(7)	2,7203	2,5831(8)-2,6372(8)	2,6075
	Bereich [ $^\circ$ ]	Mittelwert [ $^\circ$ ]	Bereich [ $^\circ$ ]	Mittelwert [ $^\circ$ ]
Winkel	88,84(2)-91,16(2)	90,00	81,10(7)-98,68(3)	90,10

### 3.1.3 Weitere Metallkomplexverbindungen mit $HTMG^+$ und $HMG^+$

#### 3.1.3.1 $(HTMG)_3[Bi_2Cl_9]$

Bei der Umsetzung von  $(HTMG)Cl$  mit  $BiCl_3$  konnte ein Bismut-Polyanion erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/n$ . Die Edukte werden für mehrere Tage

bei RT in MeCN gerührt, dabei entsteht ein  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Polyanion. Jeweils drei Chloratome sind terminal an die beiden Bismutatome gebunden. Zusätzlich sind die beiden Bismutatome über drei weitere Chloratome miteinander verbrückt. Die Bismut-Chlor-Abstände sind dabei stark unterschiedlich. Die nicht verbrückenden Chloratome sind mit kürzeren Bindungen an die Bismutatome koordiniert. Diese liegen im Bereich von 2,536(1) Å (Bi2-Cl17) bis 2,622(1) Å (Bi1-Cl13). Im Gegensatz dazu sind die Bindungslängen zu den verbrückenden Chloratomen länger und liegen im Bereich von 2,837(1) Å (Bi2-Cl15) bis 3,066(1) Å (Bi2-Cl16). Die Bindungslängen sind im gleichen Bereich, wie z.B. in der von JASCHINSKI *et al.* veröffentlichten Verbindung (Nitrobenzyltrimethylammonium) $_3$  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (terminale Bi-Cl 2,515-2,661 Å; verbrückte Bi-Cl 2,773 Å-3,021 Å).<sup>[148]</sup>



**Abb. 3-22:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$  mit Polyhedren um  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Die Bindung zu einem Bismutatome ist dabei jeweils etwas kürzer als zum anderen Bismutatome. Jedes Bismutatome ist sechsfach koordiniert. Der Koordinationspolyeder des Anions kann als zwei flächenverknüpfte Oktaeder beschrieben werden. Die Winkel zu den verbrückenden Chloratomen sind dabei die kleinsten und die Winkel zwischen den terminalen Chloriden sind aufgeweitet. Der kleinste Winkel liegt um das Bi2 Atom bei 77,57(2)° für Cl4-Bi2-Cl16 (beides verbrückte Chloratome) und der weiteste Winkel liegt bei 99,51(4)° für Cl9-Bi2-Cl16 (verbrücktes und terminales Chloratom). Im Mittel liegen die Winkel bei 89,86°. Die Winkel über die verbrückten Chloratome betragen im Mittel 84,23°. Die Struktur des HTMG-Kation entspricht der des HTMG-Kations in HTMG-Ni (siehe Tab. 3-13). 17 mäßig-starke bis schwache WBB werden insbesondere zwischen den  $\text{NH}_2$ -Gruppen und den Chloratomen ausgebildet und befinden sich im Bereich von 3,230(3) Å für N1-H5 $\cdots$ Cl3 ( $\angle(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 150(4)^\circ$ ), bis

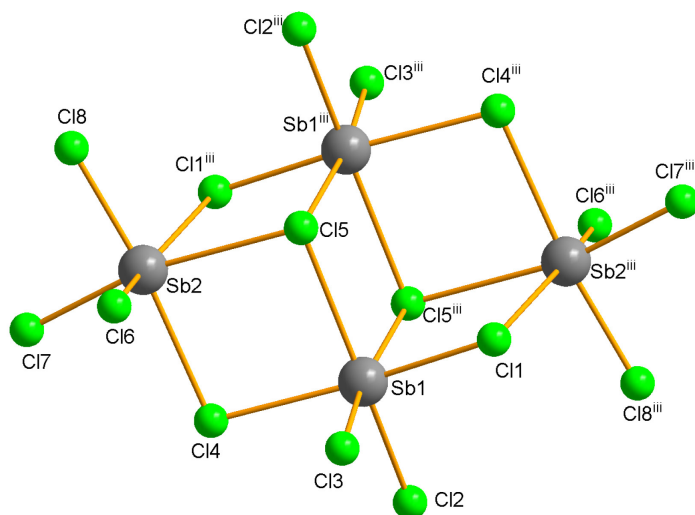
3,929(3) Å für  $C12-H12C \cdots Cl4^{iv}$  ( $\angle(C-H \cdots Cl) = 177^\circ$ ) ( $iv = -x+2, -y+1, -z+1$ ). Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 147 °C.

**Tab. 3-13:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(HTMG)_3[Bi_2Cl_9]$  und  $(HMG)_4[Sb_4Cl_{16}] \cdot 2 MeCN$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Bindungslängen und -winkel für alle Liganden.

	$(HTMG)_3[Bi_2Cl_9]$		$(HMG)_4[Sb_4Cl_{16}] \cdot 2 MeCN$	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,327(4)-1,342(3)	1,336	1,326(2)-1,351(2)	1,339
<i>N-CH<sub>3</sub></i>	1,459(4)-1,487(4)	1,467	1,456(2)-1,479(2)	1,465
<i>M-L</i>	2,536(1)-3,066(1)	2,7547	2,4130(5)-2,9747(6)	2,6333
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	77,57(2)-99,51(4)	89,86	83,53(1)-102,67(2)	90,81

### 3.1.3.2 $(HMG)_4[Sb_4Cl_{16}] \cdot 2 MeCN$

Bei der Umsetzung von  $(HMG)Cl$  mit  $SbCl_3$  in MeCN konnte bei RT eine Verbindung erhalten werden, bei der ein  $[Sb_4Cl_{16}]^{4-}$ -Polyanion entsteht. In der HTMG-Verbindung liegt ein zu Ketten verknüpftes  $[SbCl_4]^-$  vor.<sup>[55]</sup> Das hier vorliegende Polyanion wurde z.B. von BUJAK & ZALESKI veröffentlicht.<sup>[149]</sup> Der Schmelzpunkt liegt mit 95 °C relativ niedrig, sodass die Verbindung eine IL darstellt. Dies ist vor allem auf die schwachen WBB in der Verbindung und das voluminöse Anion zurückzuführen. Die 13 schwachen  $C-H \cdots Cl$  WBB haben einen mittleren  $D \cdots A$ -Abstand von 3,696 Å.



**Abb. 3-23:** Bild des Polyanions  $[Sb_4Cl_{16}]^{4-}$  der Verbindung  $(HMG)_4[Sb_4Cl_{16}] \cdot 2 MeCN$ . Verwendete Symmetrieeoperatoren:  $iii = -x+1, -y+1, -z+1$ .

In der asymmetrischen Einheit liegen zwei HMG-Kationen und ein  $[Sb_2Cl_8]^{2-}$ -Anion sowie ein *co*-kristallines MeCN vor. Jedes Antimon ist von sechs Chloratomen umgeben, die einen

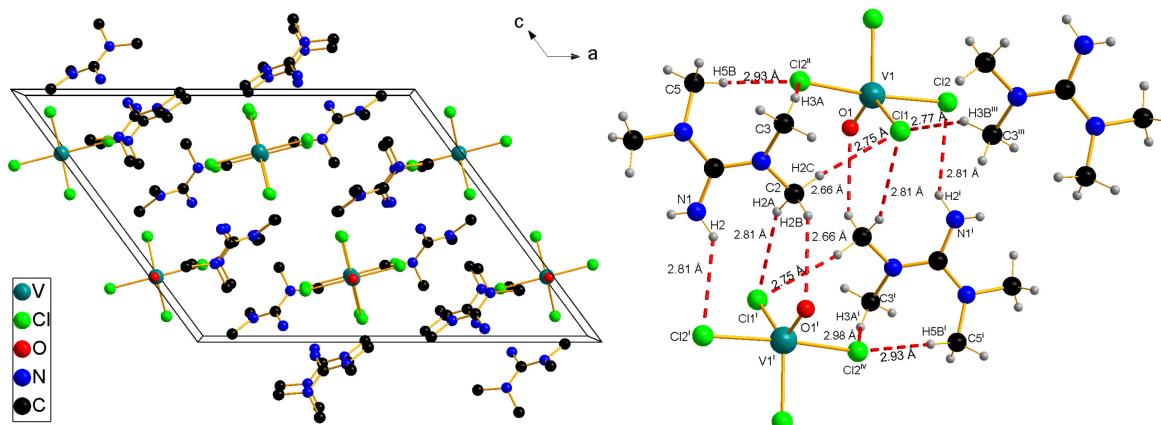
verzerrten, oktaedrischen Koordinationspolyeder bilden. Dabei liegen die Winkel zwischen den Atomen im Bereich von  $83,53(1)^\circ$  für C14-Sb2-Cl5, bis  $102,67(2)^\circ$  für C18-Sb2-Cl5. Es werden mehrere um jeweils knapp  $90^\circ$  verdrehte rechteckige Flächen aufgespannt (siehe Abb. 3-23). Bei den Bindungslängen können drei verschiedene Längen unterschieden werden: die Bindungen zu den terminalen Chloratomen, die Bindungen zu den  $\mu_2$ -verbrückten Chloratomen und die Bindungen zu den  $\mu_3$ -verbrückten Chloratomen. Dabei sind die Bindungslängen zu den terminalen Chloratomen die kürzesten und liegen zwischen  $2,4130(5) \text{ \AA}$  (Sb2-Cl6) und  $2,4695(4) \text{ \AA}$  (Sb1-Cl2). Die  $\mu_2$ -verbrückten Chloratome haben eine Bindungslänge von  $2,5460(5) \text{ \AA}$  (Sb1-Cl1) bis  $2,8828(5) \text{ \AA}$  (Cl4-Sb2). Die  $\mu_3$ -verbrückten Chloratome zeigen z.B. Bindungslängen von  $2,9574(5) \text{ \AA}$  für Sb1-Cl5. Ein Antimonatom ist jeweils näher an ein verbrücktes Chloratom gebunden als das Weitere.

### 3.1.3.3 (HTMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>4</sub>] und (HMG)[VOCl<sub>3</sub>(MeCN)]

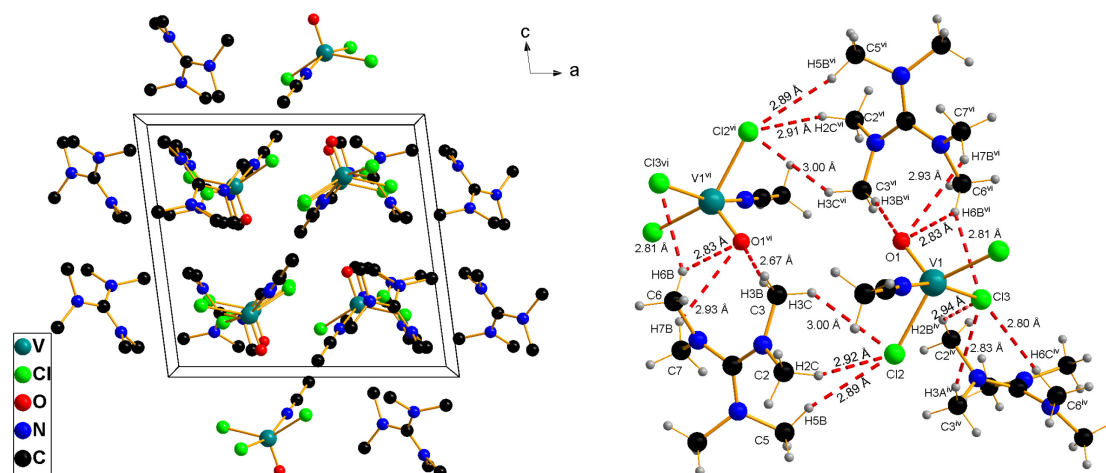
Bei der Umsetzung von VCl<sub>3</sub> mit (HTMG)Cl bzw. (HMG)Cl konnten zwei unterschiedlich verknüpfte Verbindungen hergestellt werden. Bei der Reaktion von (HTMG)Cl mit VCl<sub>3</sub> in nicht (ausreichend) getrocknetem MeCN bei RT entsteht zunächst eine grüne, zähe Masse. Durch Trocknen im Vakuum und anschließendem Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc werden grüne Einkristalle der Zusammensetzung (HTMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>4</sub>] erhalten. Bei der Umsetzung von (HMG)Cl mit VCl<sub>3</sub> entsteht hingegen (HMG)[VOCl<sub>3</sub>(MeCN)] und HCl als Nebenprodukt. HTMG-V kristallisiert wie HTMG-Cu in der monoklinen RG *C2/c*. In der asymmetrischen Einheit ist ein HTMG-Kation und ein halbes [VOCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion zu finden. Das Anion wurde z.B. von DENT *et al.* oder HITCHCOCK *et al.* beschrieben.<sup>[150,151]</sup>

Das HTMG-Kation entspricht der obigen Beschreibung des HTMG-Kations in HTMG-Ni (siehe Tab. 3-14). Das Packungsbild von HTMG-V ist in Abb. 3-24 zu finden. Der Koordinationspolyeder um das Anion ist eine verzerrte trigonale Bipyramide. Er kann auch als „wippenartig“ (bisphenoidal) beschrieben werden, sofern man eine Ebene durch das Vanadium, den Oxoliganden und das Cl2 und Cl2' legt. Der Oxoligand bildet das „freie Elektronenpaar“ wie im VSEPR-Modell.<sup>[137,138]</sup> Die Bindungswinkel liegen zwischen  $87,34(1)^\circ$  für Cl1-V1-Cl2 und  $128,40(2)^\circ$  für Cl1<sup>i</sup>-V1-Cl1 (i = -x+1, y, -z+1/2). Der Winkel zwischen Cl2-V1-Cl2<sup>i</sup> beträgt hingegen  $172,13(2)^\circ$ . Die Chloridoliganden sind vom Oxoliganden weggeneigt. Die kürzeste Bindung ist die zum Oxoliganden mit  $1,586(1) \text{ \AA}$ . Die Bindungen zu den Chloratomen liegen zwischen  $2,3061(4) \text{ \AA}$  für V1-Cl1<sup>i</sup> und  $2,4005(4) \text{ \AA}$  für V1-Cl2.<sup>[131]</sup> Die Winkel und Bindungslängen unterscheiden sich von denen in der HITCHCOCK-Verbindung, was aber auch auf Symmetrieeffekte zurückzuführen ist.<sup>[151]</sup> Die ausgebildeten acht WBB in der Verbindung sind relativ schwach und liegen im Bereich von  $3,300(1) \text{ \AA}$  für N1-H1...Cl2<sup>vi</sup>

$\langle(N-H\cdots Cl) = 155(2)^\circ$  ( $vi = x-1/2, y-1/2, z$ ), bis  $3,901(2) \text{ \AA}$  für  $C5-H5B\cdots Cl2^i$   
 $\langle(C-H\cdots Cl) = 173^\circ$ .



**Abb. 3-24:** Packungsbild von  $(HTMG)_2[VOCl_4]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (li). Dargestellt ist der  $H\cdots$ Akzeptor Abstand, verwendete Symmetrieoperatoren (re):  $i = -x+1, y, -z+1/2$ ;  $ii = -x+1, -y, -z+1$ ;  $iii = -x+1, -y+1, -z+1$ ;  $iv = x-1/2, y+1/2, z$ .



**Abb. 3-25:** Packungsbild von  $(HMG)_2[VOCl_3(MeCN)]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (li). Dargestellt ist der  $H\cdots$ Akzeptor Abstand, verwendete Symmetrieoperatoren (re):  $iv = 1-x, 1/2+y, 1/2-z$ ;  $vi = 1-x, 1-y, 1-z$ .

$(HMG)[VOCl_3(MeCN)]$  (kurz HMG-V) kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/c$ . Das Anion wurde z.B. von GOLDBERG *et al.* beschrieben.<sup>[152]</sup> Dieser diskutierte eine IR-Bande bei ca.  $1930 \text{ cm}^{-1}$ , die dem am Vanadium gebundenen MeCN zugeordnet wurde. In HMG-V konnte diese konkrete Bande nicht beobachtet werden. Eine Bande bei  $2252 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf eine Nitrilgruppe hin.<sup>[153]</sup> Die Bindungen zum Oxoliganden sind mit  $1,5859(9) \text{ \AA}$  vergleichbar zu den Bindungen in HTMG-V. Die Bindungslängen zu den Chloratomen sind gleich lang und liegen

im Mittel bei 2,3164 Å. Der Abstand zum Stickstoffatom des MeCN liegt bei 2,124(1) Å und ist damit kürzer als die von GOLDBERG postulierte Länge von ca. 2,25 Å, aber ähnlich der Bindungslänge von 2,124(5) Å in der Verbindung Benzonitril-trichlorido-oxovanadium(V), die von GOURDON & JEANNIN beschrieben wurde.<sup>[152,154]</sup> Die Liganden sind vom Oxoliganden weggeneigt und die Konfiguration des Koordinationspolyeders um das Vanadiumatom kann wie in HTMG-V als trigonal-bipyramidal (bis hin zu bisphenoidal) beschrieben werden. Die Winkel zum Oxoliganden liegen zwischen 97,31(5)° für O1-V1-N4, bis 109,76(4)° O1-V1-C11. Die Winkel zwischen den drei Chloratomen liegen bei annähernd 90° (z.B. 89,37(1)° für C13-V1-Cl2).

**Tab. 3-14:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (HTMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>4</sub>] und (HMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>3</sub>(MeCN)].  
*M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Bindungslängen für Chloridoliganden und -winkel für alle Liganden.

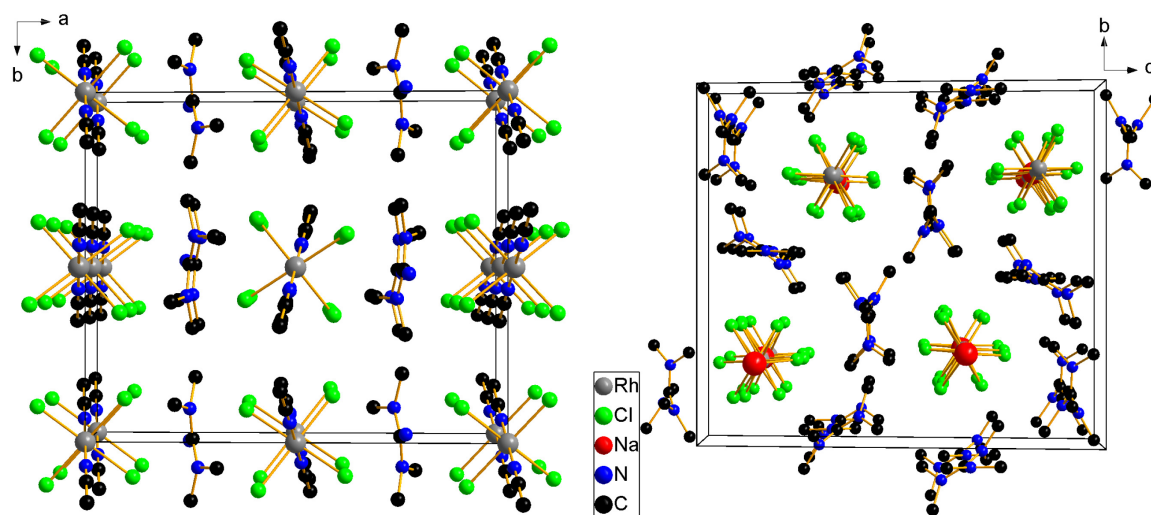
	(HTMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>4</sub> ]		(HMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>3</sub> (MeCN)]	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent-N</i>	1,332(2)-1,339(2)	1,336	1,337(1)-1,346(1)	1,341
N-CH <sub>3</sub>	1,456(2)-1,462(2)	1,460	1,461(2)-1,470(2)	1,465
<i>M-L</i>	2,3061(4)-2,4005(4)	2,3533	2,3141(4)-2,3192(3)	2,3164
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	87,35(1)-128,40(2)	100,12	83,95(3)-109,76(1)	95,69

Zum Acetonitrilliganden sind dagegen spitzere Winkel zu finden (z.B. N4-V1-C11 83,95(3)°). Die 14 WBB in der Verbindung sind schwach und liegen zwischen 3,398(2) Å für C9-H9C<sup>iii</sup>⋯O1<sup>iii</sup> (<(C-H⋯O) = 161°) (iii = *x*, -*y*+1/2, *z*-1/2) und 3,913(2) Å für C4-H4C<sup>v</sup>⋯Cl1<sup>v</sup> (<(C-H⋯Cl) = 169°) (v = *x*-1, *y*, *z*). Der Smp von HMG-V liegt bei circa 105 °C und der von HTMG-V beträgt 117 °C. Beide Smp liegen leicht oberhalb des Grenzwerts für ILs von 100 °C.

### 3.1.3.4 (HTMG)[RhCl<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] und Na(HMG)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]

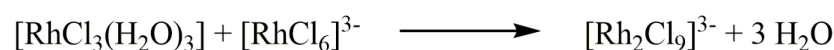
Bei der Umsetzung von (HTMG)Cl bzw. (HMG)Cl mit RhCl<sub>3</sub> · Hydrat werden zwei unterschiedlich verknüpfte Strukturen erhalten. In HTMG-Rh bilden vier Chloratomen eine quadratisch-planare Ebene um ein Rhodiumatom. Zwei Acetonitrilliganden stehen senkrecht dazu. Es entsteht ein oktaedrischer Koordinationspolyeder um das Rhodiumatom. Die Struktur wurde z.B. von CATSIKIS & GOOD beschrieben.<sup>[155]</sup> HTMG-Rh kristallisiert in der monoklinen RG *P*2<sub>1</sub>/*c*. In der asymmetrischen Einheit sind ein HTMG-Kation und zwei halbe [RhCl<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anionen vorhanden. Die Winkel um das Rhodium liegen zwischen 87,68(5)° für N5-Rh2-Cl4<sup>ii</sup> (ii = -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1), bis 92,32(5)° für N5-Rh2-Cl4. Die Bindungslängen zu den Acetonitrilliganden sind mit 1,988 Å und die zu den Chlorliganden mit 2,3452 Å etwas kürzer als Literaturwerte (Rh-Cl 2,374 Å und Rh-N 2,214 Å), was auf die unterschiedlichen

Liganden statt einer Klasse an Liganden zurückzuführen ist.<sup>[131]</sup> Die Acetonitrilliganden sind mit circa  $176^\circ$  nur leicht vom Rhodium weggeneigt. Das HTMG-Kation entspricht der oben beschriebenen Struktur des HTMG-Kations in HTMG-Ni (siehe Tab. 3-15). Die 17 WBB sind schwach und bewegen sich im Bereich von  $3,293(2) \text{ \AA}$  für  $\text{N1-H2}\cdots\text{C11}$  ( $\angle(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 149(3)^\circ$ ), bis  $3,827(2) \text{ \AA}$  für  $\text{C2-H2A}\cdots\text{C14}^{\text{vii}}$  ( $\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cl}) = 149^\circ$ ) ( $\text{vii} = x, -y+3/2, z-1/2$ ). Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von  $195^\circ\text{C}$ .



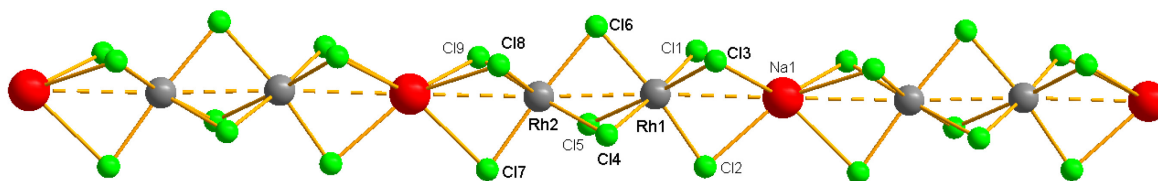
**Abb. 3-26:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})[\text{RhCl}_4(\text{MeCN})_2]$  (li) und  $\text{Na}(\text{HMG})_2[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$  (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (li) und  $a$ -Achse (re).

In HMG-Rh hingegen liegt ein dreifach negativ geladenes  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Anion vor. Dem gegenüber stehen zwei HMG-Kationen und ein Natrium-Kation. Das Edukt  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{Hydrat}$  ist mit einem kleinen Anteil an  $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$  verunreinigt, wodurch Natrium mit einkristallisiert. SAMUELS *et al.* beschrieben die Bildung des  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Anions in wässriger Lösung.<sup>[156]</sup> Während z.B. COTTON & UCKO das Anion  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  in einer Verbindung beschrieben.<sup>[157]</sup>



**Gleichung 3-2:** Darstellung von  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  in wässriger Lösung nach SAMUELS *et al.*<sup>[156]</sup>

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/n$ . Eins der Kationen ist auf zwei Lagen fehlgeordnet und weicht dadurch etwas von der oben beschriebenen Struktur des HMG-Kations in HMG-Ni ab. Es soll nicht im Detail beschrieben werden. Jedes Rhodiumatom ist von sechs Chloratomen umgeben, von denen drei jeweils zwei Rhodiumatome  $\mu_2$ -verbrücken. Die drei weiteren sind wiederum an ein Natrium koordiniert und verbrücken so ein Rhodium und ein Natrium  $\mu_2$ . Das Anion bildet unendliche Ketten, da auch jedes Natrium von insgesamt sechs Chloratomen umgeben ist.



**Abb. 3-27:** Anionenstrang der Verbindung  $\text{Na}(\text{HMG})_2[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ .

Na1 und Rh1 bilden mit Cl1, Cl2 und Cl3 eine theoretische trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder. Die theoretische Bipyramide um Rh2 und Na1' mit Cl7, Cl8 und Cl9 hat die gleiche Orientierung. Die theoretische Bipyramide um Rh1 und Rh2 mit Cl4, Cl5 und Cl6 ist dazu um  $60^\circ$  verdreht. Wenn man die Haworth-Projektion anwendet, handelt es sich somit um eine gestaffelte Konformation und eine „ABA“-Anordnung. Die beiden Rhodiumatome haben einen Bindungsabstand von  $3,0709(4) \text{ \AA}$ , welcher kürzer ist als in der von COTTON beschriebenen Verbindung mit  $3,121(5) \text{ \AA}$ .<sup>[157]</sup> Die Rhodium-Chlor-Abstände sind im Mittel  $2,3457 \text{ \AA}$  lang, was vergleichbar zu den Bindungslängen in der COTTON-Verbindung ist.<sup>[157]</sup> Zwischen Natrium und Rhodium ist eine Bindungslänge von im Mittel  $3,395 \text{ \AA}$  zu finden und zwischen Natrium und Chlor von  $2,809 \text{ \AA}$ .

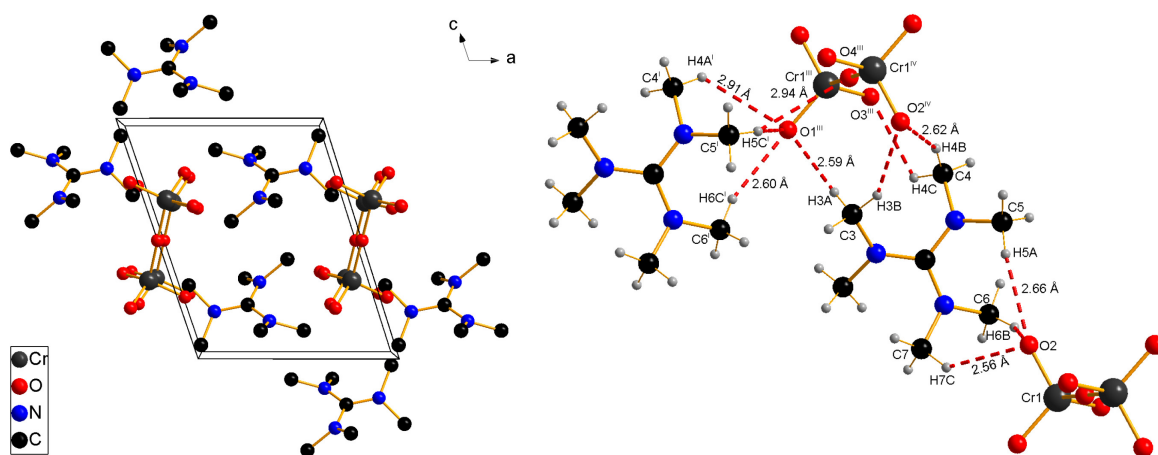
Die Liganden um die Rhodiumatome bilden einen oktaedrischen Koordinationspolyeder, mit Winkeln von  $81,79(2)^\circ$  für Cl6-Rh2-Cl5, bis  $95,05(3)^\circ$  für Cl7-Rh2-Cl5. Der Koordinationspolyeder um die Natriumatome ist hingegen stark verzerrt oktaedrisch. Die Winkel, die zwei Chloratome derselben Einheit aufspannen, sind spitz (Bsp.: Cl1-Na1-Cl3  $68,97(3)^\circ$ ) und die Winkel zwischen zwei Chloratomen von zwei verschiedenen Einheiten sind größer (Bsp.: Cl1-Na1-Cl7<sup>ii</sup>  $142,67(5)^\circ$  (ii = x-1, y, z)). Durch die „ABA“-Anordnung treffen hier zwei „A“-s aufeinander, sodass auch Winkel um  $95^\circ$  (z.B.  $95,02(4)^\circ$  für Cl8<sup>ii</sup>-Na1-Cl3) gefunden werden. Die vorliegenden 20 C-H...Cl WBB sind sehr schwach und der D...A Abstand beträgt im Mittel  $3,697 \text{ \AA}$ . Der Verbindung zersetzt sich oberhalb von  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tab. 3-15:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(\text{HTMG})[\text{RhCl}_4(\text{MeCN})_2]$  und  $\text{Na}(\text{HMG})_2[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ . M-L: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Bindungslängen für Chloridliganden und -winkel für alle Liganden.

	$(\text{HTMG})[\text{RhCl}_4(\text{MeCN})_2]$		$\text{Na}(\text{HMG})_2[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$	
	Bereich [ $\text{\AA}$ ]	Mittelwert [ $\text{\AA}$ ]	Bereich [ $\text{\AA}$ ]	Mittelwert [ $\text{\AA}$ ]
Ccent-N	1,325(3)-1,342(3)	1,335	1,258(7)-1,524(8)	1,337
N-CH <sub>3</sub>	1,460(3)-1,466(3)	1,463	1,365(8)-1,56(2)	1,456
M-L	2,3404(5)-2,3487(5)	2,3452	2,3124(8)-2,3785(7)	2,3457
	Bereich [ $^\circ$ ]	Mittelwert [ $^\circ$ ]	Bereich [ $^\circ$ ]	Mittelwert [ $^\circ$ ]
Winkel	87,68(5)-92,32(5)	90,00	81,79(2)-95,05(3)	89,94

### 3.1.3.5 (HMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]

Bei der Reaktion von (HMG)Cl mit K<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] in MeCN bei 80 °C konnte die Verbindung (HMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] erhalten werden, die in der triklinen RG  $P\bar{1}$  kristallisiert. Die Verbindung (HTMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] wurde von DUE-HANSEN *et al.* beschrieben und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .<sup>[58]</sup> CYGLER *et al.* publizierten die Guanidinium-Chromat-Verbindung (CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[CrO<sub>4</sub>].<sup>[158]</sup> In der asymmetrischen Einheit liegen zwei HMG-Kationen und ein [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>-Anion vor. Das HMG-Kation entspricht der oben beschriebenen Struktur des HMG-Kations in HMG-Ni (Tab. 3-17). Auffällig an diesem Anion sind die mit dem Sauerstoffatom O4 verbrückten Chromatome. Sie bilden eine Gerade mit Cr1-O1-Cr1<sup>i</sup> ( $i = -x+2, -y, -z+1$ ). In der HTMG-Struktur liegt das O4 auf zwei Lagen gewinkelt zwischen den beiden Chromatomen, sodass der Winkel im Mittel auch 180° beträgt. Die Bindungslänge für das verbrückte O4 liegen bei 1,7566(2) Å für Cr1-O4 (und O4-Cr1<sup>i</sup>). Für die HTMG-Verbindung liegt der Bindungsabstand zwischen 1,746-1,782 Å und ist damit zum Teil deutlich länger.<sup>[58]</sup> Die Cr-O-Bindungen zu den terminalen Sauerstoffatomen liegen im Mittel bei 1,6172 Å. Die Bindungen sind damit deutlich länger als die Bindungen zu den terminalen Sauerstoffatomen in der HTMG-Verbindung, die bei 1,404-1,585 Å liegen.<sup>[58]</sup> Der Koordinationspolyeder um die Chromatome bildet mit den vier Sauerstoffatomen einen nahezu perfekten Tetraeder, mit einem Winkel von 109,47°. Das verbrückte O4 liegt auf einem Inversionszentrum.



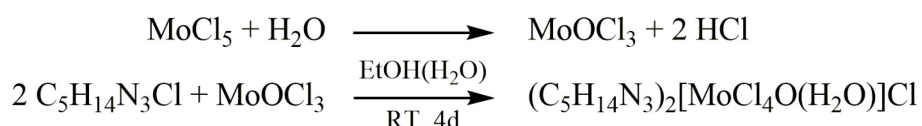
**Abb. 3-28:** Packungsbild von (HMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt ist der H···Akzeptor Abstand, verwendete Symmetriecoperatoren (re):  $i = -x+2, -y, -z+1$ ;  $iii = -x+1, -y, -z$ ;  $iv = x-1, y+1, z$ .

Zwischen den Ionen bilden sich elf schwache WBB aus. Die Abstände liegen zwischen 3,246(2) Å für C3-H3B···O2<sup>v</sup> ( $\angle(C-H\cdots O) = 149^\circ$ ) ( $v = -x+1, -y+1, -z+1$ ), bis 3,625(2) Å für C5-H5A···O2 ( $\angle(C-H\cdots O) = 170^\circ$ ). Die WBB in HMG-Cr sind deutlich schwächer als in

(HTMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>], da nur C-H···O und keine stärkeren N-H···O WBB vorliegen.<sup>[58]</sup> Die Verbindung zersetzt sich bei ca. 244 °C.

### 3.1.3.6 (HTMG)<sub>2</sub>[MoCl<sub>4</sub>O(H<sub>2</sub>O)]Cl und (HTMG)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] · 2 MeOH

Die Verbindung (HTMG)<sub>2</sub>[MoCl<sub>4</sub>O(H<sub>2</sub>O)]Cl kann auf zwei verschiedene Arten dargestellt werden. Zum einen durch die Umsetzung von (HTMG)Cl mit MoCl<sub>3</sub> und zum anderen durch die Reaktion von (HTMG)Cl mit MoCl<sub>5</sub>.

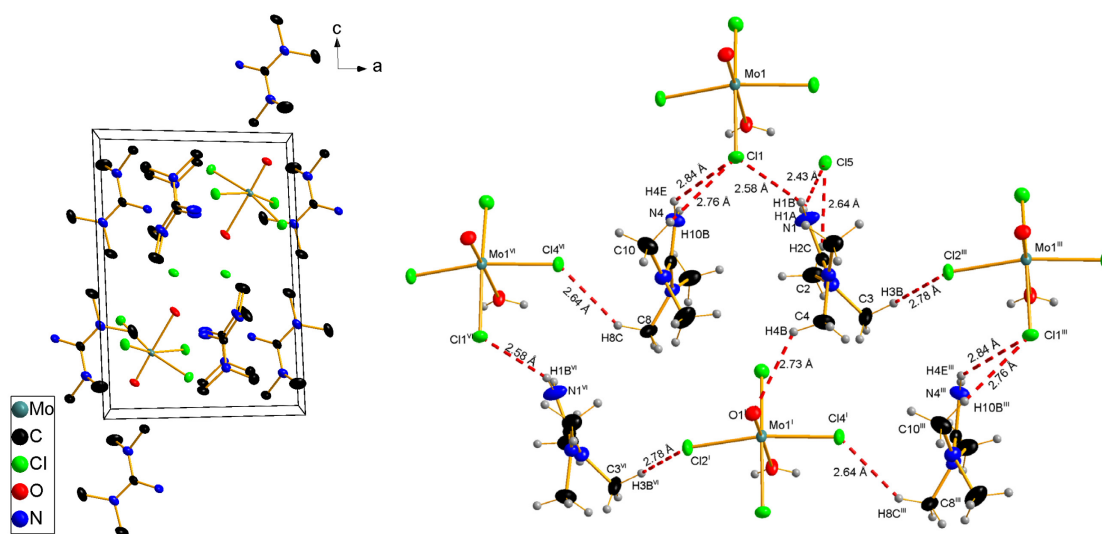


**Gleichung 3-3:** Reaktionsgleichung der Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[MoCl<sub>4</sub>O(H<sub>2</sub>O)]Cl (Variante 2).

Im zweiten Fall reagiert das MoCl<sub>5</sub> unter Gasentwicklung mit dem im Lösungsmittel vorhandenen Wasser zu MoOCl<sub>3</sub> und dann weiter mit dem (HTMG)Cl zu der Zielverbindung (siehe Gleichung 3-3). In beiden Reaktionen kristallisiert Wasser aus dem Lösungsmittel ins Metallkomplexanion mit ein, was auch an der charakteristischen IR-Bande bei circa 3150 cm<sup>-1</sup> zu erkennen ist. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen RG *P* $\bar{1}$ . Dabei liegen zwei HTMG-Kationen, ein [MoCl<sub>4</sub>O(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>-Anion und ein Chlorid-Ion in der asymmetrischen Einheit vor. Das HTMG-Kation entspricht der oben dargestellten Struktur des HTMG-Kations in HTMG-Ni (siehe Tab. 3-16). Das Molybdänatom ist von sechs Liganden umgeben, die einen verzerrten oktaedrischen Koordinationspolyeder bilden und wurde zum Beispiel von GARNER *et al.* 1977 veröffentlicht (siehe auch SWANN & WESTMORELAND).<sup>[159,160]</sup> Die Chloridoliganden sind dabei zum Wasserliganden hingeneigt, sodass hier die kleinsten Winkel liegen, mit 81,42(6)° für O2-Mo1-Cl2, bis 84,89(7)° für O2-Mo1-Cl3. Die Winkel zwischen den Chloridoliganden liegen zwischen 87,44(4)° für Cl2-Mo1-Cl1, bis 90,72(4)° für Cl3-Mo1-Cl4.

**Tab. 3-16:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (HTMG)<sub>2</sub>[MoCl<sub>4</sub>O(H<sub>2</sub>O)]Cl und (HTMG)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] · 2 MeOH. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. *M-L*: (HTMG)<sub>2</sub>[MoCl<sub>4</sub>O(H<sub>2</sub>O)]Cl nur Cl, (HTMG)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] · 2 MeOH innere + äußere Cl.

	(HTMG) <sub>2</sub> [MoCl <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> O)]Cl		(HTMG) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ] · 2 MeOH	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent</i> -N	1,330(4)-1,358(4)	1,338	1,334(2)-1,339(2)	1,337
N-CH <sub>3</sub>	1,454(4)-1,466(4)	1,462	1,459(2)-1,468(2)	1,464
<i>M-L</i>	2,344(1)-2,430(1)	2,380	2,4226(5)-2,4846(4)	2,4686
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	81,42(6)-98,51(8)	89,72	89,42(2)-93,71(2)	91,04

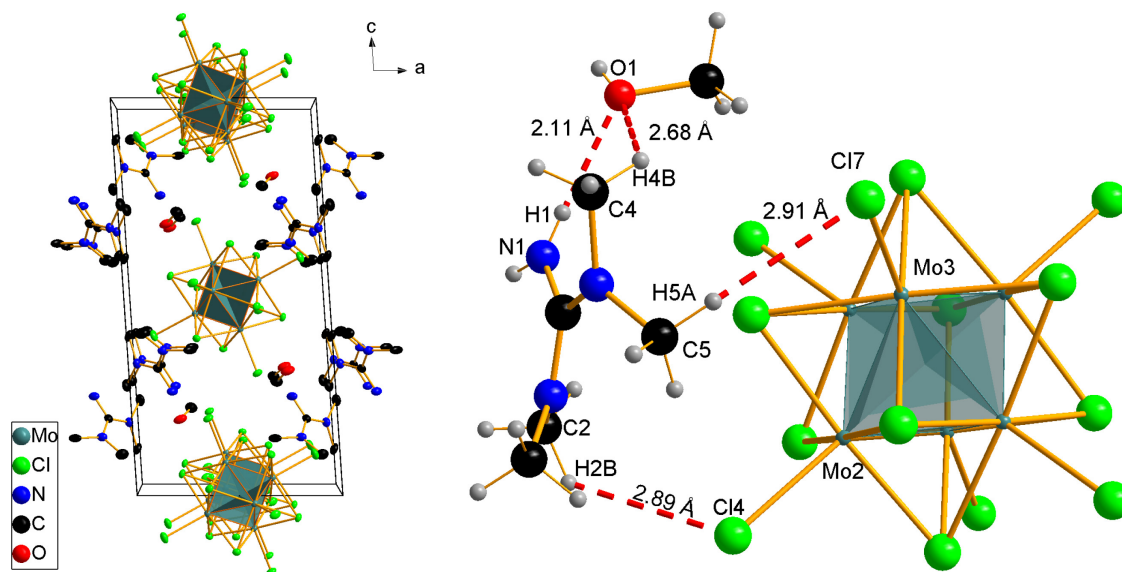


**Abb. 3-29:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_2[\text{MoCl}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (li). Dargestellt ist der  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Akzeptor Abstand, verwendete Symmetrieeoperatoren (re):  $i = x+1, y-1, z$ ;  $iii = x, y-1, z$ ;  $vi = x+1, y, z$ .

Entsprechend der Ausrichtung der Liganden sind die Winkel zwischen Oxoliganden und den Chloridoliganden die weitesten und liegen zwischen  $95,32(8)^\circ$  für  $\text{O1-Mo1-Cl11}$ , bis  $98,51(8)^\circ$  für  $\text{O1-Mo1-Cl14}$ . Die Bindung zum Oxoliganden liegt mit  $1,662(2) \text{ \AA}$  im Bereich von Literaturwerten für diese Bindung ( $1,693 \text{ \AA}$ ) und stellt die kürzeste Bindung dar.<sup>[131]</sup> Sie zeigt einen großen  $\pi$ -Bindungsanteil. Die Bindung zum Wasserliganden ist  $2,262(2) \text{ \AA}$  lang und damit kürzer als z.B. in der Verbindung von GARNER *et al.* ( $2,39(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[159]</sup> Die Bindungen zu den Chloridoliganden liegen im Mittel bei  $2,380 \text{ \AA}$ , was vergleichbar mit Literaturwerten von  $2,389 \text{ \AA}$  ist.<sup>[131]</sup> In der Verbindung liegen 17 mäßig-starke bis schwache WBB vor. Die stärksten WBB sind zwischen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bzw. dem Wasserliganden und dem freien Chlorid-Ion zu lokalisieren, mit  $3,080(2) \text{ \AA}$  für  $\text{O2-H2}\cdots\text{Cl15}$  ( $\angle(\text{O-H}\cdots\text{Cl}) = 171(4)^\circ$ ) bzw.  $3,215(3) \text{ \AA}$  für  $\text{N1-H1A}\cdots\text{Cl15}$  ( $\angle(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 149^\circ$ ). Diese liegen im Bereich von mäßig-starken WBB.<sup>[132,133]</sup> Die  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  WBB sind deutlich schwächer und die  $\text{D}\cdots\text{A}$ -Abstände liegen im Mittel bei  $3,610 \text{ \AA}$ . Der Schmelzpunkt ist mit  $118 \text{ }^\circ\text{C}$  relativ niedrig.

Die zweite Molybdän-Verbindung  $(\text{HTMG})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2 \text{ MeOH}$  (kurz HTMG-Mo2) entsteht aus der Reaktion von  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  und  $\text{H}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$  in MeOH bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Reaktion ist eine „Umsalzung“, in der neben dem Produkt noch HCl entsteht.  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$  ist ein sehr bekannter Vertreter der oktaedrischen Metallcluster mit 14 Liganden. Beispiele für Molybdän-Clusterverbindungen dieser Art lassen sich unter anderem bei CORDIER finden.<sup>[161,162]</sup> Mit Guanidinium als Kation konnte bereits eine Verbindung veröffentlicht werden.<sup>[163]</sup> Auf den sechs äußeren Ligandenpositionen (*exo*-Liganden) sind jeweils Chloridoliganden einfach

koordiniert. Die acht *inneren*-Liganden, die über den Flächen liegen, die von jeweils drei Molybdänatomen aufspannt werden, sind ebenfalls Chloridoliganden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/c$  mit einem HTMG-Kation, einem halben  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ -Anion und einem *co*-kristallinen MeOH in der asymmetrischen Einheit. Im Anion lassen sich drei Arten von Bindungen unterscheiden: Metall-Metall-, Metall-*innere*-Liganden- und Metall-*exo*-Liganden-Bindungen. Die Metall-Metall-Bindungen sind sehr gleichmäßig und liegen im Mittel bei einer Bindungslänge von 2,6052 Å. Die Metall-*innere*-Ligand-Bindungen sind zwischen 2,4635(5) Å für Mo1-Cl3 und 2,4846(4) Å für Mo3-Cl6<sup>i</sup> ( $i = -x+1, -y+1, -z+1$ ) lang und liegen im Mittel bei 2,4757 Å. Die kürzesten Bindungen sind die zu den *exo*-Liganden, die im Mittel 2,4308 Å lang sind. Auch die Winkel unterscheiden sich je nach Ligandenart. Die Winkel zwischen den Spitzen des oktaedrischen Koordinationspolyeders um die Molybdänatome und den Molybdänatomen der quadratisch-planaren Ebene liegen bei circa 60°. In der quadratisch-planaren Ebene liegen die Winkel bei circa 90°. Die inneren Liganden verbrücken jeweils zwei Molybdänatome mit Winkeln von im Mittel 63,51°. Die Winkel zwischen den *inneren*-Liganden über das Metall zu den *exo*-Liganden liegen bei circa 91,04°.



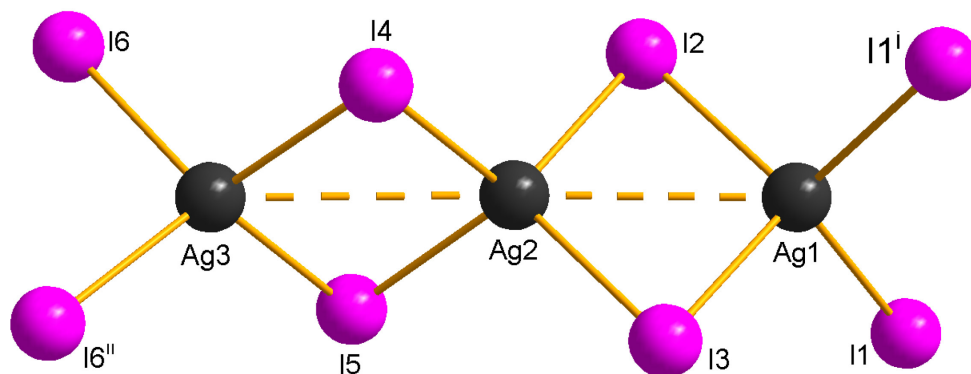
**Abb. 3-30:** Packungsbild von  $(\text{HTMG})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2 \text{ MeOH}$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt ist der  $\text{H} \cdots \text{Akzeptor}$  Abstand (re).

Zwischen den Ionen und dem *co*-kristallinen MeOH bilden sich mäßig-starke WBB aus.<sup>[132]</sup> Die stärksten sind zwischen MeOH und der  $\text{NH}_2$ -Gruppe vom HTMG-Kation zu finden und betragen 2,868(2) Å für  $\text{N1-H1} \cdots \text{O1}$  ( $\angle(\text{N-H} \cdots \text{O}) = 173(2)^\circ$ ). Auch zwischen  $\text{O1-H3} \cdots \text{Cl4}^{\text{vii}}$

( $\angle(O-H \cdots Cl) = 172(3)^\circ$ ) ( $vii = x, -y+1/2, z-1/2$ ) sind die WBB relativ stark mit einem  $D \cdots A$ -Abstand von  $3,145(2)$  Å. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei über  $250$  °C.

### 3.1.3.7 (HTMG)<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>I<sub>6</sub>]

Neben (HTMG)Cl und (HTMG)Br wurde auch (HTMG)I als Edukt verwendet. Bei der Umsetzung von (HTMG)I mit AgI in Pyridin konnte die Verbindung (HTMG)<sub>2</sub>[Ag<sub>3</sub>I<sub>6</sub>] erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/c$ . Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $120$  °C und damit knapp über dem Grenzwert für ILs. In der asymmetrischen Einheit liegen drei HTMG-Kationen und ein [Ag<sub>3</sub>I<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Anion vor. Dies lässt sich auf die Formel (HTMG)[AgI<sub>2</sub>] hinunterbrechen. Die HTMG-Kationen sind wie das oben beschriebene HTMG-Kation in HTMG-Ni aufgebaut (Tab. 3-17). Im Anion ist jedes Silberatom von vier Iodidoliganden umgeben. Jeweils zwei Silber- und zwei Iodatome bilden eine planare Ebene, zu der ausgehend von den beiden Silberatomen jeweils zwei weitere Ebenen anschließen, die senkrecht zur ersten stehen. So bilden sich Ketten der verknüpften Ebenen. Die Silber-Silber-Abstände sind vergleichsweise kurz. So liegt der  $Ag1-Ag1^i$  ( $i = -x+1, -y+1, -z$ ) Abstand bei  $3,1580(6)$  Å. Silber hat einen Atomradius von  $1,6$  Å bzw. einen berechneten Atomradius von  $1,65$  Å. Somit kann eine Silber-Silber-Überlappung und ebenso eine Bindung zwischen den Silberatomen diskutiert werden. Hier sollen aber nur die Silber-Iod Abstände und Winkel besprochen werden. Diese Abstände liegen im Mittel bei  $2,8628$  Å und bewegen sich in einem Bereich von  $2,8321(4)$  Å für Ag2-I2, bis  $2,8836(4)$  Å für Ag1-I2. Damit sind sie etwas kürzer als tabellierte Werte von  $2,828$  Å.<sup>[131]</sup>



**Abb. 3-31:** Kettenstruktur des Anions der Verbindung (HTMG)<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>I<sub>6</sub>]. Verwendete Symmetriecoperatoren:  
 $i = -x+1, -y+1, -z$ ;  $ii = -x, -y+1, -z+1$ .

Jedes Silberatom ist von einem verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder umgeben und die Winkel liegen im Mittel bei  $109,51^\circ$ . Die Winkel decken einen Bereich von  $97,62(1)^\circ$  für I4-Ag3-I5, bis  $118,62^\circ$  für I5-Ag3-I6<sup>ii</sup> ( $ii = -x, -y+1, -z+1$ ) ab. Die Ag-I-Ag Winkel sind jeweils kleiner und liegen im Mittel bei  $77,46^\circ$ . Sie bewegen sich in einem Bereich von  $67,11(1)^\circ$  für

Ag1-I1-Ag1<sup>1</sup>, bis 82,35(1)° für Ag3-I4-Ag2. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel kristallisieren die Ketten nicht perfekt deckungsgleich. In der Verbindung liegen 22 schwache bis sehr schwache WBB vor. Die N-H···I WBB haben einen mittleren D···A-Abstand von 3,262 Å und die C-H···I WBB einen mittleren D···A-Abstand von 4,049 Å.

**Tab. 3-17:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (HMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] und (HTMG)<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>I<sub>6</sub>]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. *M-L* für HMG-Cr für alle O-Liganden.

	(HMG) <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]		(HTMG) <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ]	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
<i>Ccent</i> -N	1,340(1)-1,349(1)	1,343	1,331(4)-1,343(4)	1,337
N-CH <sub>3</sub>	1,459(1)-1,463(1)	1,461	1,457(4)-1,468(6)	1,462
<i>M-L</i>	1,6114(9)-1,7566(9)	1,6730	2,8321(4)-2,8836(4)	2,8628
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	109,17(5)-109,70(5)	109,47	97,62(1)-118,62(2)	109,51

### 3.1.4 Vergleiche zwischen den HTMG- und HMG-Metallkomplexverbindungen

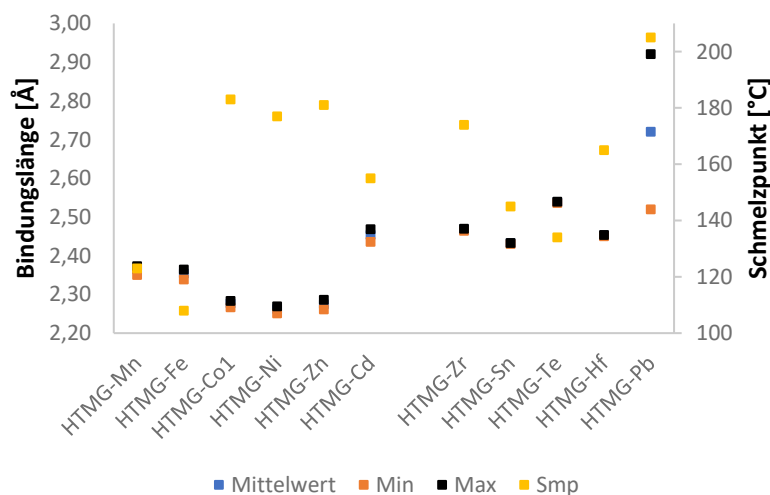
Für eine Auswahl an HTMG- und HMG-Verbindungen wurde die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bei RT untersucht:

**Tab. 3-18:** Löslichkeit der HTMG- und HMG-Verbindungen in ausgewählten Lösungsmitteln. ++ sehr gut löslich; + gut löslich; ○ mäßig löslich; - nicht löslich. Löslichkeit bei RT bestimmt.

Kürzel	MeOH	EtOH	MeCN	DMSO	EtOAc	Aceton	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pentan
HTMG-V	++	+	++	+	-	○	○	-
HTMG-Mn	++	○	+	++	-	-	○	-
HTMG-Co1	++	++	++	++	-	-	○	-
HTMG-Ni	++	○	+	○	-	-	○	-
HTMG-Te	++	+	++	++	-	○	+	-
HTMG-Co2	++	++	++	++	+	++	+	-
HTMG-Bi	++	++	+	++	○	-	+	-
HMG-V	++	++	++	+	○	++	-	-
HMG-Mn	++	+	+	++	-	○○	-	-
HMG-Co1	++	++	++	++	+	+	++	-
HMG-Ni	++	++	+	++	-	-	++	-
HMG-Sn	+	-	+	++	○	-	○	-
HMG-Te	++	-	++	++	-	-	++	-
HMG-Co2	-	+	++	++	○	++	++	-

Der Vergleich der Löslichkeiten zeigt, dass alle untersuchten Verbindungen nicht in Pentan löslich sind und nur schwach in Ethylacetat. Hingegen sind fast alle Verbindungen sehr gut in MeOH, MeCN und DMSO löslich. Insbesondere die Verbindungen mit HMG-Kation sind zum

Teil auch sehr gut in Dichlormethan löslich und dafür schlechter in EtOH. Insgesamt sind die HTMG-Verbindungen in polaren Lösungsmitteln etwas besser löslich als in den unpolarenen Lösungsmitteln. Die HMG-Verbindungen hingegen sind zum Teil auch in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. in Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich. Am besten ist HTMG-Co<sub>2</sub> in fast allen Lösungsmitteln löslich. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass bereits eine IL vorliegt.

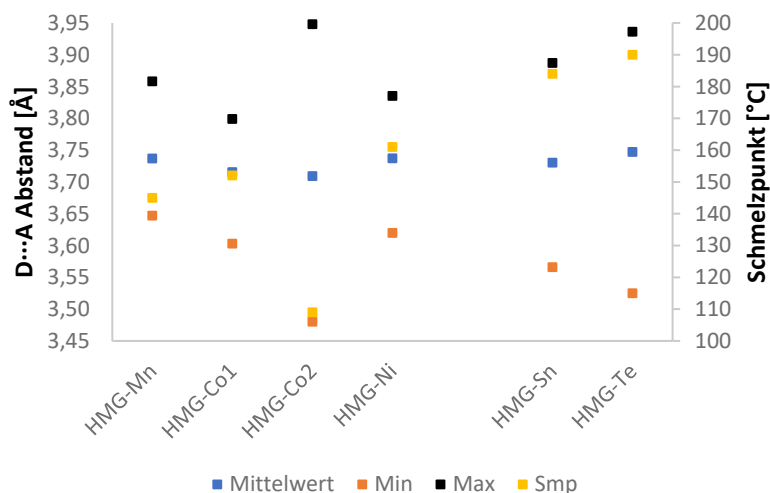


**Abb. 3-32:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen und des Smp der HTMG-Verbindungen mit vierfach bzw. sechsfach koordinierten Metallkomplexanionen. Alle Liganden sind Chloridoliganden.

In Abb. 3-32 ist ein Vergleich zwischen der *M-Cl*-Bindungslängen der vierfach und sechsfach koordinierten Metallkomplexanionen mit HTMG-Kation zu finden. Bei den vierfach koordinierten Metallkomplexanionen ist ein Trend zu erkennen, dass je kürzer und damit stärker die *M-Cl*-Bindungslänge ist, desto höher ist der Schmelzpunkt. Ausnahme ist hierbei HMTG-Fe. Bei den sechsfach koordinierten Metallkomplexanion ist dieser Trend ebenfalls zu erkennen, insbesondere am Beispiel von HMTG-Te. Eine relativ schwache Te-Cl-Bindung führt zu einem niedrigen Schmelzpunkt. Ausnahme ist hier die Verbindung HTMG-Pb, da in dieser zwei Oxidationszustände des Bleiions (II und IV) vorliegen. Für die HMG-Verbindungen mit vierfach bzw. sechsfach koordinierten Metallkomplexanionen ist der gleiche Trend zwischen *M-L*-Bindungslänge und dem Smp wie für die HTMG-Verbindungen nicht zu erkennen (siehe Abb. A-8). Mit Ausnahme von HMG-Mn ist der Grafik zu entnehmen, dass mit steigender bzw. sinkender *M-Cl*-Bindungslänge auch der Smp größer oder kleiner wird. Dies gilt auch für HMG-Co<sub>2</sub>, obwohl hier keine Chloridoliganden, sondern (NCS)-Liganden vorliegen.

Für die HMG-Verbindungen wird daher ein Vergleich zwischen den *D···A*-Abstände der WBB mit dem Smp gezogen. In den Verbindungen (Ausnahme HMG-Co<sub>2</sub>) liegen nur C-H···Cl WBB vor, sodass diese untereinander verglichen werden können. Je stärker diese WBB sind, desto

höher ist auch der Schmelzpunkt. Für HTMG-Verbindungen ist wiederum dieser Trend nicht zu erkennen, da hier die WBB durch die vorhandenen N-H $\cdots$ Cl WBB gleichmäßiger und im Verhältnis stärker sind (siehe Abb. A-5). Vergleicht man die WBB und den Smp für die HTMG- und HMG-Verbindungen mit gleichem Metallkomplexanion entsteht eine „Zick-Zack-Kurve“ der Smp, die gegenläufig zu der „Zick-Zack-Kurve“ der WBB (durch die stärkeren N-H $\cdots$ Cl WBB der HTMG-Verbindungen ist) (siehe Abb. A-13).

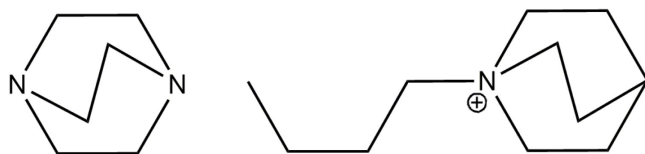


**Abb. 3-33:** Vergleich der D $\cdots$ A-Abständen und des Smp der HMG-Verbindungen mit vierfach bzw. sechsfach koordinierten Metallkomplexanionen. Alle Liganden sind Chloridoliganden, nur bei HMG-Co2 (NCS)-Liganden. Mittelwert, Min und Max beschreiben die D $\cdots$ A-Abstände aller WBB (unabhängig vom Typ).

Weitere vergleichende Grafiken zwischen den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten HTMG- bzw. HMG-Verbindungen sind im Anhang zu finden (siehe A.1.3.1). In diesen weiteren Grafiken sind nur allgemeine Trends zu erkennen.

### 3.2 Metallkomplexverbindungen mit DABCO-Einheiten

Der zweite Abschnitt des Ergebnisteils beschäftigt sich mit Metallkomplexverbindungen, in denen eine alkylierte 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Einheit als Ligand oder Kation vorliegt. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan ist auch bekannt unter dem Markennamen DABCO (Schema 3-2). Im Rahmen dieser Arbeit konnten 18 Metallkomplexverbindungen und drei Eduktverbindungen hergestellt und einkristallografisch charakterisiert werden. DABCO ist ein bicyclisches Molekül, bei dem zwei Stickstoffatome über drei Ethylen-Brücken verknüpft sind. Es liegen somit zwei tertiäre Amine vor. Die Koordinationsumgebung der Stickstoffatome ist tetraedrisch. Die Ethylen-Brücken sind um  $120^\circ$  zueinander verdreht. Die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen liegen sterisch ungehindert vor und können elektrophil koordiniert werden.



**Schema 3-2:** Strukturformeln von DABCO (li) und (ButylABCO)<sup>+</sup> (siehe 3.2.1.3.) (re).

**Tab. 3-19:** Liste der dargestellten DABCO-Verbindung mit Kürzel und Schmelzpunkt.

DABCO-Verbindung	Kürzel	Smp [°C]
(Propyl-di-DABCO)[Fe <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> O]	Pro-di-DAB-Fe	102
(Pro-di-DAB)[Cl <sub>3</sub> Co(DAB)CoCl <sub>3</sub> ] · H <sub>2</sub> O · MeCN	Pro-di-DAB-Co	>230
[(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn]	BuDAB-Mn	139
(ButylDABCO)[(DABCO)Cl <sub>3</sub> Co]	BuDAB-Co	59
[(ButylDABCO)Cl <sub>3</sub> Cu]	BuDAB-Cu1	225
(ButylDABCO) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	BuDAB-Cu2	225
[(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd] <sub>2</sub>	BuDAB-Cd	188
(Butyl-di-DABCO)[FeCl <sub>3,793(3)</sub> Br <sub>0,207(3)</sub> ] <sub>2</sub>	Bu-di-DAB-Fe	>230
[Br <sub>3</sub> Ni(Butyl-di-DABCO)Br <sub>3</sub> Ni]	Bu-di-DAB-Ni	>250
[(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn] · MeOH	HexDAB-Mn	117
[(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni]	HexDAB-Ni	250 (Zer.)
(Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS) <sub>4</sub> ] · 2 MeCN	Hex-di-DAB-Co	115
[(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn]	HepDAB-Mn	122
[(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd]	HepDAB-Cd	58
[(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeCN)Mn]	OctDAB-Mn	255
[(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Co] · MeOH	OctDAB-Co	97
[(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni]	OctDAB-Ni	205
[(DodecylDABCO) <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> Co]	DodeDAB-Co	58
(DodecylDABCO-H)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O] · MeCN	DodeDAB-Sb	185

Zwei unterschiedliche Verbindungstypen konnten synthetisiert werden. Zum einen Verbindungen, bei denen nur ein Stickstoffatom der DABCO-Einheiten koordiniert ist und zum

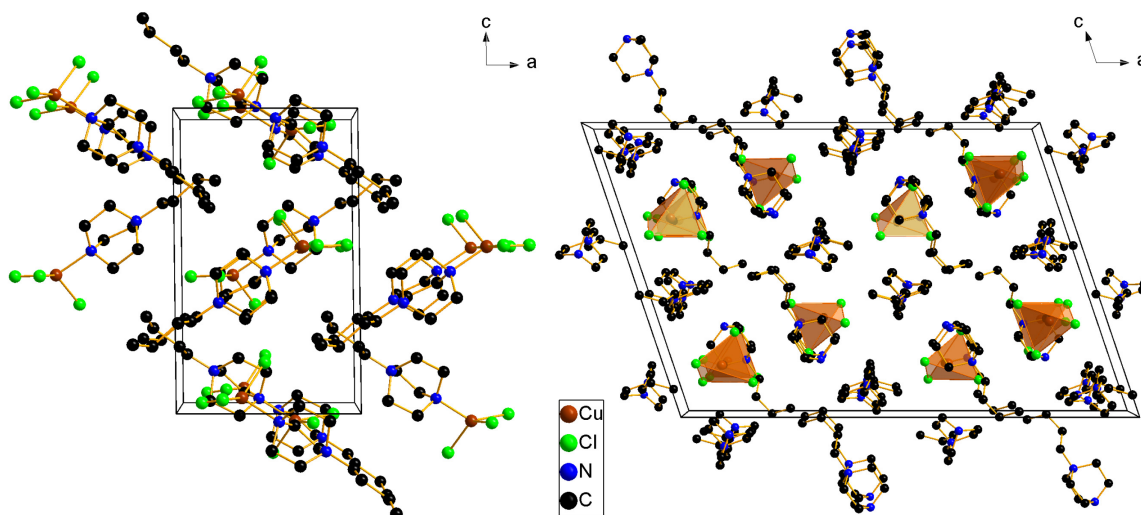
anderen Verbindungen, bei denen beide Stickstoffatome koordiniert sind. Letztere stellen zumeist neutrale Metallkomplexverbindungen dar, während erstere als Metallsalze bezeichnet werden können. Die einzelnen DABCO-Grundkörper in den folgenden Verbindungen unterscheiden sich jeweils geringfügig in Abhängigkeit der Liganden, die an das entsprechende Stickstoffatom gebunden sind.

### 3.2.1 Metallkomplexverbindungen mit einfach alkylierten DABCO-Einheiten

#### 3.2.1.1 (ButylDABCO)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] und [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Cu]

Bei der Reaktion von (1-Butyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)chlorid (kurz (ButylDABCO)Cl) mit CuCl<sub>2</sub> konnten zwei Verbindungen erhalten werden. [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Cu] (kurz BuDAB-Cu1) entsteht bei 80 °C in MeOH, während (ButylDABCO)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] (kurz BuDAB-Cu2) in MeCN bei RT erhalten wird. Das eingesetzte Edukt (ButylDABCO)Cl wurde z.B. von YANG *et al.* beschrieben.<sup>[164]</sup> Bei der ersten Verbindung ist das nicht „butylierte“ Stickstoffatom des DABCO an eine [CuCl<sub>3</sub>]-Einheit koordiniert. Die Liganden bilden ein verzerrt tetraedrisches Koordinationpolyeder um das Kupferatom. Die Verbindung ist eine neutrale Komplexverbindung, die in der monoklinen RG *P*2<sub>1</sub> kristallisiert. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Moleküle vor. In Abbildung 3.32 ist das Packungsbild der Verbindung zu finden, in dem eine „Zick-Zack-Struktur“ der Moleküle zu erkennen ist. Die Bindungslängen zu den Chloratomen liegen im Mittel bei 2,232 Å.<sup>[131]</sup> Zum DABCO sind die Bindungslängen mit 2,07 Å im Bereich eines vierfach koordinierten Kupfer(II)atoms mit N-Liganden.<sup>[131]</sup> Der verzerrt tetraedrische Koordinationpolyeder ist dabei so angeordnet, dass jeweils zwei Chloratome zur DABCO-Einheit geneigt sind und einen Winkel von minimal 93,8(3)° für N1-Cu1-Cl1 bilden. Das dritte Chloratom, Cl3 bzw. Cl4, ist von der DABCO-Einheit weggeneigt. Der größte Winkel ist zwischen N1-Cu1-Cl3 mit 145,4(3)° zu finden. Die Anordnung kann mit einer gestaffelten Newman-Projektion beschrieben werden.<sup>[165]</sup> Die Winkel zwischen den Chloratomen liegen zwischen 97,7(1)° (Cl3-Cu1-Cl1) und 136,4(2)° (Cl2-Cu1-Cl1) bzw. 100,3(1)° (Cl4-Cu2-Cl6) und 133,1(1)° (Cl5-Cu2-Cl6). Im DABCO sind die Bindungslängen zwischen den zum Kupfer koordinierten Stickstoffatomen im Mittel bei 1,48 Å und damit länger als in BuDAB-Cu2, was auf eine partiell positive Ladung am Stickstoffatom hindeutet. Am alkylierten Stickstoffatom liegen die Bindungslängen im Mittel bei 1,51 Å und damit ähnlich zu BuDAB-Cu2 (siehe Tab. 3-20). (ButylDABCO)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] kristallisiert in der monoklinen RG *C*2/*c*. Ein [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion steht zwei einfach positiv geladenen (ButylDABCO)-Kationen gegenüber. Um Kupfer wird ein stark verzerrter tetraedrischer Koordinationpolyeder gebildet, mit Bindungswinkeln von 97,65(4)° für Cl1-Cu1-Cl3, bis 134,05(4)° für Cl3-Cu1-Cl4. Eine ähnlich starke Verzerrung eines Koordinationpolyeders um Kupfer wurde z.B. in Abschnitt 3.1.1.8 für TMG-Cu beschrieben.

Der  $\tau_4$ -geometrische Index (siehe 3.1.1.8) beträgt hier 0,66. Die Konfiguration kann also als „wippenartig“ (bisphenoidal) beschrieben werden.<sup>[136]</sup> Die Cu-Cl-Bindungslängen sind im Mittel 2,242 Å lang und sind damit nur unwesentlich länger als in BuDAB-Cu1.<sup>[131]</sup> Im Kation sind die Bindungen zum nicht alkylierten Stickstoff, das ein freies Elektronenpaar trägt, mit 1,463 Å deutlich kürzer als die Bindungen zum alkylierten Stickstoff mit 1,507 Å (siehe Tab. 3-20).



**Abb. 3-34:** Packungsbild von [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Cu] (li) und (ButylDABCO)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li und re). Darstellung von Polyhedren um [CuCl<sub>4</sub>] (re).

**Tab. 3-20:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Cu] und (ButylDABCO)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Für [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Cu] nur Cu-Cl Abstände, aber alle Winkel.

	[(ButylDABCO)Cl <sub>3</sub> Cu]		(ButylDABCO) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
N-C	1,46(2)-1,50(2)	1,48	1,461(6)-1,466(6)	1,463
Nal-C	1,50(2)-1,52(2)	1,51	1,495(5)-1,518(5)	1,507
C-C	1,51(2)-1,56(2)	1,55	1,526(6)-1,537(6)	1,534
<i>M-L</i>	2,209(4)-2,253(4)	2,232	2,236(1)-2,253(1)	2,242
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	93,8(3)-145,4(3)	110,9	97,65(4)-134,05(4)	110,45

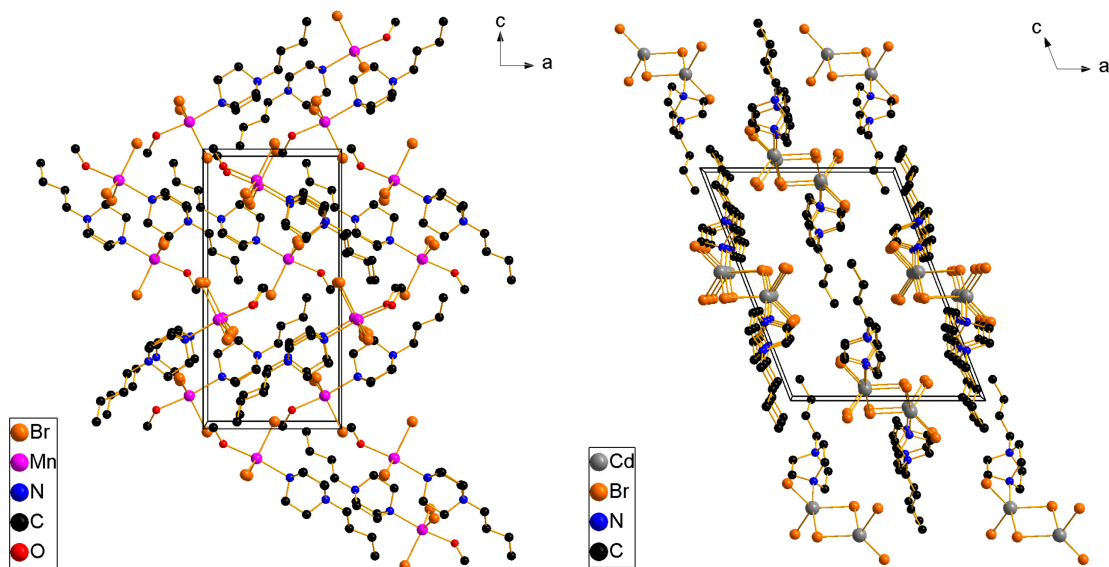
Beide Verbindungen schmelzen unter Zersetzung bei 225 °C. In BuDAB-Cu1 liegen neben sechs schwachen *intra*-molekularen C-H⋯Cl WBB auch 14 schwache *inter*-molekulare C-H⋯Cl WBB vor. Diese zeigen Bindungslängen zwischen 3,22(1) Å für C13-H13A⋯Cl6 (<(C-H⋯Cl) = 113°), bis 3,70(2) Å für C14-H14B⋯Cl4<sup>vi</sup> (<(C-H⋯Cl) = 144°) (vi = *x*-1, *y*, *z*). Die *intra*-molekularen WBB sind stärker als die *inter*-molekularen. In BuDAB-Cu2 liegen elf

sehr schwache  $C-H \cdots Cl$  WBB vor, im Bereich von  $3,524(4) \text{ \AA}$  für  $C4-H4A \cdots Cl3^i$  ( $i = x, -y+1, z+1/2$ ) ( $\angle(C-H \cdots Cl) = 146^\circ$ ), bis  $3,872(4) \text{ \AA}$  für  $C7-H7A \cdots Cl2^i$  ( $\angle(C-H \cdots Cl) = 162^\circ$ ). Im Mittel sind die  $D \cdots A$ -Abstände hier länger, da keine *intra*-molekularen WBB vorliegen.

### 3.2.1.2 [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] und [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]<sub>2</sub>

Zwei Verbindungen konnten durch die Reaktion von (ButylDABCO)Br mit MnBr<sub>2</sub> bzw. CdBr<sub>2</sub> in MeOH bei 80 °C hergestellt werden. (ButylDABCO)Br wurde z.B. von YANG *et al.* oder TURGULA *et al.* beschrieben.<sup>[164,166]</sup> [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] kristallisiert in der orthorhombischen RG  $P2_12_12_1$  und zählt zu den neutralen Metallkomplexverbindungen. Das zentrale Manganatom ist fünffach koordiniert und zwar mit drei Bromidoliganden, einem Methanol (über das Sauerstoffatom koordiniert) und der ButylDABCO-Einheit. Durch die Koordinationsumgebung stellt die [MnBr<sub>3</sub>]-Einheit eine nahezu planare Ebene dar. Die gesamte Koordination kann als verzerrt trigonal-bipyramidal bzw. als „wippenartig“ (nach VSEPR) beschrieben werden.<sup>[137,138]</sup> Die Winkel zwischen den Bromidoliganden, den „Standbeinen“ der Wippe, liegen zwischen  $114,28(4)^\circ$  für Br1-Mn1-Br3 und  $123,47(4)^\circ$  für Br1-Mn1-Br2. Der DABCO-Mangan-MeOH Winkel beträgt  $170,8(2)^\circ$ . Die Winkel zum DABCO liegen zwischen  $88,0(1)^\circ$  für N1-Mn1-Br2 und  $93,9(1)^\circ$  für N1-Mn1-Br3 und für den Methanolliganden zwischen  $83,2(1)^\circ$  für O1-Mn1-Br2 und  $93,0(1)^\circ$  O1-Mn1-Br3. Die Bromidoliganden sind im Mittel  $2,531 \text{ \AA}$  vom Mangan entfernt. Die Bindungslängen zu den weiteren Liganden betragen  $2,258(4) \text{ \AA}$  (MeOH) und  $2,377(4) \text{ \AA}$  (DABCO). Der Mn-Br-Abstand ist etwas länger als z.B. im [MnBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> von DEL SESTO *et al.* ( $2,511 \text{ \AA}$  im Mittel).<sup>[167]</sup> Die längeren Bindungen sind durch den sterischen Anspruch der Bromatome in der planaren Umgebung zu erklären. Die Ladungssituation kann z.B. wie folgt beschrieben werden: Am alkylierten Stickstoffatom liegt eine positive Ladung vor. Am Stickstoff- und Sauerstoffatom, die zum zentralen Manganatom koordiniert sind, liegen partiell positive Ladungen vor. Das Mangan nimmt formal die Oxidationsstufe (0) an. Die Bromidoliganden können als Bromide beschrieben werden, sodass die gesamte Verbindung neutral ist.

Die Bindungslängen im DABCO sind in Tab. 3-21 zu finden. Die mittlere C-N-Bindungslänge zum alkylierten Stickstoff liegt bei  $1,506 \text{ \AA}$  und die zum Manganatom koordinierten Stickstoffatome bei  $1,482 \text{ \AA}$ . An der kürzeren Bindungslänge ist die positive Partialladung des zum Mangan koordinierten Stickstoffatoms zu erkennen. In der oben beschriebenen Verbindung BuDAB-Cu<sub>2</sub> beträgt die mittlere C-N-Bindungslänge des nicht koordinierten Stickstoffs  $1,465 \text{ \AA}$ . Sie ist somit nochmals kürzer, da ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom vorliegt.



**Abb. 3-35:** Packungsbild von  $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}]$  (li) u.  $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3\text{Cd}]_2$  (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (li und re).

Die WBB in BuDAB-Mn sind schwach und unterteilen sich in vier *intra*- und zehn *inter*-molekulare WBB, wobei erstere etwas stärker sind. Diese liegen im Bereich von 3,288(4) Å für  $\text{O1-H1}\cdots\text{Br3}^i$  ( $\langle\text{O-H}\cdots\text{Br}\rangle = 154(11)^\circ$ ) ( $i = x+1/2, -y+3/2, -z+1$ ), bis 3,910(6) Å für  $\text{C7-H7AB}\cdots\text{Br2}^{\text{iii}}$  ( $\langle\text{C-H}\cdots\text{Br}\rangle = 141^\circ$ ) ( $\text{iii} = x-1, y, z$ ).

Bei der Reaktion von  $(\text{ButylDABCO})\text{Br}$  mit  $\text{CdBr}_2$  entsteht ein neutraler Metallkomplex, in dem zwei ButylDABCO-Einheiten über eine  $[\text{Cd}_2\text{Br}_6]$ -Einheit verbrückt sind. Dieser kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/n$ . In der asymmetrischen Einheit liegt ein  $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3\text{Cd}]$  vor. Die anionische  $[\text{Cd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Einheit, ohne zusätzliche Bindung zu einem anderen Molekül, wurde z.B. von LEE *et al.* beschrieben.<sup>[168]</sup> Jedes Cadmiumatom ist fünffach koordiniert. Das  $[\text{CdBr}_3]$  hat eine nahezu trigonal-planare Koordinationsumgebung, mit Winkeln von  $117,14(9)^\circ$  ( $\text{Br1-Cd1-Br2}$ ), bis  $122,69(9)^\circ$  ( $\text{Br2-Cd1-Br3}$ ). Die Winkel vom  $[\text{CdBr}_3]$  zur DABCO-Einheit liegen im Mittel bei circa  $90^\circ$ .  $\text{Br3}$  und  $\text{Br3}^i$  ( $i = -x+1, -y+2, -z$ ) verbrücken jeweils zwei Cadmiumatome. Die Bromatome schließen einen Winkel zwischen  $82,483(7)^\circ$  für  $\text{Br3-Cd1-Br3}^i$ , bis  $98,558(9)^\circ$  für  $\text{Br1-Cd1-Br3}^i$  ein. Die „Verbrückung“ ist gut an den unterschiedlichen Cd-Br-Bindungslängen zu erkennen. Die nicht verbrückten Cd-Br-Bindungen sind 2,570(3) Å ( $\text{Br1}$ ) bzw. 2,588(3) Å ( $\text{Br2}$ ) lang, während die zum  $\text{Br3}$  2,627(3) Å lang ist. Die kürzeren Bindungslängen liegen im Bereich eines vierfach koordinierten Cadmiums mit terminalen Bromidoliganden (2,611 Å).<sup>[131]</sup> Die längeren Bindungslängen befinden sich im Bereich für ein Cadmiumatom mit einem  $\mu_2$ -verbrückten Bromatom und sind vergleichbar zu den Bindungslängen die LEE *et al.* publiziert haben (2,6465(16) Å (SI)).<sup>[131,168]</sup>

**Tab. 3-21:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn], [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]<sub>2</sub> und (ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Für BuDAB-Mn nur Mn-Br Abstände, aber alle Winkel. Für BuDAB-Cd nur Cd-Br Abstände, aber alle Winkel.

<b>[(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn]</b>		<b>[(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]<sub>2</sub></b>			
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	
N-C	1,479(7)-1,487(6)	1,482	1,475(2)-1,479(2)	1,477	
<i>Nal</i> -C	1,498(6)-1,511(7)	1,506	1,505(2)-1,512(2)	1,509	
C-C	1,533(8)-1,538(8)	1,535	1,531(3)-1,540(3)	1,537	
<i>M-L</i>	2,526(1)-2,536(1)	2,531	2,570(3)-2,965(3)	2,743	
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]	
Winkel	83,2(1)-123,47(4)	100,06	82,483(7)-122,69(9)	99,797	
<b>(ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>]</b>					
	Bereich[Å]	Mittelwert[Å]			
C-CH	1,51(2)-1,59(2)	1,529			
<i>Nal</i> -C	1,25(2)-1,83(2)	1,518			
C-C	1,24(2)-1,71(1)	1,507			
<i>M-L</i>	2,482(3)-2,251(2)	2,504			
	Bereich [°]	Mittelwert [°]			
Winkel	103,90(9)-112,4(1)	109,39			

Die Bindungslänge zum Br<sup>3+</sup> ist hingegen mit 2,9651(3) Å deutlich länger als bei LEE *et al.*<sup>[168]</sup> In BuDAB-Cd sind die C-N-Bindungslängen zum an das Cadmiumatom koordinierten Stickstoffatom mit 1,477 Å kürzer als z.B. die C-N-Bindungslängen für das ans Manganatom koordinierte Stickstoffatom in BuDAB-Mn. Dennoch lässt sich auch hier der Einfluss einer partiell positiven Ladung auf die Bindungslängen am zum Cadmiumatom koordinierten Stickstoffatom diskutieren. Der Abstand von Cd1-N1 beträgt 2,480(2) Å. Die weiteren Bindungslängen sind in Tab. 3-21 aufgelistet. Die *intra*- (vier) und *inter*-molekularen (acht) C-H...Br WBBs sind schwach.<sup>[132]</sup> Der mittlere *D...A*-Abstand beträgt 3,763 Å. Der Schmelzpunkt von BuDAB-Mn liegt bei 139 °C und der von BuDAB-Cd bei 188 °C. Trotz schwächerer WBB und einer schwächeren Metall-Ligand-Bindung ist durch die Dimerisierung in BuDAB-Cd der Schmelzpunkt erhöht.

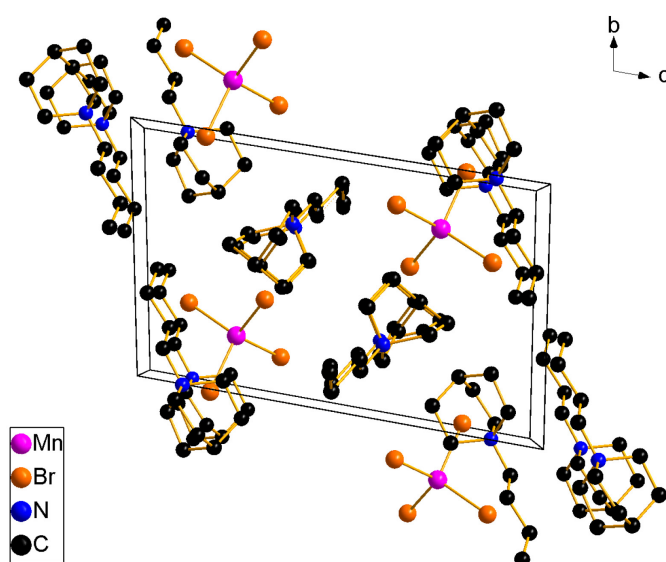
### 3.2.1.3 (ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>] – Ein Intermezzo

Chinuclidin, 1-Azabicyclo[2.2.2]octan oder ABCO ist wie DABCO eine bicyclische Verbindung, bei der nur ein Stickstoff im Molekül vorliegt, statt wie bei DABCO zwei. Im Rahmen dieser Arbeit konnte bei der Umsetzung von (1-Butyl-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (kurz (ButylABCO)Br) mit MnBr<sub>2</sub> in MeCN bei 80 °C die Verbindung (ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>] erhalten werden. Die Strukturformel von 1-Butyl-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan ist in Schema 3-2

auf Seite 51 zu finden. Für die Synthese des Edukts werden Chinuclidin und Brombutan in EtOH gelöst und für vier Tage bei RT gerührt. Der entstandene weiße Feststoff ist hygroskopisch. (ButylABCO)Br wurde z.B. von KELLETT & HITE sowie PURSE *et al.* beschrieben.<sup>[169,170]</sup>

(ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>] kristallisiert in der triklinen RG  $P\bar{1}$ . Dabei liegen zwei (ButylABCO)-Kationen und ein [MnBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion vor. Das Anion wurde in verschiedenen Verbindungen veröffentlicht und findet z.B. Anwendung in Dioden, die grünes Licht emittieren.<sup>[167,171,172]</sup> Die Bromidoliganden bilden einen leicht verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder um Mangan. Das Packungsbild ist in Abb. 3-36 zu finden. Das Anion ist auf zwei Lagen fehlgeordnet. Die Winkel liegen zwischen 103,9(1)° für Br3A-Mn1A-Br1A und 112,4(1)° für Br4A-Mn1A-Br2A.

Die Mn-Br-Bindungslängen liegen im Mittel bei 2,504 Å und sind damit sehr ähnlich zu den Bindungslängen in (EAdIm)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>] (siehe 3.4.1) mit 2,5088 Å.<sup>[173]</sup> Von den zwei Kationen ist



**Abb. 3-36:** Packungsbild von (ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>]. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

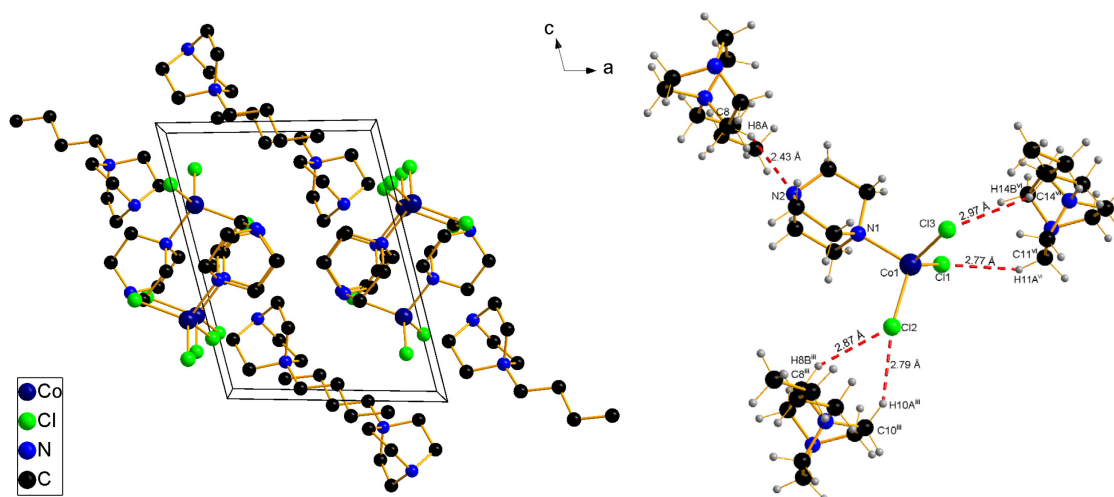
das zweite, um N2, auf mehreren Lagen fehlgeordnet. Im ersten Kation (nicht fehlgeordnet) ist das alkylierte N1, das eine positive Ladung trägt, im Mittel mit 1,509 Å an die nächsten CH<sub>2</sub>-Gruppen gebunden. Die Bindungslänge ist dadurch vergleichbar mit DABCO-Verbindungen (siehe z.B. Tab. 3-21). Das dreifach gebundene C7 und die CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindungen im Ring zeigen Bindungslängen von im Mittel 1,520 Å (C7) und 1,528 Å (Ring). N2 liegt auf zwei Lagen fehlgeordnet vor, sodass von zwei leicht gegeneinander verschobenen Molekülen gesprochen

werden kann. Alle vier am N2A bzw. N2B gebundenen CH<sub>2</sub> sind fehlgeordnet. Dadurch sind die Bindungslängen sehr unterschiedlich. Im Mittel liegen die Bindungen bei 1,51 Å, variieren aber stark. Die kürzeste Bindung ist zwischen N2A-C14A mit 1,24(2) Å zu finden und die längste ist zwischen N2B-C14B mit 1,71(1) Å bestimmt worden. Im Ring selber sind die CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindungen ebenfalls sehr unterschiedlich. Diese liegen im Mittel bei 1,51 Å, aber variieren stark zwischen 1,25(2) Å für C14B-C15B und 1,83(2) Å für C14A-C15A. Auch das dreifachgebundene C18 ist auf zwei Lagen fehlgeordnet. So lassen sich hier Bindungen zwischen 1,51(2) Å für C17A-C18A, bis 1,59(2) Å für C15A-C18A finden. Im Mittel liegen diese

bei 1,53 Å und sind damit länger als im Kation um N1. Siehe auch Tab. 3-21. Die neun WBB in dieser Verbindung sind äußerst schwach und liegen zwischen 3,747(7) Å für C1-H1B $\cdots$ Br3B<sup>ii</sup> ( $\angle(C-H\cdots Br) = 161^\circ$ ) (ii = -x, -y, -z+1) und 4,008(4) Å für C3-H3A $\cdots$ Br2A<sup>iii</sup> ( $\angle(C-H\cdots Br) = 156^\circ$ ) (iii = -x+1, -y, -z+1). Der Schmelzpunkt der Verbindung befindet sich oberhalb von 250 °C.

### 3.2.1.4 (ButylDABCO)[(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co]

Für die Synthese der Verbindung (ButylDABCO)[(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co] wurde ein Eduktgemisch aus (ButylDABCO)Cl mit Resten an DABCO verwendet. Das Eduktgemisch wird mit CoCl<sub>2</sub> in MeCN für mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Blaue Einkristalle werden durch Eindiffundieren von EtOAc oder Et<sub>2</sub>O in die Reaktionslösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen RG  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit liegt ein (ButylDABCO)-Kation und ein [(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co]<sup>-</sup>-Anion vor. Eine vergleichbare Verbindung ist [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Co], welche von LUACHAN *et al.* 2009 beschrieben wurde.<sup>[85]</sup> Die Ladungssituation im Anion kann wie folgt skizziert werden: Am zum Stickstoff koordinierten Cobaltatom und am Stickstoffatom selbst liegt eine partiell positive Ladung vor. Die Chloratome können als Chloride angesehen werden, sodass das Anion einfach negativ geladen ist. Der Abstand zwischen Co1-N1 beträgt 2,0616(8) Å. Er ist damit im Bereich von Co-N Abständen mit N-Heterocyclischen Liganden bzw. tertiären Aminen (für tertiäre Amine 2,080 Å).<sup>[131]</sup>



**Abb. 3-37:** Packungsbild von (ButylDABCO)[(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co] (li) u. Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt sind die H $\cdots$ A-Abstände, verwendete Symmetriepoperatoren (re): iii = -x+1, -y, -z+1; vi = -x+2, -y+1, -z+1.

Die Co-Cl-Abstände sind im Mittel 2,2627 Å lang und damit z.B. ähnlich zu den Bindungslängen in HTMG-CoI (mit  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , siehe 3.1.1.3). Der Koordinationspolyeder um das zentrale Cobaltatom stellt einen nur schwach verzerrten Tetraeder dar. Die Winkel liegen zwischen  $105,29^\circ$  für N1-Co1-Cl11 und  $114,49^\circ$  für Cl2-Co1-Cl3. Die Bindungen an den nicht koordinierten N2 und N3 sind durch das freie Elektronenpaar im Mittel 1,472 Å für N3 und 1,469 Å für N2 lang und damit relativ kurz. Am partiell positiv geladenen N1 (zum Cobalt koordiniert) sind die Bindungen im Mittel 1,489 Å lang. Die längsten Bindungen sind am alkylierten N4 mit 1,510 Å im Mittel zu finden (siehe Tab. 3-22). Auch hier kann der Unterschied zwischen Stickstoffatomen mit freiem Elektronenpaar bzw. mit partiell positiver Ladung oder ganzer Ladung diskutiert werden. In BuDAB-Co liegen elf schwache, *inter*-molekulare WBB vor, wobei die kürzesten WBB zwischen den DABCO-Einheiten mit  $3,273(1)$  Å ( $\angle(\text{C-H}\cdots\text{N}) = 143^\circ$ ) für C8-H8A $\cdots$ N2 liegen. Im Mittel beträgt der *D* $\cdots$ *A*-Abstand für die C-H $\cdots$ Cl WBB 3,698 Å.

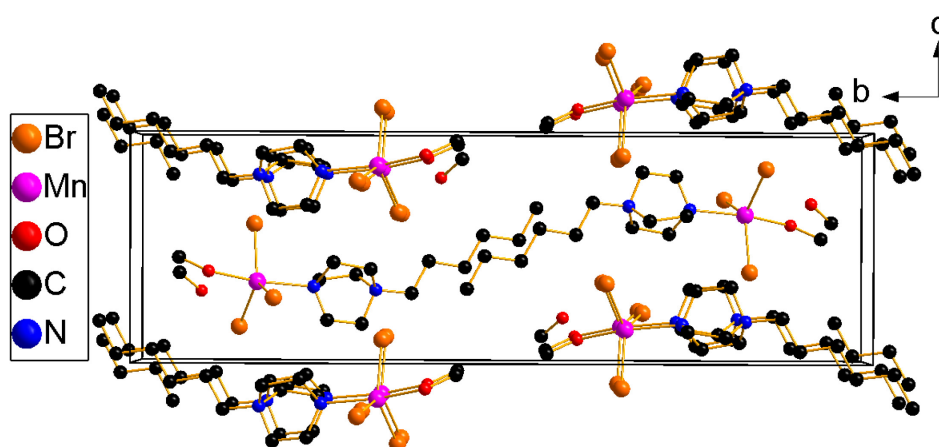
**Tab. 3-22:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (ButylDABCO)[(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Nur Co-Cl Abstände, aber alle Winkel.

<b>(ButylDABCO)[(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co]</b>		
	Bereich[Å]	Mittelwert[Å]
N-C(M)	1,486(1)-1,491(1)	1,489
N-C( <i>frei</i> )	1,468(1)-1,475(1)	1,471
Nal-C	1,507(1)-1,514(1)	1,510
C-C	1,539(1)-1,549(1)	1,544
<i>M-L</i>	2,2545(5)-2,2687(5)	2,2627
	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	105,29(3)-114,49(2)	109,38

### 3.2.1.5 [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] · MeOH und [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni]

Durch die Umsetzung von (HexylDABCO)Br mit MnBr<sub>2</sub> bzw. NiBr<sub>2</sub> in MeOH bei 80 °C werden zwei Verbindungen erhalten. Die beiden Verbindungen [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] · MeOH und [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni] kristallisieren in der monoklinen RG  $P2_1/n$ . (HexylDABCO)Br wurde z.B. von TURGUŁA *et al.* beschrieben.<sup>[166]</sup> Einkristalle, von der Nickel-Verbindung blau und farblose von der Mangan-Verbindung, werden durch das Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in den gelösten Stoff erhalten. Der Schmelzpunkt von HexDAB-Mn liegt bei 117°C, während sich HexDAB-Ni ab ca. 250 °C zersetzt. In HexDAB-Mn liegt ein auf zwei Lagen fehlgeordnetes *co*-kristallines MeOH vor. Wie auch in BuDAB-Mn ist das Manganatom in HexDAB-Mn fünffach koordiniert: drei Bromidoliganden, ein MeOH und die HexDABCO-Einheit. Die (MnBr<sub>3</sub>)-Einheit bildet eine nahezu planare Ebene. Die Winkel

zwischen den Atomen liegen zwischen  $113,08(1)^\circ$  (Br3-Mn1-Br1) und  $128,45(1)^\circ$  (Br2-Mn1-Br1). Die DABCO-Einheit liegt nahezu rechtwinklig dazu, mit Winkeln zwischen  $87,27(2)^\circ$  (N1-Mn1-Br1) und  $93,80(2)^\circ$  (N1-Mn1-Br3). Das MeOH ist zu einem Bromidoliganden geneigt. Die Winkel liegen zwischen  $82,24(3)^\circ$  für O1-Mn1-Br1 und  $98,98(4)^\circ$  für O1-Mn1-Br3. Der O1-Mn1-N1 Winkel ist mit  $166,26(4)^\circ$  kleiner als der z.B. in BuDAB-Mn ( $170,8(2)^\circ$ ). Die Bromatome sind zwischen  $2,5221(3) \text{ \AA}$  (Mn1-Br3) und  $2,5760(4) \text{ \AA}$  (Mn1-Br1) an das Manganatom gebunden.



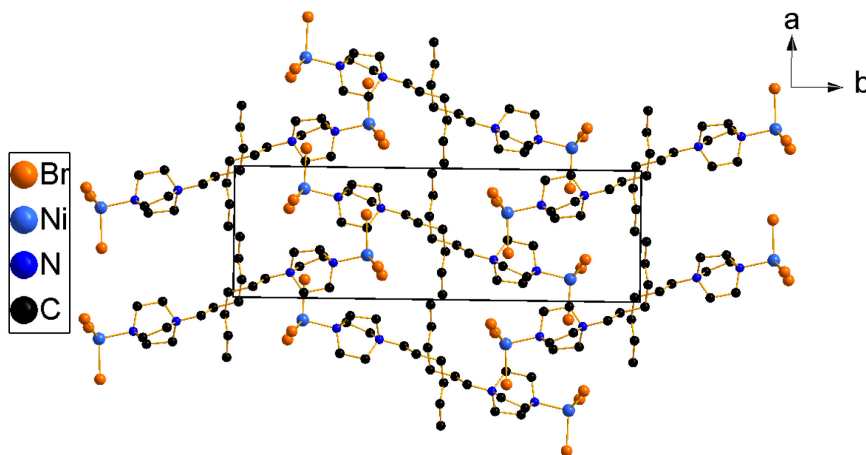
**Abb. 3-38:** Packungsbild von  $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}] \cdot \text{MeOH}$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

**Tab. 3-23:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}] \cdot \text{MeOH}$  und  $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3\text{Ni}]$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Nur Mn-Br und Ni-Br Abstände, aber alle Winkel.

	HexDAB-Mn		HexDAB-Ni	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
N-C	1,485(2)-1,487(2)	1,486	1,487(4)-1,489(3)	1,488
<i>Nal</i> -C	1,509(2)-1,513(2)	1,511	1,529(4)-1,542(4)	1,536
C-C	1,535(2)-1,538(2)	1,537	1,504(4)-1,517(4)	1,510
<i>M-L</i>	2,5221(3)-2,5760(4)	2,5545	2,3567(6)-2,3953(6)	2,3797
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	82,24(3)-128,45(1)	100,21	100,58(7)-119,90(2)	108,90

Sie sind damit wie auch in BuDAB-Mn (mit  $2,531 \text{ \AA}$ ) etwas kürzer als die mittleren tabellierten Werte für Mn-Br-Bindungen ( $2,588 \text{ \AA}$ ).<sup>[131]</sup> Das MeOH ist mit  $2,204(1) \text{ \AA}$  näher am Mangan gebunden als die DABCO-Einheit mit  $2,358(1) \text{ \AA}$ . Im DABCO sind die N-CH<sub>2</sub>-Bindungen am alkylierten Stickstoffatom mit  $1,511 \text{ \AA}$  durch die positive Ladung länger als die  $1,486 \text{ \AA}$  langen Bindungen des am Mangan koordinierten Stickstoffatoms, an dem eine partiell positive Ladung sitzt (siehe Tab. 3-23). Die Moleküle von HexDAB-Ni zeigen die gleiche Packung wie von

HexDAB-Mn (siehe Abb. 3-39). Auffällig ist allerdings, dass die Hexylkette ab dem dritten Kohlenstoffatom in Richtung der kristallographischen *a*-Achse abknickt. Die Bindung von C8 zu C9 (drittes Kohlenstoffatom in der Kette) ist mit 1,538(5) Å die längste Bindung in der Hexylkette.



**Abb. 3-39:** Packungsbild von [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni]. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse.

In HexDAB-Ni bilden die Liganden um Nickel ein verzerrt tetraedrisches Koordinationspolyeder. Dabei ist DABCO mit 2,042(2) Å an das Nickel koordiniert. Die Bindungslängen zu den Bromatomen sind mit 2,3567(6) Å (Ni1-Br3) bis 2,3953(6) Å (Ni1-Br1) länger als Literaturwerte für ein vierfach koordiniertes Nickelatom (2,341 Å).<sup>[131]</sup> Die Bromidoliganden haben zum DABCO-Stickstoff Winkel von circa 102,1°, während die Winkel zwischen den Bromatomen zwischen 112,72(2)° (Br3-Ni1-Br2) und 119,90° (Br3-Ni1-Br1) liegen. Im DABCO macht sich erneut die partiell positive Ladung am Ni-koordinierten Stickstoff bemerkbar. Mit 1,488 Å sind im Mittel die N-CH<sub>2</sub>-Bindungen kürzer als die am positiv geladenen Stickstoff mit der Alkylkette, die im Schnitt 1,510 Å lang sind (siehe Tab. 3-23). Die 19 WBB in HexDAB-Mn sind mäßig-stark bis schwach. Es liegen neben *inter*- auch *intra*-molekulare H-Brücken vor. Die kürzesten H-Brücken liegen zwischen dem koordinierten und dem *co*-kristallinen MeOH vor, z.B. mit 2,657(9) Å für O1-H1...O2B<sup>i</sup> (<(O-H...O) = 173°) (*i* = *x*+1/2, -*y*+1/2, *z*+1/2). Die C-H...Br WBB sind schwächer und der mittlere *D*...*A*-Abstand beträgt 3,750 Å. In HexDAB-Ni liegen elf schwache C-H...Br WBB vor, mit einem mittleren *D*...*A*-Abstand von 3,782 Å.

### 3.2.1.6 [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] und [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]

Bei der Umsetzung von (HeptylDABCO)Br mit MnBr<sub>2</sub> bzw. CdBr<sub>2</sub> in MeOH bei 80 °C konnten zwei neutrale Metallkomplexverbindungen erhalten werden. Das (HeptylDABCO)Br wurde von

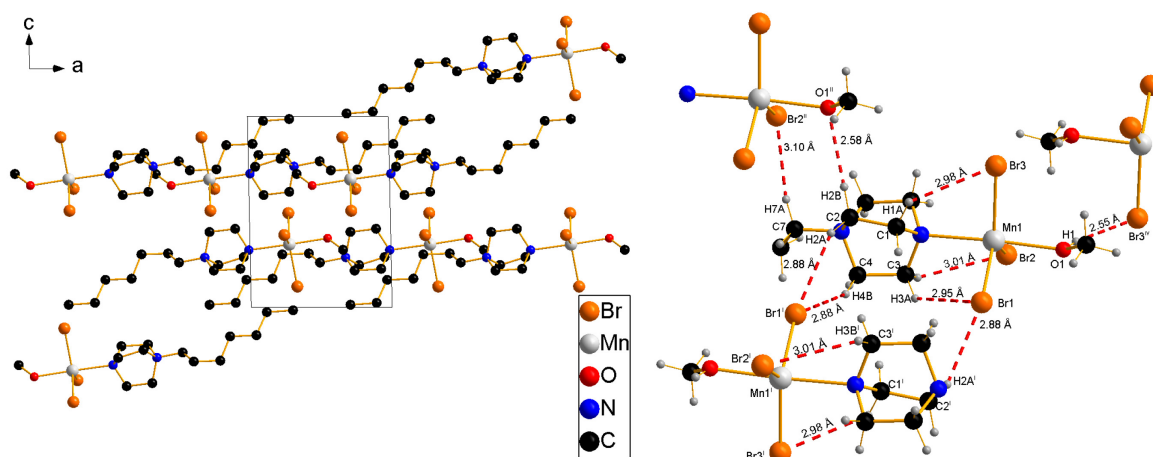
YARINICH *et al.* beschrieben.<sup>[174]</sup> Farblose Kristalle von [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd] kristallisieren an der Glaswandung des Reaktionsgefäßes, während die ebenfalls farblosen Kristalle von [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] durch langsames Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in Lösung erhalten werden. HepDAB-Mn kristallisiert in der triklinen RG  $P\bar{1}$ . Das Manganatom ist fünffach koordiniert: mit drei Bromidoliganden, die in einer nahezu trigonal-planaren Koordinationsumgebung vorliegen, einem MeOH und der HeptylDABCO-Einheit, die nahezu senkrecht dazu liegen. HepDAB-Mn ist vergleichbar zu BuDAB-Mn und HexDAB-Mn aufgebaut. Der Winkel zwischen N1-Mn1-O1 beträgt 175,43(5)°. Dabei sind die Winkel zwischen N1-Mn1 und den Bromatomen annähernd gleich und liegen zwischen 90,20(4)° (N1-Mn1-Br2) und 91,25(4)° (N1-Mn1-Br1). Die Winkel zwischen MeOH und Mn-Br variieren dafür stärker. Br3 ist mit 92,92(4)° leicht vom MeOH weggeneigt, während Br2 mit 85,85(4)° zum O1 geneigt ist. Die Winkel zwischen Mn1 und den Bromatomen liegen zwischen 117,55(1)° (Br3-Mn1-Br1) und 122,35(2)° (Br3-Mn1-Br2). Die Bromatome sind im Mittel mit 2,547 Å an das zentrale Manganatom gebunden. Die Bindung zum Sauerstoffatom ist mit 2,224(2) Å kürzer als die Bindung zum DABCO-Stickstoffatom mit 2,358(2) Å. Der Diederwinkel zwischen den Bromatomen über Mn1 und N1 zu den CH<sub>2</sub> des DABCO liegt jeweils bei circa 60° und bildet somit eine gestaffelte Konformation nach NEWMAN.<sup>[165]</sup> Das gleiche gilt für die Methylgruppe des MeOH, welche ebenfalls gestaffelt zu Br1 und Br3 steht. Hier variieren die Diederwinkel aber mit 54,99(1)° (C14-O1-Mn1-Br3) und 62,53(1)° (C14-O1-Mn1-Br1). Im DABCO selbst ist der bereits beschriebene Trend zu entdecken, dass die N-CH<sub>2</sub>-Bindung zum alkylierten Stickstoffatom mit 1,509 Å im Mittel durch die positive Ladung länger ist als die Bindung zum Metall koordinierten Stickstoff mit 1,482 Å, da das Stickstoffatom eine partiell positive Ladung trägt (siehe Tab. 3-24).

**Tab. 3-24:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] und [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Nur Mn-Br und Cd-Br Abstände, aber alle Winkel.

	HepDAB-Mn		HepDAB-Cd	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
N-C	1,480(2)-1,484(2)	1,482	1,475(4)-1,481(5)	1,479
<i>Nal</i> -C	1,505(2)-1,512(2)	1,509	1,501(4)-1,510(4)	1,506
C-C	1,530(3)-1,534(3)	1,531	1,524(4)-1,535(4)	1,529
<i>M-L</i>	2,5418(6)-2,5527(5)	2,5471	2,5407(4)-2,5770(5)	2,5555
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	85,85(4)-122,35(2)	100,01	100,37(6)-121,42(2)	108,76

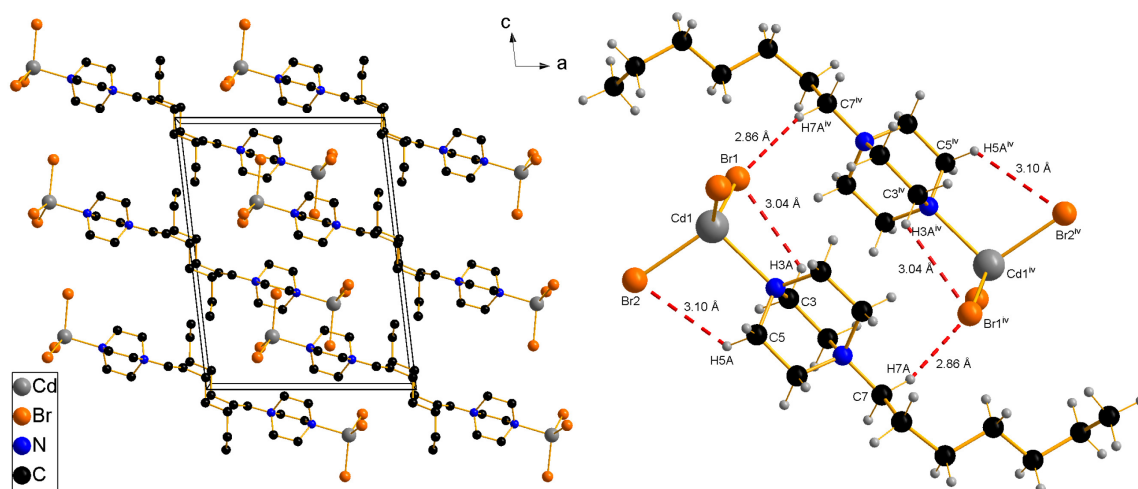
Die Verbindung (HeptylDABCO)[CdBr<sub>3</sub>] kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/c$ . Eine [CdBr<sub>3</sub>]-Einheit ist dabei an das nicht alkylierte Stickstoffatom vom HeptylDABCO koordiniert.

Im Packungsbild von HepDAB-Cd (siehe Abb. 3-41) ist zu erkennen, dass die Alkylketten am zweiten Kohlenstoffatom der Alkylkette (C8) abknickt, sodass eine Art „Treppe“ in Richtung der kristallographischen *c*-Achse entsteht.



**Abb. 3-40:** Packungsbild von  $[(\text{HeptylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt ist der  $\text{H}\cdots\text{A}$  Abstand, verwendete Symmetrieoperatoren (re): i =  $-x, -y+1, -z$ ; ii =  $x-1, y, z$ ; iv =  $-x+1, -y, -z+1$ .

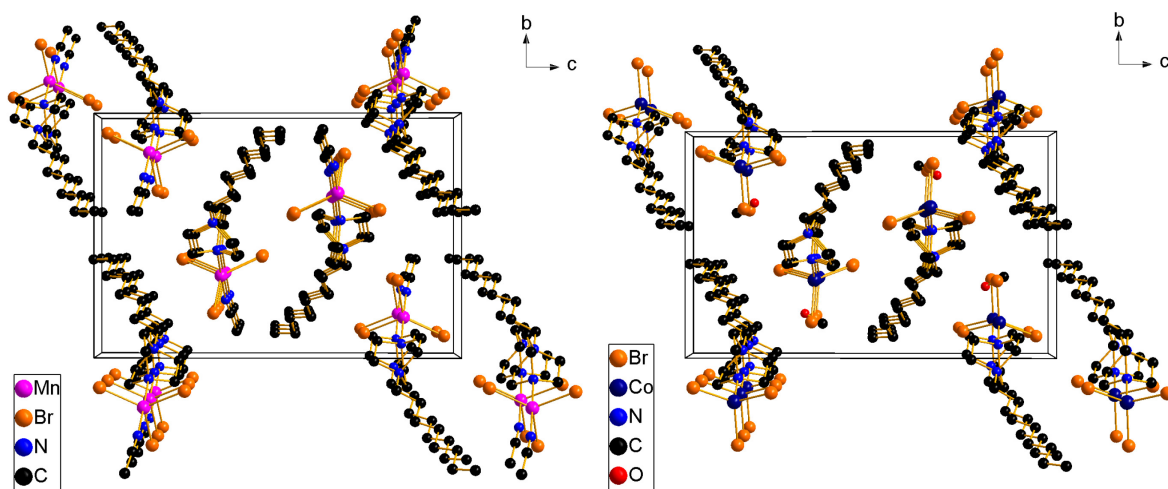
Es liegen jeweils C8 und C11<sup>i</sup>, C9 und C10<sup>i</sup>, C10 und C9<sup>i</sup> und C11 und C8<sup>i</sup> von zwei Molekülen in der kristallographischen *b*-Richtung in einem Strang nebeneinander vor. Sie haben einen Abstand von circa 4 Å. Die Bromidoliganden sind zwischen 100,37(6)° (N1-Cd1-Br1) bis 102,36(6)° (N1-Cd1-Br3) von der DABCO-Einheit weggeneigt. Zwischen den Bromatomen ist ein Winkel von 112,23(1)° für Br1-Cd1-Br2, bis 121,42(2)° für Br3-Cd1-Br1 zu finden. Der Abstand zwischen Cd1-N1 beträgt 2,367(3) Å. Die Bindungslängen der Bromatome betragen im Mittel 2,556 Å. Die Bindungslängen im DABCO sind in Tab. 3-24 zu finden. In beiden Verbindungen sind schwache, *inter*- und *intra*-molekulare WBB vorhanden. Die *intra*-molekularen WBB sind dabei deutlich stärker als die *inter*-molekularen. Die WBB in HepDAB-Mn sind etwas stärker durch das koordinierte MeOH. Die 13 H-Brücken liegen im Bereich von 3,260(2) Å ( $\langle \text{O-H}\cdots\text{Br} \rangle = 162(3)^\circ$ ) für O1-H1 $\cdots$ Br3<sup>iv</sup> (iv =  $-x+1, -y, -z+1$ ), bis 3,970(2) Å für C7-H7A $\cdots$ Br2<sup>ii</sup> ( $\langle \text{C-H}\cdots\text{Br} \rangle = 149^\circ$ ) (ii =  $x-1, y, z$ ). In HepDAB-Cd liegen sechs schwache C-H $\cdots$ Br WBB vor, die im Mittel 3,773 Å lang sind. Die sehr schwachen WBB in der Verbindung sorgen dafür, dass ein Schmelzpunkt von 58 °C gemessen werden konnte. In der flüssigen Phase kann hier von einer ionischen Flüssigkeit gesprochen werden, da wir davon ausgehen, dass die Ketten aufbrechen. Der Schmelzpunkt von HepDAB-Mn wurde mit 122 °C bestimmt.



**Abb. 3-41:** Packungsbild von [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd] (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt ist der H···Akzeptor Abstand, verwendete Symmetrieelemente (re):  $iv = -x+1, -y+1, -z+1$ .

### 3.2.1.7 Mn-, Co- und Ni-Bromido-Komplexe mit (OctylDABCO)-Liganden

Drei Metallkomplexverbindungen konnten durch die Umsetzung von (OctylDABCO)Br mit MnBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub> und NiBr<sub>2</sub> synthetisiert werden. (OctylDABCO)Br wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben.<sup>[164,166,175]</sup> Die Verbindungen mit MnBr<sub>2</sub> und CoBr<sub>2</sub> kristallisieren *iso*-typisch in der RG  $P2_1/c$ , und die Verbindung mit NiBr<sub>2</sub> kristallisiert in der orthorhombischen RG  $P2_12_12_1$ . [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeCN)Mn] wird durch die Reaktion von (OctylDABCO)Br mit MnBr<sub>2</sub> in MeCN bei RT hergestellt. Farblose Einkristalle werden durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung erhalten. Im Packungsbild in Abb. 3-42 ist zu erkennen, dass jeweils zwei Moleküle in der *b-c*-Ebene ein „Oval“ bilden. Die CH<sub>3</sub>-Gruppe vom MeCN liegt der CH<sub>3</sub>-Gruppe der Octylkette mit einem Abstand von circa 3,77 Å in kristallographischer *c*-Richtung gegenüber. Es liegt ein fünffach koordiniertes Manganatom vor. Neben drei Bromidoliganden und der OctylDABCO-Einheit ist ein MeCN koordiniert. MeCN ist mit 2,303(2) Å etwas näher an die [MnBr<sub>3</sub>]-Einheit gebunden als die DABCO-Einheit mit 2,366(2) Å. Beide stehen ungefähr 90° versetzt zu der zentralen Einheit und der Winkel zwischen N3-Mn1-N1 beträgt 178,95(6)°. Die Bromatome sind im Winkel von 112,91(1)° (Br3-Mn1-Br1) bis 126,28(1)° (Br2-Mn1-Br3) zueinander angeordnet. Die Mn-Br Bindungslängen sind vergleichbar denen in BuDAB-Mn mit 2,531 Å. Gleiches gilt für die Bindungslängen in der DABCO-Einheit (siehe Tab. 3-25).

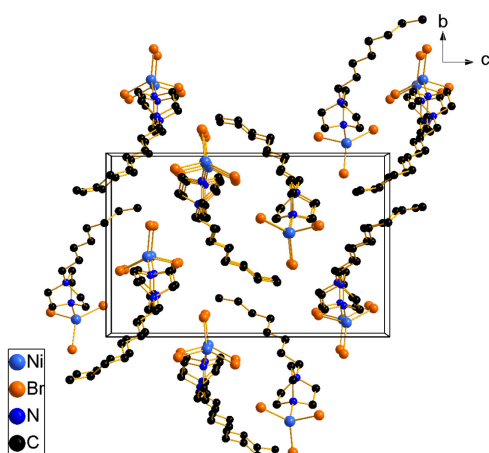


**Abb. 3-42:** Packungsbild von  $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeCN})\text{Mn}]$  (li) und  $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Co}] \cdot \text{MeOH}$  (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

**Tab. 3-25:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeCN})\text{Mn}]$ ,  $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Co}] \cdot \text{MeOH}$  und  $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Ni}]$ .  $M-L$ : Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Nur Mn-Br, Co-Br und Ni-Br Abstände, aber alle Winkel.

<b>OctDAB-Mn</b>		<b>OctDAB-Co</b>		
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
N-C	1,480(2)-1,483(2)	1,482	1,488(2)-1,493(2)	1,491
$Nal-C$	1,506(2)-1,511(2)	1,509	1,506(2)-1,513(2)	1,510
C-C	1,535(3)-1,539(3)	1,536	1,537(2)-1,543(2)	1,540
$M-L$	2,5306(4)-2,5326(4)	2,5314	2,3914(4)-2,3964(4)	2,3946
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	87,44(5)-126,28(1)	100,00	103,02(3)-119,22(1)	109,26
<b>OctDAB-Ni</b>				
	Bereich[Å]	Mittelwert[Å]		
N-C	1,484(5)-1,488(5)	1,486		
$Nal-C$	1,499(5)-1,513(5)	1,505		
C-C	1,530(6)-1,535(6)	1,533		
$M-L$	2,3618(8)-2,3785(8)	2,3729		
	Bereich [°]	Mittelwert [°]		
Winkel	101,1(1)-128,77(3)	108,82		

In  $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Co}]$  liegt neben dem neutralen Metallkomplex noch ein *co*-kristallines MeOH vor. Das Cobaltatom ist vierfach koordiniert, mit drei Bromidoliganden und der (OctDABCO)-Einheit. Im Packungsbild ist eine fast identische Packung zum obigen OctDAB-Mn zu erkennen (siehe Abb. 3-42). Auch hier bilden zwei in entgegengesetzter Orientierung angeordnete Moleküle in der  $b$ - $c$ -Ebene eine Art „Oval“. Zwischen Br1 und C12B‘,



**Abb. 3-43:** Packungsbild von  $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Ni}]$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

dem sechsten Kohlenstoffatom der Octankette des benachbarten Moleküls, sind Abstände von minimal 3,33 Å zu finden. Von der CH<sub>3</sub>-Gruppe, am Ende der Kette, sind Abstände von minimal 3,45 Å zu finden (Br1-H14B<sup>+</sup>). Die Abstände zwischen Cobalt und Brom sind zwischen 2,3914(4) Å (Co1-Br2) und 2,3964 Å (Co1-Br3) lang und damit etwas länger als Literaturwerte für ein vierfach koordiniertes Cobaltatom (2,2384 Å).<sup>[131]</sup> DABCO ist mit 2,089(1) Å ans Cobalt gebunden und damit im Bereich von z.B. Alkylimidazolen (2,058 Å).<sup>[131]</sup> Durch den sterischen Anspruch des DABCO werden die Bindungen zwischen Brom und Cobalt gestreckt. Die Bindungswinkel sind zum DABCO geringer als der Tetraederwinkel, mit 103,02(3)° (N1-Co1-Br3) und 107,50(3)° (N1-Co1-Br2), und die Winkel

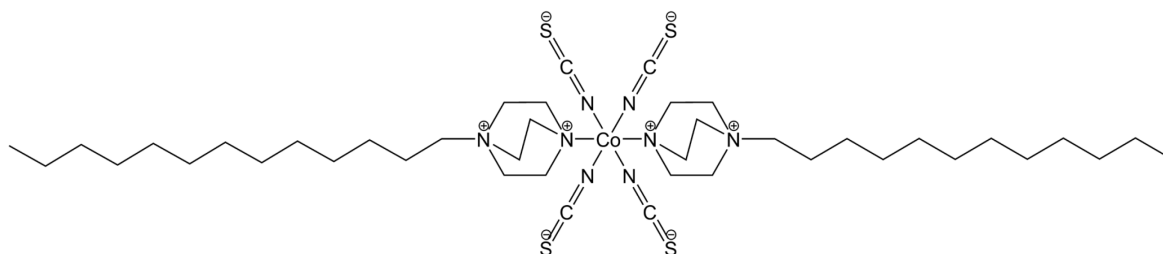
zwischen den Bromatomen mit 110,00(1)° (Br2-Co1-Br1) bis 119,22(1)° (Br1-Co1-Br3) weiter als der Tetraederwinkel. Mit 1,491 Å sind die N1-CH<sub>2</sub>-Bindungen länger als in OctDAB-Mn, was auf eine stärkere Polarisierung des N1 hindeutet (siehe Tab. 3-25).

Die dritte OctylDABCO-Verbindung  $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Ni}]$  kristallisiert orthorhombisch im Gegensatz zu den vorher beschriebenen OctylDABCO-Verbindungen, die monokline Kristalle bilden. Dennoch kann auch hier eine ähnliche Packung und Koordination wie in den beiden anderen Verbindungen beobachtet werden. Die Moleküle bilden in der *b-c*-Ebene ebenfalls eine Art „Oval“, mit dem geringsten Abstand von 3,36 Å vom siebten Kohlenstoffatom der Octylkette (H13B-Br3<sup>+</sup>) und 4,07 Å von der CH<sub>3</sub>-Gruppe (H14B-Br3<sup>+</sup>) zu den Bromatomen der [CdBr<sub>3</sub>]-Einheiten. Die Liganden bilden einen nur schwach verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder um das Nickelatom. Die Winkel von der [NiBr<sub>3</sub>]-Einheit zum DABCO sind sehr gleichmäßig mit circa 101,7°. Die Winkel zwischen den Bromatomen liegen zwischen 108,71(3)° (Br1-Ni1-Br2) und 128,77(3)° (Br3-Ni1-Br2). Der größte Winkel ist zur Alkylkette des benachbarten Moleküls geöffnet. DABCO ist in einem Abstand von 2,042(4) Å zum Nickel koordiniert. Der Abstand ist damit etwas kürzer als z.B. bei OctDAB-Co. Die Bromatome sind im Mittel 2,373 Å entfernt (2,341 Å vierfach koordiniertes Ni(II)).<sup>[131]</sup> Die Bindungslängen in der DABCO-Einheit sind in Tab. 3-25 zu finden. In den drei Verbindungen lassen sich *intra*- und *inter*-molekulare WBB finden, wobei erstere meist etwas stärker sind. Die WBB in OctDAB-Mn sind äußerst schwach im Vergleich zu BuDAB-Mn oder HexDAB-Mn. In der Verbindung liegen elf C-H...Br WBB vor, deren mittlerer D...A-Abstand 3,737 Å beträgt. In OctDAB-Co sind die

WBB durch das *co*-kristalline MeOH etwas stärker. Die elf WBB zählen aber zu den schwachen WBB und liegen in einem Bereich von 3,408(2) Å ( $\angle(C-H\cdots O) = 153^\circ$ ) für C1-H1A $\cdots$ O1, bis 3,967(2) Å ( $\angle(C-H\cdots Br) = 152^\circ$ ) für C4-H4A $\cdots$ Br3<sup>iii</sup> (iii = -x+2, -y+1, -z+1).<sup>[132,133]</sup> Auch in OctDAB-Ni sind nur äußerst schwache C-H $\cdots$ Br WBB vorhanden, die einen mittleren D $\cdots$ A-Abstand von 3,748 Å aufweisen. Die Schmelzpunkte von OctDAB-Mn und OctDAB-Co betragen 91 °C und 97 °C. Sie befinden sich somit in der gleichen Größenordnung. Beide können in der flüssigen Phase als ILs angesehen werden, da nach unserem Verständnis die Kettenstruktur aufbricht. Der Schmelzpunkt von OctDAB-Ni wurde mit 205 °C bestimmt.

### 3.2.1.8 [(DodecylDABCO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>Co]

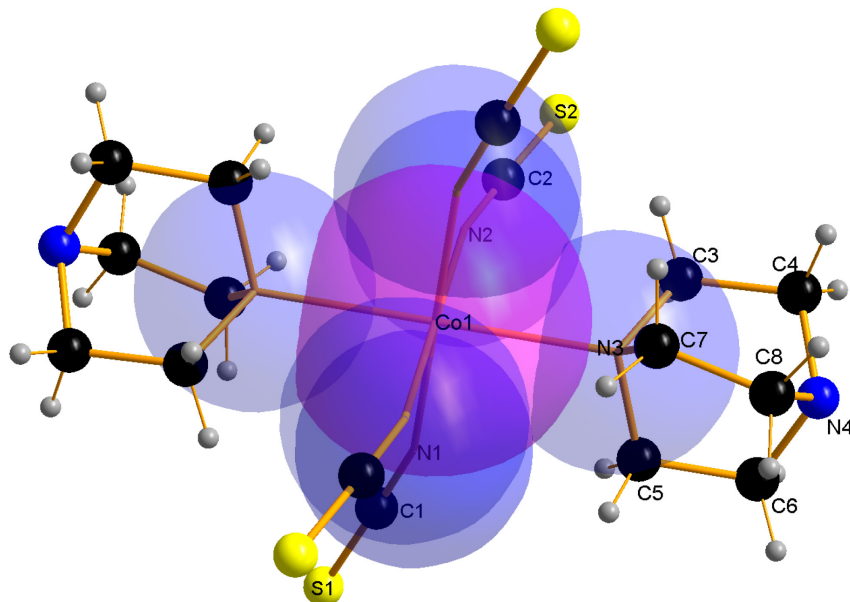
[(DodecylDABCO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>Co] wurde als *IUCrData* Report von unserem Arbeitskreis veröffentlicht.<sup>[176]</sup> DodeDAB-Co wird durch die Umsetzung von (DodecylDABCO)Cl mit K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] in MeCN bei RT dargestellt. Tiefblaue Einkristalle in der triklinen RG  $P\bar{1}$  wurden nach drei Tagen an Luft erhalten. In der asymmetrischen Einheit liegt ein (DodecylDABCO) vor, das an eine halbe [Co(NCS)<sub>4</sub>]-Einheit koordiniert ist. Das Cobaltatom liegt auf einem Inversionszentrum auf den Ecken der Elementarzelle und ist somit symmetrieeerzeugt sechsfach koordiniert.



**Schema 3-3:** Strukturformel der Verbindung [(DodecylDABCO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>Co].

Vier Isothiocyanato-Liganden bilden eine nahezu planare Ebene. Senkrecht dazu sind zwei DABCO-Einheiten jeweils über die nicht alkylierte Seite koordiniert. Das zweite Stickstoffatom der DABCO-Einheit trägt eine Dodecylkette. Die Verbindung ist eine neutrale Metallkomplexverbindung. In Schema 3-3 ist eine Grenzstruktur für die Ladungssituation aufgeführt. Der Bindungsabstand zwischen Cobalt und den Stickstoffatomen der (NCS)-Liganden liegt zwischen 2,073(2) Å (Co1-N1) und 2,090(2) Å (Co1-N2) im Bereich für ein sechsfach koordiniertes Cobalt(II) mit (NCS)-Ligand (2,073 Å).<sup>[131]</sup> Die Bindung zu den DABCO-Einheiten ist verlängert und beträgt 2,350(2) Å (Co1-N3). Dies ist auf den sterischen Anspruch des DABCO zurückzuführen. Um das Cobaltatom wird ein verzerrt oktaedrischer Koordinationspolyeder gebildet. In der Literatur sind viele Verbindungen mit einem von vier (NCS)-Liganden tetraedrisch koordinierten Cobalt zu finden, z.B. in (BMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>].<sup>[34]</sup>

Aber es sind auch Co-N<sub>6</sub> Koordinationen mit vier (NCS)-Liganden und zwei z.B. Aminopyridin- oder Piperazin-Liganden bekannt.<sup>[177,178]</sup>



**Abb. 3-44:** Raumfüllende Darstellung der CoN<sub>6</sub>-Umgebung mit den jeweiligen Van-der-Waals-Radien von 2 Å für Cobalt und 1,55 Å für Stickstoff.

Die DABCO-Einheiten sind um circa 60° gegeneinander verdreht. Eine raumfüllende Darstellung der Cobaltumgebung ist in Abb. 3-44 zu finden. Die Winkel zwischen den (NCS)-Liganden untereinander liegen zwischen 88,95(7)° für N1-Co1-N2<sup>i</sup> (i = -x, -y+2, -z) und 91,05(7)° für N1-Co1-N2. Die jeweiligen Winkel zu den DABCO-Einheiten liegen zwischen 85,89(6)° (N1<sup>i</sup>-Co1-N3) und 94,11(6)° (N1-Co1-N3). Somit wird keine perfekte planare Ebene gebildet. Es werden sechs mäßig-starke bis schwache WBB in der Verbindung ausgebildet. Dabei verbrücken die H-Brücken mit Schwefel als Akzeptor die einzelnen fadenförmigen Stränge der neutralen Komplexverbindung. Die WBB mit Stickstoff als Akzeptor sind dabei alle, bis auf eine, *intra*-molekular. Sie verbrücken die (NCS)-Liganden mit den nächstgelegenen C-Hs der DABCO-Einheiten. Diese liegen im Bereich von 3,060(3) Å (<(C-H...N) = 117°) für C5-H5A...N1, bis 3,755(2) Å (<(C-H...S) = 134°) für C7-H7A...S1<sup>iii</sup> (iii = x-1, y, z). Der Schmelzpunkt von DodeDAB-Co wurde bei 58 °C bestimmt. Die Verbindung kann als IL in der flüssigen Phase angesehen werden, da es nach unserem Verständnis zu einem Aufbrechen der Ketten kommt.

### 3.2.1.9 (DodecylDABCO-H)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O] · MeCN

Bei der Umsetzung von (DodecylDABCO)Cl mit SbCl<sub>3</sub> konnte (DodecylDABCO-H)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O] · MeCN erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls in der triklinen RG  $P\bar{1}$ . Dabei



mit  $92,85(2)^\circ$ . Am protonierten N1 liegt eine positive Ladung vor. Die Bindungslängen im DABCO sind in Tab. 3-26 zu finden. Ausgehend vom  $\mu_2$ -verbrückten Sauerstoff im Anion und vom protonierten N1 werden zwei mäßig-starke WBB ausgebildet, die  $3,186(2) \text{ \AA}$  ( $\langle C-H \cdots O \rangle = 172^\circ$ ) für  $C4-H4A \cdots O1$  bzw.  $3,200(2) \text{ \AA}$  ( $\langle N-H \cdots Cl \rangle = 130(2)^\circ$ ) für  $N1-H1 \cdots Cl4^i$  ( $i = -x+2, -y+1, -z$ ) lang sind. Alle weiteren WBB sind schwache  $C-H \cdots Cl$  WBB mit mittleren  $D \cdots A$ -Abständen von  $3,586 \text{ \AA}$ .

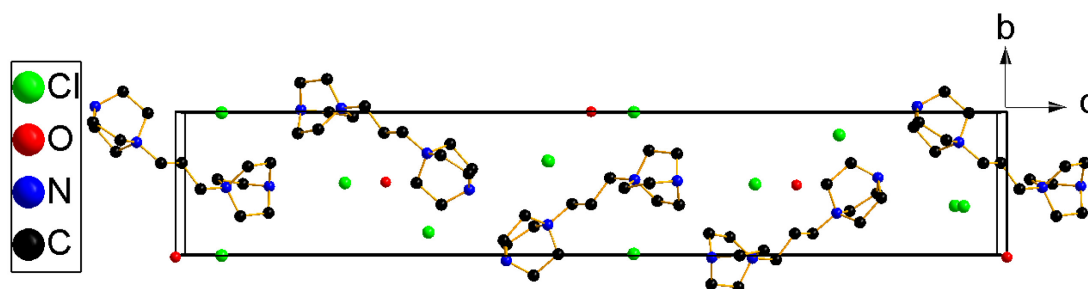
**Tab. 3-26:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $[(\text{DodecylDABCO})_2(\text{NCS})_4\text{Co}]$  und  $(\text{DodecylDABCO-H})[\text{Sb}_2\text{Cl}_6\text{O}] \cdot \text{MeCN}$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Nur Sb-Cl Abstände, aber alle Winkel.

	DodeDAB-Co		DodeDAB-Sb	
	Bereich [ $\text{\AA}$ ]	Mittelwert [ $\text{\AA}$ ]	Bereich [ $\text{\AA}$ ]	Mittelwert [ $\text{\AA}$ ]
N-C	1,474(3)-1,482(2)	1,477	1,497(2)-1,504(2)	1,501
<i>Nal</i> -C	1,500(3)-1,507(2)	1,504	1,503(2)-1,521(2)	1,511
C-C	1,538(3)-1,543(3)	1,540	1,531(2)-1,539(2)	1,535
<i>M-L</i>	2,0720(2)-2,0900(2)	2,0813	2,4193(4)-2,8870(4)	2,5751
	Bereich [ $^\circ$ ]	Mittelwert [ $^\circ$ ]	Bereich [ $^\circ$ ]	Mittelwert [ $^\circ$ ]
Winkel	85,89(7)-94,11(6)	90,00	76,80(1)-92,85(2)	86,47

### 3.2.2 Komplexverbindungen mit über Alkylketten verbrückten DABCO-Einheiten

#### 3.2.2.1 Komplexverbindungen mit (Propyl-di-DABCO)-Kationen

Das im Folgenden verwendete  $(\text{Propyl-di-DABCO})\text{Cl}_2$  wurde z.B. von COHEN *et al.* beschrieben.<sup>[181]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit konnte zusätzlich die Einkristallstruktur der Verbindung, in der zwei DABCO-Einheiten über eine Propylkette verbrückt sind, charakterisiert werden.  $(\text{Propyl-di-DABCO})\text{Cl}_2$  kristallisiert in der tetragonalen RG  $P4_32_12$ .



**Abb. 3-46:** Packungsbild von  $(\text{Propyl-di-DABCO})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

In der asymmetrischen Einheit liegt ein halbes  $(\text{N}_4\text{C}_{15}\text{H}_{30})$ -Kation sowie ein halbes Wassermolekül und ein Chlorid-Ion vor. Das halbbesetzte C8 und das halb besetzte Wasser liegen auf einer zweizählige Drehachse. Die Moleküle sind auf einer vierzähligen

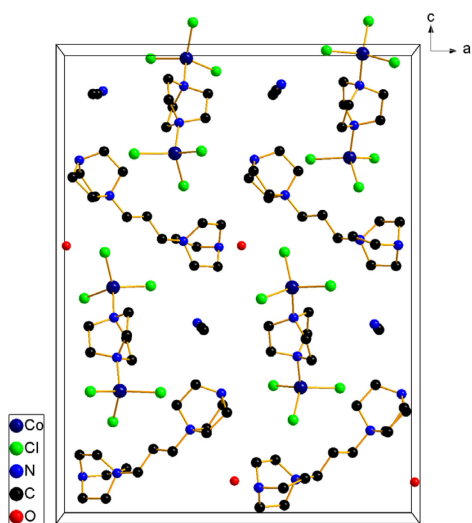
Schraubenachse in Richtung der kristallographischen *c*-Achse angeordnet (siehe Abb. 3-46). Im Kation liegen die N1-CH<sub>2</sub>-Bindungen im Mittel bei 1,470 Å und sind damit etwas länger als in anderen Verbindungen mit einem Abstand von circa 1,46 Å. Dennoch ist zu erkennen, dass ein freies Elektronenpaar am Stickstoff vorhanden und die Bindung dadurch elektronenreicher ist. Auch die CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindungen im DABCO sind mit im Mittel 1,545 Å länger als in vergleichbaren Verbindungen. Das positiv geladene N2 und die Bindungen zu den benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen sind mit 1,511 Å vergleichbar lang zu anderen Verbindungen (siehe Tab. 3-27).

**Tab. 3-27:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (Propyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O und (Propyl-di-DABCO)[Cl<sub>3</sub>Co(DABCO)CoCl<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O · MeCN. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Nur Co-Cl Abstände, aber alle Winkel.

	<b>(Pro-di-DAB)Cl<sub>2</sub></b>		<b>Pro-di-DAB-Co</b>	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
N( <i>M</i> )-C			1,484(6)-1,495(6)	1,491
N( <i>F</i> )-C	1,470(1)-1,470(2)	1,470	1,456(6)-1,478(6)	1,468
Nal-C	1,509(1)-1,516(2)	1,511	1,503(5)-1,513(6)	1,509
C-C	1,543(1)-1,547(2)	1,545	1,527(6)-1,547(6)	1,538
<i>M-L</i>			2,235(1)-2,274(1)	2,262
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel			103,0(1)-115,42(5)	109,36

Die elf WBB in der Verbindung sind durch das Vorhandensein des *co*-kristallinen Wassers mäßig-stark bis schwach und liegen zwischen 3,094(1) Å ( $\angle(O-H \cdots Cl) = 175(2)^\circ$ ) für O1-H1 $\cdots$ Cl1<sup>iii</sup> (iii = *y*-1, *x*, -*z*+1) und 3,764(1) Å ( $\angle(C-H \cdots Cl) = 151^\circ$ ) für C6-H6B $\cdots$ Cl1<sup>i</sup> (i = *y*, *x*, -*z*+1).

Zwei Metallkomplexverbindungen mit (Propyl-di-DABCO)-Einheiten konnten im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden. Die erste Verbindung entsteht durch die Reaktion mit FeBr<sub>3</sub> in MeOH bei 80 °C. Aus der Lösung kristallisieren orange Kristalle in der monoklinen RG *P*2<sub>1</sub> aus. Die gemessene Einkristallstruktur zeigt das Produkt (Propyl-di-DABCO)[Fe<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>O], allerdings liegt eine hohe Restelektronendichte am Fe<sub>2</sub> vor, sodass eine zu hohe Unsicherheit vorliegt und die Verbindung nicht im Detail besprochen werden soll. Dies ist wahrscheinlich auf einen nicht perfekten Einkristall zurückzuführen. Es ist dennoch zu erkennen, dass neben dem zweifach positiv geladenen Kation noch ein zweifach negativ geladenes [Fe<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>O]<sup>2-</sup> vorliegt. Das Anion wurde z.B. von BUSI *et al.* beschrieben.<sup>[182]</sup> Durch die Verwendung von nicht trockenem Lösungsmittel kristallisiert ein  $\mu$ -verbrücktes Sauerstoff ein. Als Nebenprodukt entsteht HCl. In der zweiten Verbindung zeigt sich, dass im Edukt noch ein gewisser Anteil an nicht umgesetzten DABCO vorliegt. Bei der Reaktion von (Propyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> und DABCO mit CoCl<sub>2</sub> in MeCN bei 80 °C kristallisieren blaue Einkristalle an der Glaswandung. Sie haben



**Abb. 3-47:** Packungsbild von (Propyl-di-DABCO)[Cl<sub>3</sub>Co(DABCO)CoCl<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O · MeCN. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

die Zusammensetzung (Propyl-di-DABCO)[Cl<sub>3</sub>Co(DABCO)CoCl<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O · MeCN. Das (Propyl-di-DABCO)-Kation ist zweifach positiv geladen. Das Anion wird durch die zwei [CoCl<sub>3</sub>]-Einheiten gebildet, die an die Stickstoffatome des „freien“ DABCOs koordiniert sind. *Co*-kristallin liegt ein Wassermolekül und ein MeCN vor. Das MeCN ist auf zwei Lagen fehlgeordnet. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen RG *Pna*2<sub>1</sub>. Das Cobaltatom ist mit circa 2,074 Å an das DABCO koordiniert. (Vergleich dazu z.B. BuDAB-Co mit 2,0616(8) Å oder ORPEN *et al.* mit 2,080 Å für tertiäre Amine).<sup>[131]</sup> Das gleiche gilt für die Co-Cl Bindungslängen, die bei 2,262 Å im Mittel liegen. Die Koordinationsumgebung der Cobaltatome ist ein schwach verzerrter tetraedrischer Koordinationspolyeder, mit Winkeln zwischen 103,0(1)° für N2-Co2-Cl5 und 115,42° für Cl4-Co2-Cl5. Die Stickstoffatome mit den freien

Elektronenpaaren (N3 und N6) zeigen N-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen von im Mittel 1,468 Å und sind damit vergleichbar lang zu denen in Pro-di-DAB-Cl. Auch die Bindungen am Stickstoff der verbrückten Einheit (N4 und N5) liegen mit 1,509 Å im gleichen Bereich (siehe Tab. 3-27). Die N-CH<sub>2</sub>-Bindungen der zur (CoCl<sub>3</sub>)-Einheiten koordinierten Stickstoffatomen (N1 und N2) sind 1,491 Å lang und zeigen damit, dass eine partiell positive Ladung an den Stickstoffatomen sitzt. Die 29 WBB sind mäßig-stark bis schwach. Diese liegen im Bereich von 2,841(6) Å ( $\langle(O-H \cdots N) = 168(7)^\circ$ ) für O1-H1 $\cdots$ N3, bis 3,83(2) Å ( $\langle(C-H \cdots Cl) = 153^\circ$ ) für C23A-H23C $\cdots$ Cl6i<sup>v</sup> (*iv* = *x*-1/2, -*y*+1/2, *z*) (*co*-kristallines MeCN). Die mäßig-starken WBB sind auf das *co*-kristalline H<sub>2</sub>O zurückzuführen.

### 3.2.2.2 Komplexverbindungen mit (Butyl-di-DABCO)-Einheiten

Zwei Verbindungen konnten bei der Umsetzung von 1,1'-(Butan-1,4-diyl)bis(4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br<sub>2</sub> mit FeCl<sub>3</sub> und NiBr<sub>2</sub> hergestellt werden. Das Edukt konnte ebenfalls kristallisiert werden. Allerdings ist die Butylkette auf zwei Lagen fehlgeordnet. Es ist zu erkennen, dass die Verbindung zusätzlich an den nicht alkylierten Stickstoffatomen der DABCO-Einheiten protoniert ist. Das Kation ist somit vierfach positiv geladen. Als Anionen liegen vier Bromidionen vor. Die Synthese des Edukts wurde z.B. von SASIDHARAN & BHAUMIK

beschrieben.<sup>[183]</sup> Die Struktur von (Butyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> wurde mittels Pulverdiffraktometrie und Berechnung von GOLI-JOLODAR veröffentlicht.<sup>[184]</sup>

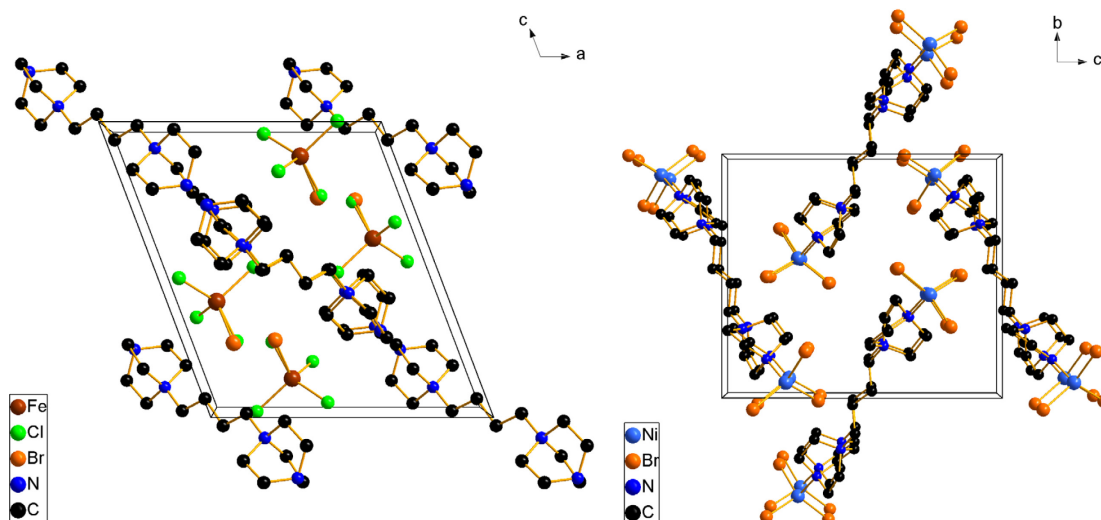
Die erste Verbindung, (Butyl-di-DABCO)[FeCl<sub>3,793(3)</sub>Br<sub>0,207(3)</sub>]<sub>2</sub>, (Gemischtbesetzung: Chlor 0,793(3) und Brom 0,207(3)) kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/n$ . Ein Chloratom ist gemischt besetzt mit einem Bromatom. Bei der Umsetzung von (Butyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> mit FeCl<sub>3</sub> entsteht [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> als Anion und die Verbindung kristallisiert in der triklinen RG  $P\bar{1}$ . Sie ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die hier dargestellte Verbindung wird durch die Umsetzung von (Butyl-di-DABCO)Br<sub>2</sub> mit FeCl<sub>3</sub> in MeOH bei 80 °C erhalten. Aus der Lösung kristallisieren orange Einkristalle in hoher Ausbeute aus. Dabei liegt in der asymmetrischen Einheit eine halbe (Butyl-di-DABCO)-Einheit als Kation und ein [FeCl<sub>3,793(3)</sub>Br<sub>0,207(3)</sub>]<sup>-</sup>-Anion vor. Der Koordinationspolyeder um Eisen ist ein leicht verzerrter Tetraeder. Die drei „nicht gemischt besetzten“ Chloratome sind im Mittel 2,20 Å vom Eisen entfernt und damit im Rahmen für ein vierfach koordiniertes Eisen(III) (2,195 Å).<sup>[131]</sup> Das zu 79,3(3) % besetzte Cl4A ist 2,229(4) Å entfernt und die Bindung somit etwas länger. Das zu 20,7(3) % vorliegende Br1B ist mit einer Entfernung von 2,278 Å an das Eisen gebunden. Die Bindungslänge für Fe(III)-Br liegt bei circa 2,335 Å (vgl. z.B. ABEDI *et al.* mit 2,336 Å).<sup>[185]</sup> Die für Chloride längere und für Bromide kürzere Bindungslänge ist auf die Gemischtbesetzung zurückzuführen. Die Winkel liegen zwischen 106,37(9)° für Cl3-Fe1-Br1B und 113,1(1)° für Cl2-Fe1-Cl4A. Die N-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen am N1 liegen im Mittel bei 1,468 Å und am N2 im Mittel bei 1,508 Å. Hier ist der Einfluss der positiven Ladung am N2 deutlich zu erkennen, während das N1 ein freies Elektronenpaar trägt. Die elf C-H⋯Cl bzw. C-H⋯Br WBB in der Verbindung sind sehr schwach. Die C-H⋯Br WBB sind im Verhältnis schwächer als die C-H⋯Cl WBB, die eine mittleren D⋯A-Abstand von 3,744 Å aufweisen.

**Tab. 3-28:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (Butyl-di-DABCO)[FeCl<sub>3,793(3)</sub>Br<sub>0,207(3)</sub>]<sub>2</sub> und [Br<sub>3</sub>Ni(Butyl-di-DABCO)NiBr<sub>3</sub>]. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. Bindungslängen für Fe-Cl und -Br. Für Bu-di-DAB-Ni nur Ni-Br Abstände, aber alle Winkel.

	Bu-di-DAB-Fe		Bu-di-DAB-Ni	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
N-C	1,463(7)-1,474(5)	1,468	1,486(5)-1,492(5)	1,488
<i>Nal</i> -C	1,507(3)-1,510(3)	1,508	1,496(4)-1,510(5)	1,504
C-C	1,535(4)-1,545(3)	1,538	1,532(5)-1,542(5)	1,537
<i>M-L</i>	2,1930(7)-2,278(5)	2,2218	2,3502(7)-2,3746(7)	2,3657
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	106,37(9)-113,1(1)	109,83	102,15(9)-120,81(3)	109,10

Die zweite Verbindung, [Br<sub>3</sub>Ni(Butyl-di-DABCO)NiBr<sub>3</sub>], kristallisiert in der monoklinen RG  $P2_1/c$  und entsteht durch die Reaktion von (Butyl-di-DABCO)Br<sub>2</sub> mit NiBr<sub>2</sub> in MeOH bei 80 °C.

Dabei koordinieren zwei  $[\text{NiBr}_3]$ -Einheiten an die nicht alkylierten Stickstoffatome des Bu-di-DAB. Die Mitte der Alkylkette liegt auf einem Inversionszentrum, sodass in der asymmetrischen Einheit nur ein  $[(\text{N}_2\text{C}_8\text{H}_{16})\text{NiBr}_3]$ , also eine halbe Komplexeinheit, vorliegt. Es handelt sich um ein Neutalmolekül.



**Abb. 3-48:** Packungsbild von  $(\text{Butyl-di-DABCO})[\text{FeCl}_{3,793(3)}\text{Br}_{0,207(3)}]_2$  (li) u.  $[\text{Br}_3\text{Ni}(\text{Butyl-di-DABCO})\text{NiBr}_3]$  (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li) bzw. *a*-Achse (re).

Die Bromidoliganden sind zwischen  $2,3502(7)$  Å für Ni1-Br2 und  $2,3746(7)$  Å für Ni1-Br3 an das Nickelatom gebunden. Die Bindungslängen sind etwas länger als Literaturwerte für ein vierfach koordiniertes Ni(II) mit Bromidoliganden ( $2,341$  Å).<sup>[131]</sup> Die Bindungslänge zwischen der DABCO-Einheit und dem Nickelatom beträgt  $2,033(3)$  Å (N1-Ni1) (Literaturwert für tertiäre Amine:  $1,957$  Å).<sup>[131]</sup> Diese sind damit jeweils etwas kürzer als die Bindungslängen für HexDAB-Ni und OctDAB-Ni. Die N1-CH<sub>2</sub>-Abstände liegen im Mittel bei  $1,488$  Å und die N2-CH<sub>2</sub>-Abstände liegen im Mittel bei  $1,504$  Å (siehe Tab. 3-28). Am Nickel sind die Bromatome in einem Winkel von  $109,34(3)^\circ$  für Br2-Ni1-Br3, bis  $120,81(3)^\circ$  für Br2-Ni1-Br1 angeordnet. Zum DABCO liegen die Winkel zwischen  $102,15(9)^\circ$  für N1-Ni1-Br2, bis  $105,77(9)^\circ$  für N1-Ni1-Br1. Es sind sowohl drei schwache *intra*- als auch 15 schwache *inter*-molekulare C-H $\cdots$ Br WBB vorhanden.<sup>[132]</sup> Die *intra*-molekularen WBB sind unwesentlich stärker mit einem mittleren *D* $\cdots$ *A*-Abstand von  $3,630$  Å als die *inter*-molekulare mit einem mittleren *D* $\cdots$ *A*-Abstand von  $3,734$  Å.

### 3.2.2.3 Komplexverbindungen mit (Hexyl-di-DABCO)-Kationen

Als weiteres Edukt wurde (1,1'-(Hexan-1,6-diyl)-bis-(4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan))Cl<sub>2</sub> (kurz (Hexyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub>) verwendet. Dieses wurde aus der Reaktion von zwei

Äquivalenten DABCO mit einem Äquivalent 1,6-Dichlorhexan im Rückfluss in MeOH hergestellt. Die Verbindung wurde z.B. von COHEN *et al.* sowie ENGEL *et al.* beschrieben.<sup>[181,186]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit konnte zusätzlich die Struktur von (Hexyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> unter Verwendung der gebildeten Einkristalle aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der RG  $P2_1/n$ . In der asymmetrischen Einheit liegt ein halbe (Hexyl-di-DABCO)-Einheit sowie ein Chlorid-Ion und ein *co*-kristallines H<sub>2</sub>O vor. Die Bindungslängen in der DABCO-Einheit sind in Tab. 3-29 zu finden.

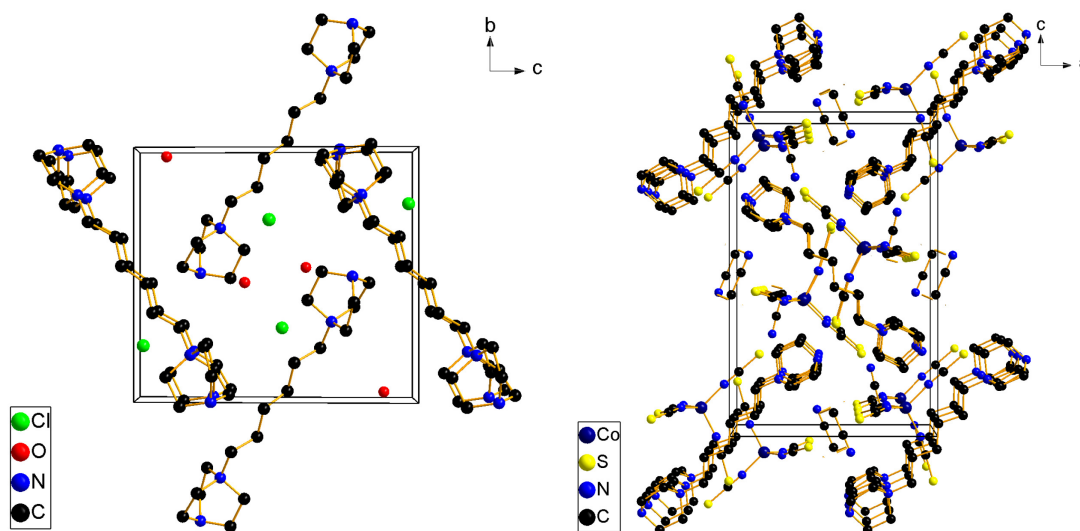
**Tab. 3-29:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (Hexyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> und (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS)<sub>4</sub>] · 2 MeCN. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom.

	<b>(Hexyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub></b>		<b>Hex-di-DAB-Co</b>	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
N-C	1,460(2)-1,466(2)	1,463	1,454(3)-1,457(3)	1,455
<i>Nal</i> -C	1,502(1)-1,507(1)	1,504	1,503(3)-1,510(2)	1,507
C-C	1,529(2)-1,541(2)	1,536	1,535(3)-1,540(3)	1,537
<i>M-L</i>			1,954(3)-1,961(3)	1,956
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel			107,44(8)-112,34(7)	109,44

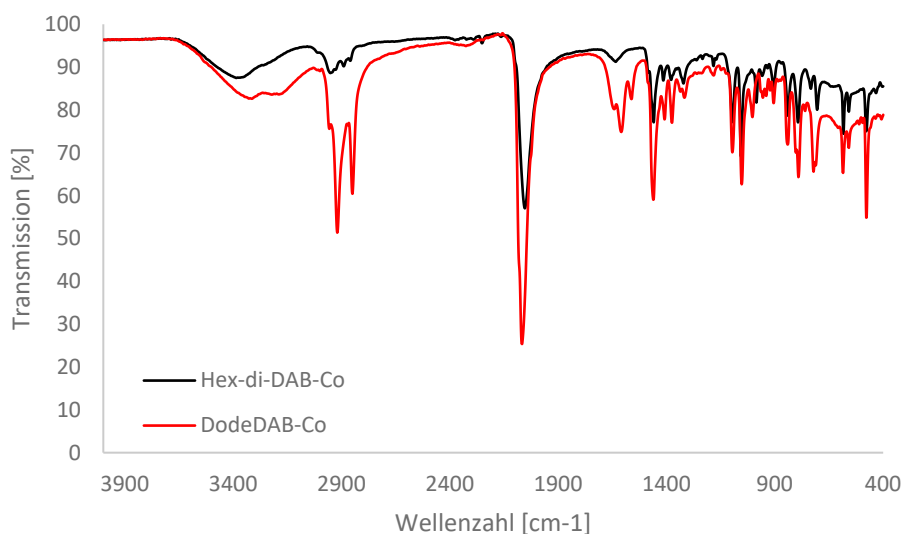
Aufgrund des *co*-kristallinen Wassers sind die vorhandenen neun WBB mäßig-stark bis schwach und liegen im Bereich von 3,187(1) Å ( $\angle(O-H \cdots Cl) = 178(2)^\circ$ ) für O1-H1 $\cdots$ Cl1<sup>ii</sup> (ii = -x, -y+1, -z+1), bis 3,799(1) Å ( $\angle(C-H \cdots Cl) = 150^\circ$ ) für C6-H6B $\cdots$ Cl1<sup>iii</sup> (iii = -x+1, -y+1, -z+1).

Bei der Umsetzung von (Hexyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> mit K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] in MeCN bei 80 °C konnte die Verbindung (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS)<sub>4</sub>] · 2 MeCN erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombisch RG *Pnma*. In der asymmetrischen Einheit liegt ein zu 2/3 besetztes [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion und eine halbes (Hexyl-di-DABCO)-Kation vor. Das Cobaltatom ist von vier (NCS)-Liganden umgeben, die einen leicht verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder bilden. Die Winkel liegen zwischen 107,44(8)° für N4-Co1-N5<sup>i</sup> (i = x, -y+1/2, z), bis 112,34(7)° für N5-Co1-N3. Der Bindungsabstand vom Cobalt zu den (NCS)-Liganden liegt im Mittel bei 1,956 Å und ist damit kürzer als in DodeDAB-Co, aber ähnlich zu HMG-Co2. Die (NCS)-Liganden sind zum Cobalt hin zwischen 165,1(2)° für C12-N5-Co1, bis 174,6(3)° für C10-N3-Co1 abgewinkelt. Im DABCO sind die Bindungen zum freien Stickstoff im Mittel 1,455 Å lang und somit deutlich kürzer als die zum Stickstoff mit der Alkylkette, die im Mittel 1,507 Å lang sind. Letztere ist durch die positive Ladung am Stickstoff länger (siehe Tab. 3-29). Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 115 °C und damit etwas höher als der festgelegte Grenzwert für die Schmelzpunkte von ILs. In der Verbindung liegen

acht schwache  $C-H \cdots N$  und  $C-H \cdots S$  WBB vor. Der kürzeste  $D \cdots A$ -Abstand liegt mit  $3,205(3) \text{ \AA}$  ( $\angle(C-H \cdots N) = 116^\circ$ ) für  $C4-H4A \cdots N7^{ii}$  ( $ii = -x+1, -y+1, -z+1$ ) vor.



**Abb. 3-49:** Packungsbild von  $(\text{Hexyl-di-DABCO})\text{Cl}_2$  (li) und  $(\text{Hexyl-di-DABCO})[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2 \text{ MeCN}$  (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (li) bzw.  $b$ -Achse (re).

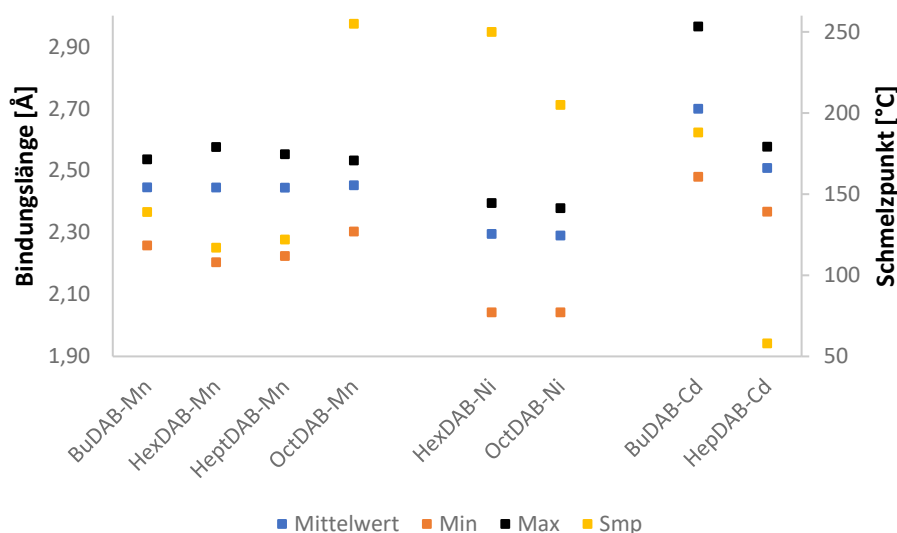


**Abb. 3-50:** IR-Spektren von  $(\text{Hexyl-di-DABCO})[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2 \text{ MeCN}$  und  $[(\text{DodecylDABCO})_2(\text{NCS})_4\text{Co}]$ .

Der Vergleich der IR-Spektren (siehe Abb. 3-50) zwischen der Hex-di-DAB-Co und DodeDAB-Co zeigt in beiden Fällen die Bande der (NCS)-Gruppe bei circa  $2050 \text{ cm}^{-1}$ . Die Bande von DodeDAB-Co ( $2067 \text{ cm}^{-1}$ ) ist dabei leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben gegenüber der Bande von Hex-di-DAB-Co ( $2057 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.2.3 Vergleiche zwischen den Metallkomplexverbindungen mit DABCO-Einheiten

In Abhängigkeit vom jeweiligen Liganden, sind die N-CH<sub>2</sub>-Bindungen der nicht alkylierten Seite des DABCOs unterschiedlich lang. Die N-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen der alkylierten Seite für alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen sind in Abb. A-17 zu finden. Diese sind im Mittel mit ca. 1,51 Å die längsten Bindungen, da hier das Stickstoffatom positiv geladen ist. Die N-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen am Stickstoffatom, das zum Metall koordiniert ist, sind ca. 1,485 Å lang. Sie sind kürzer als die N-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen am alkylierten Stickstoff, da sie nur eine partiell positive Ladung tragen (siehe Abb. A-18). In Abb. A-19 sind die N-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen am Stickstoffatom, das weder alkyliert noch zu einem Metall koordiniert ist, dargestellt. Hier sind die kürzesten Bindungslängen mit im Mittel 1,46-1,47 Å zu finden. Hier liegt ein freies Elektronenpaar und damit eine hohe Elektronendichte am Stickstoffatom vor. Ausnahme ist hier Hex-di-DAB-Co, wo die kürzesten Bindungslängen gefunden wurden.



**Abb. 3-51:** Vergleich der M-Br-Bindungslängen in Verbindungen mit einfach alkylierten DABCO-Liganden. Nur Bromidoliganden. Geordnet nach steigender Kettenlänge und gleichem Metall.

Betrachtet man die einfach alkylierten DABCO-Einheiten nach steigender Kettenlänge und sortiert nach Metallkomplexanionen des gleichen Metalls, ist der Trend zu erkennen, dass der Smp mit steigender Kettenlänge abnimmt (siehe Abb. 3-51). Der Smp von HeptDAB-Mn ist dabei nur unwesentlicher höher als der von HexDAB-Mn. Dafür sind hier die minimalen Bindungslängen etwas länger als in HexDAB-Mn. Zusätzlich sind in HexDAB-Mn die WBB deutlich stärker. Dies liegt an den mäßig-starken O-H...O WBB durch das *co*-kristalline MeOH

(siehe Abb. A-21). OctDAB-Mn bildet einen „Ausreißer“, da hier ein MeCN und keine MeOH wie in den anderen Fällen an das Manganatom koordiniert ist.

In Abb. A-24 sind alle WBB (unabhängig vom Typ) einer Verbindung und der Smp für Verbindungen mit DABCO-Kation und Metallkomplexanion gezeigt. In Abb. A-25 sind die *M-L*-Bindungslängen und der Smp für neutrale Verbindungen mit DABCO-Liganden aufgeführt. Hier ist zu erkennen, dass in den neutralen Komplexverbindungen stärkere WBB ausgebildet werden können, was insbesondere auf kürzere *intra*-molekulare WBB und *co*-kristalline Lösungsmittel zurückzuführen ist. Gleichzeitig werden hier zum Teil niedrigere Smp erreicht als in Verbindungen mit DABCO-Kationen.

Weitere vergleichende Grafiken sind für alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen mit DABCO-Liganden in Abschnitt A.1.3.2 zu finden.

### 3.3 Metallkomplexverbindungen mit pyridinbasierten Einheiten

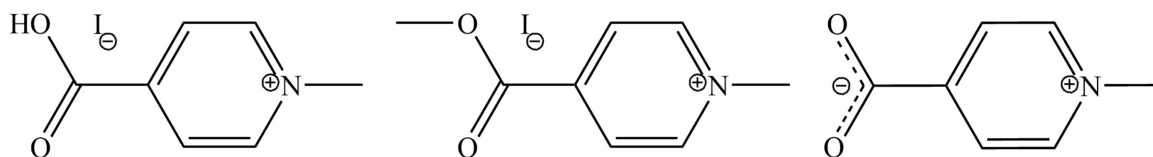
Im dritten Abschnitt des Ergebnisteils werden Metallkomplexverbindungen mit pyridinbasierten Einheiten beschrieben. Aus folgenden vier kationischen Pyridinderivaten konnten Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden: 4-Carboxyl-1-methylpyridinium (4-Car-1-M-Pyr), 3,3'-Bipyridinium (3,3'-Bipyr), 4,4'-Trimethyldipyridinium (4,4'-Trimeth-di-Pyr) und Ethylpyridinium (Et-Pyr). In Tab. 3-30 sind die dargestellten Verbindungen aufgelistet.

**Tab. 3-30:** Liste der dargestellten Metallkomplexverbindungen mit pyridinbasierten Einheiten. Angabe des verwendeten Kürzels und des Schmelzpunktes.

Verbindung	Kürzel	Smp (°C)
$[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_4(1\text{-M-Pyr-4-Carb})_8](\text{I}_3)_2(\text{I})_4 \cdot 0,72 \text{ H}_2\text{O} \cdot 6 \text{ MeCN}$	CarMPyr-Ni	180
$(4\text{-Car-1-M-Pyr})_2[\text{Cu}_2\text{I}_4] \cdot (1\text{-M-Pyr-4-Carb})$	CarMPyr-Cu	165
$(\text{H-Pyr})_2[\text{Ag}_2\text{I}_4] \cdot 2 (1\text{-M-Pyr-4-Carb}) \cdot \text{Pyr}$	CarMPyr-Ag	150
$(4\text{-M-Car-1-M-Pyr})_2[\text{TeI}_6] \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$	MCarMPyr-Te	160
$(4\text{-Car-1-M-Pyr})(\text{H-Pyr})[\text{HgI}_4] \cdot (1\text{-M-Pyr-4-Carb}) \cdot \text{MeCN}$	CarMPyr-Hg	85
$[\text{Bi}(1\text{-M-Pyr-4-Carb})_5]_2[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$	CarMPyr-Bi	170
$[(3,3'\text{-Bipyridin-3-ium})_2(\text{NCS})_2(\text{MeOH})_2\text{Co}]$	3,3'-Bipyr-Co1	>250
${}_n[(3,3'\text{-Bipyridin})_4(\text{NCS})_2\text{Co}]$	3,3'-Bipyr-Co2	>250
$(3,3'\text{-Bipyridinium})[\text{TeCl}_6]$	3,3'-Bipyr-Te	>250
$(3,3'\text{-Bipyridinium})[\text{AuCl}_4]_2$	3,3'-Bipyr-Au	230(Zer.)
$[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (4,4'\text{-Trimethylen-di-pyridinium})\text{Cl}_2$	TriMdPyr-V	>250
$(4,4'\text{-Trimethylen-di-pyridinium})[\text{CoCl}_4] \cdot \text{MeOH}$	TriMdPyr-Co	140
$(4,4'\text{-Trimethylen-di-pyridinium})_2[\text{SnCl}_3]_4$	TriMdPyr-Sn	170
$(4,4'\text{-Trimethylen-di-pyridinium})[\text{AuCl}_4]_2$	TriMdPyr-Au	190(Zer.)
$(\text{Et-Pyr})_2[\text{Ag}_2\text{I}_4]$	Et-Pyr-Ag	140

#### 3.3.1 Komplexverbindungen mit 4-Carboxyl-1-methylpyridinium Einheiten

Mit (4-Carboxyl-1-methylpyridinium)I, einem *iso*-Nikotinsäurederivat, konnten im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Verbindungen dargestellt werden. Das verwendete Edukt wird durch die Umsetzung von *iso*-Nikotinsäure mit Iodmethan in MeOH bei circa 70 °C hergestellt. Neben dem Hauptprodukt (4-Carboxyl-1-methylpyridinium)iodid (kurz (4-Car-1-M-Pyr)I) entsteht zu geringen Teilen auch das zweifach methylierte (4-Methoxycarbonyl-1-methylpyridinium)iodid ((4-M-Car-1-M-Pyr)I). Zur Synthese wurde eine modifizierte Vorschrift von SZAFRAN verwendet.<sup>[101]</sup> Weiterhin wird bei der Synthese einiger Verbindungen das deprotonierte 1-Methylpyridinium-4-carboxylat (1-M-Pyr-4-Carb) gebildet. Die Strukturformeln der drei Derivate sind in Schema 3-4 aufgeführt.

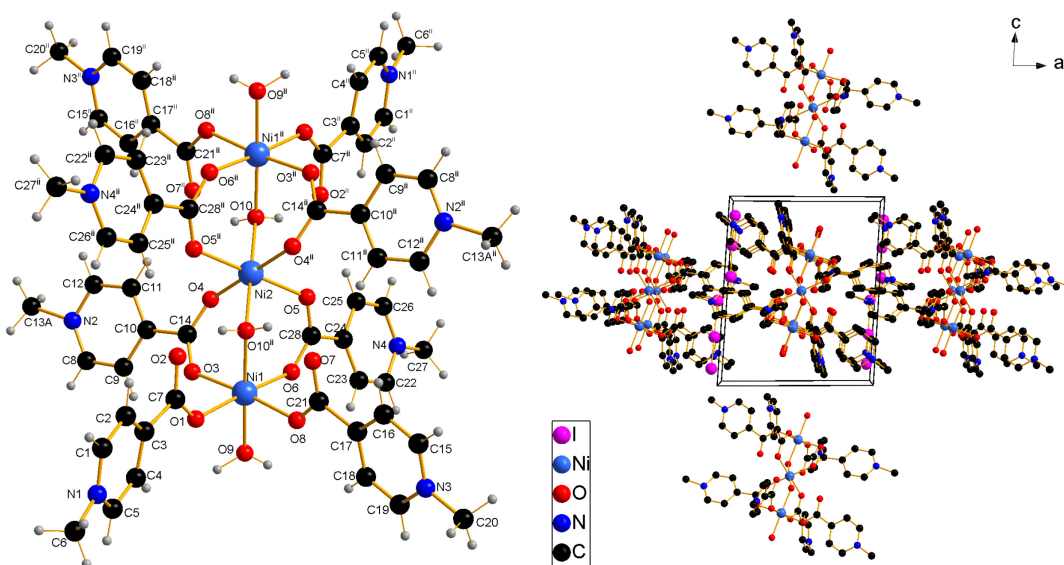


**Schema 3-4:** Strukturformeln von (4-Car-1-M-Pyr)I, (4-M-Car-1-M-Pyr)I und (1-M-Pyr-4-Carb). Darstellung von links nach rechts.

### 3.3.1.1 $[\text{Ni}_3(4\text{-Car-1-M-Pyr})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{I}_3)_2(\text{I})_4 \cdot 0,72 \text{ H}_2\text{O} \cdot 6 \text{ MeCN}$

Bei der Umsetzung von (4-Car-1-M-Pyr)I mit  $\text{NiI}_2$  in MeCN bei RT wird die Verbindung  $[\text{Ni}_3(4\text{-Car-1-M-Pyr})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{I}_3)_2(\text{I})_4 \cdot 0,72 \text{ H}_2\text{O} \cdot 6 \text{ MeCN}$  erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen RG  $P\bar{1}$ . Das Kation besteht aus drei Nickelatomen, die jeweils sechsfach koordiniert sind. Das zentrale Nickelatom Ni2 liegt auf einem Inversionszentrum. Die äußeren Nickelatome (Ni1 und Ni1') sind mit je einem koordinierten Wasser abgeschlossen und mit einem Wassermolekül zum zentralen Nickel (Ni2) verbrückt. Zwei (1-M-Pyr-4-Carb) sind je über ein Sauerstoffatom des Carboxylats an das Nickel (Ni2) koordiniert. Zwei weitere (1-M-Pyr-4-Carb) sind jeweils über ein Sauerstoffatom an das äußere Nickel (Ni1) koordiniert und über das andere Sauerstoffatom an das zentrale Nickelatom (Ni2) koordiniert. Co-kristallin liegt ein Wassermolekül und ein MeCN vor. Die zentrale Einheit ist in Abb. 3-52 dargestellt. Die Ladungssituation im gesamten Produkt kann wie folgt beschrieben werden: Die (1-M-Pyr-4-Carb) sind neutrale Moleküle, mit einer positiven Ladung am Stickstoff und einer delokalisierten negativen Ladung im Carboxylat. Es wurde  $\text{NiI}_2$  eingesetzt. Die drei Nickelatome in der Verbindung tragen jeweils noch ihre zweifach positive Ladung. Somit ist das gesamte Kation sechsfach positiv geladen. Dem gegenüber stehen vier einfach negativ geladene Iodide ( $\text{I}^-$ ) und zwei jeweils einfach negativ geladene Triiodid-Moleküle ( $\text{I}_3^-$ ). Die Bindungen der sechsfach koordinierten Nickelatome zu den Sauerstoffatomen sind sehr gleichmäßig und liegen im Mittel bei 2,047 Å. Diese Bindungslängen sind im Bereich von Literaturwerten eines sechsfach koordinierten Ni(II) mit Alkylcarboxylatliganden (2,065 Å) bzw. Wasserliganden (2,079 Å).<sup>[131]</sup> Die Winkel für Ni1 liegen zwischen 85,7(1)° für O6-Ni1-O9 und 93,5(1)° für O6-Ni1-O10<sup>ii</sup> (ii = -x+1, -y+1, -z+1). Für Ni2 liegen die Winkel zwischen 85,3(1)° für O4-Ni2-O10 und 94,7(1)° für O4<sup>iii</sup>-Ni2-O10. Die Bindungslängen sind in Tab. 3-31 zusammengefasst. Die C-O-Abstände in den Carboxylat-Gruppen der Liganden liegen im Mittel bei 1,249 Å. Der kürzeste Abstand ist zwischen O3-C14 mit 1,243(6) Å und der längste zwischen O1-C7 mit 1,257(6) Å zu finden. Bei letzterem handelt es sich um ein nur einfach über O1 verbrücktes 1-M-Pyr-4-Carb, während das erste zweifach verbrückt ist. In der asymmetrischen Einheit ist jeweils ein Iodid und das Triiodid auf zwei Lagen fehlgeordnet. Das Triiodid ist nahezu linear mit 176,83° für I1B-I2-I3 und die Abstände liegen zwischen

2,860(8) Å für I1B-I2 und 2,8882(8) Å für I2-I3. Durch ein Inversionszentrum auf der Flächenhalbierenden der *c*-Achse wird das Molekül invertiert und der Abstand beträgt 3,06(2) Å für I1A-I1A<sup>i</sup> (*i* = -*x*, -*y*, -*z*+1). Die WBB in der Verbindung sind relativ stark, was insbesondere auf das *co*-kristalline Wasser zurückzuführen ist. Es liegen 38 mäßig-starke bis schwache WBB vor. Die stärksten WBB sind *O*-H···*O* WBB, z.B. mit 2,568(4) Å für O10-H10A···O7<sup>ii</sup> ( $\angle(O-H\cdots O) = 141^\circ$ ), also zwischen dem *co*-kristallinen Wasser und einem nicht verbrückten Sauerstoffatom einer Carboxylat-Gruppe. Auch die *O*-H···*N* WBB sind mäßig-stark, z.B. mit 2,914 Å für O9-H9B···N6<sub>d</sub><sup>iii</sup> ( $\angle(O-H\cdots N) = 171^\circ$ ) (*iii* = -*x*+1, -*y*+1, -*z*).



**Abb. 3-52:** Zentrale Einheit (li) und Packungsbild (re) von  $[Ni_3(4\text{-Car-1-M-Pyr})_8(H_2O)_4]((I)_2(I)4) \cdot 0,72 H_2O \cdot 6 MeCN$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (re). Verwendete Symmetrieeoperatoren: *ii* = -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1. C13 ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, von denen nur eine dargestellt ist.

Weiterhin lassen sich auch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking Wechselwirkungen in der Verbindung erkennen. Diese Art der WW wurde erstmals 1990 von HUNTER & SANDERS ausführlicher beschrieben.<sup>[187]</sup>  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW sind WW zwischen cyclischen Molekülen, in denen  $\pi$ -Bindungen vorliegen. Drei Arten von Anordnungen der Moleküle werden dabei unterschieden: parallele, parallel-versetzte und T-förmige Anordnungen. Die parallelen bzw. parallel-versetzten können auch als „sandwichartig“ beschrieben werden. Bei den T-förmigen WW kann auch von CH- $\pi$ -WW gesprochen werden. In CarMPyr-Ni betragen die kürzesten Abstände der sandwichartig angeordneten Pyridinringe dabei circa 3,5 Å zwischen den Zentren von zwei Pyridinringen. Die Pyridinringe sind jeweils um 180° gegeneinander verdreht und der Versatz beträgt circa 0,77 Å. Durch die Drehung um 180° und die damit einhergehende Polarisation kann nach der Definition

von HUNTER & SANDERS von einer attraktiven WW gesprochen werden, obwohl diese eigentlich im Bereich einer abstoßenden WW wäre.<sup>[187]</sup> Der Schmelzpunkt wurde mit 180 °C bestimmt.

### 3.3.1.2 (4-Car-1-M-Pyr)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb)

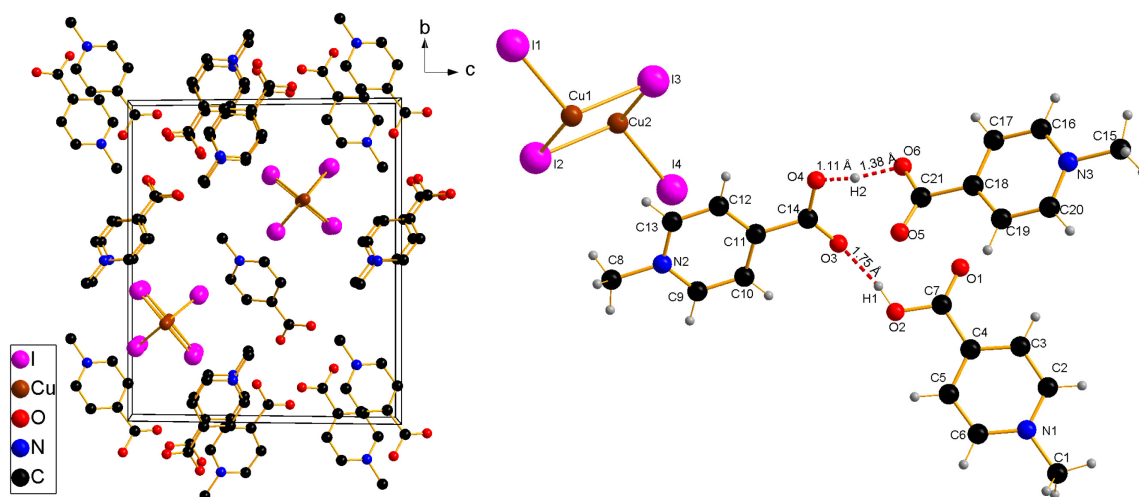
Bei der Umsetzung von (4-Car-1-M-Pyr)I mit CuI in MeCN bei RT konnte die Verbindung (4-Car-1-M-Pyr)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb) erhalten werden. Orange Einkristalle in geringer Ausbeute entstehen nach ca. drei Wochen durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in das gelöste Produkt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG *Pn*. Sie besteht aus zwei 4-Carboxy-1-methylpyridinium-Kationen und einem [Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion sowie einem 1-Methylpyridinium-4-carboxylat als Solvensmolekül (Schema 3-4 auf Seite 80). Starke WBB liegen zwischen den Kationen und dem Solvensmolekül vor. Der *D*···*A*-Abstand zwischen O4 und O6 beträgt 2,475(5) Å, was im Bereich einer starken WBB liegt.<sup>[132]</sup> Das Proton ist dabei mehr zum O4 hin verschoben (O4···H2 1,11(9) Å gegen O6···H2 1,38(9) Å). Dieser kurze Abstand beeinflusst zusätzlich die neben O4 und O6 liegenden Sauerstoffatome der Carboxylat-Gruppen. Hier liegen stark gewinkelte, schwache WBB über das H2 vor: O4-H2···O5 mit 3,279(6) Å (<(O-H···O) = 127(6)°) bzw. O6-H2···O3 mit 3,289(5) Å (<(O-H···O) = 119(5)°). Zwischen den beiden Kationen liegen mäßig-starke WBB vor, z.B. 2,581(6) Å (<(O-H···O) = 163(6)°) für O2-H1···O3.

**Tab. 3-31:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in CarMPyr-Cu und CarMPyr-Ni. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. C-CO: Bindungslänge Pyridinring zu Carboxylgruppe; Pyr: Bindungslängen im Pyridin. CarMPyr-Ni: O-Ni-O Winkel.

	CarMPyr-Cu		CarMPyr-Ni	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
C-O	1,200(6)-1,305(6)	1,254	1,243(6)-1,257(6)	1,249
C-CO	1,499(7)-1,510(6)	1,504	1,508(6)-1,519(7)	1,516
Pyr	1,339(6)-1,402(6)	1,370	1,317(9)-1,390(7)	1,362
N-CH <sub>3</sub>	1,479(7)-1,486(6)	1,483	1,48(3)-1,57(2)	1,501
<i>M-L</i>	2,6441(7)-2,6974(8)	2,6627	2,023(3)-2,065(3)	2,043
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	99,36(3)-114,48(3)	109,54	85,3(1)-94,7(1)	90,0

Die C-H···*I* WBB sind die schwächsten WBB in der Verbindung und haben einen mittleren *D*···*A*-Abstand von 3,875 Å. Die Delokalisierung des Protons lässt sich auch an den C-O-Abständen in den Carbonyl-Gruppen bzw. der Carboxylat-Gruppe erkennen. So sind die O1-C7 und die O5-C21 Bindungen mit 1,200(6) Å bzw. 1,210(5) Å relativ kurz und zeigen einen π-Bindungsanteil. Während O2-C7 und O6-C21 mit 1,305(6) Å und 1,300(6) Å deutlich länger sind und damit auf eine Einfachbindung hindeuten, die polarisiert ist. Am O2 ist das H1

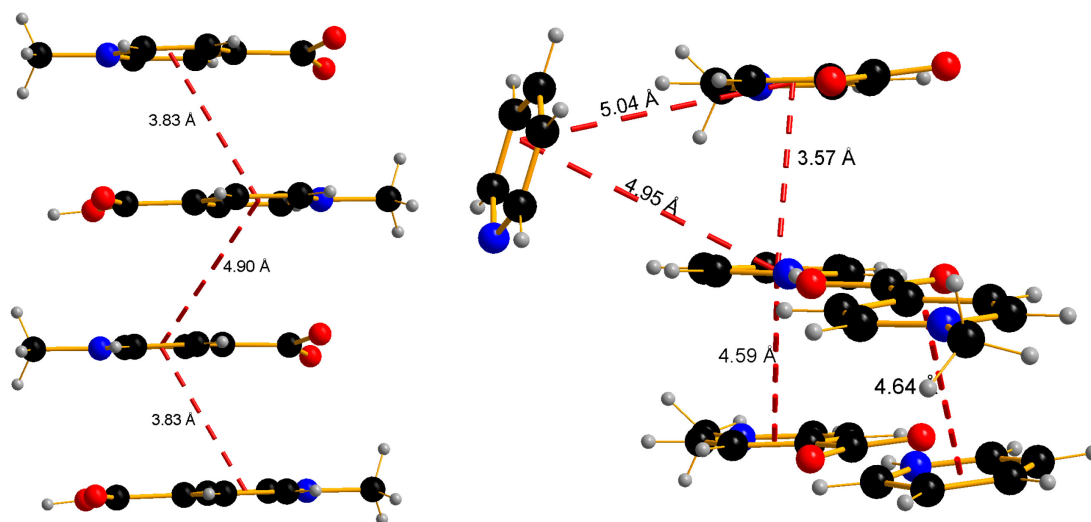
lokalisiert und am O6 die starke WBB über das H2 zum O4 zu finden. Die Bindungen O3-C14 mit 1,247(6) Å und O4-C14 mit 1,260(6) Å liegen genau im Mittel zwischen den vorher beschriebenen. Um C14 liegt eine Carboxylat-Gruppe vor, bei der die negative Ladung delokalisiert ist und durch die beiden nahen H1 und H2 jeweils die anderen Carboxyl-Gruppen beeinflusst und polarisiert. Die weiteren Bindungen sind relativ ähnlich zwischen den drei Molekülen. Siehe dazu Tab. 3-31. Das Anion ist zweifach negativ geladen und besteht aus zwei Kupferatomen, die über zwei  $\mu_2$ -verknüpfte Iodatome verbunden sind. Sie bilden eine planare Ebene mit zwei endständigen Iodatomen, die *trans* zueinanderstehen. Diese Anordnung verbindet sich zu Ketten entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die nächste Ebene ist dazu um annähernd 90° gedreht. So beträgt der Torsionswinkel zwischen I1-Cu1-Cu2-I4 179,090(2)°. Innerhalb der Ebene sind die Winkel für Cu1-I2-Cu2 mit 79,63(2)° und Cu1-I3-Cu2 mit 80,90(2)° annähernd gleich. Dies gilt auch für I3-Cu2-I2 mit 99,36(3)° und I3-Cu1-I2 mit 100,10(2)°.



**Abb. 3-53:** Packungsbild (li) und Verknüpfung über WBB (re) von  $(4\text{-Car-1-M-Pyr})_2[\text{Cu}_2\text{I}_4] \cdot (1\text{-M-Pyr-4-Carb})$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse (li).

Die Liganden um die Kupferatome bilden verzerrt tetraedrische Koordinationspolyeder, mit zwischen den Ebenen aufgeweiteten und innerhalb der Ebene verkürzten Winkeln. So liegt der Winkel zwischen I1-Cu1-I2 bei 112,68(2)° bzw. für I3-Cu1-I1 bei 112,64(2)° (zwischen zwei Ebenen) und für I4<sup>i</sup>-Cu1-I1 bei 104,29(3)° (*i* = *x*-1, *y*, *z*) (innerhalb der Ebene). Die Winkel um die endständigen Iodatome sind etwas kleiner als in der Cu1-Cu2-I2-I3-Ebene mit 75,90(2)° für Cu1-I1-Cu2<sup>i</sup> und 76,38(2)° für Cu1<sup>ii</sup>-I4-Cu2 (*ii* = *x*+1, *y*, *z*). Die Bindungslängen im Anion liegen zwischen 2,6441(7) Å für I4-Cu1<sup>ii</sup> und 2,6974(8) Å für I2-Cu2 (Mittel 2,6627 Å). Zwischen den Kationen und den (1-M-Pyr-4-Carb) lassen sich, neben den bereits beschriebenen WBB, auch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW erkennen. Die kürzesten Abstände sind mit 3,83 Å zwischen den

Molekülen um N1 und N3 innerhalb einer Schicht zu finden. Die nächste, symmetrieeerzeugte Schicht ist 4,90 Å entfernt. Die Moleküle um N1 und N3 liegen dabei jeweils um 180° gedreht waagrecht übereinander mit einem Versatz von ca. 1,63 Å, sodass man von einer verzerrten Sandwichanordnung sprechen kann (siehe Abb. 3-54). Dadurch liegen die Ladungen am Stickstoff jeweils maximal entfernt vor. Nach Versatz und Drehwinkel wird entsprechend der Definition von HUNTER & SANDERS eine attraktive WW ausgebildet.<sup>[187]</sup> Für die Moleküle um N2 lassen sich keine attraktiven  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW diskutieren, da hier der Abstand zwischen zwei Molekülen mit 6,72 Å sehr groß ist. Weiterhin lassen sich in dieser Verbindung zusätzlich Anion- $\pi$ -Wechselwirkungen finden, also Wechselwirkungen zwischen aromatischen  $\pi$ -Systemen und Anionen.<sup>[188]</sup> Diese sind schwächer als die bereits beschriebenen  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW. Die Abstände werden von den Zentren der aromatischen Moleküle zum Halogenatom gemessen. Nicht zu verwechseln sind diese mit C-Halogen $\cdots\pi$ -WW, die zwischen organischen Halogenverbindungen und aromatischen  $\pi$ -Systemen gebildet werden.<sup>[189]</sup> Die kürzesten Abstände sind hier zwischen dem Zentrum des Pyridinring um N2 und I4 mit 3,63 Å zu finden. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde bei 165 °C bestimmt.



**Abb. 3-54:**  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW von CarMPyr-Cu (li) und CarMPyr-Ag (re). Dargestellt ist jeweils der Abstand zwischen den Zentren der (substituierten) Pyridinringen. Der Versatz ist nicht dargestellt.

### 3.3.1.3 (H-Pyr)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · 2 (1-M-Pyr-4-Carb) · Pyr

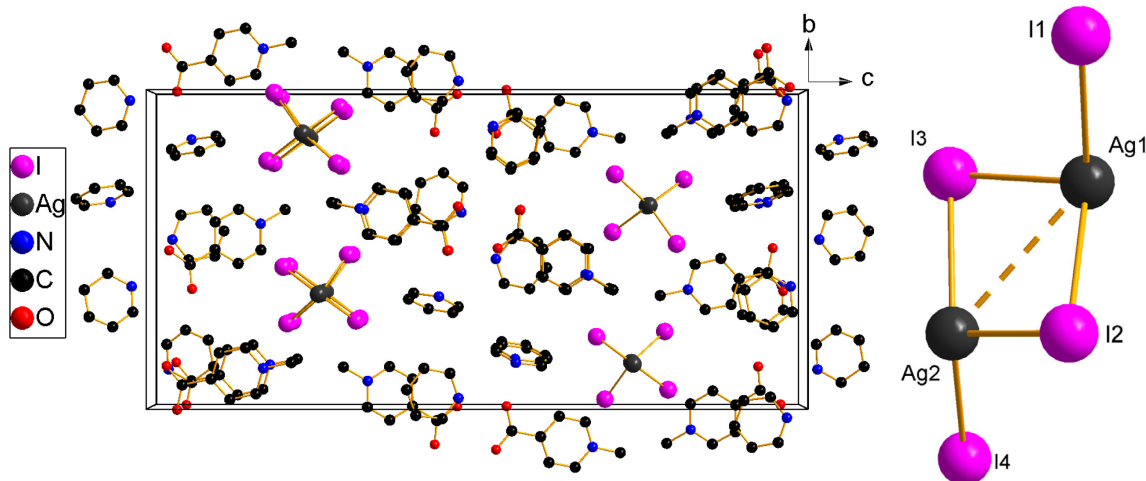
Analog zum beschriebenen CarMPyr-Cu bildet die Verbindung (H-Pyr)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · 2 (1-M-Pyr-4-Carb) · Pyr ebenfalls Ketten des Anions, hier von [Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen. Die Verbindung wird durch die Umsetzung von AgI mit (4-Car-1-M-Pyr)I in Pyridin bei 80 °C erhalten. Gelbe Einkristalle der Verbindung kristallisierten in der orthorhombischen RG  $P2_12_12_1$

direkt an der Glaswandung. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 150 °C. Das Produkt besteht aus zwei Pyridinium-Kationen, zwei neutralen (1-M-Pyr-4-Carb)-Molekülen, einem *co*-kristallinen Pyridin und einem  $[Ag_2I_4]^{2-}$ -Anion. Das Pyridinium-Kation um N3 ist stark verzerrt. Neben der Verzerrung des Pyridiniums ist die Methylgruppe am N1 auf zwei Lagen fehlgeordnet. Im Anion liegen die Bindungsabstände zwischen 2,8408(4) Å für Ag1-I3 und 3,2669(4) Å für Ag1-Ag2. Die Silber-Silber-Abstände sind relativ kurz. Legt man einen Atomradius von 1,6 Å bzw. 1,65 Å als berechneten Wert zugrunde, würde dieser Abstand genau in dem Bereich einer Überlappung liegen. Hier werden allerdings nur die Silber-Iod-Abstände diskutiert und somit ist, innerhalb der Kette, jedes Silberatom vierfach koordiniert. Vergleiche dazu auch Strukturen von HUO *et al.* oder SHARUTIN *et al.* oder die Verbindung HTMG-Ag in Abschnitt 3.1.3.7.<sup>[190,191]</sup> Im Mittel liegen die Silber-Iod-Abstände bei 2,8623 Å.

In Abb. 3-55 ist die asymmetrische Einheit des Anions dargestellt. Um jedes Silberatom bildet sich ein annähernd tetraedrischer Koordinationspolyeder mit vier Iodatomen. Ag1, Ag2<sup>i</sup>, I1 und I4<sup>i</sup> (i = x-1, y, z) bilden eine annähernd planare Ebene. Während Ag1, Ag2 und I2 eine theoretische Ebene bilden, aus der I3 mit circa 13° leicht hervorsteht. Die Winkel um die Silberatome liegen zwischen 101,24(1)° für I1<sup>ii</sup>-Ag2-I3 (ii = x+1, y, z) und 119,80(1)° für I3-Ag1-I2. Die Winkel um die Iodatome zu den verbrückten Silberatomen liegen zwischen 69,52(1)° für Ag1-I3-Ag2 und 76,52(1)° für Ag2<sup>i</sup>-I1-Ag1. Zwischen den *co*-kristallinen (1-M-Pyr-4-Carb)-Molekülen und den Pyridinium-Molekülen liegen starke WBB vor. Insbesondere die H-Brücken zwischen N4-H4A...O1 mit 2,547 Å ( $\angle(N-H\cdots O) = 178^\circ$ ) und N3-H3...O4 mit 2,665 Å ( $\angle(N-H\cdots O) = 163^\circ$ ) sind hier zu nennen. Dies ist auch an den C-O-Bindungslängen zu erkennen. Die Bindung zwischen O1-C7 ist 1,283(5) Å lang und die zwischen O2-C7 nur 1,235(5) Å lang. Letztere trägt damit einen  $\pi$ -Bindungsanteil. Dies deutet darauf hin, dass die negative Ladung der Carboxylat-Gruppe zum O1 hin polarisiert ist und somit auch die starke H-Brücke erklärt. Das gleiche ist auch am C14 zu beobachten, hier sind die Bindungen 1,24(1) Å (O3-C14) bzw. 1,27(1) Å (O4-C14) lang. Die übrigen Bindungslängen in den Kationen und in den (1-M-Pyr-4-Carb)-Molekülen sind in Tab. 3-32 zu finden.

Durch die vorliegende Packung liegen  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW in der Verbindung vor. Diese sind als Sandwich und T-förmig angeordnet. Die stärksten WW sind zwischen dem Pyridinium um N4 und dem (1-M-Pyr-4-Carb)-Molekül um N2 mit einem Abstand von 3,57 Å zu finden. Die beiden Moleküle sind um circa 150° gegeneinander verdreht und haben einen Versatz von ca. 1,3 Å, sodass hier von einer attraktiven WW gesprochen werden kann. Zur nächsten Schicht liegen die Abstände mit 4,59-4,66 Å höher, sodass diese nicht zu den attraktiven  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW gezählt werden können. Das gleiche ist vom Pyridinium um N4 zum *co*-kristallinen Pyridin zu beobachten, bei denen T-förmige  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW mit Abständen im Bereich von 4,85 Å

bis 5,04 Å vorliegen (siehe dazu Abb. 3-54). Zusätzlich liegen Anion- $\pi$ -WW vor.<sup>[188]</sup> Der Abstand beträgt minimal 4,14 Å zwischen dem (1-M-Pyr-4-Carb) um N2 und I1.



**Abb. 3-55:** Packungsbild (li) und Ausschnitt des Anions (re) von  $(\text{H-Pyr})_2[\text{Ag}_2\text{I}_4] \cdot 2 (1\text{-M-Pyr-4-Carb}) \cdot \text{Pyr}$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (li).

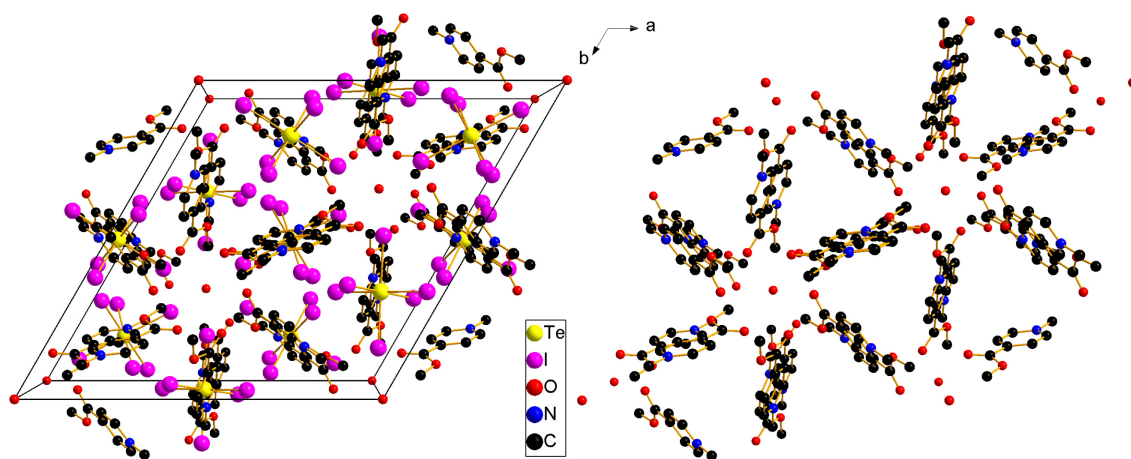
**Tab. 3-32:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in CarMPyr-Cu und CarMPyr-Ni.  $M-L$ : Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. C-CO: Bindungslänge Pyridinring zu Carboxylgruppe; Pyr: Bindungslängen im Pyridin. CarMPyr-Ag: 1-M-Pyr-Carb Bindungslängen und I-Ag-I Winkel

	CarMPyr-Ag		CarMPyr-Hg	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
C-O	1,235(5)-1,283(5)	1,257	1,215(3)-1,295(3)	1,254
C-CO	1,515(6)-1,519(6)	1,517	1,514(3)-1,520(3)	1,517
Pyr	1,336(4)-1,392(5)	1,372	1,344(3)-1,397(3)	1,372
N-CH <sub>3</sub>	1,470(5)-1,480(5)	1,475	1,475(3)-1,483(3)	1,479
$M-L$	2,8408(4)-2,8760(5)	2,8623	2,7632(2)-2,8083(2)	2,7902
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	101,24(1)-119,80(1)	109,29	106,74(1)-111,67(1)	109,48

### 3.3.1.4 (4-M-Car-1-M-Pyr)<sub>2</sub>[TeI<sub>6</sub>] · 0,33 H<sub>2</sub>O

In  $(4\text{-M-Car-1-M-Pyr})_2[\text{TeI}_6] \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$  liegt das Nebenprodukt des eingesetzten organischen Edukts als Kation vor. Das Anion ist  $[\text{TeI}_6]^{2-}$ , bei dem die Iodatome einen oktaedrischen Koordinationspolyeder um Tellur bilden. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen RG  $R\bar{3}$  und entsteht aus der Umsetzung von  $(4\text{-M-Car-1-M-Pyr})\text{I}$  mit  $\text{TeI}_4$  in MeOH bei 80 °C als schwarze Kristalle an der Glaswandung. Durch die hochsymmetrische RG liegt in der asymmetrischen Einheit ein Kation sowie ein halbes  $[\text{TeI}_6]^{2-}$ -Anion und ein zu 1/6 besetztes

Wassermolekül vor. Das Anion ist auf zwei Lagen fehlgeordnet. Die Kationen bilden ein Wabennetz von großen dreieckigen und kleineren sechseckigen Hohlräumen. In den kleineren Hohlräumen liegen die *co*-kristallinen Wassermoleküle. Die Ecke der Waben werden von einer Methylgruppe des Pyridiniums mit einer Methylgruppe des Methoxycarbonyls gebildet. Im Kation liegen die C-O-Bindungen zwischen 1,201(3) Å für O1-C7, bis 1,456(4) Å für O2-C8. C8 ist dabei die „zusätzliche“ Methylgruppe, während C7 das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe ist. Die kurze O1-C7-Bindung deutet auf einen  $\pi$ -Bindungsanteil hin. Die zweite Bindung vom C7 ist mit 1,332(3) Å etwas länger, auch in Vergleich zu den anderen hier dargestellten Verbindungen, bei denen an dieser Stelle ein Proton statt einer Methylgruppe sitzt. Die weiteren Bindungslängen sind in Tab. 3-33 zu finden.



**Abb. 3-56:** Packungsbild von  $(4\text{-M-Car-1-M-Pyr})_2[\text{TeI}_6] \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$  (li) und Wabenstruktur (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (li und re).

**Tab. 3-33:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(4\text{-M-Car-1-M-Pyr})_2[\text{TeI}_6] \cdot 0,33 \text{ H}_2\text{O}$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand; Winkel um das Metallatom. *C-CO*: Bindungslänge Pyridinring zu Carboxylgruppe; *Pyr*: Bindungslängen im Pyridin.

#### MCarMPyr-Te

	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
C-O	1,201(3)-1,332(3)	1,267
O-CH <sub>3</sub>		1,456(4)
C-CO		1,500(4)
Pyr	1,349(3)-1,390(4)	1,370
N-CH <sub>3</sub>		1,481(4)
<i>M-L</i>	2,931(2)-2,947(3)	2,938
	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	86,6(1)-93,4(1)	90,0

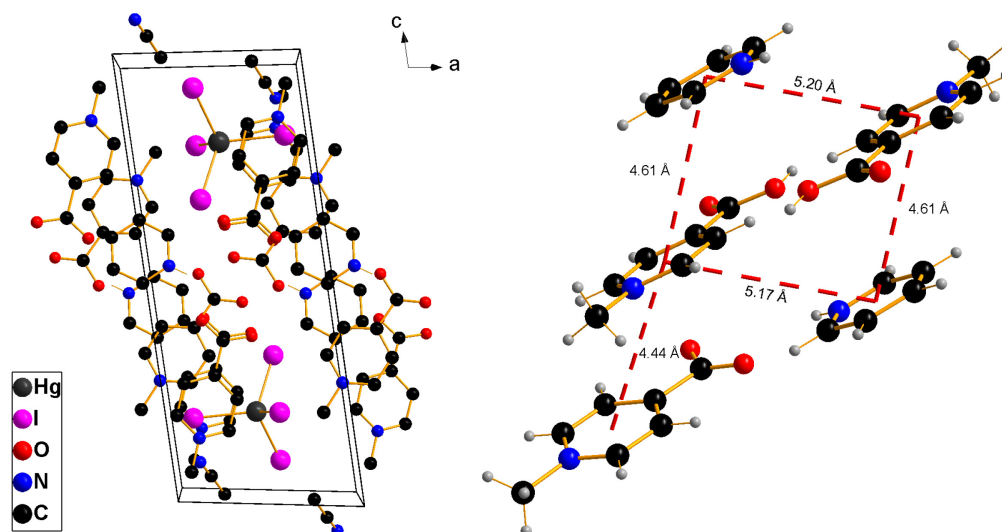
Die Te-I Bindungen im Anion sind relativ gleichmäßig mit im Mittel 2,938 Å. Diese sind etwas kürzer als in Vergleichsverbindungen (2,945 -2,948 Å).<sup>[192]</sup> Die Winkel der Iodidoliganden um das Tellur liegen zwischen 86,6(1)° für I2A-Te1A-I3A<sup>i</sup> (i = -x+1, -y+1, -z+1) und 93,4(1)° für I2A-Te1A-I3A<sup>i</sup>. Die vorliegenden zwölf C-H...I WBB in der Verbindung sind sehr schwach und haben einen mittleren D...A-Abstand von 3,960 Å. Weiterhin sind nur sehr schwache  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW vorhanden.<sup>[187]</sup> Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Pyridinringe beträgt minimal 5,22 Å und kann somit nur zu den schwach attraktiven WW gezählt werden. Die Anion- $\pi$ -WW in der Verbindung werden mit minimal 3,93 Å z.B. zwischen I1A und dem Mittelpunkt des Pyridinrings von (4-M-Car-1-M-Pyr) um N1 ausgebildet.<sup>[188]</sup> Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde mit 160 °C bestimmt.

### 3.3.1.5 (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb) · MeCN

Bei der Umsetzung von HgI<sub>2</sub> mit (4-Car-1-M-Pyr)I in Pyridin bei 80 °C über einen Zeitraum von zehn Tagen konnte das Produkt (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb) · MeCN erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen RG P1. Das Anion ist ein zweifach negativ geladenes [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Als Gegenion liegt zum einen ein (4-Car-1-M-Pyr)<sup>+</sup> als auch ein Pyridinium-Kation vor. Co-kristallin ist ein (1-M-Pyr-4-Carb)-Molekül und ein MeCN. Der Schmelzpunkt beträgt 85 °C. Die Verbindung ist somit eine IL. Um das Quecksilberatom bilden die vier Iodidoliganden einen leicht verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder. Der Hg-Iod Abstand liegt zwischen 2,7632(2) Å (Hg1-I2) und 2,8083(2) Å (Hg1-I1). Die Bindungslängen sind damit länger als Literaturwerte für ein vierfach koordiniertes Quecksilberatom (2,708 Å).<sup>[131]</sup> Die Winkel liegen zwischen 106,74(1)° (I3-Hg1-I1) und 111,67(1)° (I2-Hg1-I3). Das Kation (4-Car-1-M-Pyr)<sup>+</sup> ist genau wie das co-kristalline (1-M-Pyr-4-Carb) aufgebaut. Die Bindungslängen in den beiden substituierten Pyridinverbindungen, abgesehen von der Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppe, sind sehr ähnlich (siehe Tab. 3-32). Jeweils eine C-O-Bindung ist länger. Die zweite ist kürzer. Die kürzere deutet auf eine Doppelbindung mit  $\pi$ -Bindungsanteil hin. Die Bindung O2-C1 ist 1,277(3) Å lang, die O3-C8 Bindung ist dagegen 1,295(3) Å lang. Am O3 ist ein Proton lokalisiert. Am C1 liegt eine Carboxylat-Gruppe vor. Die O2-C1 Bindung ist mit 1,227(3) Å etwas länger als die O4-C8 Bindung mit 1,215(3) Å. Damit ist der  $\pi$ -Bindungsanteil zwischen O4 und C8 stärker als zwischen O2 und C1. Auch im Vergleich zum oben beschriebenen CarMPyr-Ni wird der Unterschied der beiden Bindungen in CarMPyr-Hg deutlich. In CarMPyr-Ni sind alle Bindungen mit 1,249 Å gleich lang.

In der Verbindung sind 21 starke bis schwache WBB lokalisiert. Zwischen O3-H1...O1<sup>vi</sup> (vi = -x+1, -y+1, -z+1) liegt die stärkste WBB mit einem Abstand von 2,444(2) Å (<(O-H...O) = 166(5)°) vor. Durch diese sehr starke H-Brücke wird die Bindung vom O1-C1

polarisiert und verlängert. Die restlichen WBB liegen insbesondere zwischen den C-H und CH<sub>3</sub>-Gruppen des Pyridins und den Iodidoliganden und sind deutlich schwächer. Im Mittel betragen die C-H...I WBB 3,975 Å. Zudem lassen sich  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW zwischen den einzelnen Schichten erkennen.<sup>[187]</sup> Die Abstände der Ringe betragen zwischen 4,44 Å und 5,44 Å. Alle Wechselwirkungen können mit leicht verschobenen Sandwichanordnungen beschrieben werden. Attraktive WW sind zwischen den Pyridinringen um N1, N2 und N3 in einer Schicht übereinander zu finden. Die Moleküle um N2 und N3 sind circa 120° gegeneinander verdreht und haben einen Versatz von 2,91 Å bei einem Abstand von 4,61 Å. Die Moleküle um N1 und N2 sind circa 30° verdreht und haben einen Versatz von 2,48 Å bei einem Abstand von 4,44 Å. Die Moleküle mit einem Abstand von größer 5 Å haben einen Versatz von ca. 3,8 Å, sodass in dieser Kombination hier eher nicht von attraktiven WW gesprochen werden kann. Neben der relativ schwachen  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW werden auch Anion- $\pi$ -WW zwischen den Iodatomen des [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anions und den Zentren der substituierten Pyridinringe ausgebildet.<sup>[188]</sup> Diese liegen im Bereich von minimal 4,03 Å (I2 und Zentrum von (4-Car-1-M-Pyr) um N2) und können ebenfalls als relativ schwach angesehen werden. Die schwachen  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW und Anion- $\pi$ -WW könnten einen Einfluss auf den niedrigen Schmelzpunkt haben.



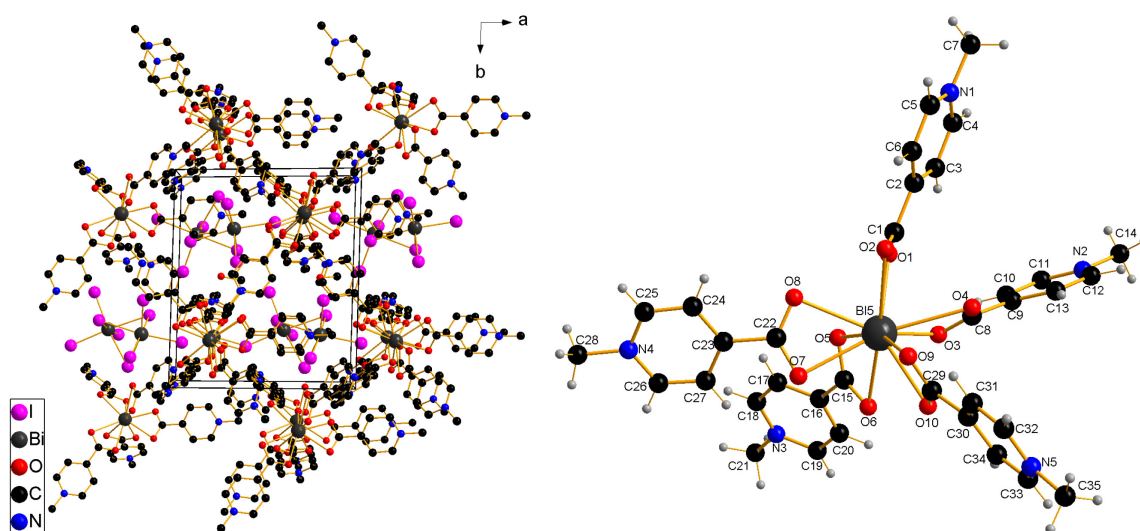
**Abb. 3-57:** Packungsbild (li) und  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW (re) in (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb) · MeCN. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (li). Dargestellt ist jeweils der Abstand zwischen den Zentren der (substituierten) Pyridinringen, der Versatz ist nicht dargestellt (re).

### 3.3.1.6 [Bi(1-M-Pyr-4-Carb)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sub>2</sub> · 2 MeOH

Bei der Umsetzung von (4-Car-1-M-Pyr)I mit BiI<sub>3</sub> in MeOH bei 80 °C entsteht [Bi(1-M-Pyr-4-Carb)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sub>2</sub> · 2 MeOH. Die Verbindung bildet orange Kristalle in der

triklinen RG *P1*. Das Bismutatome der Kationen liegt auf den Ecken der Elementarzelle. Das Kation dieser Verbindung bilden zwei Bismutatome, die von fünf (1-M-Pyr-4-Carb)-Molekülen jeweils zweifach koordiniert sind. Als Anionen liegen zwei  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ -Polyanionen vor. Dabei sind zwei Bismutatome über drei Iodatome  $\mu_2$ -verknüpft. Zusätzlich sind je drei Iodatome an jedes Bismut terminal gebunden. *Co*-kristallin liegen zwei MeOH vor. Die zwei Kationen unterscheiden sich dabei geringfügig. Um Bi5 liegen die O-Bi Bindungslängen zwischen 2,343(6) Å für Bi5-O5 und 2,751(7) Å für Bi5-O2. Weiterhin liegen zwei Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen mit 2,818(9) Å (Bi5-C15) bzw. 2,86(1) Å (Bi5-C8) vom Bi5 entfernt vor. Das Bismutatome ist zehnfach koordiniert von fünf Chelatliganden. Im Mittel beträgt die Bindungslänge 2,579 Å. Für Bi6 sind lediglich sieben Bindungen tabelliert, aber auch hier lassen sich zehn Bindungen finden (gemessene Bindungslängen), die zwischen 2,329(6) Å für Bi6-O13 und 2,821(1) Å für Bi6-O16 liegen, mit im Mittel 2,599 Å. Auch für das Bi6 sind zwei C-Atome der Carbonylgruppen mit 2,86(1) Å und (Bi6-C57) und 2,834(9) Å (Bi6-C43) im Bereich einer Bindung.

Die Winkel zwischen den einzelnen Sauerstoffliganden sind stark verschieden. Die kleinsten Winkel sind erwartungsgemäß zwischen den Sauerstoffatomen desselben Moleküls zu finden. Zum Beispiel der Winkel O10-Bi5-O9 mit  $49,3(2)^\circ$  oder  $51,9(2)^\circ$  für O13-Bi6-O14. Im Mittel liegen die Bi-O-Winkel für Bi5 bei  $98,1^\circ$  und für Bi6 bei  $94,1^\circ$ . Die maximalen Winkel sind jeweils für gegenüberliegenden Sauerstoffatome zu finden und liegen bei  $173,9^\circ$  für O6-Bi5-O2 und bei  $156,2^\circ$  für O11-Bi6-O18.



**Abb. 3-58:** Packungsbild (li) und Kation um Bi5 (re) von  $[\text{Bi}(1\text{-M-Pyr-4-Carb})_5]_2[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (li).

**Tab. 3-34:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $[\text{Bi}(\text{1-M-Pyr-4-Carb})_5]_2[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$ . Wi = Winkel um Bi-O bzw. Bi-I. C-CO: Bindungslänge Pyridinring zu Carboxylgruppe; Pyr: Bindungslängen im Pyridin. Alle Bi-O Winkel.

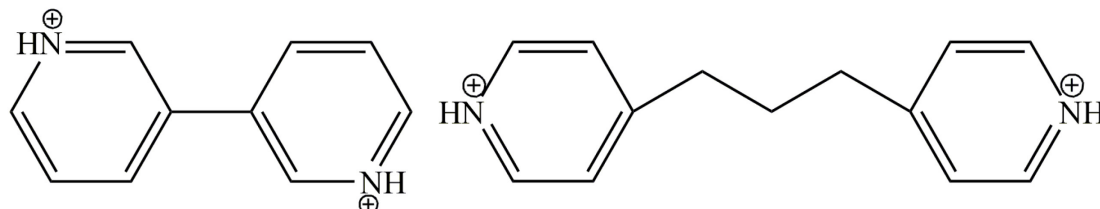
<b>CarMPyr-Bi</b>		
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
C-O	1,24(1)-1,28(1)	1,25
C-CO	1,49(1)-1,53(1)	1,51
Pyr	1,33(1)-1,40(1)	1,37
N-CH <sub>3</sub>	1,46(1)-1,49(1)	1,48
Bi-O	2,329(6)-2,821(1)	2,589
Bi-I	2,9158(8)-3,3946(8)	3,1028
	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Wi O	49,3(2)-173,9(2)	96,8
Wi I	76,96(2)-101,47(2)	89,04

In Abb. 3-58 ist die zentrale Einheit des Kations dargestellt. Die C-O-Abstände liegen zwischen 1,24(1) Å für O2-C1 und 1,28(1) Å für O19-C64 und im Mittel bei 1,25 Å. Damit sind die Bindungslängen sehr gleichmäßig und deuten auf das Vorliegen von Carboxylatgruppen hin, in denen eine negative Ladung delokalisiert ist. Die weiteren Bindungen sind in Tab. 3-34 zu finden. Die zwei Anionen unterscheiden sich nur wenig. Jedes Bismutatatom ist sechsfach koordiniert. Von den verbrückten Iodatomen ist eins jeweils etwas stärker an eins der Bismutatome gebunden als an das Weitere. Im Mittel liegen alle Bindungen bei 3,1028 Å und bewegen sich in einem Bereich von 2,9158(8) Å für Bi4-I16, bis 3,3946(8) Å für I15-Bi4. Die Winkel liegen im Bereich von 76,96(2)° für I13-Bi4-I15, bis 101,47(2)° für I7-Bi2-I4. Die kleinsten Winkel liegen zwischen jeweils zwei verbrückten Iodatomen und dem nächsten Bismutatome. Die weitesten Winkel sind vor allem zwischen den terminalen und den verbrückten Iodatomen und einem Bismutatome zu finden. Um jedes Bismutatome bildet sich ein leicht verzerrter oktaedrischer Koordinationspolyeder.

In der Verbindung liegen mäßig-starke bis schwache WBB vor. Die kürzesten H-Brücken sind die zwischen dem *co*-kristallinen MeOH und den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen, mit zum Beispiel 2,81(1) Å ( $\angle(\text{O-H}\cdots\text{O}) = 165^\circ$ ) für O22-H22A $\cdots$ O10. Die schwächsten sind die zwischen den Iodatomen des Anions und CH-Gruppen im Pyridin, z.B. mit 4,27(1) Å ( $\angle(\text{C-H}\cdots\text{I}) = 167^\circ$ ) für C35-H35A $\cdots$ I10<sup>vi</sup> (vi = x, y, z-1). Durch die voluminösen Ionen sind zwischen den Pyridinringen nur schwache  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW möglich und liegen zwischen den Pyridinringen vom gleichen Kation.<sup>[187]</sup> Diese sind mit einem Abstand von ca. 5,33 Å leicht verschoben T-förmig gegeneinander angeordnet. Die in der Verbindung vorliegenden Anion- $\pi$ -WW hingegen sind relativ stark.<sup>[188]</sup> Der kürzeste Abstand ist zwischen dem Iodatome I9 des Polyanions zum (1-M-Pyr-4-Carb) um N9 des Kations mit 3,67 Å zu finden.

### 3.3.2 Komplexverbindungen mit 3,3'-Bipyridinium-Einheiten

Im Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedene Verbindungen basierend auf dem Edukt (3,3'-Bipyridinium)Cl<sub>2</sub> (kurz (3,3'-Bipyr)Cl<sub>2</sub>) charakterisiert werden. Das Edukt wird durch die Reaktion von 3,3'-Bipyridin mit konzentrierter HCl unter Eiskühlung hergestellt.



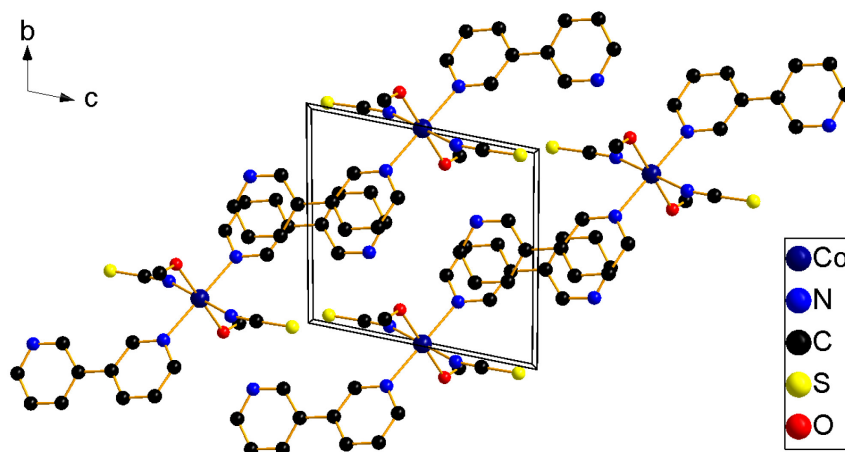
Schema 3-5: Strukturformeln von (3,3'-Bipyr)<sup>2+</sup> (li) und (4,4'-Trimeth-di-Pyr)<sup>2+</sup> (re).

Weiterhin wurden Verbindungen mit dem 4,4'-Trimethyldipyridinium-Kation synthetisiert. Das Edukt (4,4'-Trimeth-di-Pyr)Cl<sub>2</sub> wird durch die Reaktion von 4,4'-Trimethylenpyridin mit konzentrierter HCl unter Eiskühlung erhalten. In Schema 3-5 sind die Strukturformeln dargestellt.

#### 3.3.2.1 Cobaltisothiocyanato-Komplexe mit 3,3'-Bipyridin(-ium)-Einheiten

Bei der Reaktion von (3,3'-Bipyr)Cl<sub>2</sub> mit K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] in MeOH bei 80 °C konnten zwei verschiedene Produkte kristallisiert und charakterisiert werden. In den tiefblauen Lösungen kristallisieren violette Einkristalle aus. Für beide Verbindungen wurden Schmelzpunkte von über 250 °C bestimmt. Das erste Produkt, [(3,3'-Bipyridin-3-ium)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>Co] (kurz 3,3'-Bipyr-Co1), kristallisiert in der triklinen RG *P* $\bar{1}$ . Es liegt ein sechsfach koordiniertes Cobaltatom vor. Zwei 3,3'-Bipyridin-Moleküle sind über ein Stickstoffatom an das Cobaltatom koordiniert. Die drei unterschiedlichen Liganden stehen jeweils *trans* zu sich selbst. Das Cobaltatom liegt auf einem Inversionszentrum, sodass in der asymmetrischen Einheit nur ein halbes Molekül vorliegt. Es liegt eine neutrale Metallkomplexverbindung vor. Als formales Kation kann das 3,3'-Bipyridin-3-ium angesehen werden. Dabei trägt nur ein Stickstoffatom ein Proton und damit eine positive Ladung, während das andere an das Cobaltatom koordiniert ist. Als formale Anionen sind die beiden (NCS)-Liganden anzusehen. Die Methanolliganden tragen keine Ladung. Das Cobalt(II) nimmt dabei formal die Oxidationsstufe null an. Die (NCS)-Liganden sind mit 2,086(1) Å an das Cobaltatom gebunden (Co1-N1) und damit vergleichbar zu den Co-N-Bindungslängen in z.B. DodeDAB-Co. Die Bindungslängen zu den Methanolliganden sind 2,082(1) Å (Co1-O1) lang. Lediglich die Bipyridinliganden sind mit 2,225(1) Å etwas weiter vom Cobalt entfernt (Co1-N2). Die Winkel um das zentrale Cobaltatom liegen zwischen 86,43(4)° für O1-Co1-N2 und 93,57(4)° für O1-Co1-N2<sup>i</sup> (i = -x+1, -y+2, -z+1). Der (NCS)-Ligand ist annähernd linear, mit 177,8(1)° für N1-C1-S1, und ist mit 158,9(1)° vom

Cobalt abgewinkelt (C1-N1-Co1). In dieser Verbindung dreht sich das nicht koordinierte Pyridin des 3,3-Bipyridin-3-ium um die C6-C8-Achse, sodass beide Stickstoffatome auf einer Seite des Bipyridins liegen und nicht wie z.B. in 3,3'-Bipyr-Co<sub>2</sub> oder 3,3'-Bipyr-Au *trans* angeordnet sind. Dies ist dadurch bedingt, dass die jeweils nächste Schicht des Moleküls mäßig starke WBB zwischen dem O-H des Methanols und dem N-H des Bipyridins ausbildet. Wichtig ist dabei, dass nur ein Proton vorliegt. Das Strukturmodell der Verbindung wurde so verfeinert, dass ein halbes Proton am Stickstoffatom und ein halbes Proton am Sauerstoffatom fixiert wurde. Die zugehörige WBB sind mäßig-stark und liegt bei 2,724(2) Å ( $\angle(O-H\cdots N) = 176^\circ$ ) für O1-H1 $\cdots$ N3<sup>ii</sup> (ii = x, y, z+1) bzw. 2,724(2) Å ( $\angle(N-H\cdots O) = 176^\circ$ ) für N3-H3 $\cdots$ O1<sup>iv</sup> (iv = x, y, z-1). Die weiteren H-Brücken sind schwächer und werden zwischen C-H-Gruppen und den Stickstoff- bzw. Schwefelatomen des (NCS)-Liganden ausgebildet. Durch die räumliche Struktur treten zudem  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW auf, deren  $\pi$ - $\pi$ -Abstände in einem Bereich von 4,19 Å bis 5,30 Å liegen. Die WW um 4,2 Å können zu den attraktiven WW gezählt werden.<sup>[187]</sup> Hier ist jeweils ein Pyridinring um circa 90° bzw. 180° zum nächsten verdreht und weist einen Versatz von 2,14 Å auf. Es handelt sich damit um verschobene Sandwichanordnungen.



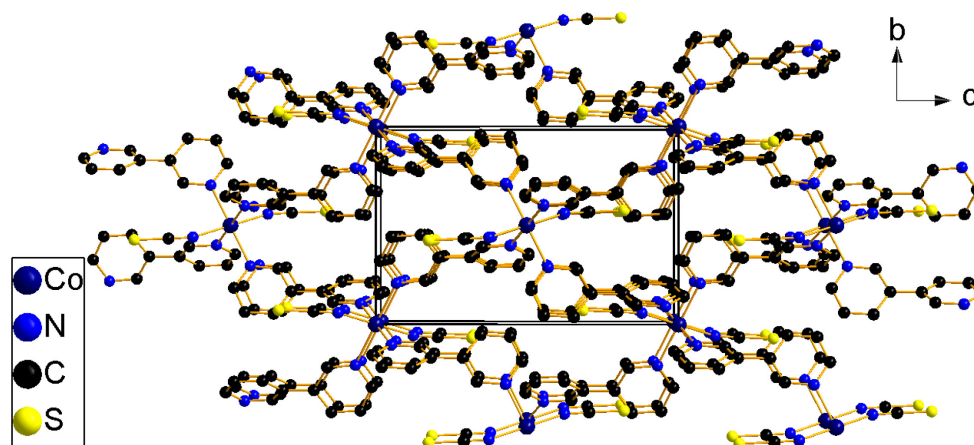
**Abb. 3-59:** Packungsbild von [(3,3'-Bipyridin-3-ium)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>Co]. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Die zweite Verbindung ist  $n[(3,3'$ -Bipyridin)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>Co] (kurz 3,3'-Bipyr-Co<sub>2</sub>). Das Cobaltatom ist von vier 3,3'-Bipyridinliganden und zwei (NCS)-Liganden koordiniert. Die Bipyridine sind über das zweite Stickstoffatom jeweils wieder an ein weiteres Cobaltatom koordiniert, sodass ein „unendliches“ Netzwerk entsteht. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen RG *P*2<sub>1</sub>/*n*. Die Cobaltatome liegen jeweils auf den Ecken der Elementarzelle und dem Mittelpunkt der Zelle (Wyckoff-Position 2a). Es handelt sich wie auch bei 3,3'-Bipyr-Co1 um eine neutrale Metallkomplexverbindung. Die negativen Ladungen der (NCS)-Liganden

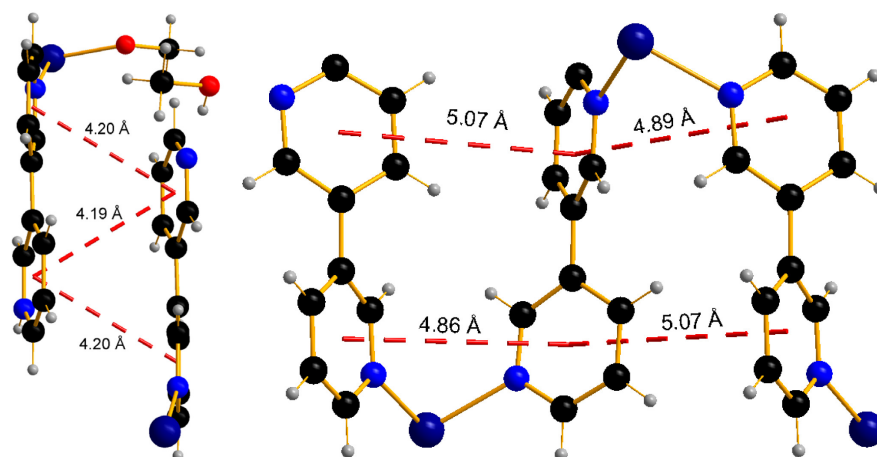
werden durch das Co(II) „neutralisiert“. Die (NCS)-Liganden sind mit 2,059(2) Å an das Cobalt gebunden und damit kürzer als in 3,3'-Bipyr-Co1.

**Tab. 3-35:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in [(3,3'-Bipyridin-3-ium)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>Co] und  $n[(3,3'-\text{Bipyridin})_4(\text{NCS})_2\text{Co}]$ . *M-L*: Metall-Ligand-Abstand (alle); Winkel um das Metallatom. C-C: Bindung zwischen den Pyridinringen.

	3,3'-Bipyr-Co1		3,3'-Bipyr-Co2	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
Pyr	1,336(2)-1,398(2)	1,371	1,339(2)-1,393(3)	1,370
C-C		1,483(2)		1,481(3)
<i>M-L</i>	2,082(1)-2,225(1)	2,131	2,059(2)-2,227(2)	2,171
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	86,43(4)-93,57(4)	90,00	89,33(6)-90,67(6)	90,00



**Abb. 3-60:** Packungsbild von  $n[(3,3'-\text{Bipyridin})_4(\text{NCS})_2\text{Co}]$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.



**Abb. 3-61:**  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW in 3,3'-Bipyr-Co1 und 3,3'-Bipyr-Co2. Dargestellt ist jeweils der Abstand zwischen den Zentren der (substituierten) Pyridinringen, der Versatz ist nicht dargestellt (re).

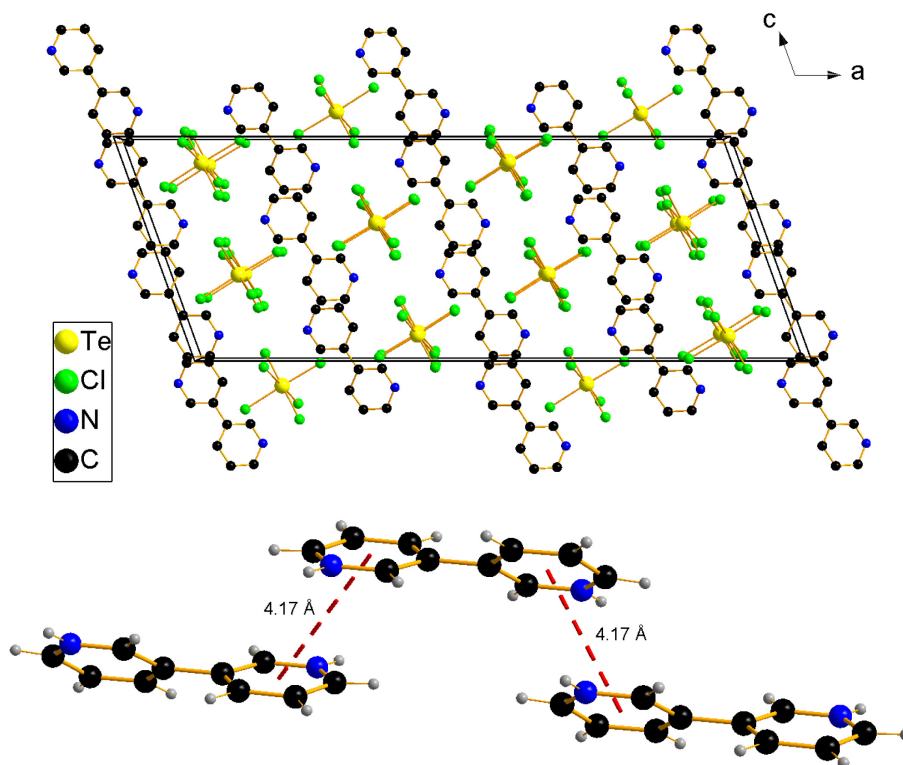
Die Bipyridinliganden sind mit zwei unterschiedlichen Bindungslängen an das Cobalt gebunden. Zum einen 2,199(2) Å für Co1-N2 und alle symmetrieeerzeugten N2 und 2,227(2) Å für Co1-N3<sup>ii</sup> (ii =  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ ) sowie die jeweils symmetrieeerzeugten. Diese Bindungen sind vergleichbar zu den Co-N-Bindungen in 3,3'-Bipyr-Co1. Die Winkel um das Cobalt weichen minimal von 90° ab (89,33(6)° für N2<sup>i</sup>-Co1-N3<sup>iii</sup> (i =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ), bis 90,67(6)° für N2<sup>i</sup>-Co1-N3<sup>iii</sup> (iii =  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ )). Der (NCS)-Ligand ist vergleichbar zum (NCS)-Liganden in 3,3'-Bipyr-Co1 aufgebaut. Die in der Verbindung vorliegenden fünf WBB können zu den mäßig-starken bis schwachen WBB gezählt werden. Es liegen sowohl C-H...N als auch C-H...S WBB vor. Erstere sind stärker und haben einen mittleren D...A-Abstand von 3,120 Å. Die  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW in der Verbindung haben einen Abstand von 4,86 Å bis 5,23 Å und sind damit genau wie die WBB schwächer als in 3,3'-Bipyr-Co1. Die kürzeren Abstände liegen zwischen zwei Pyridinringen, die über ein Cobalt um 90° verdreht sind. Nach HUNTER & SANDERS ist dadurch genau wie bei den T-förmig angeordneten Pyridinringen (Abstand ca. 5,23 Å) von schwach attraktiven WW zu sprechen.<sup>[187]</sup> Dies kann vor allem auf die unterschiedliche räumliche Anordnung zurückgeführt werden.

In 3,3'-Bipyr-Co1 und 3,3'-Bipyr-Co2 liegen keine Anion- $\pi$ -WW vor. In 3,3'-Bipyr-Co2 sind hingegen sogenannte „lone-pair- $\pi$ -WW“ zu diskutieren.<sup>[193]</sup> Diese sind genau wie die Anion- $\pi$ -WW schwächer als die  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW und beschreiben die WW zwischen einem cyclischen Molekül mit  $\pi$ -Bindungsanteil und einem Atom eines neutralen Moleküls, das ein freies Elektronenpaar trägt. „Lone-pair- $\pi$ -WW“ scheinen biologische Makromoleküle zu stabilisieren.<sup>[194]</sup> In diesem Fall liegt die „lone-pair- $\pi$ -WW“ zwischen dem Schwefelatom der (NCS)-Gruppe und einem Pyridinring. Der kürzeste Abstand ist mit 3,7 Å zum Beispiel zwischen S1 und dem nächsten Pyridinring um N3' zu finden.

### 3.3.2.2 (3,3'-Bipyridinium)[TeCl<sub>6</sub>] und (3,3'-Bipyridinium)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Bei der Reaktion von TeCl<sub>4</sub> mit (3,3'-Bipyr)Cl<sub>2</sub> in MeOH bei 80 °C konnte die Verbindung (3,3'-Bipyridinium)[TeCl<sub>6</sub>] als gelbe Kristalle erhalten werden. Diese kristallisieren in der monoklinen RG C2/c. In der asymmetrischen Einheit liegen ein [TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Anion und zwei halbe (3,3'-Bipyridinium)-Einheiten vor. Das Kation ist dabei sehr gleichmäßig aufgebaut (siehe Tab. 3-36). Die verbundenen Pyridinringe sind um circa 36° verdreht. Im Anion beträgt die mittlere Te-Cl-Bindungslänge 2,534 Å. Die Bindungen liegen zwischen 2,465(2) Å für Te1-Cl3 und 2,621(2) Å für Te1-Cl5. Um Tellur bilden die Chloratome einen oktaedrischen Koordinationspolyeder, der Winkel zwischen 88,06(5)° für Cl4-Te1-Cl5 und 92,23(6)° für Cl4-Te1-Cl1 aufweist. Die vorliegenden zwölf N-H...Cl und C-H...Cl WBB in der Verbindung sind schwach. Sie liegen zwischen 3,176(7) Å ( $\angle(N-H...Cl) = 135(9)^\circ$ ) für N2-H6...Cl5<sup>v</sup> (v =  $x, -y+1, z-1/2$ ), bis 3,855(9) Å ( $\angle(C-H...Cl) = 169^\circ$ ) für C9-H9...Cl4<sup>v</sup>. Die  $\pi$ - $\pi$ -Stacking

WW haben einen mittleren Abstand von 4,17 Å zwischen den Pyridinringen. Jeweils zwei Pyridine liegen um 180° verdreht und um ca. 2,36 Å versetzt in einer verzerrten Sandwichanordnung vor. Nach HUNTER & SANDERS kann hier von einer attraktiven WW gesprochen werden.<sup>[187]</sup> Die Anion- $\pi$ -WW in der Verbindung sind schwach.<sup>[188]</sup> Der minimale Abstand liegt zwischen Cl1 und dem Bipyridin um N1<sup>i</sup> ( $i = -x+1, y -z+1$ ) mit 4,32 Å zu finden. Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von über 250 °C.



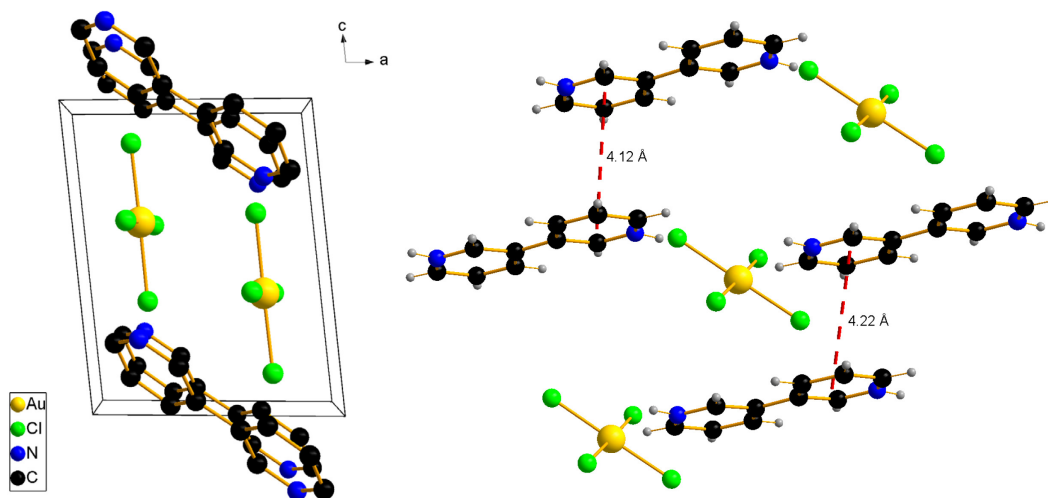
**Abb. 3-62:** Packungsbild von (3,3'-Bipyr)[TeCl<sub>6</sub>] (oben) und  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW (unten). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse (oben). Dargestellt ist jeweils der Abstand zwischen den Zentren der (substituierten) Pyridinringen, der Versatz ist nicht dargestellt (unten).

Bei der Reaktion von (3,3'-Bipyr)Cl<sub>2</sub> mit AuCl<sub>3</sub> in MeOH bei 80 °C bilden sich gelbe Kristalle der Verbindung (3,3'-Bipyridinium)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (kurz 3,3'-Bipyr-Au) in der triklinen RG  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit liegt eine halbe (3,3'-Bipyridinium)-Einheit und ein [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion vor. Der Koordinationspolyeder um Gold ist quadratisch-planar. Die Chloratome sind im Mittel mit 2,2884 Å an das zentrale Goldatom gebunden. Die Winkel zwischen den Liganden liegen zwischen 89,33(2)° für Cl4-Au1-Cl3 und 90,89(2)° für Cl1-Au1-Cl3. Die mittleren Bindungslängen im Bipyridin sind in Tab. 3-36 aufgelistet. Die acht *N*-H $\cdots$ Cl und *C*-H $\cdots$ Cl WBB in der Verbindung sind schwach, wobei die *N*-H $\cdots$ Cl WBB mit minimal 3,299(3) Å

( $\angle(N-H \cdots Cl) = 140(3)^\circ$ ) für  $N1-H4 \cdots Cl2^{ii}$  ( $ii = -x+1, -y, -z+1$ ) unwesentlich stärker sind. Weiterhin sind zwischen den Bipyridin-Liganden  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW zu erkennen. Diese liegen im Bereich von 4,12 Å bis 4,22 Å. Die gegenüberliegenden Pyridinringe sind in einer Sandwichanordnung angeordnet und um  $180^\circ$  verdreht. Sie zeigen einen Versatz von circa 1,38 Å. Somit kann hier von attraktiven WW gesprochen werden.<sup>[187]</sup> Die Anion- $\pi$ -WW sind mit einem Abstand von minimal 3,51 Å zwischen Cl2 und dem Pyridinring um N1 relativ stark.<sup>[188]</sup> Der Verbindung zersetzt sich oberhalb von 230 °C.

**Tab. 3-36:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in 3,3'-Bipyr-Au und 3,3'-Bipyr-Te. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand (alle); Winkel um das Metallatom. *C-C*: Bindung zwischen den Pyridinringen.

	3,3'-Bipyr-Au		3,3'-Bipyr-Te	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
Pyr	1,344(3)-1,391(5)	1,372	1,339(9)-1,393(9)	1,368
C-C		1,489(5)		1,48(1)
<i>M-L</i>	2,2871(6)-2,2895(6)	2,2884	2,465(2)-2,621(2)	2,534
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	89,33(2)-90,89(2)	90,00	88,06(5)-92,23(6)	90,01



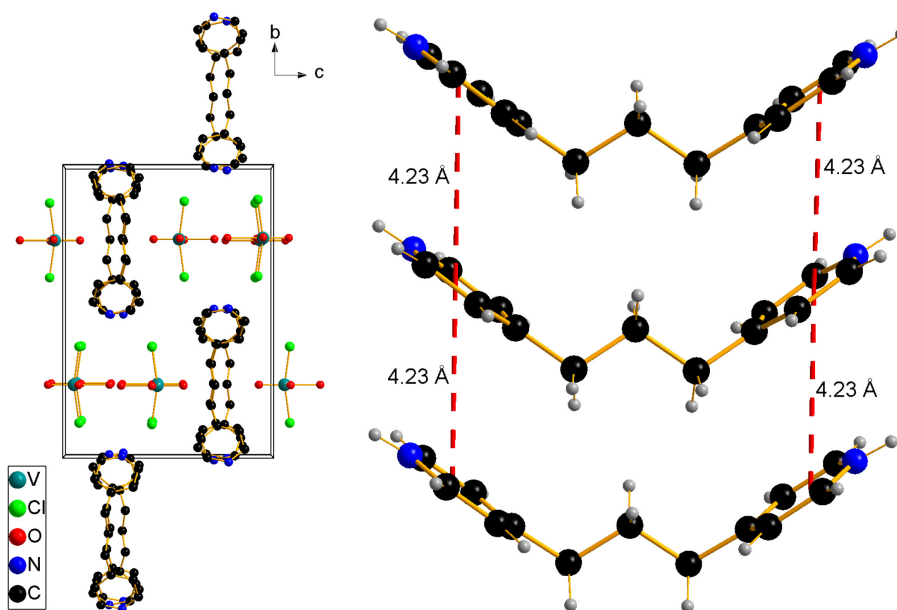
**Abb. 3-63:** Packungsbild von  $(3,3'\text{-Bipyr})_4[\text{AuCl}_4]_2$  (li) und  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. Dargestellt ist jeweils der Abstand zwischen den Zentren der (substituierten) Pyridinringen, der Versatz ist nicht dargestellt (re).

### 3.3.3 Komplexverbindungen mit 4,4'-Trimethyldipyridinium-Einheiten

#### 3.3.3.1 $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (4,4'\text{-Trimethyldipyridinium})\text{Cl}_2$

Bei der Reaktion von  $(4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})\text{Cl}_2$  mit  $\text{VCl}_3$  in MeOH bei 80 °C wird, wie auch in bisher beschriebenen Verbindungen, eine Oxovanadat-Spezies gebildet. Blaue Einkristalle, in

der orthorhombischen RG  $Pnma$ , konnten durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  erhalten werden. Es liegen ein zweifach positiv geladenes (4,4'-Trimeth-di-Pyr)-Kation, ein neutrales  $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  und als Gegenionen zwei Chlorid-Ionen vor. In der asymmetrischen Einheit hat ein halbes (4,4'-Trimeth-di-Pyr)-Kation, ein halbes  $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  und ein Chlorid-Ion Platz. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abb. 3-64:** Packungsbild von  $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})\text{Cl}_2$  (li) u.  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (li). Dargestellt ist jeweils der Abstand zwischen den Zentren der (substituierten) Pyridinringen, der Versatz ist nicht dargestellt (re).

Im neutral geladenen Komplexmolekül sind die zwei Chloratome und die zwei Wasserliganden um O2 und O3 vom Oxoliganden weggeneigt. Die Winkel zwischen  $\text{Cl1-V1-Cl1}^i$  ( $i = x, -y+1/2, z$ ) betragen  $164,09(2)^\circ$  und zwischen  $\text{O3-V1-O2}$   $170,30(9)^\circ$ . Gleichzeitig stehen O1 und O4 nahezu senkrecht übereinander ( $178,38(8)^\circ$ ). Dementsprechend sind die Winkel vom O4 zu den direkt benachbarten Liganden über  $90^\circ$  groß und betragen maximal  $97,90(1)^\circ$  ( $\text{O4-V1-Cl1}$ ). Während die Winkel von O1 unter  $90^\circ$  sind und minimal  $82,13(1)^\circ$  für  $\text{O1-V1-Cl1}^i$  betragen. Die Chloratome sind mit  $2,3559(3)\text{ \AA}$  an das Vanadium gebunden (vgl. HMG-V). Die Bindungslängen der Wasserliganden liegen zwischen  $2,037(1)\text{ \AA}$  und  $2,186(2)\text{ \AA}$ . Der Oxoligand ist, wie in der Literatur beschrieben, mit  $1,587(1)\text{ \AA}$  an das Vanadium gebunden.<sup>[131]</sup> Dies entspricht auch der Bindungslänge in HTMG-V (siehe 3.1.3.3). Die Bindungslängen im (4,4'-Trimeth-di-Pyr)-Kation sind vergleichbar zu den weiteren Verbindungen dieses Typs (Tab. 3-37). In der Verbindung lassen sich sechs mäßig-starke bis schwache WBB bestimmen, die zwischen  $3,109(1)\text{ \AA}$  ( $\langle \text{O-H}\cdots\text{Cl} \rangle = 160(2)^\circ$ ) für  $\text{O3-H1}\cdots\text{Cl2}^{ii}$  ( $ii = x+1, y, z$ ) und  $3,686(1)\text{ \AA}$

( $\angle(C-H\cdots Cl) = 144^\circ$ ) für  $C2-H2\cdots Cl1$  liegen. Die  $O-H\cdots Cl$  und  $N-H\cdots Cl$  WBB sind dabei stärker als die  $C-H\cdots Cl$  WBB. Zwischen den Pyridinringen befinden sich  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW, die sandwichartig angeordnet sind (siehe Abb. 3-64). Der Abstand zwischen zwei Pyridinringen beträgt 4,23 Å. Die Moleküle werden dabei nicht verdreht, zeigen aber einen Versatz von circa 2,34 Å und können zu den attraktiven WW gezählt werden.<sup>[187]</sup> Die Anion- $\pi$ -WW in der Verbindung sind sehr schwach und der kürzeste Abstand ist zwischen  $Cl1$  und dem nächsten Pyridinring um  $N1'$  mit 4,82 Å zu finden.<sup>[188]</sup> Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von 250 °C.

### 3.3.3.2 (4,4'-Trimethyldipyridinium)[CoCl<sub>4</sub>] · MeOH

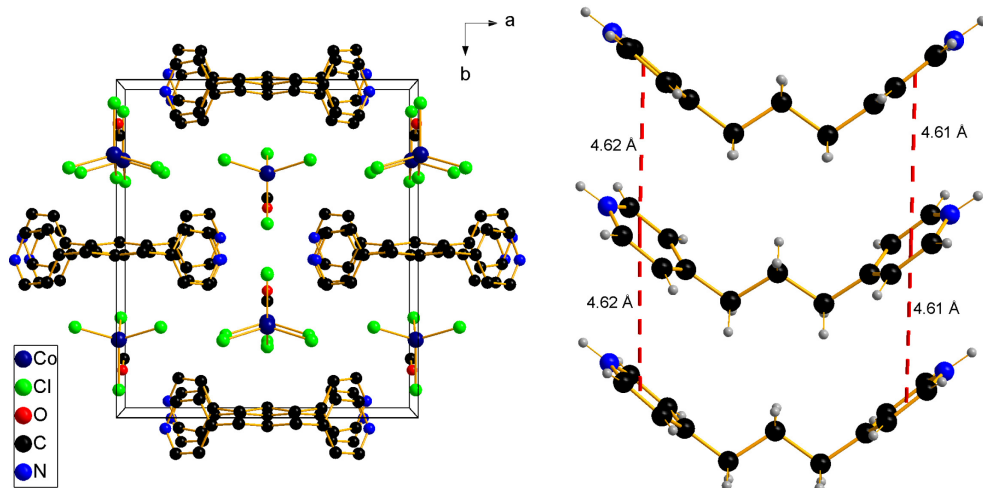
Bei der Umsetzung von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)Cl<sub>2</sub> mit CoCl<sub>2</sub> in MeOH bei 80 °C werden blaue Einkristalle der Verbindung (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[CoCl<sub>4</sub>] · MeOH (kurz 4,4'-TriMdPyr-Co) erhalten. Sie kristallisieren in der orthorhombischen RG  $Cmc2_1$ . In der asymmetrischen Einheit liegt ein halbes (4,4'-Trimeth-di-Pyr)-Kation, ein halbes [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anion und ein halbes *co*-kristallines MeOH vor. Die Bindungslänge vom Cobalt zu den Chloridoliganden liegen zwischen 2,252(1) Å für  $Co1-Cl2$  (und  $Cl2^i$  ( $i = -x+1, y, z$ )) und 2,307(1) Å für  $Co1-Cl3$ . Der Mittelwert beträgt 2,2762 Å und ist damit ähnlich dem in HTMG-Co1 mit 2,278 Å. Allerdings ist die Verzerrung des tetraedrischen Koordinationspolyeders um das zentrale Cobaltatom in 4,4'-TriMdPyr-Co etwas stärker als in der Vergleichsverbindung. Die Winkel liegen zwischen 106,07° für  $Cl2-Co1-Cl1$  und 119,24(4)° für  $Cl2-Co1-Cl2^i$ . In Tab. 3-37 sind die Bindungslängen im (4,4'-Trimeth-di-Pyr)-Kation zu finden.

**Tab. 3-37:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in TriMdPyr-V und TriMdPyr-Co. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand (alle); Winkel um das Metallatom. *C-C*: Bindung zwischen den Pyridinringen. TriMdPyr-V nur H<sub>2</sub>O und Cl-Liganden, aber alle Winkel.

	TriMdPyr-V		TriMdPyr-Co	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
Pyr	1,330(2)-1,398(2)	1,368	1,335(3)-1,401(3)	1,370
C-C	1,498(2)-1,531(2)	1,520	1,500(3)-1,532(3)	1,521
<i>M-L</i>	2,037(1)-2,3559(3)	2,1980	2,2522(7)-2,307(1)	2,2762
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	82,13(1)-97,90(8)	89,78	106,07(2)-119,24(4)	109,51

Die vorhandenen WBB sind mäßig-stark, was auf das *co*-kristalline MeOH zurückzuführen ist. Es liegen fünf WBB vor. Diese befinden sich in einem Bereich von 2,871(3) Å ( $\angle(N-H\cdots O) = 143(3)^\circ$ ) für  $N1-H6\cdots O1^{iv}$  ( $iv = -x+1, -y+1, z+1/2$ ), bis 3,610(2) Å ( $\angle(C-H\cdots Cl) = 160^\circ$ ) für  $C3-H3\cdots Cl2^v$  ( $v = x, -y+1, z+1/2$ ). Weiterhin lassen sich auch in dieser Verbindung  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW erkennen. Die Umgebung der Moleküle kann als „sandwichartig“ beschrieben werden, wobei diese nicht perfekt übereinanderliegen, sondern die Moleküle jeweils

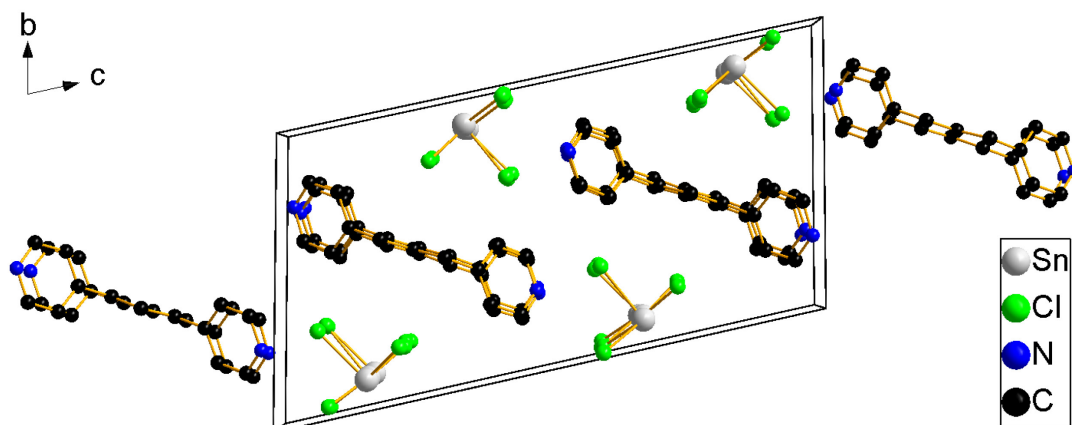
um wenige Grad verdreht sind. Der Versatz beträgt circa 2,84 Å. Zusammen mit dem Abstand der Pyridinringe von 4,61-4,62 Å können diese zu den attraktiven WW gezählt werden. Auch liegen Anion- $\pi$ -WW mit einem minimalen Abstand von 3,71 Å zwischen Cl1 und dem Pyridinring um N1 vor.<sup>[188]</sup> Der Schmelzbereich der Verbindung wurde zu 135-140 °C bestimmt.



**Abb. 3-65:** Packungsbild von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[CoCl<sub>4</sub>] · MeOH (li) u.  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse (li). Dargestellt ist jeweils der Abstand zwischen den Zentren der (substituierten) Pyridinringen, der Versatz ist nicht dargestellt (re).

### 3.3.3.3 (4,4'-Trimethyldipyridinium)<sub>2</sub>[SnCl<sub>3</sub>]<sub>4</sub>

Farblose Einkristalle der Verbindung (4,4'-Trimeth-di-Pyr)<sub>2</sub>[SnCl<sub>3</sub>]<sub>4</sub> werden durch die Umsetzung von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)Cl<sub>2</sub> mit SnCl<sub>2</sub> in MeOH bei 80 °C erhalten. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei (4,4'-Trimeth-di-Pyr)-Kationen und vier [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anionen vor. KAO & CHEN konnten eine [SnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Verbindung mit dem (4,4'-Trimeth-di-Pyr)-Kation beschreiben.<sup>[116]</sup> Ein Beispiel für eine Verbindung, in der ein [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion vorliegt, ist z.B. bei CHOUAIB *et al.* mit (N,N-Dimethylanilinium)[SnCl<sub>3</sub>] zu finden.<sup>[195]</sup> TriMdPyr-Sn kristallisiert in der triklinen RG *P* $\bar{1}$ . Die Bindungslängen im (4,4'-Trimeth-di-Pyr)-Kation sind in Tab. 3-38 zu finden. Die Anionen stellen dreifach koordinierte Zinnatome dar. Der Koordinationspolyeder um die Zinnatome kann als trigonale Pyramide beschrieben werden. Die Chloratome sind zwischen 2,535(2) Å für Sn2-Cl15, bis 2,587(2) Å für Sn4-Cl12 an das Zinn gebunden. Der Mittelwert beträgt 2,559 Å. Dies liegt auch im Bereich von publizierten Verbindungen mit einem [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion. Siehe dazu z.B. LIU *et al.*, die eine Bindungslänge von circa 2,544 Å zeigen (bei 100 K).<sup>[196]</sup> Die Winkel zwischen zwei Chloratomen über das Zinn liegen zwischen 87,82(5)° für Cl11-Sn4-Cl12, bis 92,73(6)° für Cl8-Sn3-Cl17.



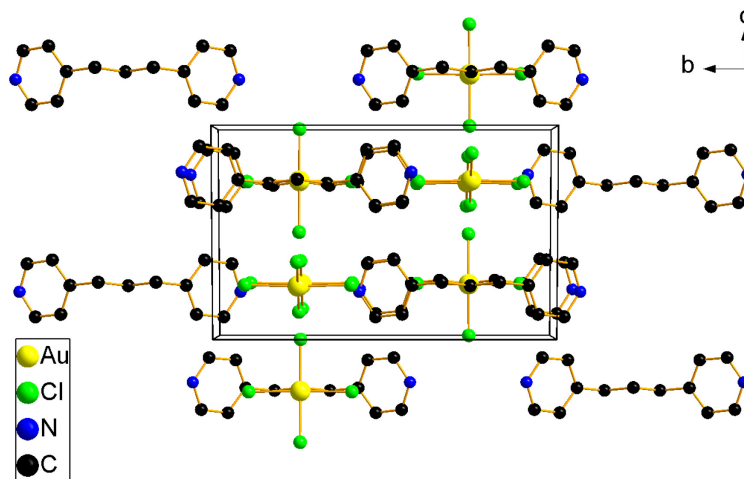
**Abb. 3-66:** Packungsbild von  $(4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})_2[\text{SnCl}_3]_4$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

In der Verbindung lassen sich 28 schwache WBB finden. Die WBB in der Verbindung liegen zwischen  $3,204(6) \text{ \AA}$  ( $\langle(N\text{-H}\cdots\text{Cl}) = 139^\circ$ ) für  $\text{N4-H4}\cdots\text{Cl6}^{\text{iii}}$  ( $\text{iii} = -x+1, -y+1, -z$ ), bis  $3,638(7) \text{ \AA}$  ( $\langle(C\text{-H}\cdots\text{Cl}) = 135^\circ$ ) für  $\text{C2-H2A}\cdots\text{Cl12}^{\text{iv}}$  ( $\text{iv} = x, y-1, z$ ). Die  $(4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})$ -Kationen sind sandwichartig, wie z.B. auch in  $\text{TriMdPyr-V}$ , angeordnet. Die  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW liegen im Bereich von  $4,23 \text{ \AA}$  bis  $4,71 \text{ \AA}$ . Die Moleküle sind dabei nicht verdreht, zeigen aber einen Versatz von circa  $2,28 \text{ \AA}$  bis  $2,72 \text{ \AA}$  und können so zu den attraktiven WW gezählt werden.<sup>[187]</sup> Die Anion- $\pi$ -WW sind mit minimal  $4,56 \text{ \AA}$  zwischen Cl8 und dem Pyridinring um N3' zu finden.<sup>[188]</sup> Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3.3.4 $(4,4'\text{-Trimethyldipyridinium})[\text{AuCl}_4]_2$

$(4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})[\text{AuCl}_4]_2$  entsteht aus der Umsetzung von  $(4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})\text{Cl}_2$  mit  $\text{AuCl}_3$  in MeOH bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{TriMdPyr-Au}$  kristallisiert in gelben Kristallen der monoklinen RG  $P2_1/m$ . In der asymmetrischen Einheit liegen eine halbe  $(4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})$ -Einheit und zwei halbe  $[\text{AuCl}_4]^-$ -Einheiten vor. Wie auch in  $3,3'\text{-Bipyr-Au}$  liegt das Anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  als quadratisch-planarer Koordinationspolyeder vor. Die Chloratome sind zwischen  $2,2716(7) \text{ \AA}$  für Au1-Cl1 und  $2,2944(8) \text{ \AA}$  für Au1-Cl3 an das Goldatom gebunden. Die mittlere Bindungslänge beträgt  $2,2797 \text{ \AA}$ . Die Winkel liegen zwischen  $89,26(1)^\circ$  für Cl1-Au1-Cl2 und  $90,74(1)^\circ$  für Cl2-Au1-Cl3. Die Bindungen im  $(4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})$ -Kation sind in Tab. 3-38 zu finden. Die in der Verbindung vorliegenden fünf  $C\text{-H}\cdots\text{Cl}$  WBB sind schwach und liegen im Mittel bei  $3,644 \text{ \AA}$ . Zudem lassen sich nur äußerst schwache  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW erkennen. Die Moleküle sind jeweils um  $180^\circ$  zu einander verdreht und weisen einen Abstand zwischen  $5,48 \text{ \AA}$  bis  $6,47 \text{ \AA}$  auf. Gleichzeitig beträgt der Versatz ca.  $4,51 \text{ \AA}$  bis  $5,1 \text{ \AA}$ . Die WW können noch zu den schwach attraktiven WW gezählt werden.<sup>[187]</sup> Gleichzeitig liegen starke Anion- $\pi$ -WW zwischen Cl2 und

dem Zentrum des Pyridinrings um N1 mit 3,31 Å vor.<sup>[188]</sup> Die Verbindung zersetzt sich bei 185-190 °C.



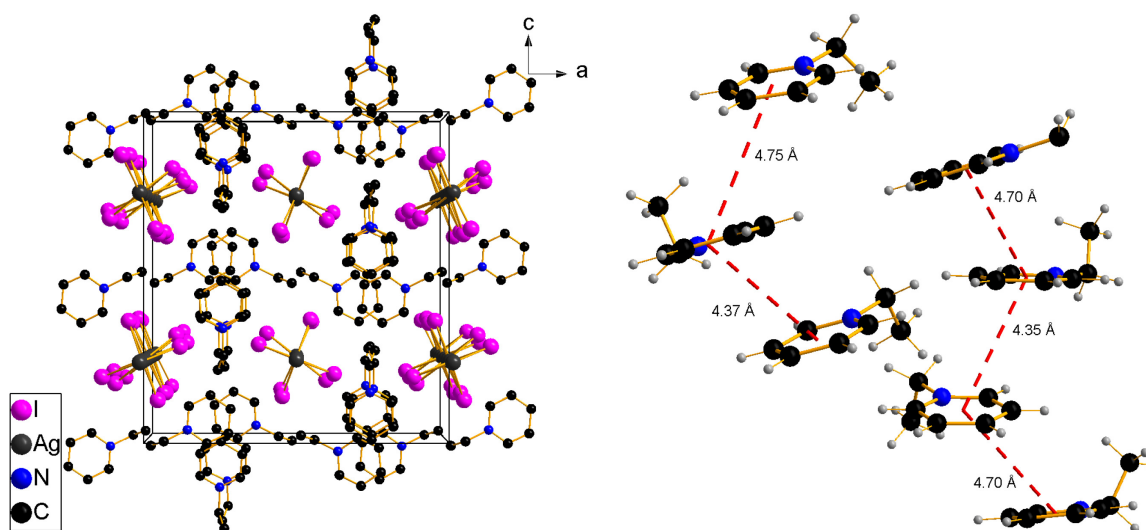
**Abb. 3-67:** Packungsbild von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse.

**Tab. 3-38:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in TriMdPyr-Sn und TriMdPyr-Au. *M-L*: Metall-Ligand-Abstand (alle); Winkel um das Metallatom. *C-C*: Bindung zwischen den Pyridinringen.

	TriMdPyr-Sn		TriMdPyr-Au	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
Pyr	1,327(8)-1,404(9)	1,367	1,339(3)-1,396(3)	1,369
C-C	1,493(9)-1,540(9)	1,515	1,495(3)-1,533(2)	1,520
<i>M-L</i>	2,535(2)-2,587(2)	2,559	2,2716(7)-2,2944(8)	2,2797
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	87,82(5)-92,73(6)	90,06	89,26(1)-90,74(1)	90,01

### 3.3.4 (Ethylpyridinium)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]

Als weiteres Edukt wurde Ethylpyridiniumiodid ((Et-Pyr)I) verwendet. Dieses kann z.B. durch die Reaktion von Pyridin mit Iodethan hergestellt werden. (Et-Pyr)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] wird durch die Umsetzung von (Et-Pyr)I mit AgI in Pyridin bei 80 °C erhalten. Das Anion ist, genau wie in CarMPyr-Ag (Kapitel 3.3.1.3), eine Kettenstruktur aus [Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Anionen, bei denen jedes Silberatom von vier Iodaten koordiniert wird. Als Gegenionen liegen zwei (Et-Pyr)<sup>+</sup>-Kationen vor. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen RG *Pbcn*. Zwei Silberatome sind immer über ein Iod und dessen symmetrierzeugtes Äquivalent verknüpft. Der mittlere Iod-Silber-Abstand beträgt 2,8590 Å und bewegt sich in einem Bereich von 2,8369(6) Å für I2-Ag<sub>2</sub>, bis 2,8921(5) Å für Ag1-I4<sup>iii</sup> (iii = -x+1, y+1, -z+1/2).



**Abb. 3-68:** Packungsbild von  $(\text{Et-Pyr})_2[\text{Ag}_2\text{I}_4]$  (li) und  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (li). Dargestellt ist jeweils der Abstand zwischen den Zentren der (substituierten) Pyridinringen, der Versatz ist nicht dargestellt (re).

**Tab. 3-39:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in  $(\text{Et-Pyr})_2[\text{Ag}_2\text{I}_4]$ .  $M-L$ : Metall-Ligand-Abstand (alle); Winkel um das Metallatom. N-Et: Bindung vom Stickstoff des Pyridins zur Ethylkette. I-Ag-I Winkel.

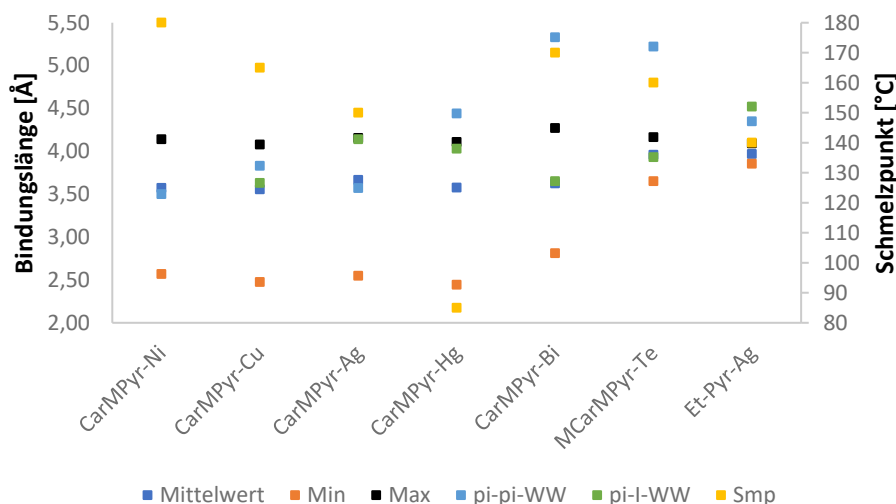
<b><math>(\text{Et-Pyr})_2[\text{Ag}_2\text{I}_4]</math></b>		
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
Pyr	1,29(1)-1,491(6)	1,365
N-Et	1,41(1)-1,51(1)	1,479
$M-L$	2,8369(6)-2,8921(5)	2,8590
	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	98,37(2)-124,91(1)	109,64

Zwischen den Silberatomen beträgt der Abstand  $3,282(1)$  Å für Ag1-Ag2. Somit kann auch hier eine Silber-Silber-Bindung diskutiert werden. Allerdings wird diese kurze Bindung nur zwischen Ag1 und Ag2 gefunden, während die weiteren Abstände  $3,40$  Å für Ag2-Ag3 und  $3,66$  Å für Ag3-Ag4 betragen. Die Ag-I-Ag liegen zwischen  $70,10(2)^\circ$  für Ag2-I1-Ag1 und  $80,86(2)^\circ$  für Ag4-I4-Ag1<sup>i</sup> ( $i = x, y-1, z$ ). Und die I-Ag-I Winkel liegen zwischen  $98,37(2)^\circ$  für I4<sup>iii</sup>-Ag1-I4<sup>iv</sup> und  $124,91(1)^\circ$  für I1-Ag1-I4<sup>iv</sup> ( $iv = x, y+1, z$ ). Es entstehen somit jeweils Flächen von vier Atomen, die um circa  $90^\circ$  gegen die nächste Fläche verdreht sind. Durch die unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel kristallisiert der Anionenstrang nicht deckungsgleich in Richtung der kristallographischen  $b$ -Achse. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $140$  °C. Die vorliegenden 16 C-H $\cdots$ I WBB sind sehr schwach und im Mittel  $3,969$  Å lang. Zudem lassen sich attraktive  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW beobachten, die zwischen

4,35 Å bis 4,75 Å lang sind. Diese können als leicht verschobene Sandwichanordnungen beschrieben werden. Die gegenüberliegenden Pyridinringe sind jeweils um circa 60° gegeneinander verdreht und leicht abgewinkelt. Der Versatz beträgt jeweils ca. 2,79 Å und die WW können so zu den attraktiven gezählt werden.<sup>[187]</sup> Die Anion- $\pi$ -WW in der Verbindung sind schwach und haben einen minimalen Abstand zwischen dem Zentrum des Pyridinrings um N1 zu I3' mit 4,52 Å.<sup>[188]</sup>

### 3.3.5 Vergleiche zwischen den Metallkomplexverbindungen mit pyridiniumbasierten Kationen

An den Verbindungen lässt sich erkennen, dass der Schmelzpunkt von vielen verschiedenen Faktoren abhängt. Hierbei spielen die unterschiedlichen *inter*- und *intra*-molekularen WW eine entscheidende Rolle. Während in den oben beschriebenen Verbindungen mit HTMG- und HMG-Kation sowie den Verbindungen mit DABCO-Einheiten insbesondere WBB zwischen den Ionen auftreten, sind hier zusätzlich  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW und  $\pi$ -Halogenid-WW zu erkennen.<sup>[187,188]</sup> Für alle WW gilt, je kürzer der Abstand ( $D \cdots A$ -Abstand für die WBB; Abstand der Zentren zwischen zwei Pyridinring für die  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW; Abstand zwischen Zentrum der Pyridinringe zum nächsten Halogenid für die  $\pi$ -Halogenid-WW) desto stärker die WW.

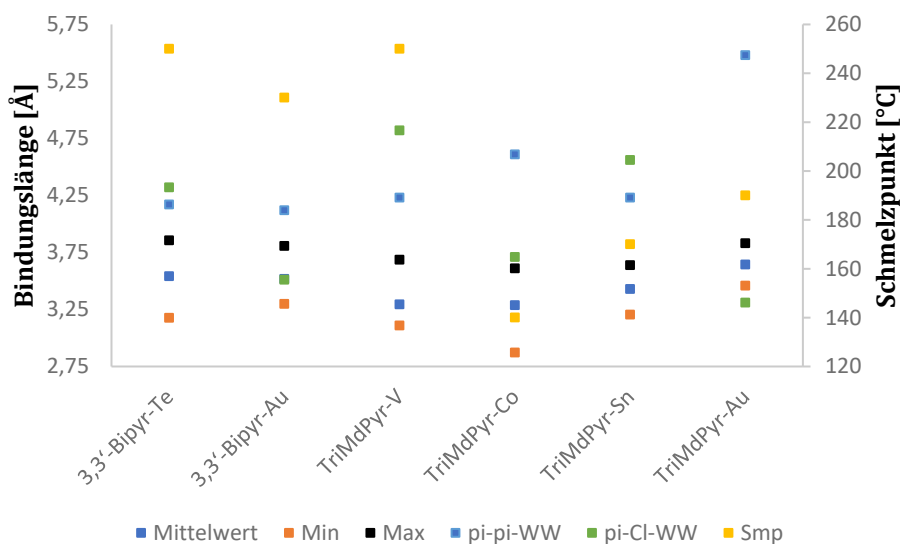


**Abb. 3-69:** Vergleich der Smp von pyridinbasierten Verbindungen mit Komplexanionen mit Iodidoliganden und verschiedenen *intra*- und *inter*-molekularen WW. Mit Mittelwert, Min und Max sind die WBB gemeint (alle, unabhängig vom Typ).

In Abb. 3-69 sind die Smp, alle WBB (unabhängig vom Typ), die  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW und die  $\pi$ -Halogenid-WW der Verbindungen von Metallkomplexanionen mit Iodidoliganden dargestellt. Die Smp von CarMPyr-Ni und CarMPyr-Cu sind vor allem durch die starken WBB ( $O-H \cdots O$

und  $O-H \cdots N$ ) beeinflusst und verhältnismäßig hoch. Für CarMPyr-Ag ist ein Einfluss der schwächeren  $\pi$ -Iodid-WW zu erkennen, wodurch der Smp niedriger ist als für CarMPyr-Ni und CarMPyr-Cu. CarMPyr-Hg ist eine IL und hier kann diskutiert werden, dass die schwächeren  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW und  $\pi$ -Halogenid-WW trotz gleich starker WBB den Smp erniedrigen. In Abb. A-29 ist zudem zu erkennen, dass die  $M-L$ -Bindungslänge kürzer in CarMPyr-Hg ist als z.B. in MCarMPyr-Te und CarMPyr-Bi. MCarMPyr-Te und Et-Pyr-Ag haben jeweils andere Kationen als die Verbindungen zuvor. Gerade in Et-Pyr-Ag summieren sich die relativ schwachen WW auf und ergeben einen niedrigen Smp der Verbindung.

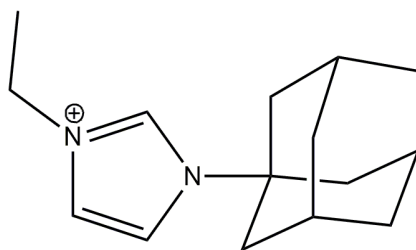
Für die in Abb. 3-70 aufgeführten Verbindungen mit Metallkomplexanionen mit Chloridoliganden ist ebenfalls die Abhängigkeit von verschiedenen WW zu erkennen. Bei den Verbindungen mit 3,3'-Bipyridinium-Kationen sinkt der Schmelzpunkt bei einer stärkeren  $\pi$ -Chlorid-WW. In TriMdPyr-V sind neben den Chloridoliganden noch weitere Liganden am Vanadiumatom koordiniert und die Verbindung kann so schlechter mit den weiteren Verbindungen mit (4,4'-Trimeth-di-Pyr)-Kationen verglichen werden. TriMdPyr-Co und TirMdPyr-Sn haben relativ niedrige Smp, da in beiden Verbindungen nur mäßig-starke  $\pi$ - $\pi$ -Stacking WW und  $\pi$ -Halogenid-WW vorliegen. Der Smp von TriMdPyr-Au ist wahrscheinlich durch die hier sehr starken  $\pi$ -Halogenid-WW wieder deutlich höher. Die gemittelten WBB (alle Typen) sind in allen Verbindungen annähernd gleich und sollten daher nur einen geringen Einfluss auf den Smp dieser Verbindungen haben.



**Abb. 3-70:** Vergleich der Smp von pyridinbasierten Verbindungen mit Komplexanionen mit Chloridoliganden und verschiedenen *intra*- und *inter*-molekularen WW.

### 3.4 Komplexverbindungen mit *N*-Adamantyl-*N'*-ethylimidazolium-Kationen

Für die nachfolgenden Versuche wurde (*N*-Adamantyl-*N'*-ethylimidazolium)bromid (kurz (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)Br) (siehe Schema 3-6) verwendet. Das Edukt kann durch mehrstündiges Kochen von 1-Adamantyl-imidazol mit Ethylbromid in EtOH synthetisiert werden. Adamantan ist der kleinste Diamantoid.

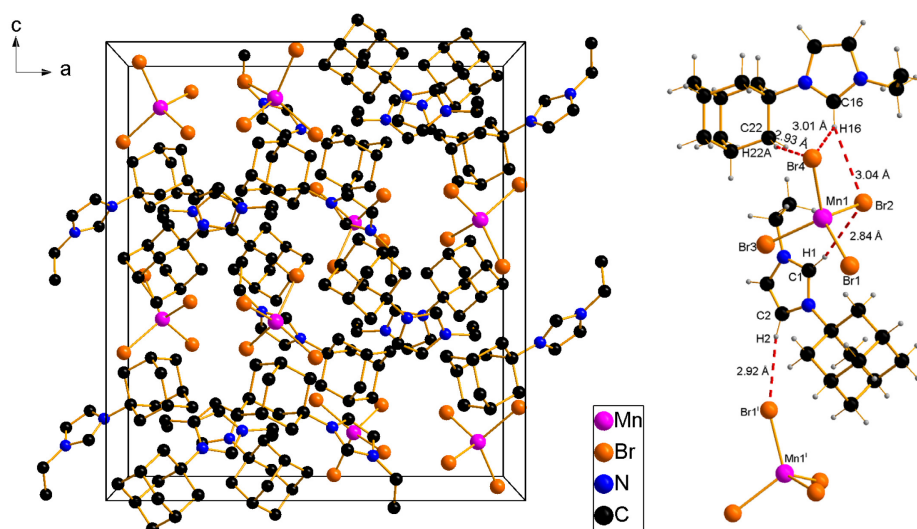


Schema 3-6: Strukturformel von *N*-Adamantyl-*N'*-ethylimidazolium.

#### 3.4.1 (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>]

(*N*-Ada-*N'*-Et-Im)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>] wurde im Jahr 2020 als *IUCrData* von unserem Arbeitskreis veröffentlicht.<sup>[173]</sup> AdEIm-Mn kristallisiert in der orthorhombischen RG *Pbca* und wird durch die Umsetzung von (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)Br mit MnBr<sub>2</sub> in MeOH bei 80 °C hergestellt. Nach derzeitigem Kenntnisstand wurde bisher noch keine Einkristallstruktur veröffentlicht, in der das Kation (*N*-Ada-*N'*-Et-Im) vorliegt. Es sind aber einige Beispiele für Imidazole mit zwei Adamantyl-Liganden zu finden.<sup>[197–199]</sup> Das Manganatom ist vierfach koordiniert. Die Liganden bilden einen tetraedrischen Koordinationspolyeder, der leicht verzerrt ist. Die Winkel zwischen Mangan und Brom liegen zwischen 105,880(2)° für Br<sub>2</sub>-Mn1-Br<sub>4</sub> und 113,614(2)° für Br<sub>1</sub>-Mn1-Br<sub>2</sub>. Die Bindungslängen sind mit 2,4983(1) Å (Mn1-Br<sub>4</sub>) und 2,5194(1) Å im Bereich eines vierfach koordinierten Mangans(II), vgl. dazu DEL SESTO *et al.* (2,511 Å).<sup>[167]</sup>

Über sehr schwache H-Brücken wird ein dreidimensionales Netzwerk gebildet. Br<sub>1</sub> und Br<sub>4</sub> sind Akzeptoren für vier H-Brücken, Br<sub>2</sub> für drei und Br<sub>3</sub> für eine H-Brücke. Insgesamt liegen zwölf schwache WBB vor. Die kürzesten Donor-Akzeptor-Längen liegen bei 3,549(3) Å ( $\langle(C-H\cdots Br) = 117^\circ$ ) für C<sub>16</sub>-H<sub>16</sub>⋯Br<sub>4</sub> und die längsten Donor-Akzeptor-Längen bei 3,941(3) Å ( $\langle(C-H\cdots Br) = 151^\circ$ ) für C<sub>13</sub>-H<sub>13A</sub>⋯Br<sub>2</sub><sup>iii</sup> (iii = -x+1, -y+1, -z+1). Die Bindungslängen im (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)-Kation sind in Tab. 3-40 zu finden. Der Schmelzpunkt wurde bei 228 °C bestimmt. Ein Grund für den hohen Schmelzpunkt kann der sterische Anspruch und die schlechte Ladungsdelokalisierung im Adamantan-Liganden sein.



**Abb. 3-71:** Packungsbild von  $(N\text{-Ada-}N'\text{-Et-Im})_2[\text{MnBr}_4]$  (li) und Verknüpfung über WBB (re). H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (li). Dargestellt ist der  $\text{H}\cdots\text{Akzeptor}$  Abstand, verwendete Symmetrieoperatoren (re):  $i = -x+1, y+1/2, -z+1/2$ .

**Tab. 3-40:** Übersicht der Bindungslängen und -winkel in AdEIm-Mn und AdEIm-Cd.  $M-L$ : Metall-Ligand-Abstand (alle); Winkel um das Metallatom. Im: Bindungen im Imidazolium; Et: Bindung der Ethylkette (mit Bindung zum N); Im-Ad: Abstand Imidazolium zu Adamantyl; Ad: Bindungen im Adamantyl. AdEIm-Cd: alle  $M-L$  Bindungen und Winkel.

	AdEIm-Mn		AdEIm-Cd	
	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]	Bereich [Å]	Mittelwert [Å]
Im	1,321(4)-1,384(4)	1,349	1,31(1)-1,39(2)	1,36
Et	1,468(4)-1,503(5)	1,486	1,48(2)-1,51(2)	1,49
Im-Ad		1,488	1,47(2)-1,50(1)	1,48
Ad	1,520(5)-1,537(5)	1,529	1,41(2)-1,61(2)	1,53
$M-L$	2,4983(6)-2,5194(5)	2,5088	2,530(1)-3,007(1)	2,757
	Bereich [°]	Mittelwert [°]	Bereich [°]	Mittelwert [°]
Winkel	105,88(2)-113,61(2)	109,49	81,39(3)-118,69(4)	92,62

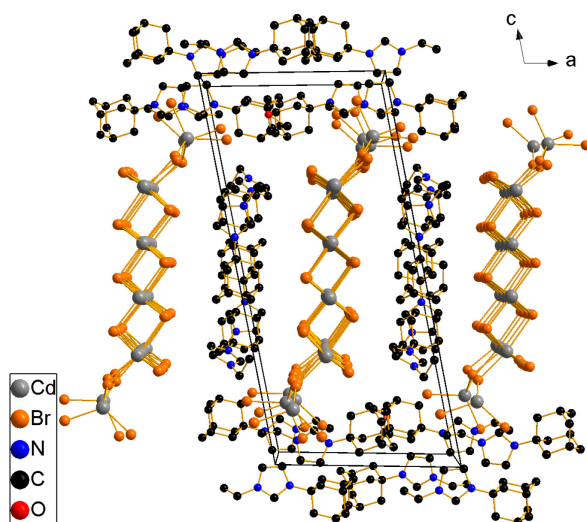
### 3.4.2 $(N\text{-Ada-}N'\text{-Et-Im})_4[\text{Cd}_{10}\text{Br}_{24}] \cdot \text{MeOH}$

Neben  $(N\text{-Ada-}N'\text{-Et-Im})_2[\text{MnBr}_4]$  konnte auch eine Verbindung bei der Umsetzung von  $(N\text{-Ada-}N'\text{-Et-Im})\text{Br}$  mit  $\text{CdBr}_2$  in  $\text{MeOH}$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen RG  $P\bar{1}$ . In dieser Verbindung ist die Schichtstruktur des eingesetzten Cadmiumbromids erhalten geblieben. Es bildet sich ein Polyanion der Zusammensetzung  $[\text{Cd}_{10}\text{Br}_{24}]^{4-}$  aus. Gebildet werden drei-dimensionale Stränge entlang der kristallographischen  $b$ -Achse, die am oberen und unteren Ende des Strangs von tetraedrischen  $[\text{CdBr}_4]$ -Koordinationspolyedern in  $c$ -Richtung begrenzt sind. Innerhalb des Strangs kann die

Koordinationsumgebung jedes Cadmium- und Bromatoms als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Jedes Bromatom verbrückt somit sechs Cadmiumatome und umgekehrt. Das formale Netzwerk aus  $[\text{CdBr}_2]$ -Einheiten trägt dabei keine Ladung. Die  $[\text{CdBr}_4]$ -„Tetraeder“ sind zweifach negativ geladen. Als Gegenionen liegen vier (AdEIm)-Kationen vor. *Co*-kristallin liegt MeOH vor. Ein Beispiel für eine ähnliche Verknüpfung der Cadmium- und Bromatome kann z.B. bei THORN *et al.* gefunden werden.<sup>[200]</sup>

Die Cd-Br-Bindungslängen der endständigen  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -Anionen liegen im Bereich von 2,530(1) Å für Cd10-Br23 und 2,581(2) Å für Cd1-Br2 für die nicht verbrückten Bromatome und zwischen 2,609(1) Å für Cd1-Br4 und 2,637(1) Å für Cd10-Br22 für die zum Strang verbrückten Bromatome. Die Bindungslängen sind für die Cadmium- bzw. Bromatome mit oktaedrischer Koordination im Strang länger als die der endständigen Cadmium- bzw. Bromatome. Die Längen liegen dabei im Bereich von 2,645(1) Å für Cd9-Br8<sup>ii</sup>

(ii =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ) und 3,007(1) Å für Cd8-Br17. Hierbei ist zu beachten, dass z.B. Cd2 und Cd9 ebenfalls am Ende des Strangs liegen. Für ein Cadmiumatom in der Mitte des Strangs schwanken die Bindungslängen nicht so stark, bsp.: Cd5-Br9 2,694(1) Å und Cd5-Br14 2,814(1) Å oder Cd6-Br16 2,695(1) Å und Cd6-Br11 2,832(1) Å. Die Bindungswinkel sind jeweils verzerrt gegenüber einem perfekten Tetraeder bzw. Oktaeder. Dabei ist besonders der Winkel der beiden endständigen Bromatome zum Cadmium aufgeweitet: 116,21(5)° für Br1-Cd1-Br2 bzw. 117,81(4)° für Br23-Cd10-Br24. Der kleinste Winkel liegt dabei bei 99,68(5)° für Br2-Cd1-Br3. Dies hängt damit zusammen, dass das jeweils



**Abb. 3-72:** Packungsbild von  $(N\text{-Ada-}N'\text{-Et-Im})[\text{Cd}_{10}\text{Br}_{24}] \cdot \text{MeOH}$ . H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

nächstliegende Cadmiumatom von der „oktaedrischen“ und „tetraedrischen“ Koordination beeinflusst ist. Br5-Cd2-Br3 hat einen Winkel von 101,80(4)° und Br19<sup>i</sup>-Cd2-Br3 (i =  $-x+1, -y+2, -z+1$ ) von 97,17(4)°. Letzterer ist schon deutlich von der „oktaedrischen“ Koordination beeinflusst. Gleiches gilt für Cd3. Eine Schicht weiter, also ab Cd4 und Cd5, ist die „oktaedrische“ Koordination prägend. In der „oktaedrischen“ Umgebung lassen sich zwei Arten von Winkeln beobachten. Zum einen Winkel quer zur Schicht und zum anderen Winkel längs der Schicht, die eine quadratisch-planare Fläche bilden. Hier liegen die Winkel nahe an

90°: bsp.: 89,48(3)° für Br10-Cd4-Br7 und 90,19(3)° für Br7-Cd4-Br6 (beide quer zur Schicht), während der Winkel in der quadratisch-planaren Fläche längs der Schicht wieder etwas größer ist (Br10-Cd4-Br6 94,08(3)°). Der Winkel der zu den beiden zur quadratisch-planaren Ebene senkrecht stehenden Bromatome ist mit 175,28(4)° für Br7-Cd4-Br11 stumpf. Etwas weitere Winkel sind nur innerhalb der quadratisch-planaren Ebenen zu finden (Bsp.: Br6-Cd4-Br12 mit 177,38(4)°).

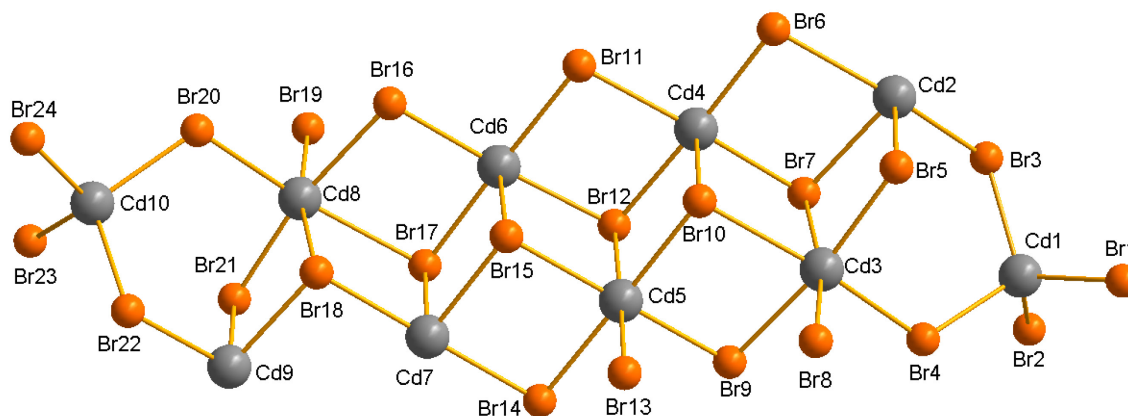


Abb. 3-73: Bild des Cadmium-Polyanions  $[Cd_{10}Br_{24}]^{4-}$ .

Der weiteste Winkel ist bei Br17-Cd7-Br14<sup>ii</sup> (ii =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ) mit 178,88(4)° belegt (längs der Schicht) und der kleinste bei Br22-Cd9-Br13<sup>ii</sup> weist 162,66(4)° auf. Wobei letzterer bereits wieder von der „tetraedrischen“ Koordination beeinflusst ist und quer zur Schicht liegt. Die Winkel, die über ein Bromatom zwischen zwei Cadmiumatomen gebildet werden, liegen im Mittel bei 94,54° und sind durch die „oktaedrische“ Umgebung der Cadmiumatome beeinflusst. Nur die Winkel zu den endständigen Cadmiumatomen sind dabei größer. Die Bindungslängen des (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)-Kations sind in Tab. 3-40 zu finden. Die in der Verbindung vorliegenden 18 WBB sind mäßig-stark bis schwach. Die stärksten WBB lassen sich zwischen dem *co*-kristallinen MeOH und den Adamantanliganden mit 3,17(2) Å ( $\angle(C-H\cdots O) = 172^\circ$ ) für C20-H20 $\cdots$ O1<sup>iii</sup> (iii =  $-x+1, -y+1, -z$ ) finden. Die C-H $\cdots$ Br WBB sind schwächer und haben einen mittleren *D* $\cdots$ *A*-Abstand von 3,69 Å. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 120 °C und ist damit deutlich geringer als der Schmelzpunkt von AdEIm-Mn.

#### 4. Zusammenfassung / Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten 71 neue metallhaltige ionische Flüssigkeiten und Komplexverbindungen sowie einige der entsprechenden Eduktverbindungen synthetisiert und charakterisiert werden und deren Struktur mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie aufgeklärt werden. Dabei wurden die Verbindungen in vier Gruppen eingeteilt: Komplexverbindungen mit Tetramethylguanidinium- (kurz HTMG) und Hexamethylguanidinium- (kurz HMG) Kationen, Komplexverbindungen mit alkylierten 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Kationen (kurz DABCO), pyridiniumbasierte Kationen sowie *N*-Adamantyl-*N'*-ethylimidazolium-Kationen. Die Verbindungen wurden hinsichtlich der Bindungssituation, der *inter*- und *intra*-molekularen Wechselwirkungen, der Löslichkeiten und der Schmelzpunkte untersucht.

Es konnten 21 Metallkomplexverbindungen mit dem Tetramethylguanidinium-Kation und elf Metallkomplexverbindungen mit dem Hexamethylguanidinium-Kation hergestellt werden. Die HTMG-Verbindungen wurden mit den Edukten (HTMG)Cl, (HTMG)Br und (HTMG)I hergestellt und die HMG-Verbindungen mit dem Edukt (HMG)Cl. Bei den HTMG-Verbindungen kristallisieren viele Verbindungen mit vierfach koordinierten Metallkomplexanionen *iso*-typisch in der RG  $P2_1/c$ . Als Beispiel sind hier die Verbindungen HTMG-Mn, HTMG-Fe, HTMG-Co, HTMG-Ni und HTMG-Zn zu nennen, die 3d-Übergangsmetallkationen enthalten. Auch verschiedene HTMG-Verbindungen mit oktaedrischen Koordinationspolyeder um das zentrale Metallatom sind *iso*-typisch. Wie zum Beispiel die Verbindungen HTMG-Zr, HTMG-Sn, HTMG-Te und HTMG-Hf, die in der RG  $Fddd$  kristallisieren. Einige der dargestellten HMG-Verbindungen kristallisieren ebenfalls *iso*-typisch, wie zum Beispiel HMG-Co und HMG-Ni in der RG  $Pbcn$ . Zwischen den Komplexverbindungen der Mangan-, Cobalt-, Nickel-, Palladium-, Zinn- und Tellurchloride, die jeweils die gleichen Koordinationspolyeder bilden, konnten Vergleiche zwischen den Verbindungen mit HTMG- und HMG-Kationen gezogen werden. Weitere Verbindungen von Hauptgruppenmetallen enthalten mehrkernige Polyanionen. Mit (HTMG)<sub>2</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)] konnte ein Seltenerdmetallkomplex hergestellt werden. Das Anion in TMG-Ag bildet als Vertreter der Edelmetallkomplexverbindungen eine Kettenstruktur von über jeweils zwei Iodatomen verbrückten Silberatomen. Die Metallkomplexe ((HTMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>4</sub>] und (HMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>3</sub>(MeCN)] bzw. (HTMG)<sub>2</sub>[RhCl<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] und Na(HMG)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]) zeigen unterschiedliche Koordinationen der Metallatome. Mit HTMG-Co<sub>2</sub> wurde eine IL synthetisiert, deren Schmelzpunkt mit -43 °C bestimmt wurde. Bei der Umsetzung von (HMG)Cl mit K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] entsteht mit HMG-Co<sub>2</sub> hingegen keine IL. Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 109 °C. HTMG-Pb stellt eine Besonderheit unter den Verbindungen dar. In

der Kristallstruktur liegt sowohl ein Pb(II)-Ion als auch ein Pb(IV)-Ion vor. Das eingesetzte Pb(IV) wurde also während der Reaktion reduziert.

Zusammen mit den in der Literatur bereits bekannten Verbindungen mit HTMG- und HMG-Kationen konnten hier die Lücken an noch nicht bekannten Verbindungen weitestgehend geschlossen werden.

Die zweite Gruppe der Komplexverbindungen basieren auf 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (kurz DABCO). Hierzu wurden verschiedene alkylierte DABCO-Verbindungen mit verbrückten und endständigen Alkylketten hergestellt. Bei der Umsetzung mit Metallsalzen wurden zwei unterschiedliche Klassen von Verbindungen erhalten. Zum einen Verbindungen, bei denen das Metallhalogenid an das nicht alkylierte Stickstoffatom der DABCO-Einheit koordiniert ist. Diese Verbindungen sind zumeist neutrale Komplexverbindungen. Zum anderen Verbindungen, bei denen ein Metallsalz vorliegt mit einem DABCO-Kation und einem Metallkomplexanion. Mit BuDAB-Cu1 und BuDAB-Cu2 konnten zwei Verbindungen synthetisiert werden, die bei gleichen Edukten zwei unterschiedlich verknüpfte Produkte bilden. Bei BuDAB-Cu1 ist eine  $[\text{CuCl}_3]^-$ -Einheit an eine ButylDABCO-Einheit koordiniert und bei BuDAB-Cu2 liegen zwei ButylDABCO-Kationen und ein  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Anion vor. Mit den Kationen ButylDABCO, HexylDABCO, HeptylDABCO und OctylDABCO konnte jeweils eine Verbindung mit  $[\text{MnBr}_3]^-$ -Einheit hergestellt werden. Dabei ist das Manganatom jeweils fünffach koordiniert: von drei Bromatomen, von einer DABCO-Einheit (über ein Stickstoffatom) und einem MeOH (über das Sauerstoffatom) oder MeCN (über das Stickstoffatom). Bei der Verbindung Bu-di-DAB-Fe liegt ein gemischt besetztes Anion vor. Als Edukte wurden (Butyl-di-DABCO) $\text{Br}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  eingesetzt, sodass ein  $[\text{FeCl}_{3,793(3)}\text{Br}_{0,207(3)}]^-$ -Anion entsteht. Bei der Umsetzung von (DodecylDABCO)Cl mit  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  wurde die Verbindung DodeDAB-Co erhalten. Im DodeDAB-Co ist das Cobaltatom sechsfach koordiniert, von vier (NCS)-Liganden und zwei DodecylDABCO-Einheiten.<sup>[176]</sup> In der flüssigen Phase brechen die Ketten auf und es kann nach unserem Verständnis von einer ionischen Flüssigkeit gesprochen werden ( $T_{\text{mp}} = 58 \text{ °C}$ ). Neben den DABCO-Verbindungen wurde zudem mit ABCO (1-Azabicyclo[2.2.2]octan) die Verbindung  $(\text{BuABCO})_2[\text{MnBr}_4]$  hergestellt, welche jedoch keine IL darstellt.

Die Komplexverbindungen mit einem pyridiniumbasierten Kation lassen sich in vier Untergruppen einteilen: dem *iso*-Nikotinsäurederivat 4-Carboxyl-1-methylpyridinium, Ethylpyridinium, 3,3'-Bipyridinium und 4,4'-Trimethyldipyridinium.

Mit (4-Carboxyl-1-methylpyridinium)I wurden neue Verbindungen mit verschiedenen Verknüpfungen der eingesetzten Metalle erhalten. Besonders hervorzuheben sind hierbei die

---

Verbindungen CarMPyr-Ni und CarMPyr-Bi. In CarMPyr-Ni liegen drei Nickelatome vor, die je sechsfach koordiniert sind. Sie sind über Wassermoleküle verbrückt. Zusätzliche Wassermoleküle sind terminal gebunden. Alle weiteren Verknüpfungen erfolgen über die Sauerstoffatome der Carboxylat-Gruppen des eingesetzten *iso*-Nikotinsäurederivats. In CarMPyr-Bi ist das Anion ein  $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$ -Polyanion. Das Kation ist ein von fünf (1-M-Pyr-4-Carb)-Molekülen koordiniertes Bismutat. Verschiedene neue Verbindungen wurden ausgehend von (3,3'-Bipyridinium) $\text{Cl}_2$  und (4,4'-Trimethyldipyridinium) $\text{Cl}_2$  realisiert. Insbesondere sind hier die Verbindungen zu nennen, die aus der Umsetzung von (3,3'-Bipyridinium) $\text{Cl}_2$  mit  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  entstanden sind. Trotz identischer Synthese wurden zwei unterschiedlich verknüpfte Komplexeinheiten erhalten. In beiden ist das Cobaltatom sechsfach koordiniert. Bei 3,3'-Bipyr-Co1 ist das Cobaltatom von zwei MeOH, zwei (NCS)-Liganden und zwei (3,3'-Bipyridin-3-ium)-Einheiten koordiniert. Dagegen ist in 3,3'-Bipyr-Co2 das Cobaltatom von zwei (NCS)-Liganden und vier neutralen (3,3'-Bipyridin)-Einheiten koordiniert. Und als letzter Vertreter dieser Gruppe wurde eine Verbindung mit Ethylpyridinium und einem kettenförmigen  $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Anion synthetisiert.

Zwei Verbindungen wurden ausgehend von (*N*-Adamantyl-*N'*-ethylimidazolium)Br hergestellt. Eine Verbindung mit einem Cadmiumbromid-Polyanion und die zweite mit  $[\text{MnBr}_4]^{2-}$  als Anion.<sup>[173]</sup> Nach unserem Kenntnisstand wurde bisher keine weitere Verbindung mit diesem Kation veröffentlicht.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen können noch weitergehend untersucht werden und um weitere Verbindungen ergänzt werden. Insbesondere im Hinblick auf Metallkomplexverbindungen mit DABCO-Liganden können noch viele weitere Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden. Interessant wäre hierbei auch die Untersuchung auf mögliche katalytische Aktivität. Durch die zwei Stickstoffatome im Bicyclus können neben den hier beschriebenen Alkylketten bzw. verbrückenden Alkylketten noch weitere Liganden und die Kombination aus verknüpften und endständigen Alkylketten untersucht werden. Beispiele für weitere organische Liganden sind z.B.: Alkohole und Thiole, Carboxy- oder Sulfonylgruppen, aber auch sterisch anspruchsvollere Liganden wie Tosylgruppen. Zudem gibt es neben DABCO noch weitere bicyclische Verbindungen, die untersucht werden können. In dieser Arbeit wurden bereits erste Experimente mit ABCO gemacht. Es ist allerdings auf Grund des hohen Preises und der schlechten Kristallisation der Verbindungen nur bei Voruntersuchungen geblieben. Im Bereich der pyridiniumbasierten Kationen sind noch viele Verbindungen zu synthetisieren. Hier lassen sich weitere interessante Eigenschaften bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein umfangreicher Katalog an unterschiedlichen Verbindungen mit faszinierenden Eigenschaften hergestellt, deren Untersuchungen (auch im Hinblick auf ihre Anwendung) noch nicht vollständig abgeschlossen sind.

---

## A. Anhang

### A.1 Übersichtslisten und weitere Grafiken

#### A.1.1 Liste der dargestellten Verbindungen

**Tab. A-1:** Liste der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen. Je nach Länge des Namens der Verbindung wurde das Kürzel oder die entsprechende Formel der Verbindung verwendet.

Nr.	Verbindung oder Kürzel	Diskussion	Synthese	Krist. Daten
1	(HTMG)Cl		XLV	
2	(HTMG)Br		XLV	
3	(HTMG)I		XLVI	
4	(HTMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	12	XLVI	LXXXVII
5	(HTMG) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]	14	XLVII	LXXXVIII
6	(HTMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	15	XLVII	LXXXIX
7	(HTMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	19	XLVIII	XC
8	(HTMG) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ]	21	XLVIII	XCI
9	(HTMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	23	XLIX	XCII
10	(HTMG) <sub>2</sub> [CdCl <sub>4</sub> ]	21	L	XCIII
11	(HTMG) <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ]	25	L	XCIV
12	(HTMG) <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]	27	LI	XCIV
13	(HTMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	28	LI	CXI
14	(HTMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	30	LII	LII
15	(HTMG) <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]	27	LII	XCVIII
16	(HTMG) <sub>3</sub> [PbCl <sub>6</sub> ]	32	LII	XCIX
17	(HTMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>4</sub> ]	38	LIII	C
18	(HTMG) <sub>2</sub> [MoCl <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> O)]Cl	44	LIII	CI
19	(HTMG)[RhCl <sub>4</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]	40	LIV	CII
20	(HTMG) <sub>2</sub> [ErCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]	34	LV	CIII
21	(HTMG) <sub>3</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	35	LV	CIV
22	(HTMG) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ] · 2 MeOH	44	LVI	CV
23	(HTMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	17	LVI	
24	(HTMG) <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ]	47	LVII	CVI
25	(HMG)Cl		LVII	
26	(HMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	12	LVII	CVII
27	(HMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	15	LVIII	CVIII
28	(HMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	19	LVIII	CIX
29	(HMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	23	LIX	CX
30	(HMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	28	LIX	CXI
31	(HMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	30	LX	CXII
32	(HMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>3</sub> (MeCN)]	38	LX	CXIII
33	(HMG) <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	43	LXI	CXIV
34	(HMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	17	LXI	LXI

35	Na(HMG) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	40	LXII	LXII
36	(HMG) <sub>4</sub> [Sb <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub> ] · 2 MeCN	37	LXII	LXII
37	(Propyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub>	70	LXII	CXVIII
38	(ButylDABCO)Br		LXIII	
39	(BuDABCO)(DABCO)Cl		LXIV	
40	(Butyl-di-DABCO)Br <sub>2</sub>	72	LXIV	CXXVI
41	(HexylDABCO)Br		LXV	
42	(Hexyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub>	74	LXV	CXXXI
43	(HeptylDABCO)Br		LXVI	
44	(OctylDABCO)Br		LXVI	
45	(DodecylDABCO)Cl		LXVII	
46	Pro-di-DAB-Fe	70	LXVII	CXIX
47	Pro-di-DAB-Co	70	LXVIII	CXX
48	BuDAB-Mn	54	LXVIII	CXXI
49	BuDAB-Co	58	LXIX	CXXII
50	BuDAB-Cu1	52	LXIX	CXXIII
51	BuDAB-Cu2	52	LXX	CXXIV
52	BuDAB-Cd	54	LXX	CXXV
53	Bu-di-DAB-Fe	72	LXX	CXXVII
54	Bu-di-DAB-Ni	72	LXXI	CXXVIII
55	HexDAB-Mn	59	LXXI	CXXIX
56	HexDAB-Ni	59	LXXII	CXXVIII
57	Hex-di-DAB-Co	74	LXXII	CXXXII
58	HepDAB-Mn	61	LXXIII	CXXXIII
59	HepDAB-Cd	61	LXXIII	CXXXIV
60	OctDAB-Mn	64	LXXIV	CXXXV
61	OctDAB-Co	64	LXXIV	CXXXVI
62	OctDAB-Ni	64	LXXIV	CXXXVII
63	DodeDAB-Co	67	LXXV	CXXXVIII
64	DodeDAB-Sb	68	LXXVI	CXXXIX
65	(ButylABCO)Br		LXXVI	
66	(ButylABCO) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ]	56	LXXVI	CXL
67	(4-Car-1-M-Pyr)I		LXXVII	
68	CarMPyr-Ni	80	LXXVIII	CXLI
69	CarMPyr-Cu	82	LXXVIII	CXLII
70	CarMPyr-Ag	84	LXXVIII	CXLIII
71	MCarMPyr-Te	86	LXXIX	CXLIV
72	CarMPyr-Hg	88	LXXIX	CXLV
73	CarMPyr-Bi	89	LXXX	CXLVI
74	(3,3'-Bipyridinium)Cl <sub>2</sub>		LXXX	
75	3,3'-Bipyr-Co1	92	LXXXI	CXLVII
76	3,3'-Bipyr-Co2	92	LXXXI	CXLVIII

77	3,3'-Bipyr-Te	95	LXXXII	CXLIX
78	3,3'-Bipyr-Au	95	LXXXII	CL
79	(4,4'-Trimeth-di-Pyr)Cl <sub>2</sub>		LXXXII	
80	TriMdPyr-V	97	LXXXIII	CLI
81	TriMdPyr-Co	99	LXXXIII	CLII
82	TriMdPyr-Sn	100	LXXXIV	CLIII
83	TriMdPyr-Au	101	LXXXIV	CLIV
84	(Et-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ]	102	LXXXIV	CLV
85	AdEIm-Mn	106	LXXXV	CLVI
86	AdEIm-Cd	107	LXXXVI	CLVII

**Tab. A-2:** Liste der dargestellten HTMG- und HMG-Verbindungen mit RG der Einkristalle.

<b>HTMG-Verbindungen</b>	<b>RG</b>	<b>HMG-Verbindungen</b>	<b>RG</b>
(HTMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	(HMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>
(HTMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	(HMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	<i>Pbcn</i>
(HTMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	(HMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	<i>Pbcn</i>
(HTMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	(HMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>
(HTMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	<i>Fddd</i>	(HMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]	<i>C</i> 222 <sub>1</sub>
(HTMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	<i>Fddd</i>	(HMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
(HTMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	<i>IL</i>	(HMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$
(HTMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>4</sub> ]	<i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>	(HMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>3</sub> (MeCN)]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>
(HTMG) <sub>2</sub> [RhCl <sub>4</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	Na(HMG) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>
(HTMG) <sub>3</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	(HMG) <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$
(HTMG) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	(HMG) <sub>4</sub> [Sb <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub> ] · 2 MeCN	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>
(HTMG) <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ]	<i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>		
(HTMG) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>		
(HTMG) <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]	<i>Fddd</i>		
(HTMG) <sub>2</sub> [MoCl <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> O)]Cl	<i>P</i> $\bar{1}$		
(HTMG) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ] · 2 MeOH	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>		
(HTMG) <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>		
(HTMG) <sub>2</sub> [CdCl <sub>4</sub> ]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>		
(HTMG) <sub>2</sub> [ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>		
(HTMG) <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]	<i>Fddd</i>		
(HTMG) <sub>2</sub> [PbCl <sub>6</sub> ]	<i>P</i> $\bar{1}$		

**Tab. A-3:** Liste der dargestellten DABCO-Verbindungen mit Formel und RG.

DABCO-Verbindung	RG
(Propyl-di-DABCO)[Fe <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> O]	<i>P2<sub>1</sub></i>
(Propyl-di-DABCO)[(DABCO)Cl <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O · MeCN	<i>Pna2<sub>1</sub></i>
[(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn]	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>
(ButylDABCO)[(DABCO)Cl <sub>3</sub> Co]	<i>P<math>\bar{1}</math></i>
[(ButylDABCO)Cl <sub>3</sub> Cu]	<i>P2<sub>1</sub></i>
(ButylDABCO) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	<i>C2/c</i>
[(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd] <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
(Butyl-di-DABCO)[FeCl <sub>3,793(3)</sub> Br <sub>0,207(3)</sub> ] <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
[Br <sub>3</sub> Ni(Butyl-di-DABCO)Br <sub>3</sub> Ni]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
[(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn] · MeOH	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
[(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni]	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
(Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS) <sub>4</sub> ] · 2 MeCN	<i>Pnma</i>
[(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn]	<i>P<math>\bar{1}</math></i>
[(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
[(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeCN)Mn]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
[(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Co] · MeOH	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
[(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni]	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>
[(DodecylDABCO) <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> Co]	<i>P<math>\bar{1}</math></i>
(DodecylDABCO-H)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O] · MeCN	<i>P<math>\bar{1}</math></i>

### A.1.2 Liste der verwendeten Chemikalien

**Tab. A-4:** Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit; Trocknung; Aufreinigung
1,1,3,3-Tetramethylguanidin	Merck	Zur Synthese
1,3-Dichlorpropan	Merck-Schuchardt	>98 %; destilliert
1,4-Dibrombutan	Laborbestand	destilliert
1,6-Dichlorhexan	Sigma-Aldrich	98 %; destilliert
1-Brombutan	Merck-Schuchardt	Zur Synthese; destilliert
1-Bromheptan	Merck-Schuchardt	>99 %; destilliert
1-Bromhexan	Laborbestand	>98 %; destilliert
1-Bromoctan	Merck-Schuchardt	>98 %; destilliert
1-Chlorbutan	Fluka	≥99 %; destilliert
1-Chlordodecan	Merck	≥98 %; destilliert
2-Propanol	Fassware	
3,3'-Bipyridin	Laborbestand	
4,4'-Trimethylen-dipyridin	Sigma	98 %
Aceton	Fassware	

(AdElm)Br	Laborbestand	
AgI	Merck	
AuCl <sub>3</sub>	Laborbestand	
BiCl <sub>3</sub>	Laborbestand	
BiI <sub>3</sub>	Laborbestand	
CdBr <sub>2</sub>	Laborbestand	
CdCl <sub>2</sub>	Fluka	≥99 %; wasserfrei
Chinuclidin	Sigma Aldrich	97 %
CoBr <sub>2</sub>	Laborbestand	
CoCl <sub>2</sub>	Alfa Aesar	99,9 %
CuBr <sub>2</sub>	Laborbestand	
CuCl <sub>2</sub>	Laborbestand	
CuI	Aldrich	98 %
DABCO	Sigma-Aldrich	Reagent Plus ≥99 %
Diethylether	Fassware	
ErCl <sub>3</sub>	ChemPur	99,9 %
Ethylacetat	Sigma Aldrich	99,5+ %
EtOH	Fassware	
FeBr <sub>3</sub>	abcr	Wasserfrei; 99 %
FeCl <sub>3</sub>	Merck	wasserfrei; zur Synthese
Fomblin YR-1600	Alfa-Aesar	
H <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ] · (H <sub>2</sub> O)	Laborbestand	
HBr in Eisessig	Laborbestand	
HCl	Fluka	37 %
HfCl <sub>4</sub>	Laborbestand	
HgI <sub>2</sub>	Laborbestand	
HI	Alfa Aesar	58 %
(HMG)Cl	SelectLab Chemicals	95+ %
Iodmethan	Sigma Aldrich	≥99 %
<i>Iso</i> -Nikotinsäure	Alfa Aesar	99 %
K <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ]	Laborbestand	
Kaliumdichromat	Laborbestand	
MeCN	Fassware	
MeOH	Fassware	
MnBr <sub>2</sub>	abcr	99 %
MnCl <sub>2</sub>	Laborbestand	
MoCl <sub>3</sub>	Laborbestand	
MoCl <sub>5</sub>	Laborbestand	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [PbCl <sub>6</sub> ]	Laborbestand	
NiBr <sub>2</sub>	Laborbestand	
NiCl <sub>2</sub>	Laborbestand	
NiI <sub>2</sub>	Laborbestand	

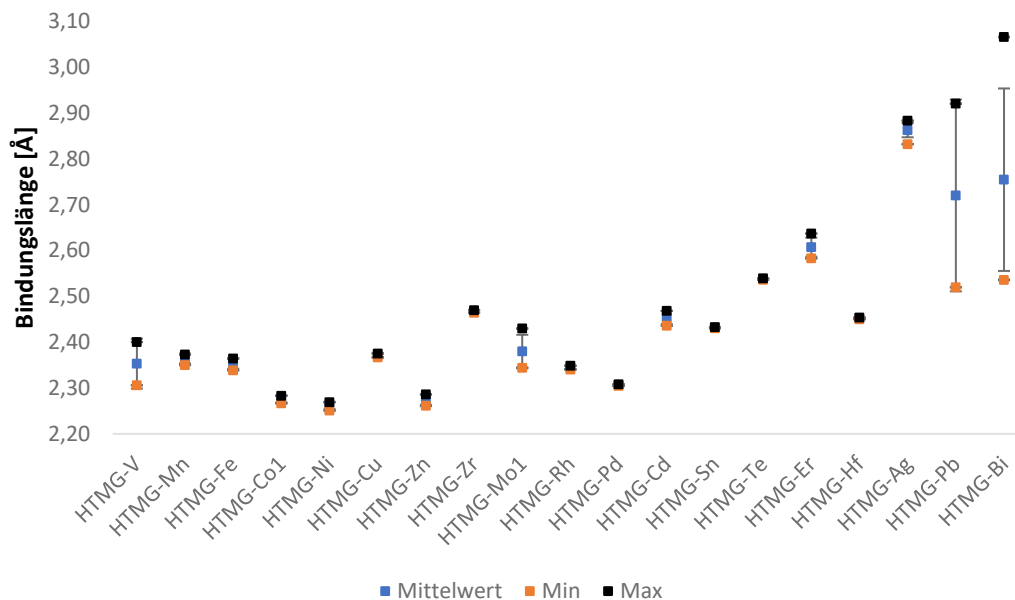



---

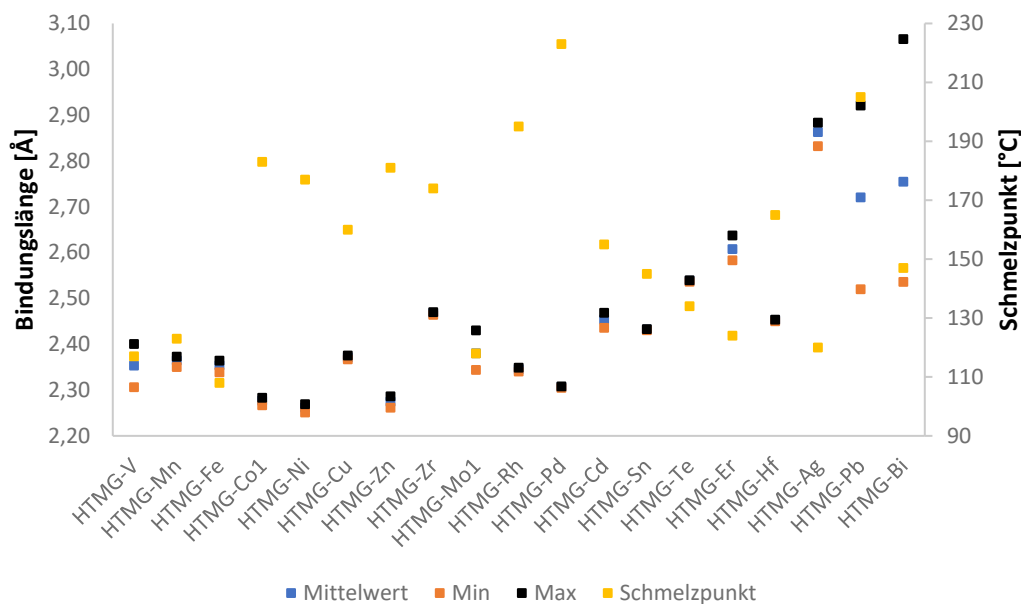
PdCl <sub>2</sub>	Laborbestand	
Pyridin	Roth	99 % zur Synthese
RhCl <sub>3</sub> (x Hydrat)	Laborbestand	
SbCl <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99+ %
SnCl <sub>2</sub>	Laborbestand	
TeCl <sub>4</sub>	Merck	
TeI <sub>4</sub>	Laborbestand	
VCl <sub>3</sub>	Merck	
ZnCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	Min 98 %
ZrCl <sub>4</sub>	Laborbestand	

### A.1.3 Grafiken zu den dargestellten Verbindungen

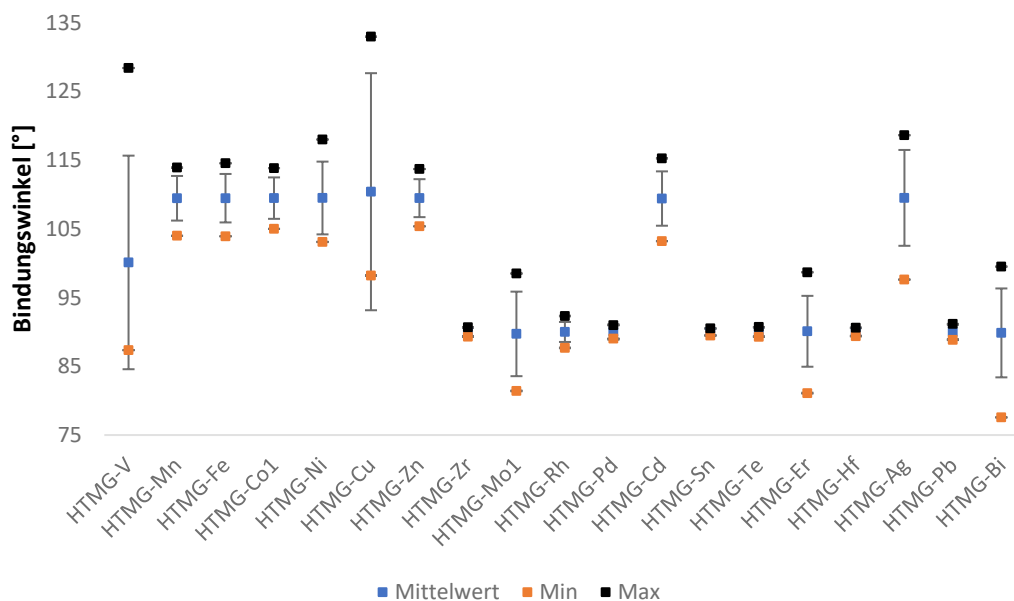
#### A.1.3.1 Komplexverbindungen mit HTMG- und HMG-Kationen



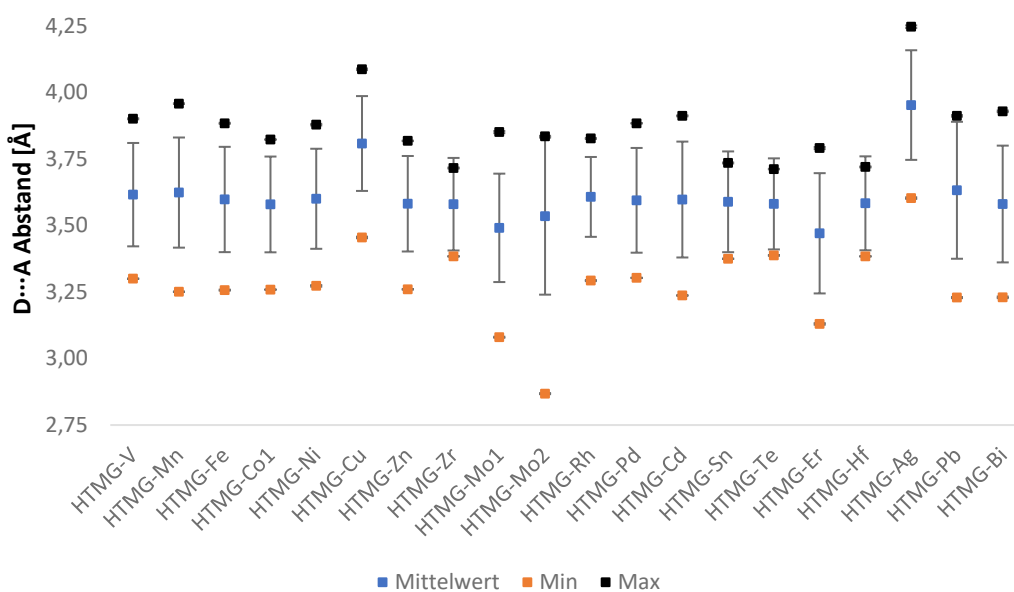
**Abb. A-1:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen der HTMG-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl. Dargestellt sind nur Metall-Halogen-Bindungen.



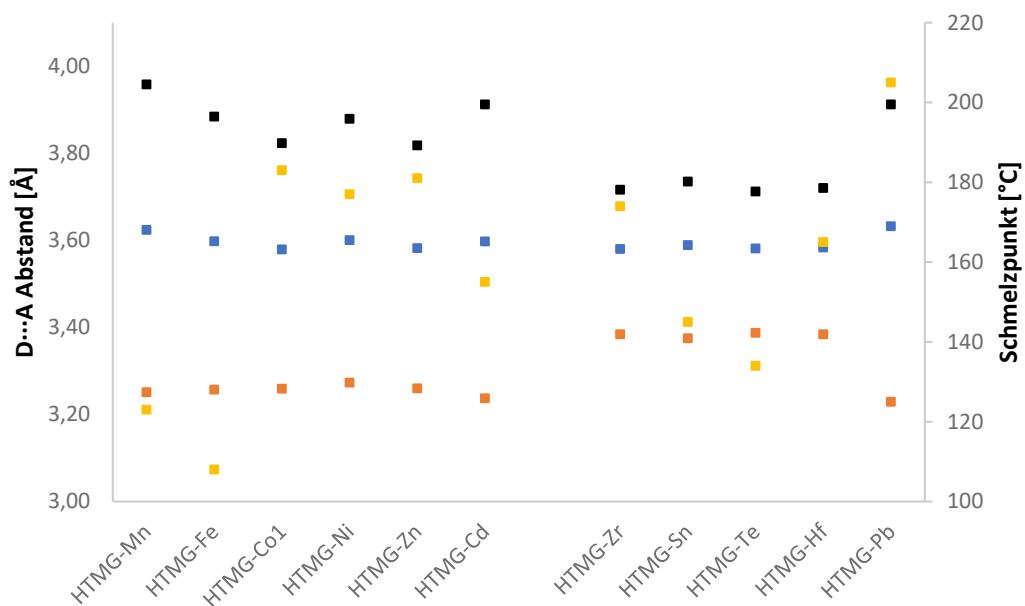
**Abb. A-2:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen der HTMG-Verbindungen mit dem Smp. Geordnet nach steigender Ordnungszahl.



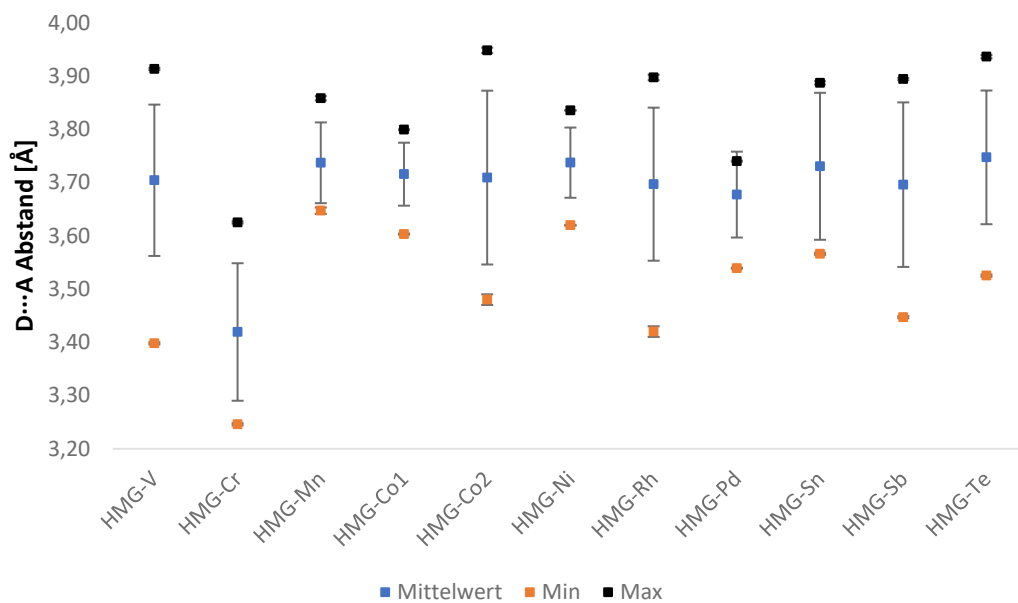
**Abb. A-3:** Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der HTMG-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl.



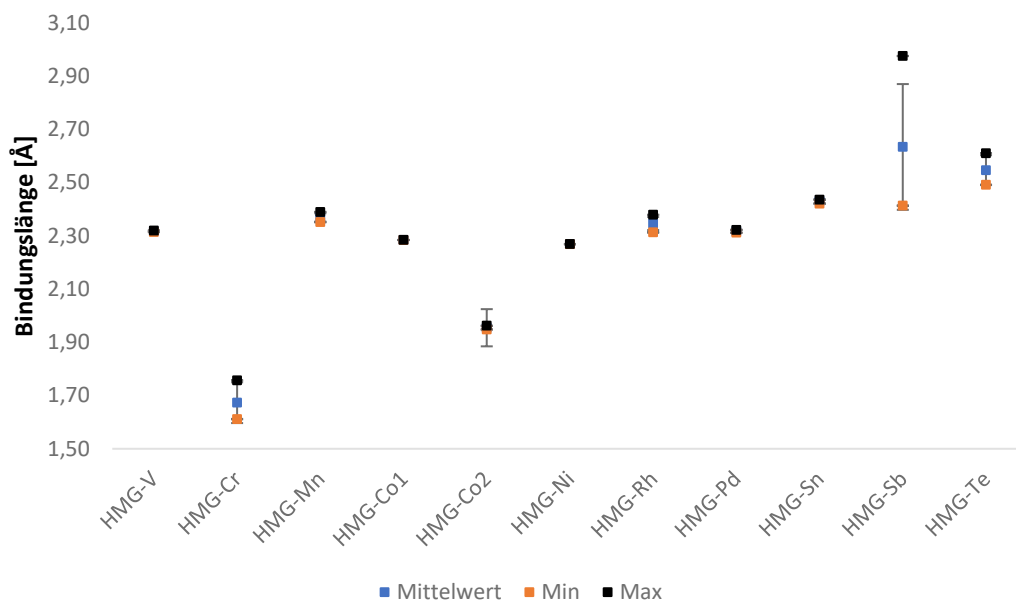
**Abb. A-4:** Vergleich der  $D \cdots A$ -Abstände der WBB in den HTMG-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.



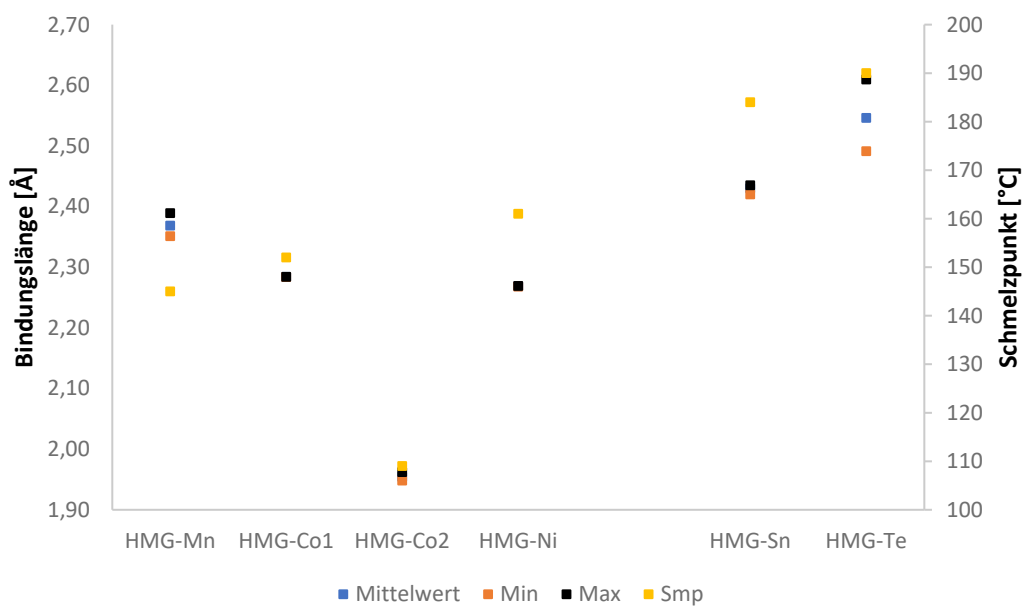
**Abb. A-5:** Vergleich der  $D \cdots A$ -Abständen der HTMG-Verbindungen mit vierfach bzw. sechsfach koordinierten Metallkomplexanionen. Alle Liganden sind Chloridoliganden. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.



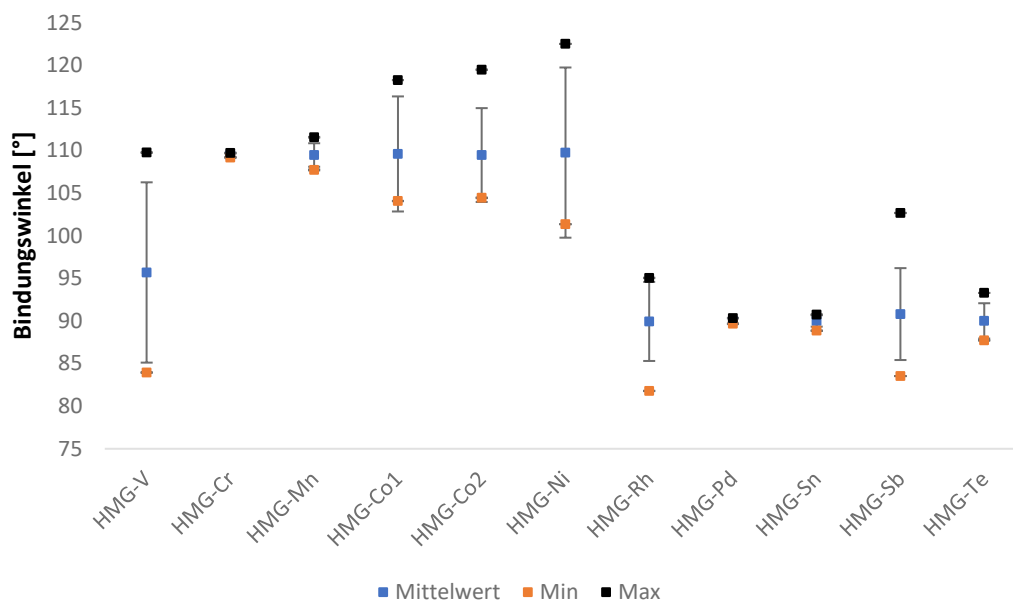
**Abb. A-6:** Vergleich der  $D \cdots A$ -Abstände der WBB in den HMG-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.



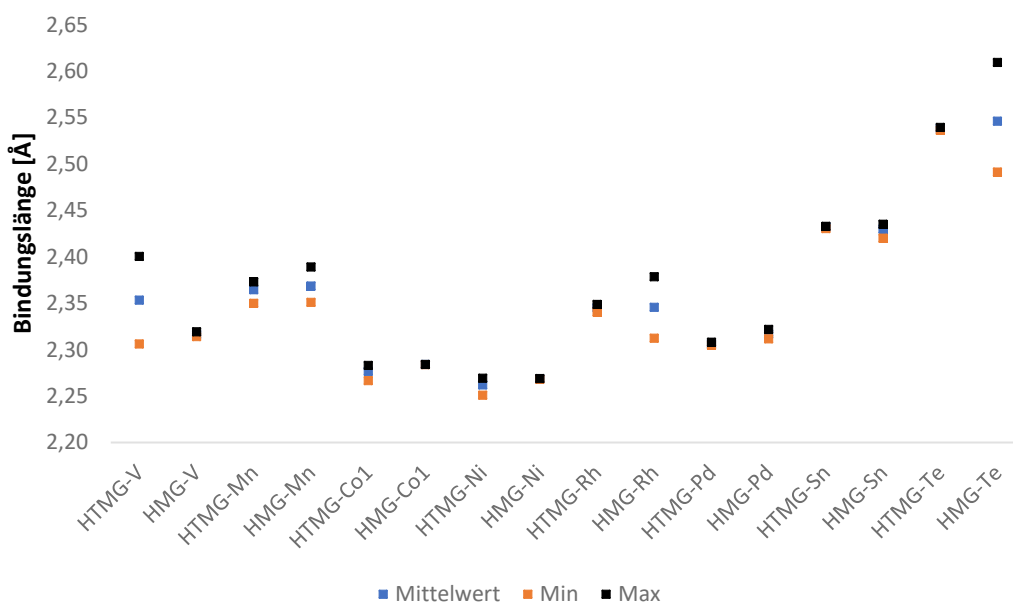
**Abb. A-7:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen der HMG-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl. Dargestellt sind nur Metall-Halogen-Bindungen.



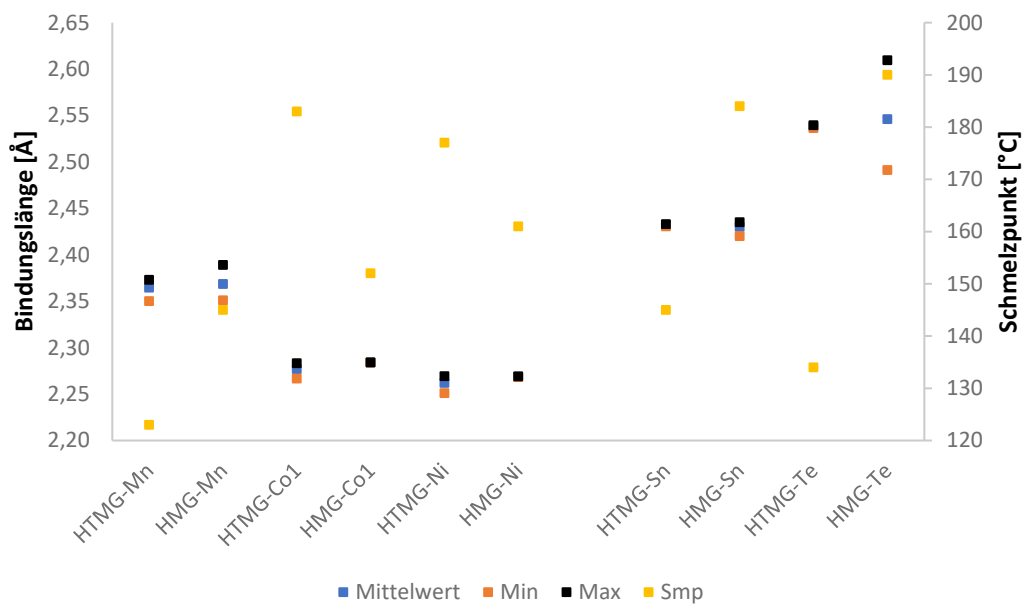
**Abb. A-8:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen der HMG-Verbindungen mit vierfach bzw. sechsfach koordinierten Metallkomplexanionen. Alle Liganden sind Chloridoliganden, nur bei HMG-Co2 (NCS)-Liganden.



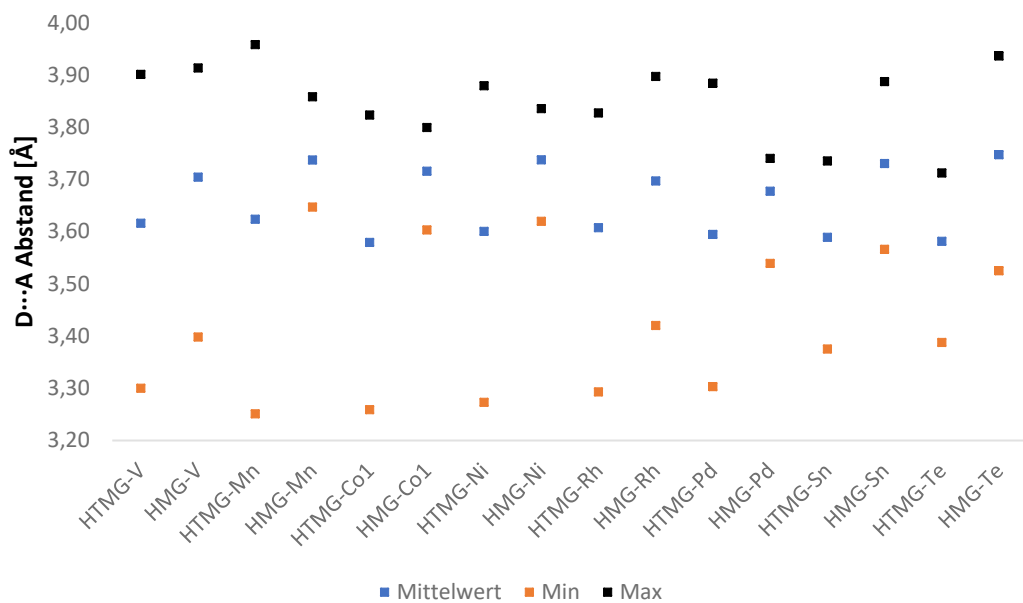
**Abb. A-9:** Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der HMG-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl.



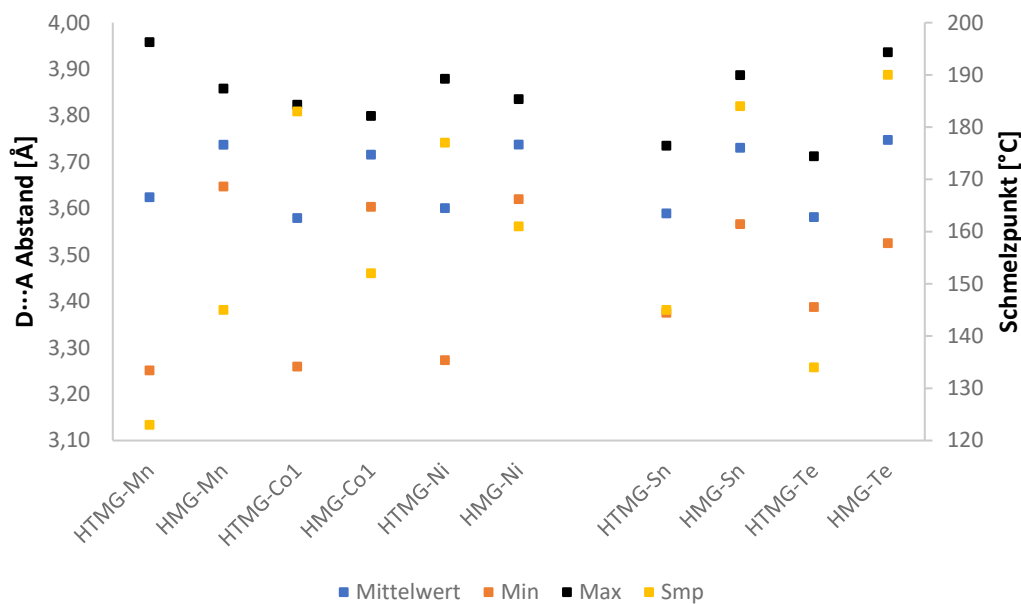
**Abb. A-10:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen zwischen den HTMG- und HMG-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl und gleichem Metall. Dargestellt sind nur *M-Cl*-Bindungslängen.



**Abb. A-11:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen und der Smp der HTMG- und HMG-Verbindungen mit gleichem vierfach und sechsfach koordinierten Metallkomplexanion. Alle Liganden sind Chloridoliganden.

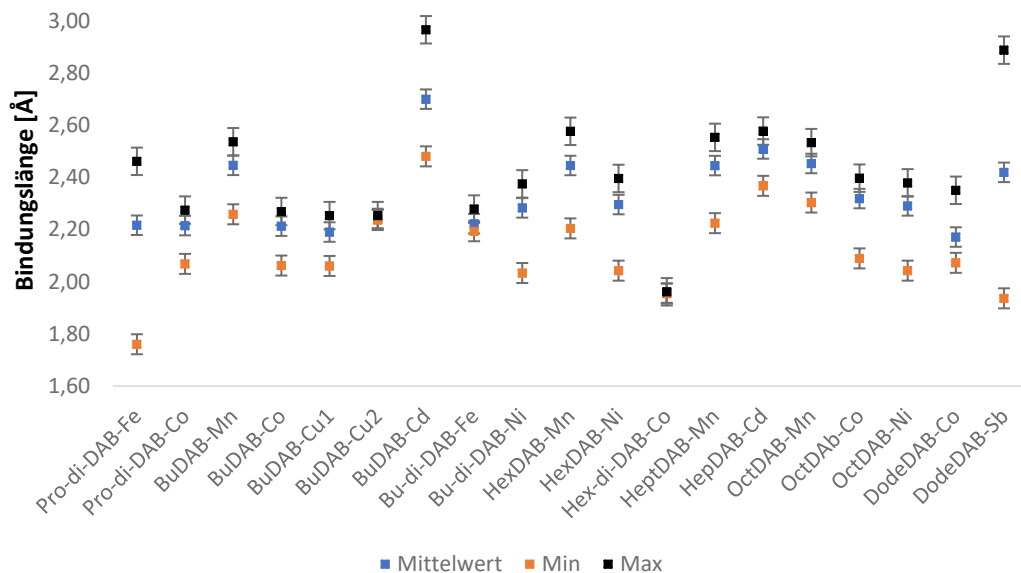


**Abb. A-12:** Vergleich der *D...A*-Abstände der WBB von HTMG- und HMG-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl und gleichem Metall. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.



**Abb. A-13:** Vergleich der WBB und der Smp der HTMG- und HMG-Verbindungen mit gleichem vierfach und sechsfach koordinierten Metallkomplexanion. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (N-H...Cl und C-H...Cl) aufgeführt.

### A.1.3.2 Komplexverbindungen mit DABCO-Einheiten



**Abb. A-14:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen der DABCO-Verbindungen. Geordnet nach steigender Kettenlänge am DABCO. Dargestellt sind nur M-Cl-Bindungslängen.

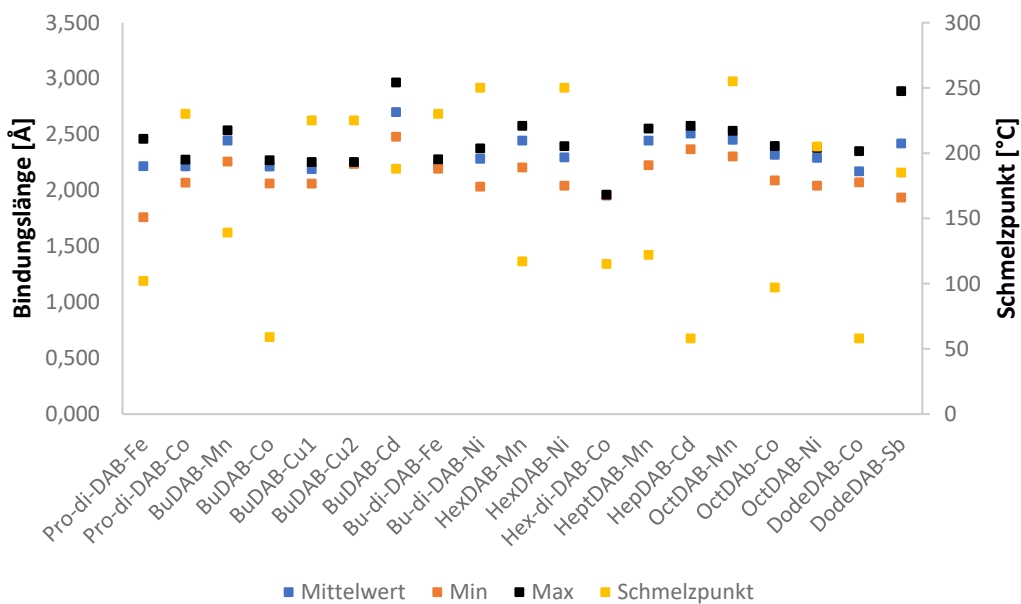


Abb. A-15: Vergleich der *M-L*-Bindungslängen und Smp der DABCO-Verbindungen. Geordnet nach steigender Kettenlänge am DABCO. Dargestellt sind nur *M-Cl*-Bindungslängen.

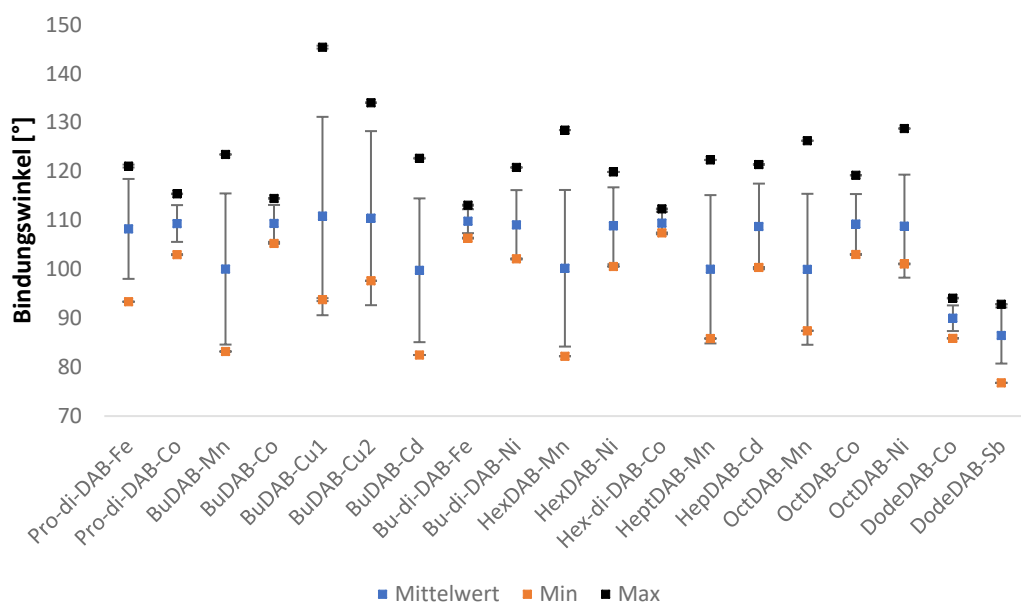
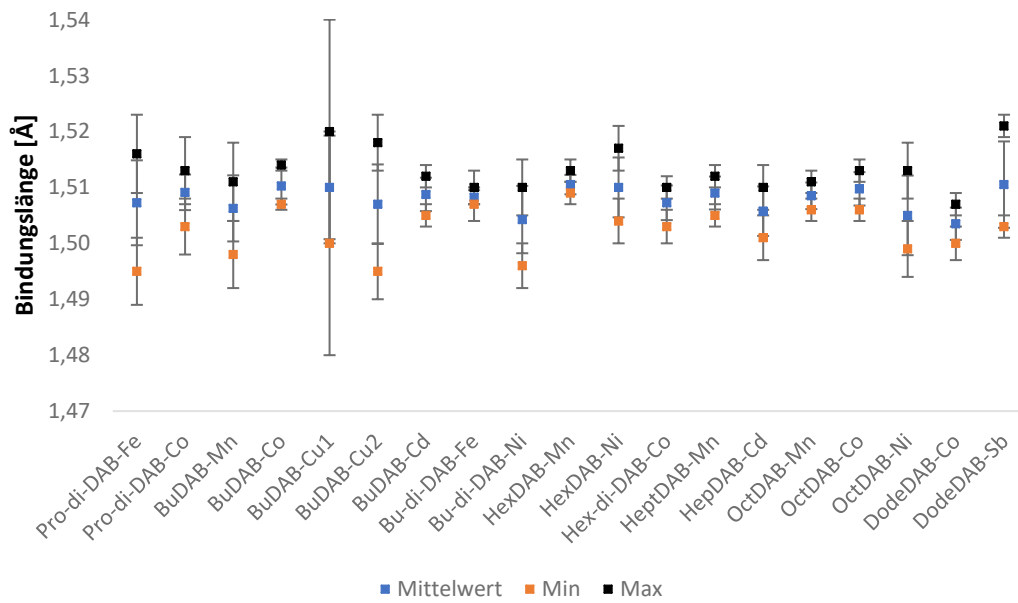
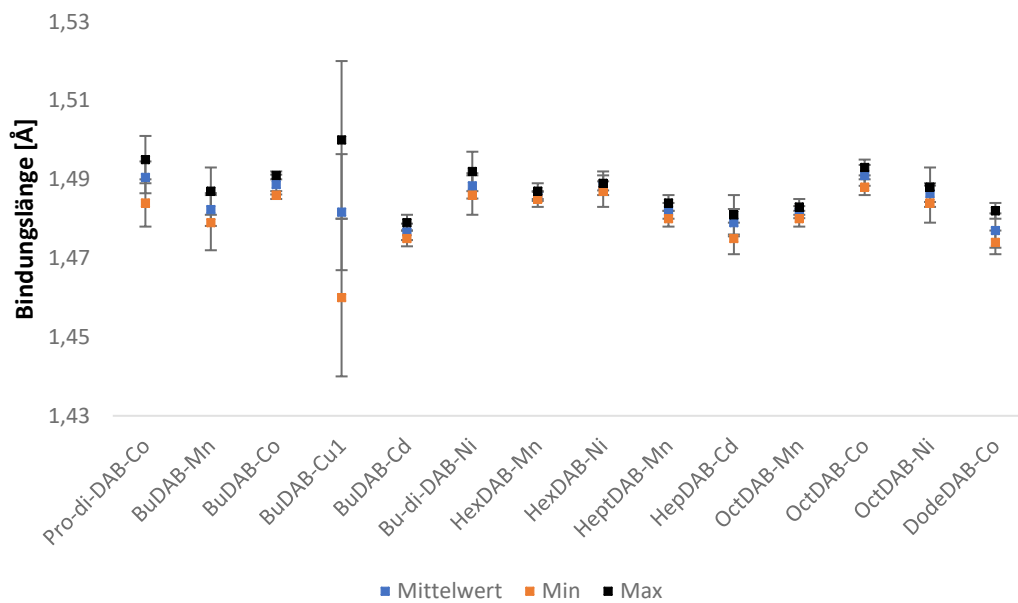


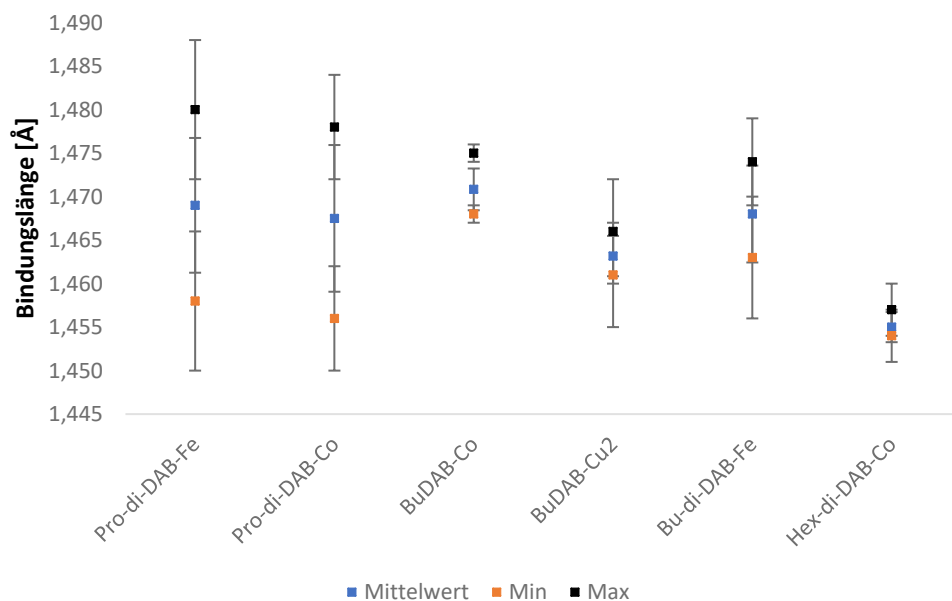
Abb. A-16: Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der DABCO-Verbindungen. Geordnet nach steigender Kettenlänge am DABCO.



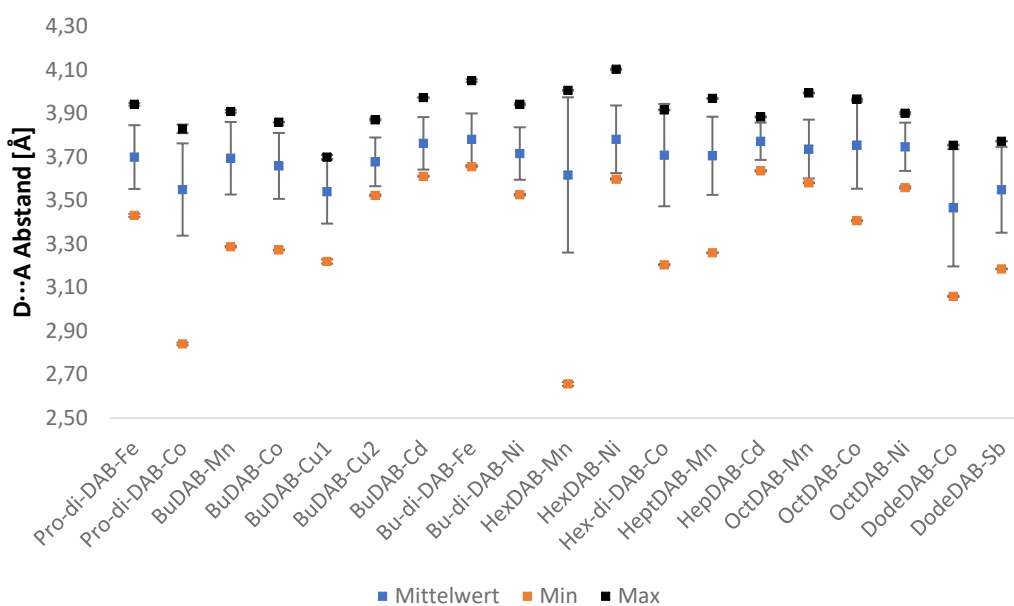
**Abb. A-17:** Vergleich der N-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen im DABCO am alkylierten Stickstoff. Geordnet nach steigender Kettenlänge am DABCO.



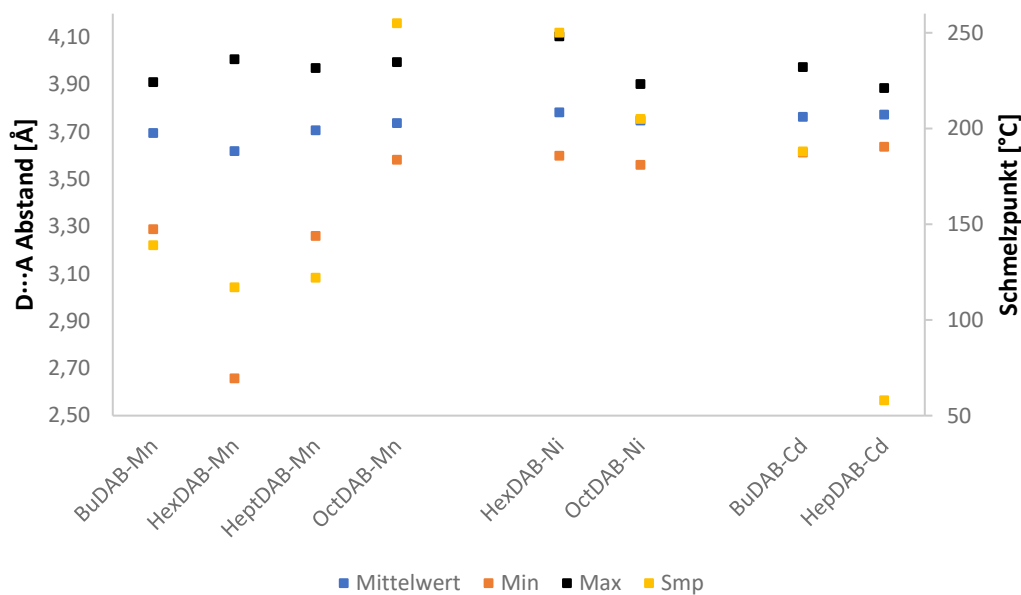
**Abb. A-18:** Vergleich der N-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen im DABCO am metallkoordinierten Stickstoff. Geordnet nach steigender Kettenlänge am DABCO.



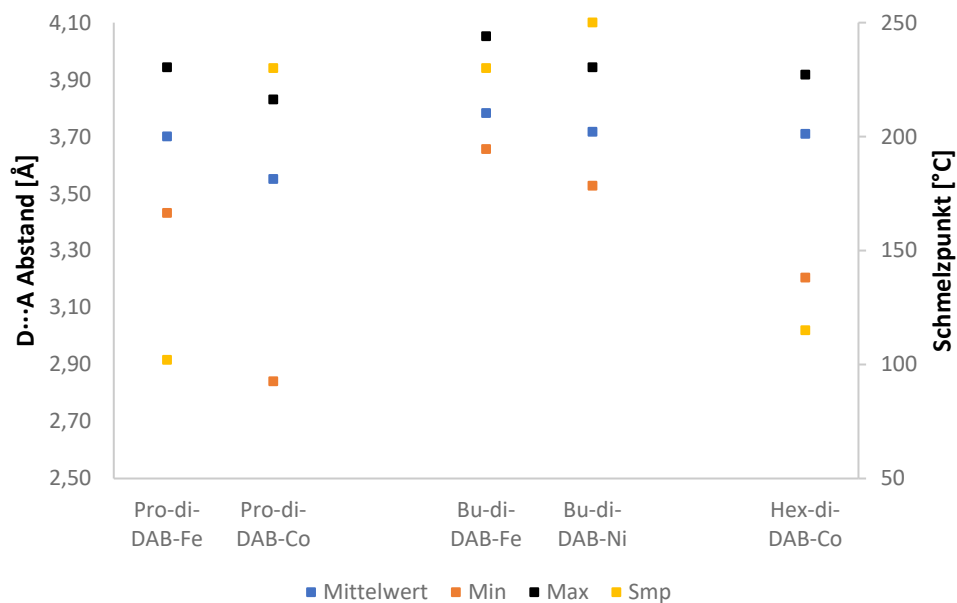
**Abb. A-19:** Vergleich der N-CH<sub>2</sub>-Bindungslängen im DABCO am Stickstoffatom, das weder alkyliert ist noch zu einem Metall koordiniert ist. Geordnet nach steigender Kettenlänge am DABCO.



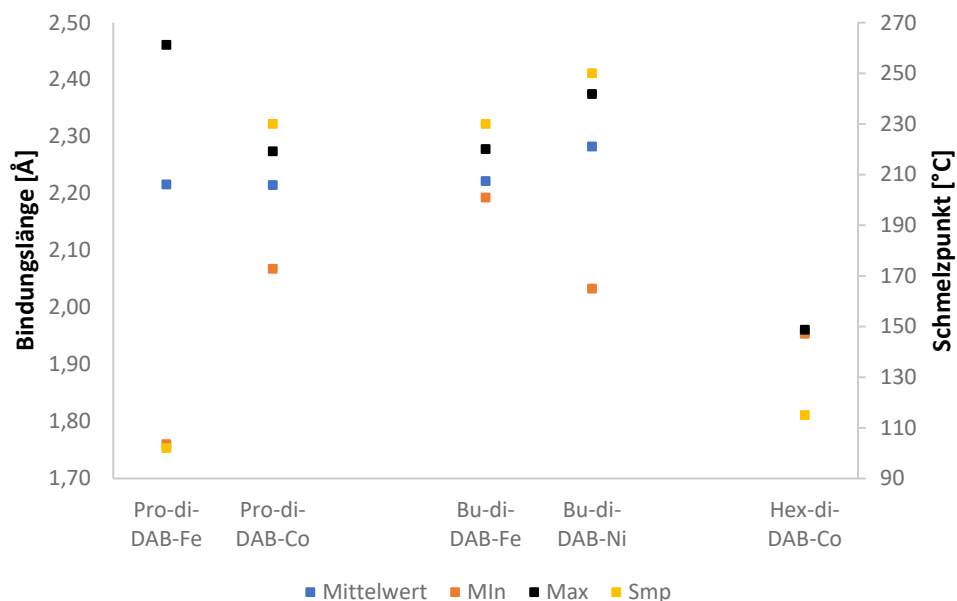
**Abb. A-20:** Vergleich der D...A-Abstände der WBB in den DABCO-Verbindungen. Geordnet nach steigender Kettenlänge am DABCO. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.



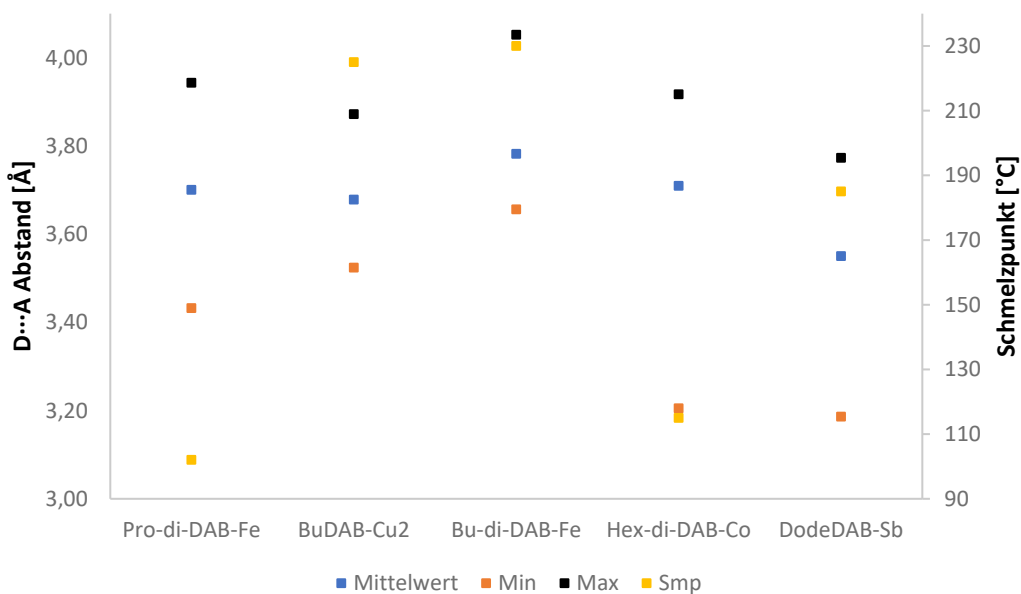
**Abb. A-21:** Vergleich der  $D \cdots A$ -Abstände der WBB in Verbindungen mit einfach alkylierten DABCO-Liganden. Geordnet nach steigender Kettenlänge und gleichem Metall. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.



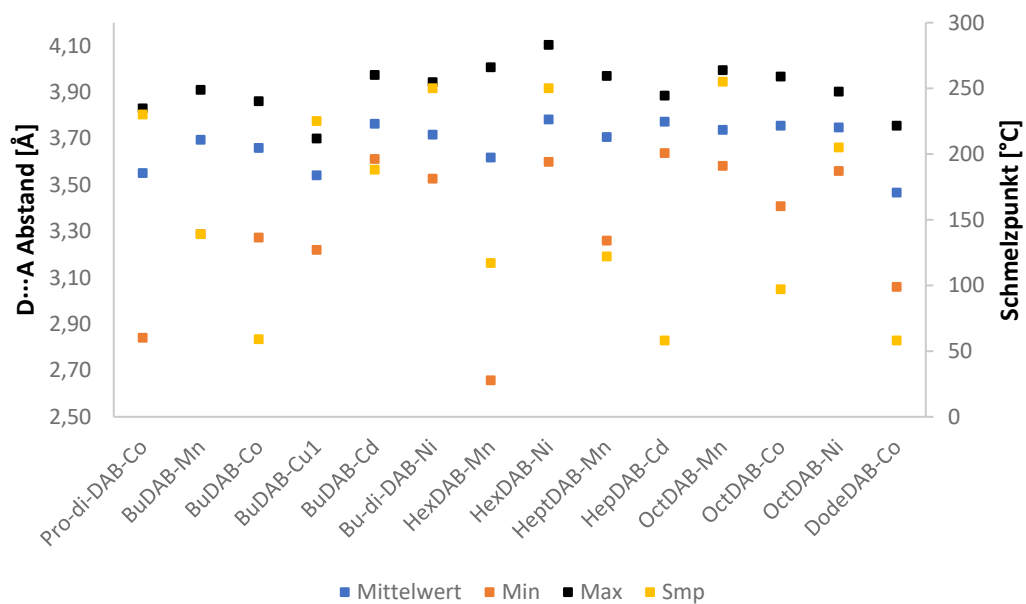
**Abb. A-22:** Vergleich der  $D \cdots A$ -Abstände der WBB in Verbindungen mit verbrückten DABCO-Liganden. Geordnet nach steigender Kettenlänge.



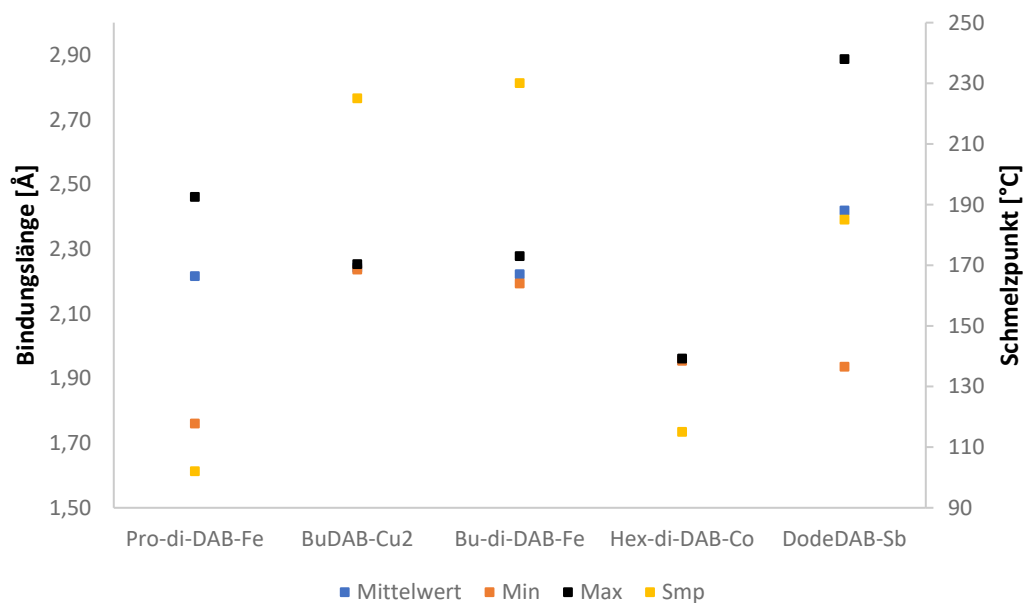
**Abb. A-23:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen in Verbindungen mit verbrückten DABCO-Liganden. Geordnet nach steigender Kettenlänge. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.



**Abb. A-24:** Vergleich der *D...A*-Abstände der WBB in Verbindungen mit DABCO-Kationen und Metallkomplexanionen. Geordnet nach steigender Kettenlänge. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.



**Abb. A-25:** Vergleich der  $D \cdots A$ -Abstände der WBB in neutralen Verbindungen mit DABCO-Liganden. Geordnet nach steigender Kettenlänge. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.



**Abb. A-26:** Vergleich der  $M-L$ -Bindungslängen in Verbindungen mit DABCO-Kationen und Metallkomplexanionen. Geordnet nach steigender Kettenlänge.

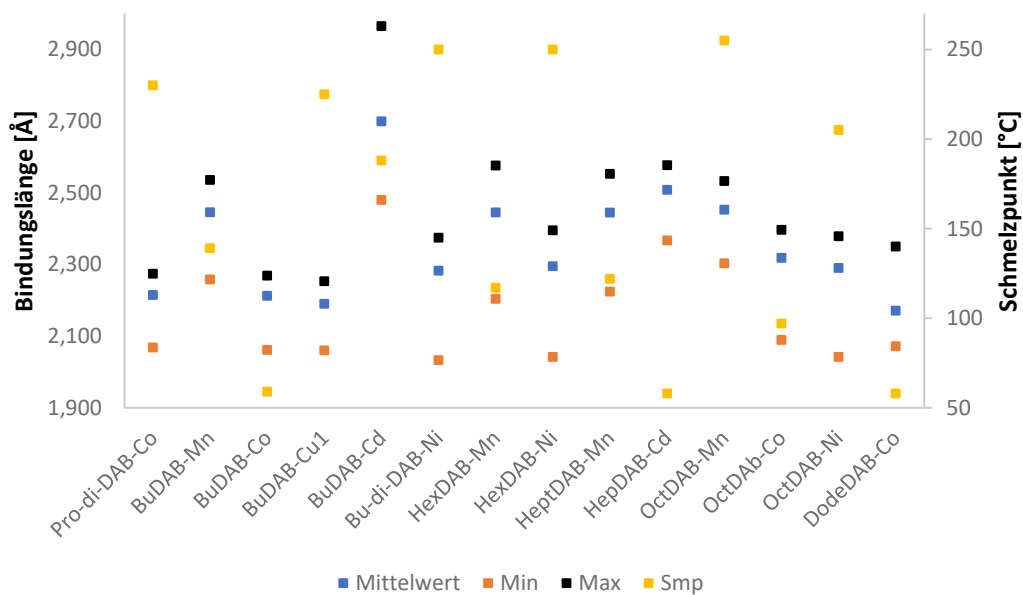


Abb. A-27: Vergleich der *M-L*-Bindungslängen in neutralen Verbindungen mit DABCO-Liganden. Geordnet nach steigender Kettenlänge.

### A.1.3.3 Komplexverbindungen mit 4-Carboxyl-1-methylpyridinium Einheiten

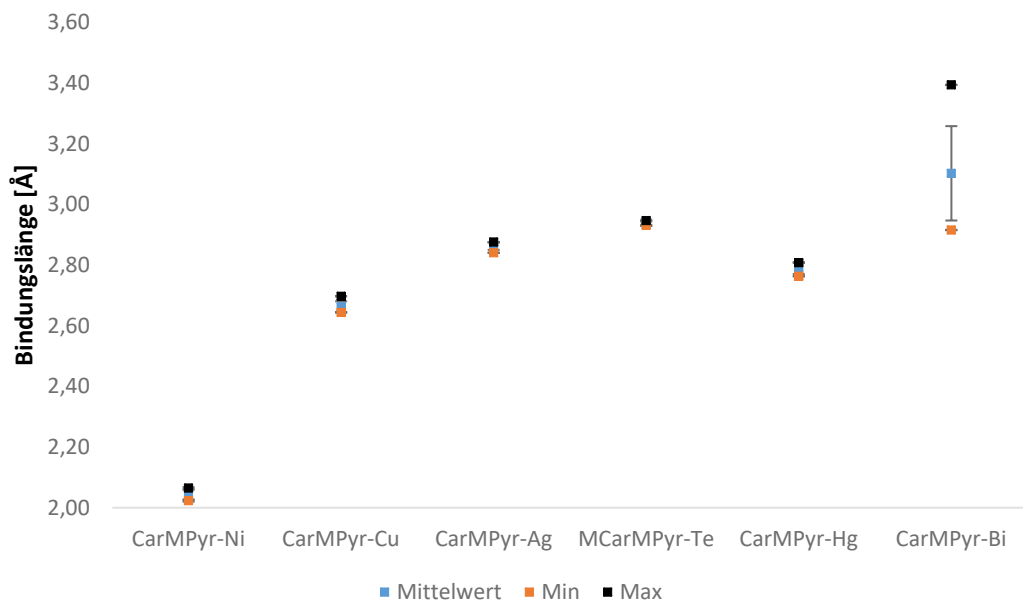
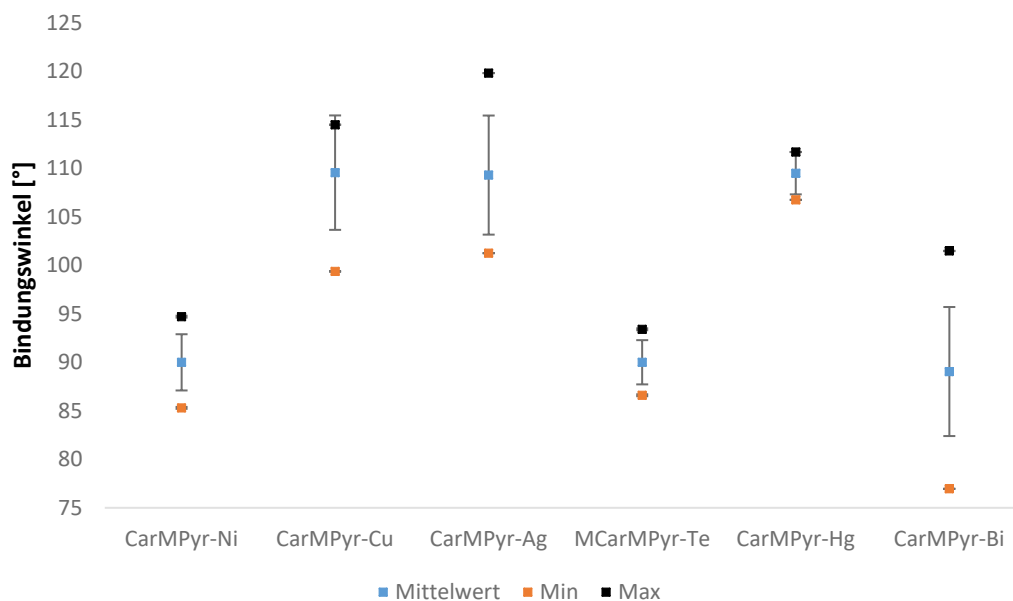
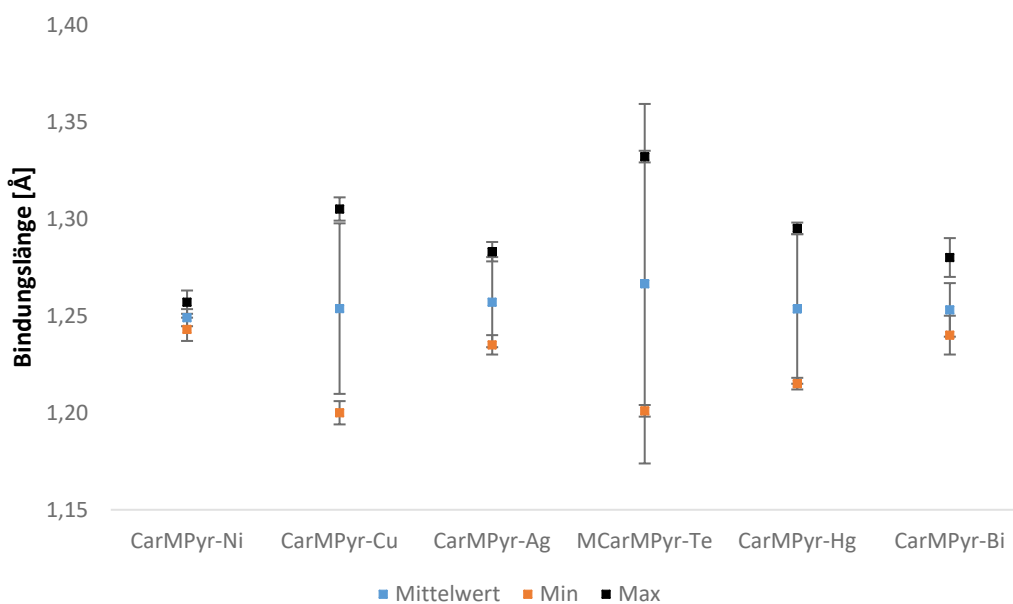


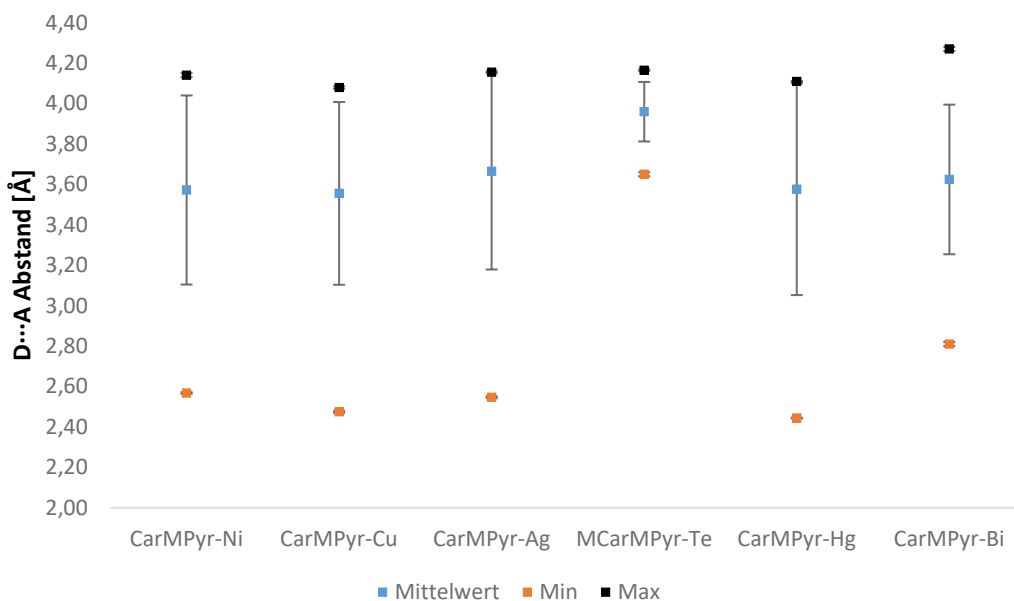
Abb. A-28: Vergleich der *M-L*-Bindungslängen der 4-Car-1-MPyr-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl. Für CarMPyr-Ni die Ni-O-Abstände; Alle anderen *M*-Halogen-Abstände.



**Abb. A-29:** Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der 4-Car-1-MPyr-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl.

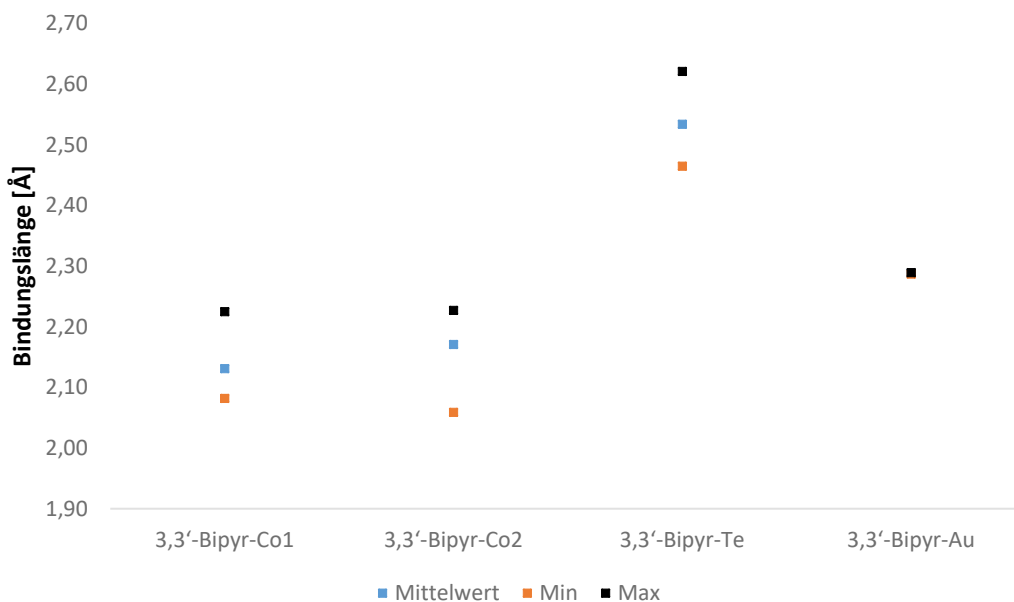


**Abb. A-30:** Vergleich der O-C-Bindungslängen der 4-Car-1-MPyr-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl.

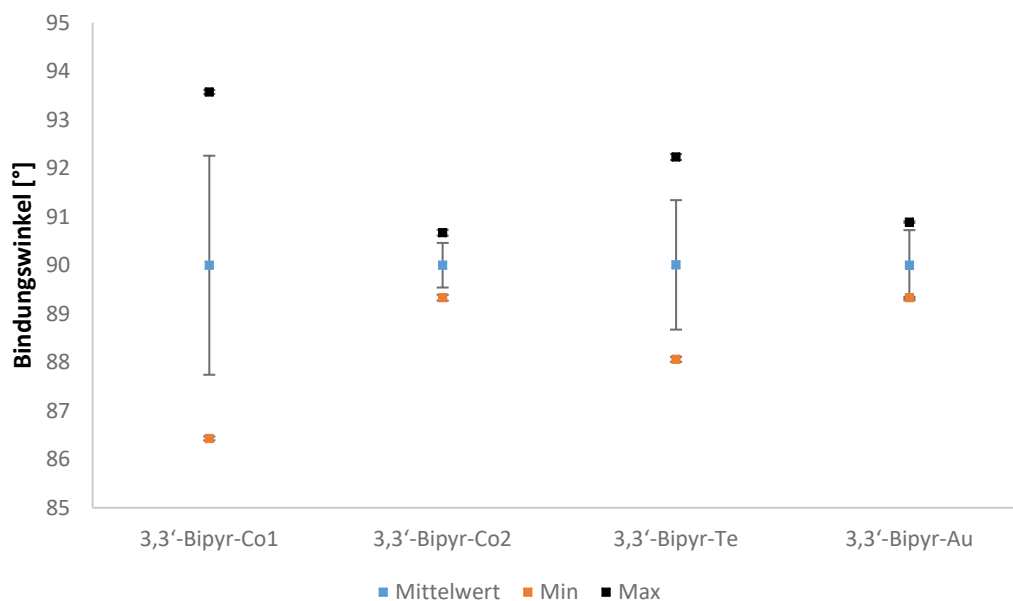


**Abb. A-31:** Vergleich der  $D \cdots A$ -Abstände der WBB in den 4-Car-1-MPyr-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.

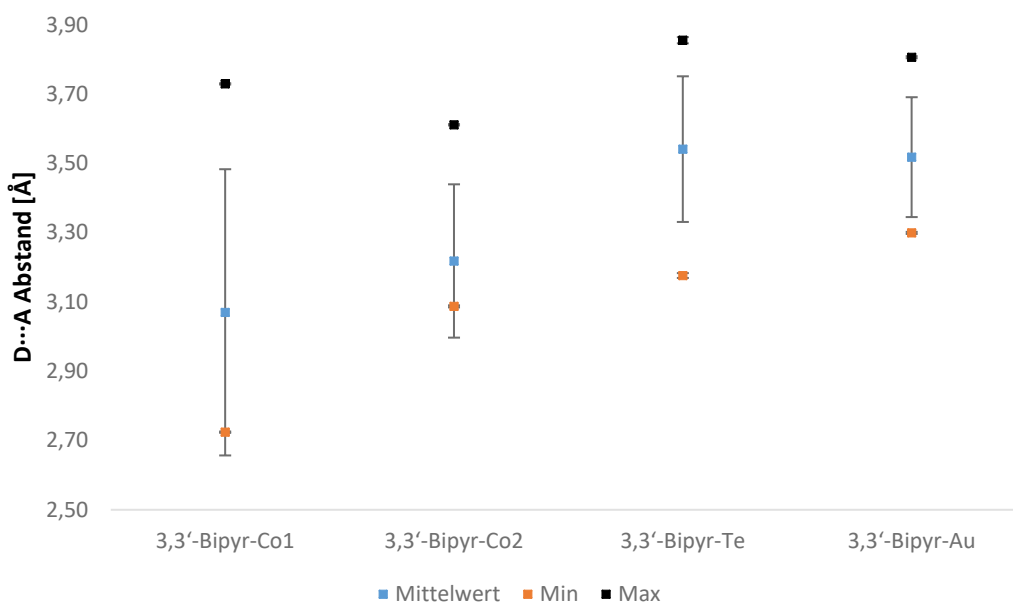
#### A.1.3.4 Komplexverbindungen mit 3,3'-Bipyridinium-Kationen



**Abb. A-32:** Vergleich der  $M-L$ -Bindungslängen der 3,3'-Bipyr-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl.

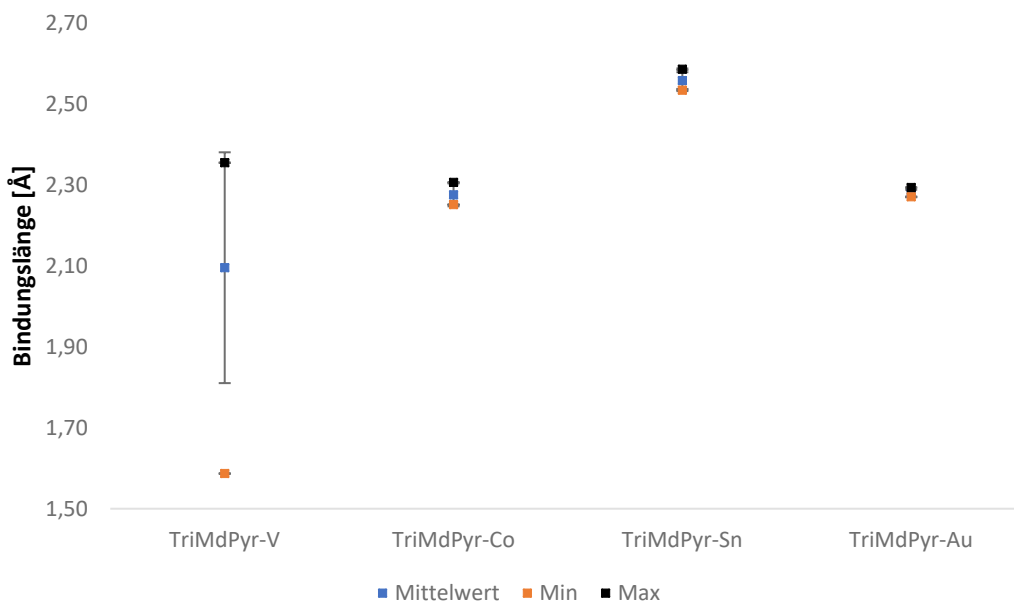


**Abb. A-33:** Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der 3,3'-Bipyridine-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl.

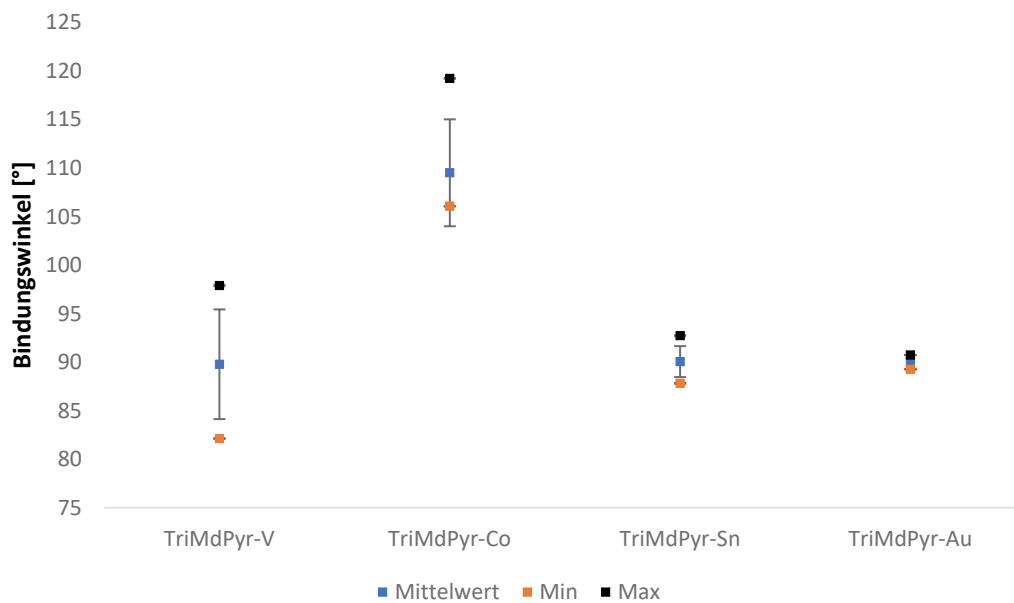


**Abb. A-34:** Vergleich der  $D \cdots A$ -Abstände der WBB in den 3,3'-Bipyridine-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.

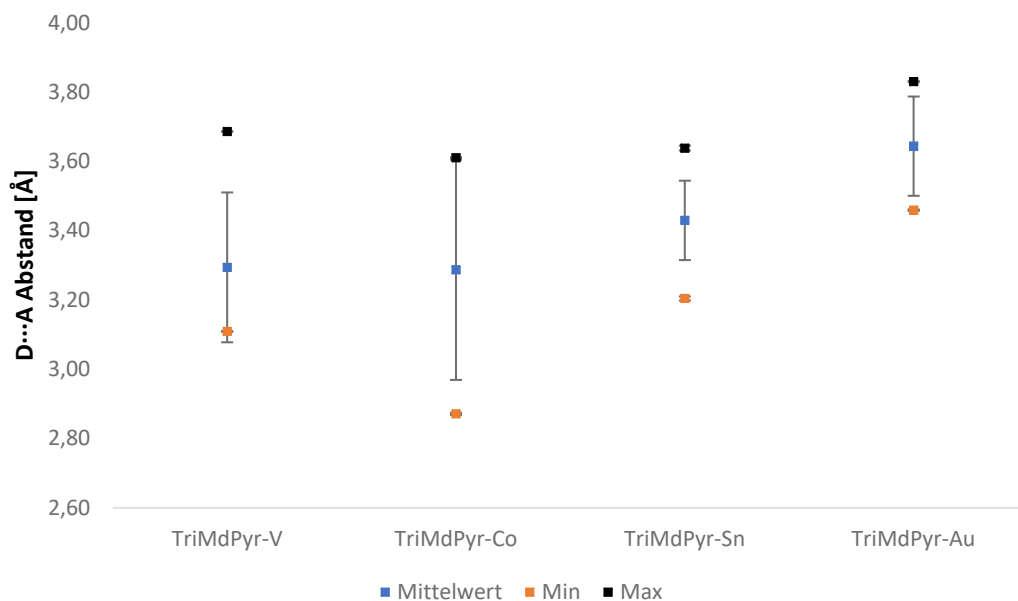
### A.1.3.5 Komplexverbindungen mit 4,4'-Trimethyldipyridinium-Kationen



**Abb. A-35:** Vergleich der *M-L*-Bindungslängen der 4,4'-TriMdiPyr-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl.



**Abb. A-36:** Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der 4,4'-TriMdiPyr-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl.



**Abb. A-37:** Vergleich der  $D \cdots A$ -Abstände der WBB in den 4,4'-TriMdiPyr-Verbindungen. Geordnet nach steigender Ordnungszahl. Es sind die Mittelwerte, Minima und Maxima aller WBB (unabhängig vom Typ) aufgeführt.

## A.2 Untersuchungsmethoden

### A.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

NMR-Spektren wurden auf Bruker AVANCE 250 II, AVANCE 300 III und AVANCE 500 Geräten aufgenommen. Die Spektren wurden auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel kalibriert.<sup>[201]</sup> Eine Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms ACD/Spectrum Processor 2017.2.1 der Firma Advanced Chemistry Development, Inc.

### A.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Grundlagen der Kristallstrukturbestimmung sind im gleichnamigen Buch von Werner MASSA zu finden.<sup>[202]</sup>

Geeignete Einkristalle wurden auf einem Apex Kappa-II der Firma Bruker sowie einem Bruker D8 Quest vermessen. Beide Diffraktometer verwenden Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Das Kappa-II verfügt über einen CCD-Detektor und eine Fein-Fokus-Anode. Das D8 Quest ist mit einer Mikro-Focus-Anode ausgestattet und einem Apex Smart CCD-Flächendetektor. Die Messungen wurden auf beiden Geräten bei  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  mit den Programmen Apex2 und Apex3 durchgeführt (Kühlsysteme: Oxford Cryosystems (Kappa-II) und Kryoflex Tieftemperatur von Bruker (D8)). Die Messung am Kappa-II erfolgte bei 30 kV und 30 mA und am D8 mit 50 kV und 1 mA. Die Einkristalle wurden vor jeder Messung unter einem Mikroskop auf ihre Güte und Kristallinität untersucht. Die Einkristalle wurde in Silikonfett oder perfluorierten Ether (Fomblin YR-1800) auf einem Objektträger positioniert. Die Bestimmung der Orientierungsmatrix, des Bravais-Gitters und Messstrategien der jeweiligen Kristalle erfolgte anhand von 24 Beugungsbildern (D8) bzw. 36 Beugungsbildern (Kappa-II). Nach vollständiger Aufnahme des Datensatzes wurden die Reflexe integriert (Saint) und skaliert (Absorptions-, Lorentz- und Polarisationskorrektur (SADABS)).<sup>[203]</sup> Mittels XPrep wurde die Raumgruppe bestimmt, mit SHELXS die Struktur gelöst (full-matrix least squares method) und mit SHELXL und ShelXle verfeinert.<sup>[204–206]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders angegeben, anisotrop verfeinert. Bilder der Strukturen wurden mit dem Programm DIAMOND Version 4.6.1 erstellt.<sup>[207]</sup> Die erzeugten *cif-Files* wurden mit dem Programm *publCIF* für Publikationen bearbeitet.<sup>[208]</sup> Die angegebenen R-Werte beruhen auf folgenden mathematischen Gleichungen:

$$R1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w |F_0^2| - |F_c^2|}{\sum w |F_0^2|^2}}$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (AP)^2 + BP}$$
$$P = \frac{(F_0^2 + 2F_c^2)}{3}$$

### A.2.3 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden auf einem Flash EA 1112 Analysator der Firma Thermo Quest gemessen. Circa 1-5 mg der entsprechenden Substanz wurden pro Messung verwendet. Der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt wurde mehrfach bestimmt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte.

### A.2.4 Infrarot-Spektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem Bruker Alpha II Spektrometer mit ATR-Einheit bei RT aufgenommen (Bruker Corporation, Billerica MA, USA). Die Datenaufnahme erfolgte mit dem Programm Opus der Firma Bruker und die Auswertung mit dem Programm ACD/Spectrum Processor 2017.2.1 der Firma Advanced Chemistry Development, Inc.

### A.2.5 Cyclovoltammetrie-Messungen

Die CV-Messungen wurden mit einem VersaSTAT 3 der Firma Princeton Applied Chemistry und dem Programm VersaStudio 2.44.4 durchgeführt.

### A.2.6 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden als DSC-Messung auf einem MettlerToledo 823e Gerät aufgenommen. Die Heizrate betrug 5-10 K/min. Circa 5 mg der entsprechenden Probe wurden in einem Aluminiumtiegel eingefüllt, verschlossen und gegen einen Referenztiegel entsprechend der jeweiligen Messroutine aufgeheizt oder abgekühlt.

Weitere Schmelzpunkte wurden auf einem Schmelztisch mit analogem Thermometer aufgenommen.

### A.2.7 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden freundlicherweise am Leibniz-Institut für Katalyse von Frau Sigrun Roßmeisel auf verschiedenen Geräten gemessen. Folgende Geräte stehen zur Verfügung: Finnigan MAT 95-XP (Thermo Electron); GC 6890N / MSD 5973 (Agilent); 6210 Time-of-Flight LC/MS (Agilent).

### A.3 Synthesen

Prinzipiell wurden zwei Reaktionswege, in jeweils leichten Abwandlungen, zur Darstellung der Verbindungen genutzt.

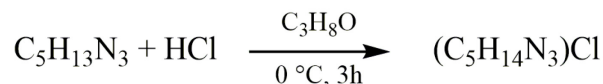
Die unterschiedlichen Wege werden nur kurz erläutert. Einige Produkte sind auf beiden Reaktionswege darstellbar.

Reaktionsweg **A**: Die Edukte werden in einem Rundkolben gemischt und in einem Lösungsmittel, vor allem Acetonitril oder Methanol, gelöst. Das Reaktionsgemisch wird mittels Magnetrührer gerührt und bei Bedarf in einem Ölbad auf 60-80 °C erwärmt. Die Reaktionszeiten liegen bei 1-3 Tagen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und die zurückbleibende Flüssigkeit bzw. der zurückbleibende Feststoff weiter untersucht. Einkristalle der Verbindungen konnten mittels Gasdiffusion erhalten werden. Dazu wird ein Teil des Produktes in wenig des zuvor verwendeten Lösungsmittels gelöst und in eine auf einer Seite verschlossenes Glasröhrchen (ca. 3-4 cm lang) gefüllt. Diese wird in ein Probengläschen gestellt (8 ml) und in das Probenglas wird circa 1 ml Diethylether (Et<sub>2</sub>O) oder Ethylacetat (EtOAc) gefüllt. Durch langsames Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc bilden sich messbare Einkristalle in dem Glasröhrchen. Die Bildung der Einkristalle erfolgt in einer Zeitspanne von wenigen Stunden bis zu mehreren Wochen. Sofern die Edukte nicht luftstabil sind, wurde die obige Vorschrift dahingehend angepasst, dass unter Schutzgas (Argon) gearbeitet wurde. Die Reaktanten werden in einer mit Argon gefüllten Glovebox gemischt und außerhalb der Box an eine Schlenk-Line angeschlossen. Im Argon-Gegenstrom wird das wasserfreie Lösungsmittel hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Schutzgas gerührt und ggf. erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung entweder unter Argon filtriert oder das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen. Die weitere Aufarbeitung und Kristallisationsansätze erfolgen an Luft, da alle Produkte, zumindest zeitweise, Luft und Hydrolyse unempfindlich sind.

Reaktionsweg **B** wird in einem Sandbad durchgeführt. Dazu werden jeweils circa 50 mg des Edukt Kations mit einer entsprechenden Menge an Edukt Anion in ca. 3 ml Methanol oder Acetonitril in einem 4 ml Probengefäß gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für mehrere Tage bei 80 °C in einem Sandbad erwärmt. Der Vorteil dieses Reaktionsweges ist, dass sich zum Teil bereits Kristalle im Probengläschen in der Wärme oder kurz nach dem Abkühlen bilden. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Reaktionsweg **A**.

### A.3.1 Synthese von (HTMG)Cl (Edukt)

Die Synthese von (*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium)chlorid ((HTMG)Cl) wurde in leichter Abwandlung nach einer Synthesevorschrift von VITORINO *et al.* durchgeführt.<sup>[209]</sup> Die ursprüngliche Synthese beruht auf einer Arbeit von ANDERSON & HAMMER.<sup>[210]</sup>

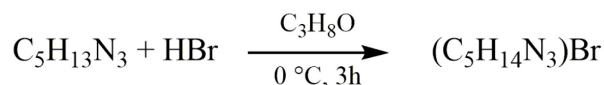


**Gleichung A-1:** Reaktionsgleichung der Synthese von (HTMG)Cl.

1,1,3,3-Tetramethylguanidin (15,5 ml, 14,3 g, 0,124 mol) wird in 100 ml 2-Propanol (*iso*-Propanol) gelöst und in einem Eisbad bei ca. 0 °C gekühlt. Tropfenweise werden 11 ml konzentrierter HCl (37 %, 13,1 g, 0,36 mol) unter Rühren hinzugegeben. Es tritt eine heftige Reaktion ein. Durch Einleiten von Argon kann der entstehende Wasserdampf aus dem Kolben entfernt werden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Das farblose Produkt wird mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und erneut eingengt. Die Ausbeute beträgt 89 % (16,5 g).

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>Cl, M = 151,64 g·mol<sup>-1</sup>: C 39,45 (39,60), H 8,77 (9,31), N 27,62 (27,71). **IR** (25 °C, ATR, 64 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 528 (m), 690 (s), 708 (s), 739 (vs), 876 (m), 1038 (s), 1065 (s), 1092 (s), 1201 (m), 1257 (m), 1321 (m), 1412 (vs), 1495 (m), 1562 (s), 1605 (vs), 1657 (s), 3041 (m), 3230 (m), 3336 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 250,13 MHz, ppm): δ = 2,89 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 8,22 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz, ppm): δ = 40,58 (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 162,69 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 208 °C.

### A.3.2 Synthese von (HTMG)Br (Edukt)

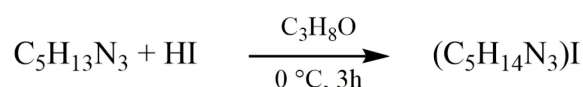


**Gleichung A-2:** Reaktionsgleichung der Synthese von (HTMG)Br.

Analog zur Synthese von (HTMG)Cl wird auch (HTMG)Br dargestellt. 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (15,5 ml, 14,3 g, 0,124 mol) wird in 100 ml 2-Propanol (*iso*-Propanol) gelöst und in einem Eisbad bei ca. 0 °C gekühlt. Tropfenweise werden 21,1 ml HBr in Eisessig (33 %, 29,13 g, 0,36 mol) unter Rühren hinzugegeben. Es tritt eine heftige Reaktion ein. Durch Einleiten von Argon kann der entstehende Wasserdampf aus dem Kolben entfernt werden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und die Lösung eingengt. Das farblose Produkt wird mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und erneut eingengt. Die Ausbeute beträgt 62 % (15 g).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 416$  (m), 447 (m), 523 (m), 552 (m), 614 (s), 643 (s), 678 (s), 725 (s), 802 (m), 872 (m), 1008 (m), 1037 (s), 1061 (s), 1076 (s), 1146 (m), 1197 (m), 1253 (m), 1319 (s), 1391 (s), 1407 (vs), 1432 (s), 1447 (s), 1475 (m), 1558 (vs), 1597 (vs), 1644 (s), 2809 (w), 2910 (m), 2953 (m), 3099 (m), 3248 (w).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,92$  (s, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 6,52 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 40,34$  (s, 4C, N- $\text{CH}_3$ ), 163,03 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** 140 °C (Literatur 135(5) °C).<sup>[49]</sup>

### A.3.3 Synthese von (HTMG)I (Edukt)

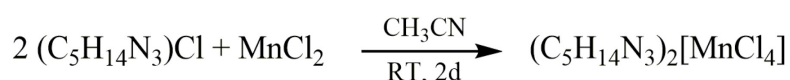


**Gleichung A-3:** Reaktionsgleichung der Synthese von (TMG)I.

(HTMG)I wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht selber hergestellt, sondern es wurde aus Laborbeständen verwendet. Die Synthese von (HTMG)I verläuft analog zu der Darstellung von (HTMG)Cl und (HTMG)Br durch das Eintropfen von HI in 1,1,3,3-Tetramethylguanidin unter Eiskühlung.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_3\text{I}$ ,  $M = 151,64\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 25,26 (24,71), H 5,83 (5,81), N 17,60 (17,29).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{DMSO-}d_6$ , 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,89$  (s, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 7,71 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{DMSO-}d_6$ , 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 39,51$  (s, 4C, N- $\text{CH}_3$ ) (Überlagerung mit Lösungsmittel), 160,87 (s, 1C, N=C).

### A.3.4 Synthese von (HTMG) $_2$ [MnCl $_4$ ]



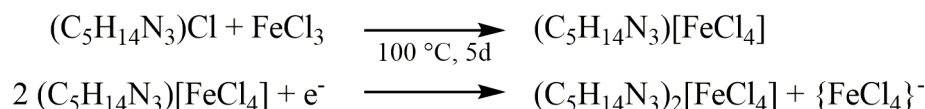
**Gleichung A-4:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Mn.

(HTMG)Cl (0,55 g, 0,0036 mol) und 0,23 g (0,0018 mol)  $\text{MnCl}_2$  werden in 10 ml MeCN gelöst und für zwei Tage bei RT gerührt. Die Lösung wird durch nicht vollständig gelöstes Edukt milchig trüb. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der entstehende leicht grünlich bis türkise Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 75 % (0,58 g). Pinkfarbene Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) oder Ethylacetat ( $\text{EtOAc}$ ) in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{MnCl}_4$ ,  $M = 429,12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 27,20 (27,99), H 5,99 (6,58), N 18,94 (19,59). **IR** (25 °C, ATR, 64 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 544$  (s), 552 (s), 592 (s), 609 (s), 1039 (m), 1059 (m), 1086 (m), 1408 (m), 1419 (m), 1560 (s), 1603 (vs), 1647 (s)

3188 (m), 3217 (m), 3315 (m), 3338 (m), 3414 (m), 3437 (m), 3498 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 250,13 MHz, ppm): δ = 2,88 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 8,00 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 250,13 MHz, ppm): δ = 34,27 (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 151,17 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 123 °C.

### A.3.5 Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>]

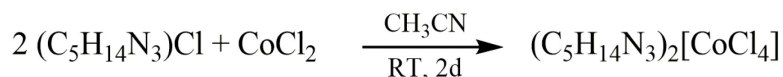


**Gleichung A-5:** Reaktionsgleichung der Synthese von (C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>)[FeCl<sub>4</sub>] und HTMG-Fe. Das Elektron e<sup>-</sup> in der unteren Gleichung stammt vom im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelten Reduktionsmittel.

Die Reaktion findet ohne Lösungsmittel statt. Die Stöchiometrie ist für eine 1:1 Reaktion berechnet. (HTMG)Cl (0,5 g, 3,3 mmol) und FeCl<sub>3</sub> (0,535 g, 3,3 mmol) werden in einem Kolben gemischt. Es bildet sich eine zähe, braun-rote Flüssigkeit, die für mehrere Tage bei höheren Temperaturen (bis 100 °C) gerührt wird. Durch das langsame Eindiffundieren von EtOAc in die Lösung bilden sich nach ca. zwei Wochen grüne Einkristalle der Verbindung (HTMG)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>] (bei RT und im Kühlschrank). Welche Verbindung als Reduktionsmittel fungiert konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht aufgeklärt werden.

**IR** (25 °C, ATR, 64 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 540 (m), 660 (m), 687 (m), 700 (m), 789 (vs), 870 (m), 953 (m), 1009 (vs), 1059 (s), 1074 (s), 1084 (s), 1257 (s), 1408 (w), 1419 (w), 1560 (w), 1605 (w), 1645 (w), 2962 (m), 3188 (w), 3313 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 500,13 MHz, ppm): δ = 19,74 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 22,00 (s, 2H, NH<sub>2</sub>) (Paramagnetischer Einfluss). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 500,13 MHz, ppm): δ = 76,62 (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 178,65 (s, 1C, N=C) (Paramagnetischer Einfluss). **Schmelzpunkt** (DSC) 108 °C.

### A.3.6 Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]

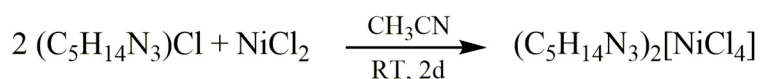


**Gleichung A-6:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-CoI.

(HTMG)Cl (0,54 g, 0,0036 mol) und CoCl<sub>2</sub> (0,23 g, 0,0018 mol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für zwei Tage bei RT gerührt. Die entstandene blaue Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der zurückbleibende blaue Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,5 g (65 %). Tiefblaue Einkristalle der Verbindung entstehen durch langsames Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in das in MeCN gelöste Produkt.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $C_{10}H_{28}N_6CoCl_4$ ,  $M = 433,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 27,77 (27,75), H 6,59 (6,52), N 18,75 (19,40). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 552$  (s), 579 (s), 606 (s), 719 (w), 870 (m), 1039 (s), 1059 (s), 1086 (m), 1236 (m), 1315 (m), 1408 (s), 1419 (s), 1437 (m), 1458 (m), 1560 (s), 1603 (vs), 1645 (s), 2964 (w), 3014 (w), 3186 (m), 3215 (m), 3313 (m), 3340 (m), 3377 (m), 3421 (w-br), 3477 (w-br).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,77$  (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 7,58 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 37,93$  (m, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 154,97 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 183 °C.

### A.3.7 Synthese von $(\text{HTMG})_2[\text{NiCl}_4]$

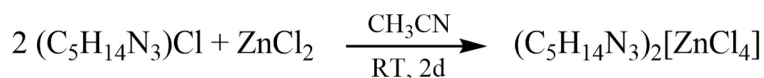


**Gleichung A-7:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Ni.

(HTMG)Cl (0,55 g, 0,0046 mol) und NiCl<sub>2</sub> (0,23 g, 0,0023 mol) werden in 15 ml MeCN gelöst und für zwei Tage bei RT gerührt. Es entsteht eine tiefblaue Lösung, wobei das NiCl<sub>2</sub> nicht vollständig gelöst wird. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der zurückbleibende hellblaue Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,39 g (50 %). Durch Aufarbeitung des Filtrerrückstands kann eine höhere Ausbeute erzielt werden. Durch langsames Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs entstehen dunkelblaue Einkristalle.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $C_{10}H_{28}N_6NiCl_4$ ,  $M = 432,89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 27,74 (27,75), H 6,59 (6,52), N 19,13 (19,42). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 544$  (m), 604 (m), 661 (m), 687 (m), 700 (m), 795 (vs), 870 (m), 1014 (vs), 1038 (s), 1059 (s), 1072 (s), 1084 (s), 1259 (s), 1408 (m), 1419 (m), 1560 (m), 1605 (m), 1645 (m), 2962 (m), 3186 (m), 3313 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,89$  (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 7,90 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 39,90$  (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>) (Überlagerung mit Lösungsmittel), 160,90 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 177 °C.

### A.3.8 Synthese von $(\text{HTMG})_2[\text{ZnCl}_4]$



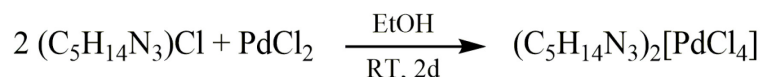
**Gleichung A-8:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Zn.

(HTMG)Cl (0,68 g, 0,0045 mol) und ZnCl<sub>2</sub> (0,31 g, 0,0023 mol) werden in 10 ml trockenem MeCN gelöst und für zwei Tage bei RT gerührt. Die milchige Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der entstehende weiße Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Die

Ausbeute ist mit 15 % (0,15 g) sehr gering. Farblose Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>ZnCl<sub>4</sub>, M = 439,56 g·mol<sup>-1</sup>: C 27,08 (27,32), H 6,20 (6,42), N 18,94 (19,12). **IR** (25 °C, ATR, 64 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 542 (s), 575 (s), 600 (s), 737 (m), 870 (m), 1039 (s), 1061 (s), 1086 (m), 1236 (m), 1317 (m), 1408 (s), 1419 (s), 1435 (m), 1456 (m), 1560 (s), 1603 (vs), 1645 (s), 3188 (m), 3215 (m), 3313 (m), 3342 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm): δ = 2,89 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 3,38 (H<sub>2</sub>O), 7,95 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz, ppm): δ = 40,36 (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 162,42 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 181 °C.

### A.3.9 Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]

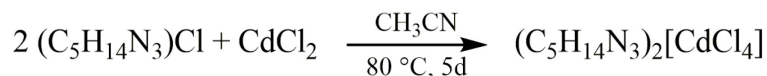


**Gleichung A-9:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Pd.

(HTMG)Cl (0,16 g, 1,1 mmol) und PdCl<sub>2</sub> (0,098 g, 0,55 mmol) werden in 10 ml Ethanol gelöst und für zwei Tage bei RT gerührt. Die Lösung färbt sich orange-rot, wobei nicht alles PdCl<sub>2</sub> in Lösung geht. Mit zunehmender Reaktionsdauer trübt die Lösung sich ein und wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff getrocknet. Es entsteht ein rot-brauner Feststoff. Die Ausbeute beträgt ca. 77 % (0,2 g). Orange Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in das in EtOH gelöste Produkt erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>PdCl<sub>4</sub>, M = 480,60 g·mol<sup>-1</sup>: C 24,84 (24,99), H 5,78 (5,87), N 17,16 (17,49). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 416 (m), 441 (m), 523 (s), 556 (s), 593 (vs), 721 (m), 868 (m), 1039 (s), 1053 (s), 1067 (s), 1086 (m), 1109 (m), 1135 (m), 1146 (m), 1183 (m), 1238 (m), 1263 (m), 1315 (m), 1405 (s), 1434 (s), 1459 (m), 1473 (m), 1562 (vs), 1601 (s), 1644 (s), 2903 (w), 2930 (w), 2955 (w), 3006 (w), 3192 (s), 3215 (m), 3314 (m), 3346 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>OD, 250,13 MHz, ppm): δ = 3,05 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 7,62 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>OD, 250,13 MHz, ppm): δ = 40,29 (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 163,35 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 223 °C (unter Zersetzung).

### A.3.10 Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[CdCl<sub>4</sub>]

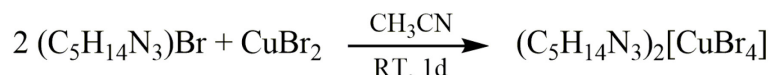


**Gleichung A-10:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Cd.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze (HTMG)Cl (50 mg, 0,33 mmol) und eine Spatelspitze CdCl<sub>2</sub> (30 mg, 0,165 mmol) werden in 3 ml MeCN gelöst. Die farblose Lösung wird für mehrere Tage im Sandbad erwärmt. Es bilden sich farblose Einkristalle an der Glaswandung und ein weißer Niederschlag ist am Boden zu finden. Die Ausbeute beträgt circa 63 % (50 mg).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 410$  (w), 530 (m), 554 (m), 610 (s), 707 (w), 738 (w), 870 (m), 1039 (s), 1059 (s), 1086 (m), 1142 (w), 1191 (w), 1238 (m), 1319 (m), 1407 (s), 1418 (s), 1447 (m), 1459 (m), 1558 (s), 1603 (vs), 1646 (s), 2516 (vw), 2728 (vw), 2817 (w), 2965 (w), 3044 (w), 3186 (m), 3217 (m), 3311 (m), 3334 (m). **Schmelzpunkt** (DSC) 155 °C.

### A.3.11 Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>]

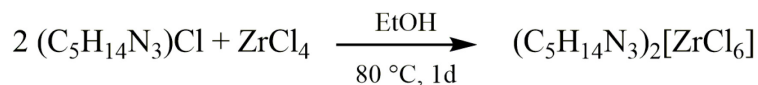


**Gleichung A-11:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Cu.

(HTMG)Br (0,63 g, 3 mmol) und CuBr<sub>2</sub> (0,36 g, 1,5 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Die Farbe der Lösung wechselt dabei von grün zu türkis und zu dunkelgrün bis violett. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Es bleibt ein grün bis violetter Feststoff in 85 %iger Ausbeute (0,85 g) zurück. Einkristalle bilden sich durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden. Das Eindiffundieren von Ethylacetat sowie die Essigsäurereste aus der Synthese des Edukts führen zur Bildung von Kupferacetat.

**IR** (25 °C, ATR, 64 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 406$  (s), 517 (s), 717 (m), 791 (m), 868 (m), 1039 (s), 1061 (s), 1086 (m), 1142 (m), 1197 (w), 1232 (m), 1257 (m), 1317 (m), 1407 (s), 1432 (s), 1455 (m), 1558 (vs), 1605 (vs), 1632 (s), 2813 (w), 2883 (w), 2965 (w), 3013 (w), 3188 (m), 3223 (m), 3314 (s), 3388 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 3,03$  (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 6,96 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 41,53$  (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 161,76 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** 160 °C.

### A.3.12 Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]

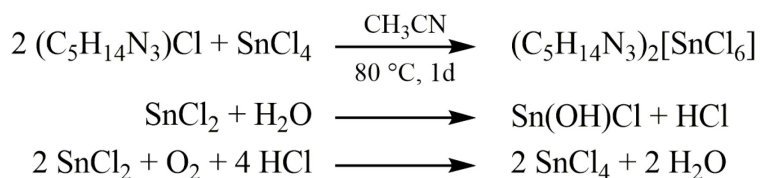


**Gleichung A-12:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Zr.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze (HTMG)Cl (50 mg, 0,33 mmol) und ZrCl<sub>4</sub> (38 mg, 0,17 mmol) werden in 3 ml EtOH gelöst und für einen Tag bei 80 °C erwärmt. Die entstandene farblose Lösung wird für Diffusionsansätze mit Et<sub>2</sub>O und Ethylacetat verwendet. Es entstehen farblose Kristalle mit einer Ausbeute von circa 60 %.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>ZrCl<sub>6</sub>, M = 522,18 g·mol<sup>-1</sup>: C 22,25 (23), H 4,54 (2,70), N 15,8 (16,09). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 550 (s), 661 (w), 686 (m), 701 (m), 793 (vs), 868 (m), 1016 (vs), 1037 (vs), 1051 (vs), 1069 (s), 1086 (s), 1259 (s), 1323 (w), 1407 (m), 1434 (w), 1455 (w), 1560 (m), 1597 (s), 1636 (m), 2815 (vw), 2963 (w), 3254 (w), 3332 (m), 3417 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm): δ = 2,90 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 8,01 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm): δ = 39,43 (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 160,95 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 174 °C.

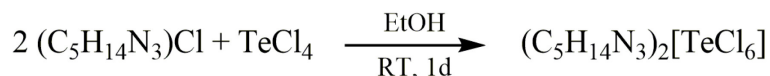
### A.3.13 Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>]



**Gleichung A-13:** Reaktionsgleichungen der Synthese von HTMG-Sn.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze (HTMG)Cl (50 mg, 0,33 mmol) und eine Spatelspitze SnCl<sub>2</sub> (31 mg, 0,17 mmol) werden in 3 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei 80 °C erwärmt. Es entsteht eine farblose Lösung. Das Lösungsmittel wird abgezogen und Diffusionsansätze mit dem zurückbleibenden weißen Feststoff hergestellt. Farblose Einkristalle entstehen nach wenigen Tagen. Es kristallisiert eine Zinn(IV)-Verbindung aus. Diese ist in der Lösung durch Reaktion mit Wasser aus dem verwendeten Lösungsmittel entstanden. Bei Arbeit unter Schlenk-Bedingungen konnten keine Einkristalle generiert werden. **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 408 (s), 552 (vs), 870 (m), 1037 (s), 1053 (s), 1069 (m), 1111 (m), 1142 (m), 1238 (m), 1255 (m), 1321 (w), 1407 (s), 1434 (m), 1455 (m), 1562 (s), 1597 (vs), 1638 (s), 2815 (w), 2965 (w), 3004 (w), 3256 (m), 3330 (m), 3408 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm): δ = 2,90 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 8,00 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm): δ = 39,45 (m, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 160,89 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** 145 °C.

### A.3.14 Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>]

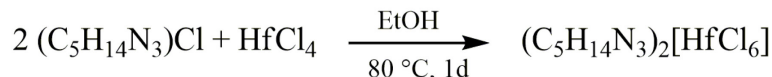


**Gleichung A-14:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Te.

(HTMG)Cl (0,52 g, 3,4 mmol) und TeCl<sub>4</sub> (0,46 g, 1,7 mmol) werden in 10 ml EtOH gelöst und bei RT für einen Tag gerührt. Das Lösungsmittel der entstehenden gelben Lösung wird abgezogen und der gelbe Feststoff wird getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 60 %. Einkristalle werden durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 408 (m), 544 (s), 868 (m), 898 (w), 1037 (s), 1051 (s), 1067 (m), 1142 (m), 1191 (w), 1238 (m), 1253 (m), 1323 (m), 1405 (vs), 1434 (m), 1453 (m), 1560 (vs), 1595 (vs), 1634 (s), 2813 (w), 2941 (w), 2965 (w), 3004 (w), 3194 (m), 3252 (m), 3328 (m), 3410 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz, ppm): δ = 2,92 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 6,14 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz, ppm): δ = 40,29 (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 162,19 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 134 °C.

### A.3.15 Synthese von (HTMG)<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>]

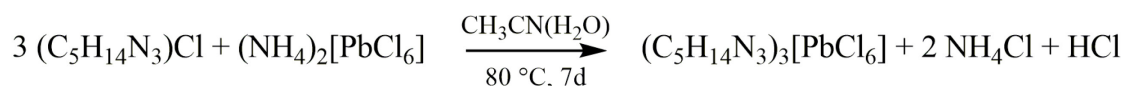


**Gleichung A-15:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Hf.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze (HTMG)Cl (50 mg, 0,33 mmol) und HfCl<sub>4</sub> (53 mg, 0,17 mmol) werden in 3 ml EtOH gelöst und für einen Tag bei 80 °C erwärmt, wobei eine farblose Lösung entsteht. Einkristalle der Verbindung werden in geringer Ausbeute über Diffusionsansätze mit Et<sub>2</sub>O nach ca. zwei Monaten erhalten.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 408 (m), 546 (vs), 725 (m), 870 (m), 1039 (s), 1049 (s), 1069 (s), 1140 (m), 1193 (m), 1236 (m), 1253 (m), 1323 (m), 1407 (s), 1434 (m), 1453 (m), 1562 (s), 1595 (vs), 1634 (s), 2815 (w), 2943 (m), 2969 (m), 3004 (m), 3198 (m), 3254 (m), 3332 (s), 3412 (m). **Schmelzpunkt** 165 °C.

### A.3.16 Synthese von (HTMG)<sub>3</sub>[PbCl<sub>6</sub>]



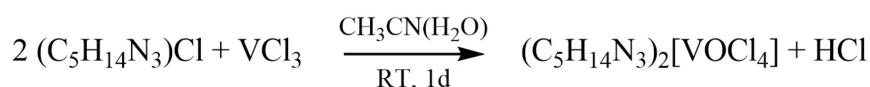
**Gleichung A-16:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Pb.

Eine Spatelspitze (HTMG)Cl (50 mg, 0,33 mmol) und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PbCl<sub>6</sub>] (75 mg, 0,17 mmol) werden in 3 ml MeCN gelöst. Die gelbe Lösung wird für eine Woche bei 80 °C temperiert. Die

Lösung wird vom weißen Bodensatz abdekantiert ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), das Lösungsmittel wird abgezogen. Diffusionsansätze mit  $\text{Et}_2\text{O}$  werden vom zurückbleibenden gelben Feststoff angefertigt. Gelbe, kubische Kristalle werden in geringer Ausbeute erhalten.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 422$  (m), 530 (m), 556 (m), 688 (s), 705 (s), 738 (s), 876 (m), 981 (w), 1039 (s), 1063 (s), 1082 (s), 1090 (s), 1117 (w), 1148 (w), 1201 (w), 1257 (m), 1319 (m), 1409 (vs), 1447 (m), 1480 (m), 1494 (m), 1560 (vs), 1603 (vs), 1655 (s), 2737 (w), 2811 (w), 2957 (m), 3041 (s), 3217 (m). **Schmelzpunkt** 205 °C.

### A.3.17 Synthese von $(\text{HTMG})_2[\text{VOCl}_4]$

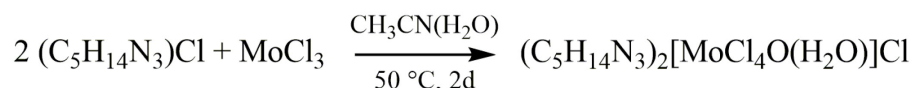


**Gleichung A-17:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-V.

Die folgende Reaktion wurde für die Bildung von  $(\text{HTMG})[\text{VCl}_4]$  berechnet. Es bildet sich aber ein  $[\text{VOCl}_4]^{2-}$ -Anion.  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  (0,25 g, 1,6 mmol) und  $\text{VCl}_3$  (0,27 g, 1,6 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst. Die grüne Lösung wird für einen Tag bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und die zurückbleibende, zähe, grüne Masse wird im Vakuum weiter getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,32 g. Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder EtOAc in das erneut gelöste Produkt erhalten werden. Die Einkristalle zerfließen nach kurzer Zeit an Luft.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 532$  (s), 613 (m), 714 (w), 868 (m), 989 (s), 1005 (s), 1039 (m), 1059 (m), 1084 (m), 1142 (w), 1236 (m), 1257 (w), 1315 (m), 1408 (s), 1433 (m), 1454 (m), 1556 (s), 1605 (vs), 2966 (m), 3184 (m), 3319 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,89$  (s, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 8,08 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 39,43$  (s, 4C, N- $\text{CH}_3$ ), 160,89 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** 117 °C.

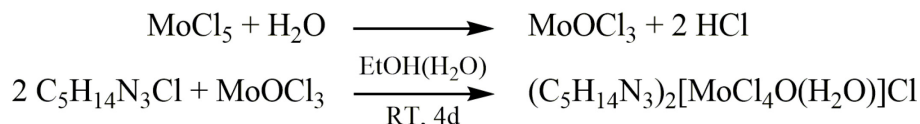
### A.3.18 Synthese von $(\text{HTMG})_2[\text{MoCl}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$



**Gleichung A-18:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Mo1 (Variante 1).

$(\text{HTMG})\text{Cl}$  (0,23 g, 1,5 mmol) und  $\text{MoCl}_3$  (0,15 g, 0,76 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für zwei Tage bei 50 °C erwärmt. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der zurückbleibende graue Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 58 % (0,22 g). Grüne Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten

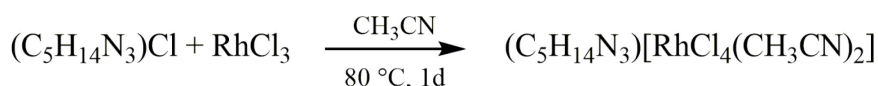
werden. Die Verbindung kann ebenfalls ausgehend von  $\text{MoCl}_5$  dargestellt werden. Dabei kommt es zu einer Zersetzung des  $\text{MoCl}_5$  bei Reaktion mit Wasser im verwendeten Lösungsmittel (heftige Gasentwicklung).



**Gleichung A-19:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Mo1 (Variante 2).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 416$  (m), 548 (s), 622 (s), 725 (m), 870 (m), 896 (s), 944 (s), 979 (s), 1037 (s), 1057 (s), 1140 (m), 1191 (m), 1236 (m), 1315 (m), 1409 (s), 1432 (m), 1455 (m), 1475 (m), 1558 (s), 1601 (vs), 1646 (s), 3021 (m), 3153 (s), 3295 (m), 3309 (m), 3382 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,43$  (s, 2H,  $\text{H}_2\text{O}$ -koord.), 2,92 (s, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 7,58 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 40,64$  (s, 4C, N- $\text{CH}_3$ ), 162,55 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 118 °C.

### A.3.19 Synthese von $(\text{HTMG})[\text{RhCl}_4(\text{MeCN})_2]$

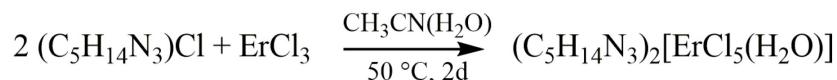


**Gleichung A-20:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Rh.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  (50 mg, 0,33 mmol) und eine Spatelspitze  $\text{RhCl}_3$  (x Hydrat) (59 mg, 0,33 mmol) werden in 3 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei 80 °C erwärmt. Es entsteht eine weinrote Lösung aus der bei RT pfeilspitzenförmige Kristalle der gleichen Farbe auskristallisieren. Die Ausbeute beträgt 75 % (100 mg).

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_5\text{RhCl}_4$ ,  $M = 442,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 24,58 (24,40), H 4,27 (4,55), N 15,79 (15,81). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 455$  (s), 492 (s), 525 (s), 723 (w), 872 (m), 919 (w), 952 (w), 1016 (m), 1034 (m), 1059 (s), 1090 (m), 1142 (m), 1195 (w), 1234 (m), 1251 (w), 1315 (m), 1368 (m), 1403 (s), 1426 (m), 1453 (m), 1477 (m), 1556 (s), 1597 (vs), 1628 (s), 2252 (w), 2308 (w), 2326 (w), 2337 (w), 2722 (w), 2819 (w), 2912 (m), 2936 (w), 2969 (m), 3021 (w), 3171 (m), 3217 (m), 3297 (m), 3371 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{D}_2\text{O}$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,67$  (s, 6H, MeCN-koord.), 2,97 (s, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 4,67 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{D}_2\text{O}$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 4,35$  (s, MeCN-koord.), 39,80 (s, 4C, N- $\text{CH}_3$ ), 124,95 (d, MeCN-koord.). **Schmelzpunkt** 190-195 °C (unter Zersetzung).

### A.3.20 Synthese von $(\text{HTMG})_2[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$

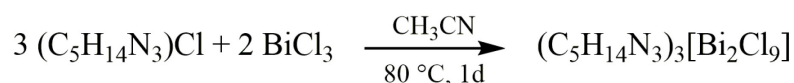


**Gleichung A-21:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Er.

$(\text{HTMG})\text{Cl}$  (0,26 g, 1,7 mmol) und  $\text{ErCl}_3$  (0,23 g, 0,8 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für zwei Tage bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel der entstandenen milchigen, leicht rosa gefärbte Lösung wird abgezogen und der rosa Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 46 % (0,22 g). Rosa Einkristalle der Verbindung können durch das Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder EtOAc in die Lösung in hoher Ausbeute erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 412$  (s), 490 (s), 521 (s), 591 (s), 721 (m), 816 (w), 872 (m), 1039 (m), 1061 (m), 1086 (m), 1236 (m), 1317 (w), 1407 (s), 1432 (m), 1453 (m), 1560 (s), 1605 (vs), 1638 (s), 3178 (s), 3223 (s), 3314 (s).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 38,57$  (s, 4C, N- $\text{CH}_3$ ), 160,79 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 124 °C.

### A.3.21 Synthese von $(\text{HTMG})_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$

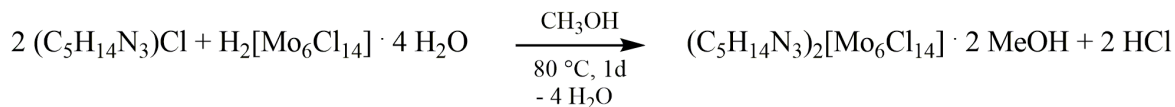


**Gleichung A-22:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Bi.

$(\text{HTMG})\text{Cl}$  (0,32 g, 2,1 mmol) und  $\text{BiCl}_3$  (0,44 g, 1,4 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und bei RT für mehrere Tage gerührt. Die Lösung färbt sich milchig trüb. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Stoff im Vakuum unter Erwärmen getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 88 % (0,67 g). Farblose Einkristalle der Verbindung können durch langsames Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder EtOAc in die Lösung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 408$  (m), 486 (m), 528 (s), 717 (w), 865 (m), 1037 (s), 1059 (s), 1142 (m), 1191 (m), 1234 (m), 1255 (m), 1317 (m), 1409 (s), 1451 (m), 1556 (s), 1603 (vs), 1634 (s), 2817 (w), 2903 (w), 3186 (m), 3221 (m), 3318 (m).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,89$  (s, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 7,91 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 39,51$  (s, 4C, N- $\text{CH}_3$ ), 160,82 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** 147 °C.

### A.3.22 Synthese von $(\text{HTMG})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2 \text{ MeOH}$

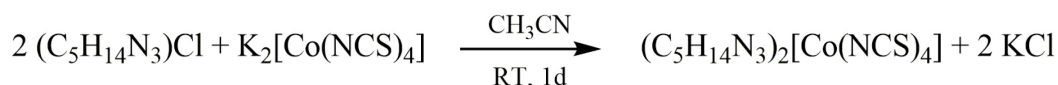


**Gleichung A-23:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Mo2.

Die Verbindung wurde auf Reaktionsweg B dargestellt.  $(\text{HTMG})\text{Cl}$  (50 mg, 0,33 mmol) und  $\text{H}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (0,177 g, 0,17 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für einen Tag bei 80 °C erwärmt. Aus der orangen Lösung kristallisieren orange Kristalle in sehr hoher Ausbeute aus (0,2 g, 93 %). Die Kristalle sind einige Minuten luftstabil.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_{14}\text{Mo}_6$ ,  $M = 1368,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 10,51 (10,53), H 2,70 (2,65), N 6,15 (6,14). **IR** (25 °C, ATR, 64 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 414$  (w), 552 (s), 575 (s), 692 (w), 732 (w), 868 (m), 1012 (s), 1037 (m), 1049 (m), 1061 (m), 1096 (m), 1142 (m), 1232 (m), 1255 (m), 1313 (m), 1407 (s), 1420 (s), 1432 (m), 1442 (m), 1453 (m), 1467 (m), 1558 (s), 1607 (vs), 1634 (s), 1659 (m), 2963 (m), 3138 (m), 3219 (m), 3303 (m), 3371 (m), 3439 (m). **Schmelzpunkt** >250 °C.

### A.3.23 Synthese von $(\text{HTMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$

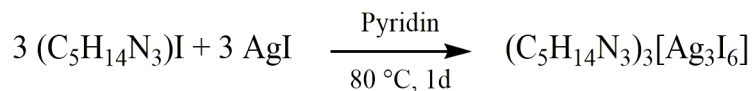


**Gleichung A-24:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Co2.

$(\text{HTMG})\text{Cl}$  (0,58 g, 3,8 mmol) und  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (0,70 g, 1,9 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und die tiefblaue Lösung wird bei RT gerührt. Der weiße Bodensatz (KCl) wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Stoff getrocknet. Zurückbleibt eine blaue RTIL von nahezu stöchiometrischem Umsatz. Kristallisationsversuche, auch bei tiefen Temperaturen (-80 °C), blieben bisher erfolglos.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{S}_4\text{Co}$ ,  $M = 523,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 32,43 (32,11), H 5,61 (5,39), N 26,44 (26,75), S 23,09 (24,49). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 476$  (s), 523 (m), 830 (w), 870 (m), 958 (w), 1037 (m), 1057 (m), 1084 (m), 1140 (w), 1193 (w), 1234 (w), 1317 (w), 1407 (s), 1430 (m), 1451 (m), 1556 (s), 1605 (vs), 2050 (vs), 2903 (w), 3182 (w), 3320 (w).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,90$  (s, 12H, N- $\text{CH}_3$ ), 6,04 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 40,48$  (s, 4C, N- $\text{CH}_3$ ), 162,08 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) -43 °C.

### A.3.24 Synthese von (HTMG)<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>I<sub>6</sub>]



**Gleichung A-25:** Reaktionsgleichung der Synthese von HTMG-Ag.

(HTMG)I (0,1 g, 0,41 mmol) und AgI (0,096 g, 0,41 mmol) werden in 5 ml Pyridin gelöst und für einen Tag bei 80 °C erwärmt. Es entsteht eine klare, hellgelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es bleibt ein leicht gelber Stoff in hoher Ausbeute zurück (80 %). Durch langsames Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die Lösung entstehen farblose Einkristalle.

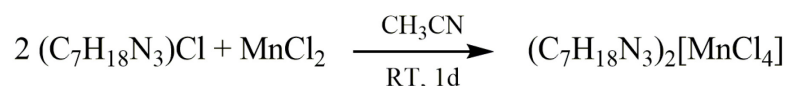
**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 408 (s), 474 (s), 517 (s), 552 (s), 610 (m), 713 (m), 795 (s), 863 (s), 1034 (s), 1045 (s), 1053 (vs), 1067 (s), 1187 (m), 1232 (m), 1259 (m), 1311 (m), 1403 (s), 1445 (s), 1545 (s), 1605 (vs), 2337 (w), 2677 (w), 2807 (m), 2914 (m), 2959 (m), 2994 (m), 3175 (m), 3283 (m), 3355 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm): δ = 2,89 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>), 5,73 (s, 2H, NH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, DMSO-*D*<sub>6</sub>, 300,13 MHz, ppm): δ = 39,45 (s, 4C, N-CH<sub>3</sub>), 160,95 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** 120 °C.

### A.3.25 Synthese von (HMG)Cl (Edukt)

Das für die folgenden Versuche verwendete (*N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidinium)Cl wurde nicht synthetisiert, sondern gekauft und wie gekauft eingesetzt (Hersteller: SelectLab Chemicals, 95+ %).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 492 (vs), 536 (vs), 544 (vs), 637 (m), 905 (s), 1069 (m), 1113 (w), 1146 (m), 1168 (m), 1216 (w), 1261 (m), 1403 (vs), 1418 (w), 1442 (8w), 1471 (m), 1498 (w), 1583 (s), 1601 (vs), 1659 (w), 2802 (w), 2848 (w), 2905 (w), 2920 (w), 2949 (w), 2965 (w), 3233 (w), 3398 (m), 3499 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 300,13 MHz, ppm): δ = 2,89 (s, 18H, N-CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 300,13 MHz, ppm): δ = 40,47 (s, 6C, N-CH<sub>3</sub>), 164,34 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** 293 °C.<sup>[211]</sup>

### A.3.26 Synthese von (HMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>]



**Gleichung A-26:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-Mn.

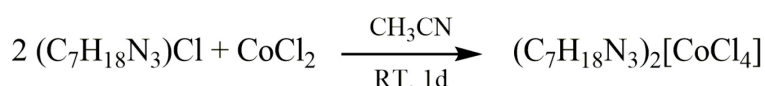
(HMG)Cl (0,19 g, 1 mmol) und MnCl<sub>2</sub> (65 mg, 0,5 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst. Die farblose Lösung wird einen Tag bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der weiße, zartrosa Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 45 %

(0,113 g). Farblose, blass-rosa Kristalle der Verbindung entstehen nach mehreren Wochen durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 478 (w), 540 (w), 661 (w), 686 (w), 738 (w), 797 (s), 898 (s), 1016 (s), 1067 (s), 1148 (s), 1168 (m), 1212 (m), 1257 (s), 1403 (vs), 1422 (m), 1445 (m), 1469 (m), 1578 (vs), 1595 (vs), 2809 (vw), 2905 (w), 2961 (w), 3011 (vw).

**Schmelzpunkt** (DSC) 145 °C.

### A.3.27 Synthese von (HMG)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]



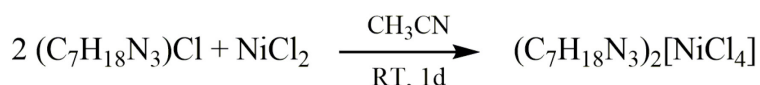
**Gleichung A-27:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-Co1.

(HMG)Cl (0,18 g, 1 mmol) und CoCl<sub>2</sub> (65 mg, 0,5 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und die blaue Lösung wird für einen Tag bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Produkt getrocknet. Die Ausbeute ist mit 30 % gering. Blaue Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 416 (vw), 466 (vw), 534 (w), 649 (w), 715 (w), 744 (m), 808 (w), 896 (s), 981 (s), 1065 (s), 1111 (s), 1121 (s), 1140 (vs), 1162 (s), 1183 (s), 1208 (s), 1230 (vs), 1304 (m), 1405 (s), 1422 (w), 1453 (w), 1467 (m), 1498 (w), 1572 (m), 1591 (m), 2811 (vw), 2893 (w), 3015 (vw). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz, ppm): δ = 2,78 (s, 18H, N-CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz, ppm): δ = 42,79 (s, 6C, N-CH<sub>3</sub>).

**Schmelzpunkt** (DSC) 152 °C.

### A.3.28 Synthese von (HMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>]



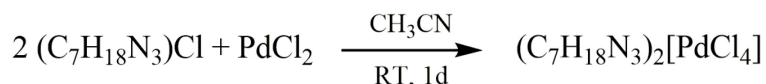
**Gleichung A-28:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-Ni.

(HMG)Cl (0,19 g, 1 mmol) und NiCl<sub>2</sub> (65 mg, 0,5 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Die hellblaue Lösung wird mit der Zeit trüb und flockt aus. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,18 g (70 %). Hellblaue Einkristalle der Verbindung können durch langsames Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>NiCl<sub>4</sub>, M = 488,97 g·mol<sup>-1</sup>: C 34,13 (34,39), H 7,41 (7,42), N 16,68 (17,19). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 536 (w), 896 (s), 1065 (m), 1111 (m), 1142 (s), 1164 (m), 1208 (m), 1253 (s), 1405 (vs), 1453 (m), 1467 (m), 1498 (w),

1572 (vs), 1591 (vs) 2811 (w), 2893 (w), 2943 (w), 3013 (w).  $^1\text{H-NMR}$  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,10$  (s, 0,5H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3,18 (s, 18H, N- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 42,58$  (s, 6C, N- $\text{CH}_3$ ), 164,20 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 161 °C.

### A.3.29 Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{PdCl}_4]$

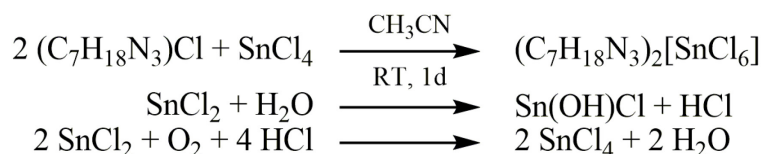


**Gleichung A-29:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-Pd.

(HMG)Cl (0,2 g, 1,1 mmol) und  $\text{PdCl}_2$  (0,98 g, 0,55 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Die hellbraun-orange Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der zurückbleibende braun-orange Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute liegt bei 63 % (0,19 g). Orange Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{PdCl}_4$ ,  $M = 536,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 28,42 (31,33), H 5,98 (6,76), N 14,19 (15,66). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 540$  (w), 734 (w), 898 (s), 1065 (m), 1119 (w), 1146 (w), 1164 (m), 1214 (m), 1255 (m), 1403 (vs), 1440 (m), 1465 (m), 1578 (vs), 1595 (vs), 2805 (w), 2903 (w), 2953 (w), 3009 (w).  $^1\text{H-NMR}$  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,86$  (s, 18H, N- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 40,49$  (s, N- $\text{CH}_3$ ), 162,80 (s, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 116 °C.

### A.3.30 Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{SnCl}_6]$

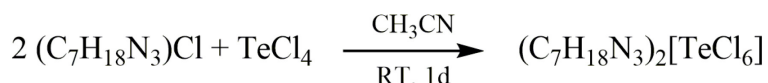


**Gleichung A-30:** Reaktionsgleichungen der Synthese von HMG-Sn.

(HMG)Cl (0,2 g, 1,1 mmol) und  $\text{SnCl}_2$  (0,1 g, 0,55 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und die farblose Lösung wird für einen Tag bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Farblose Einkristalle entstehen nach wenigen Tagen durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder EtOAc in die Lösung. Es kristallisiert eine Zinn(IV)-Verbindung aus, diese ist in der Lösung durch Reaktion mit Wasser aus dem verwendeten Lösungsmittel entstanden. Die Ausbeute beträgt circa 80 %. Bei Arbeit unter Schlenk-Bedingungen konnten keine Einkristalle erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $C_{14}H_{36}N_6SnCl_6$ ,  $M = 619,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 26,80 (27,13), H 5,84 (5,85), N 13,23 (13,56). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 536$  (s), 793 (w), 896 (s), 1059 (m), 1107 (m), 1146 (m), 1162 (m), 1210 (m), 1253 (s), 1405 (vs), 1438 (m), 1451 (m), 1465 (s), 1572 (vs), 1589 (vs), 1669 (w), 2805 (w), 2903 (w), 2941 (w), 3021 (w), 3373 (w).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $CD_3CN$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 40,60$  (s, 6C, N- $CH_3$ ), 164,42 (s, 1C, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 184 °C.

### A.3.31 Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{TeCl}_6]$

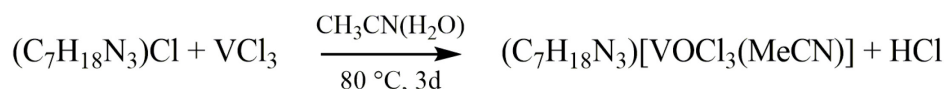


**Gleichung A-31:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-Te.

$(\text{HMG})\text{Cl}$  (0,17 g, 0,96 mmol) und  $\text{TeCl}_4$  (0,13 g, 0,48 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Die Lösung färbt sich gelb. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 83 % (0,25 g). Gelbe Einkristalle der Verbindung können durch langsames Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder  $\text{EtOAc}$  in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $C_{14}H_{36}N_6\text{TeCl}_6$ ,  $M = 628,80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 26,45 (26,74), H 5,61 (5,77), N 13,06 (13,37). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 538$  (w), 651 (vw), 736 (w), 896 (s), 1059 (m), 1111 (m), 1144 (m), 1164 (m), 1212 (m), 1255 (s), 1401 (vs), 1418 (m), 1440 (m), 1463 (m), 1574 (vs), 1593 (vs), 2798 (w), 2831 (w), 2848 (w), 2903 (w), 2943 (w), 3017 (w).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300 K,  $CD_3CN$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,89$  (s, 18H, N- $CH_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $CD_3CN$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 40,55$  (s, 6C, N- $CH_3$ ). **Schmelzpunkt** (DSC) 190 °C.

### A.3.32 Synthese von $(\text{HMG})[\text{VOCl}_3(\text{MeCN})]$

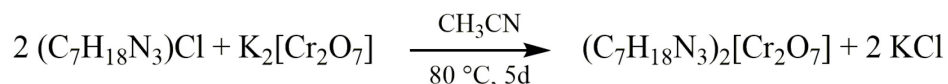


**Gleichung A-32:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-V.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze  $(\text{HMG})\text{Cl}$  (50 mg, 0,28 mmol) und  $\text{VCl}_3$  (44 mg, 0,28 mmol) werden in 3 ml MeCN gelöst und für mehrere Tage bei 80 °C erwärmt. Die dunkelgrüne Lösung wird abdekantiert, das Lösungsmittel abgezogen und der leicht grüne bis graue Feststoff getrocknet. Die Ausbeute ist gering (ca. 20 %). Grüne Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder  $\text{EtOAc}$  in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 457$  (s), 484 (s), 602 (s), 898 (m), 981 (s), 1043 (m), 1065 (m), 1111 (m), 1144 (m), 1214 (w), 1259 (m), 1374 (s), 1405 (s), 1438 (s), 1467 (m), 1574 (vs), 1593 (vs), 1729 (w), 2252 (vw), 2293 (vw), 2934 (m), 2978 (m), 3089 (m), 3213 (m). **Schmelzpunkt** 105 °C.

### A.3.33 Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$

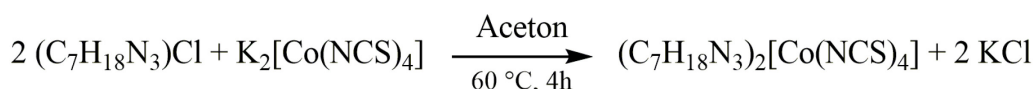


**Gleichung A-33:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-Cr.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze  $(\text{HMG})\text{Cl}$  (50 mg, 0,28 mmol) und eine Spatelspitze Kaliumdichromat (41 mg, 0,14 mmol) werden in 3 ml MeCN gelöst und für fünf Tage bei 80 °C erwärmt. Aus der orangenen Lösung kristallisieren beim Abkühlen orange Kristalle in mäßiger Ausbeute aus (ca. 40 mg, 57 %).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 404$  (w), 416 (w), 453 (m), 466 (m), 538 (m), 565 (m), 602 (m), 814 (vs), 896 (s), 921 (vs), 1063 (w), 1073 (w), 1104 (w), 1117 (w), 1144 (m), 1154 (w), 1166 (m), 1210 (m), 1255 (m), 1304 (w), 1323 (w), 1401 (s), 1416 (w), 1438 (w), 1453 (w), 1469 (m), 1574 (s), 1593 (s), 2802 (w), 2885 (w), 2945 (w), 3006 (w).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{D}_2\text{O}$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 2,91$  (s, 18H, N- $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (300 K,  $\text{D}_2\text{O}$ , 250,13 MHz, ppm):  $\delta = 38,27$  (s, 6C, N- $\text{CH}_3$ ). **Schmelzpunkt** (DSC) 244 °C (unter Zersetzung).

### A.3.34 Synthese von $(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$



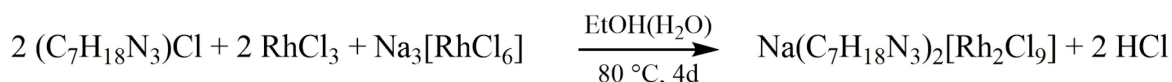
**Gleichung A-34:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-Co2.

$(\text{HMG})\text{Cl}$  (0,18 g, 1 mmol) und  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (0,18 g, 0,5 mmol) werden in 10 ml Aceton gelöst. Die tiefblaue Lösung wird für 4 h unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt getrocknet (Ausbeute 0,21 g, 70 %). Tiefblaue Einkristalle der Verbindung können durch langsames Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  oder  $\text{EtOAc}$  in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{S}_4\text{Co}$ ,  $M = 579,73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 36,52 (37,29), H 5,55 (6,26), N 23,63 (24,16), S 21,88 (22,12). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 447$  (w), 476 (m), 534 (w), 649 (w), 717 (w), 744 (m), 808 (w), 835 (m), 892 (s), 981 (s), 1059 (s), 1140 (vs), 1158 (s), 1183 (s), 1203 (s), 1234 (vs), 1304 (m), 1399 (s), 1418 (w), 1438 (m), 1465 (m), 1572 (s), 1589 (s), 2065 (vs), 2908 (w).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250,13 MHz):

$\delta = 2,86$  (s, 18H, N-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz):  $\delta = 40,63$  (s, N-CH<sub>3</sub>), 160,91 (s, N=C). **Schmelzpunkt** (DSC) 109 °C.

### A.3.35 Synthese von Na(HMG)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]

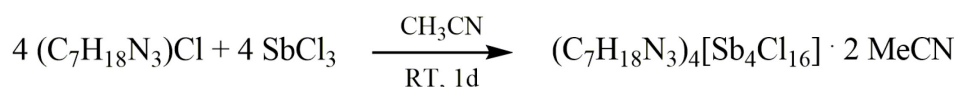


**Gleichung A-35:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-Rh.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze (HMG)Cl (50 mg, 0,28 mmol) und RhCl<sub>3</sub> (x Hydrat) (29 mg, 0,14 mmol) werden in 3 ml EtOH gelöst und für vier Tage bei 80 °C erwärmt. Beige bis dunkelrosa Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden. Die Ausbeute beträgt circa 60 % (60 mg). Im RhCl<sub>3</sub> liegt ein gewisser Anteil an Na<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>] vor, der an der Reaktion teilnimmt und zur Bildung des Produkts beiträgt.

**Schmelzpunkt** >250 °C (unter Zersetzung).

### A.3.36 Synthese von (HMG)<sub>4</sub>[Sb<sub>4</sub>Cl<sub>16</sub>] · 2 MeCN

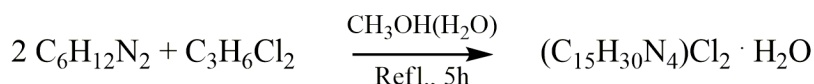


**Gleichung A-36:** Reaktionsgleichung der Synthese von HMG-Sb.

(HMG)Cl (0,13 g, 0,74 mmol) und SbCl<sub>3</sub> (0,17 g, 0,74 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Das Lösungsmittel der klaren, farblosen Lösung wird abgezogen und der weiße Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 83 % (0,25 g). Farblose Einkristalle der Verbindung können durch langsames Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 64 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 538$  (w), 734 (w), 898 (s), 1041 (w), 1063 (m), 1111 (m), 1144 (s), 1164 (m), 1210 (m), 1255 (s), 1372 (m), 1401 (vs), 1447 (m), 1467 (s), 1574 (vs), 1593 (vs), 2246 (w), 2800 (w), 2903 (w), 2943 (w), 3019 (w). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz):  $\delta = 40,48$  (s, 6C, N-CH<sub>3</sub>). **Schmelzpunkt** 95 °C.

### A.3.37 Synthese von (Propyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O



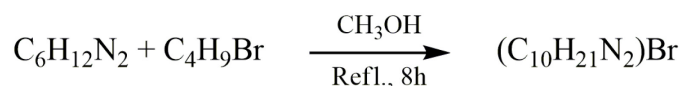
**Gleichung A-37:** Reaktionsgleichung der Synthese von (Propyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (3,32 g, 0,03 mol) und 1,3-Dichlorpropan (1,64 g, 0,0145 mol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für fünf Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel

wird abgezogen und der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute liegt bei 85 % (4,25 g).

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $C_{15}H_{32}N_4OCl_2$ ,  $M = 355,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 50,91 (50,70), H 9,47 (9,08), N 16,15 (15,77). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 437$  (s), 538 (m), 556 (m), 596 (vs), 703 (s), 754 (m), 791 (s), 812 (w), 843 (s), 855 (s), 898 (m), 938 (w), 958 (w), 989 (m), 1010 (w), 1032 (m), 1055 (vs), 1102 (s), 1183 (w), 1205 (w), 1224 (w), 1267 (w), 1323 (s), 1341 (w), 1368 (w), 1391 (m), 1428 (w), 1465 (m), 1494 (w), 1636 (vw), 1846 (vw), 1997 (vw), 2110 (vw), 2162 (vw), 2355 (vw), 2504 (vw), 2677 (vw), 2827 (w), 2887 (m), 2949 (m), 2971 (m), 3363 (m), 3884 (vw), 3965 (vw).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $D_2O$ , 500,13 MHz):  $\delta = 1,86$  (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,20 (br t, 12H,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 3,93 (m, 16H,  $-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-\text{CH}_2-$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $D_2O$ , 500,13 MHz):  $\delta = 18,61$  (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ), 44,18 (s, 3C,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 52,22 (s, 3C,  $-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 63,35 (s, 2C,  $-\text{N}-\text{CH}_2-$ ). **Schmelzpunkt** (DSC)  $>250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### A.3.38 Synthese von (ButylDABCO)Br

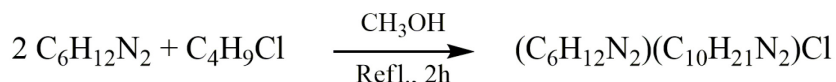


**Gleichung A-38:** Reaktionsgleichung der Synthese von (ButylDABCO)Br.

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (1,81 g, 0,016 mol) und 1-Brombutan (2,20 g, 0,016 mol) werden in 10 ml MeOH gelöst und für acht Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der weiße Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 90 % (3,6 g).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 416$  (m), 437 (m), 476 (m), 556 (s), 579 (s), 701 (m), 738 (w), 765 (w), 791 (s), 810 (m), 847 (vs), 905 (m), 940 (w), 985 (m), 1037 (w), 1055 (vs), 1096 (s), 1121 (w), 1144 (w), 1191 (w), 1236 (w), 1265 (w), 1329 (m), 1381 (m), 1414 (w), 1461 (s), 1490 (w), 1634 (w), 2085 (vw), 2875 (m), 2957 (s), 3379 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $CD_3CN$ , 300,13 MHz):  $\delta = 0,96$  (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,36 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,68 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,20 (br m, 12H,  $\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{N}-$ ), 4,22 (s, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2-$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $CD_3CN$ , 300,13 MHz):  $\delta = 13,89$  (s, 1C,  $-\text{CH}_3$ ), 20,43 (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ), 24,39 (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ), 45,88 (s, 3C,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 53,19 (s, 3C,  $-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 65,07 (s, 1C,  $-\text{N}-\text{CH}_2-$ ). **Schmelzpunkt** 110 °C (Literatur 114-116 °C).<sup>[166]</sup>

### A.3.39 Synthese von (ButylDABCO)(DABCO)Cl

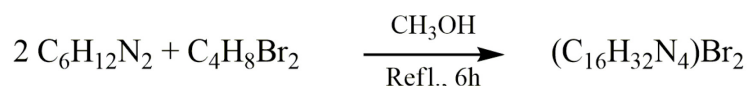


**Gleichung A-39:** Reaktionsgleichung der Synthese von (ButylDABCO)(DABCO)Cl.

Analog zur Synthese des (ButylDABCO)Br wird auch (ButylDABCO)Cl hergestellt. Die Analytik zeigt, dass neben dem einfach „butylierten“ Produkt noch Reste an nicht umgesetzten DABCO vorliegen. Die Reaktionsvorschrift beschreibt den Weg zum eigentlich gewünschten Produkt. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (1,88 g, 0,017 mol) und 1-Chlorbutan (1,57 g, 0,017 mol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der weiße Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 33 % (1,64 g).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CDCl<sub>3</sub>, 500,13 MHz): δ = 0,96 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,37 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,67 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 3,15 (br m, 14 H, N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N-CH<sub>2</sub>-). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz): δ = 13,92 (s, 1C, -CH<sub>3</sub>), 20,47 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 24,42 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 45,93 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 49,85 (s, 3C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 53,41 (s, 1C, -N-CH<sub>2</sub>-). **MS** (TOF mit Electron spray ionisation, m/z): 113,11 (N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-H<sup>+</sup>), 169,17 (N<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub><sup>+</sup>).

### A.3.40 Synthese von (Butyl-di-DABCO)Br<sub>2</sub>

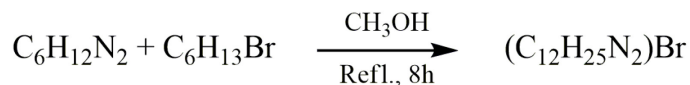


**Gleichung A-40:** Reaktionsgleichung der Synthese von (Butyl-di-DABCO)Br<sub>2</sub>.

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (2,56 g, 0,023 mol) und 1,4-Dibrombutan (2,46 g, 0,0115 mol) werden in 10 ml MeOH gelöst und für mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Das zunächst zähe Produkt kristallisiert über Nacht als farbloser Feststoff aus. Die Ausbeute liegt bei 80 % (4 g).

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>; M = 440,26 g·mol<sup>-1</sup>: C 41,21 (43,65), H 7,58 (7,33), N 11,65 (12,73). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 437 (m), 486 (w), 558 (w), 596 (s), 701 (s), 754 (m), 793 (s), 841 (s), 851 (s), 901 (m), 989 (m), 1008 (w), 1030 (m), 1055 (vs), 1102 (s), 1321 (s), 1339 (w), 1368 (w), 1389 (m), 1426 (w), 1453 (m), 1471 (m), 2885 (m), 2947 (m), 2969 (m), 2984 (m), 3406 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>OD, 300,13 MHz): δ = 1,86 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3,21 (m, 12 H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 3,40 (m, 16H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N-CH<sub>2</sub>-). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>OD, 300,13 MHz): δ = 20,35 (s, 2C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 46,23 (s, 6C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 53,77 (s, 6C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 64,74 (s, 2C, N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** >250 °C (vgl. thermische Zersetzung von (Butyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> bei 244-286 °C).<sup>[184]</sup>

### A.3.41 Synthese von (HexylDABCO)Br

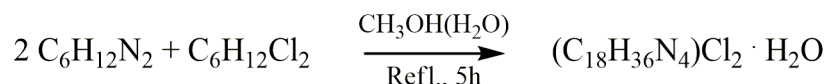


**Gleichung A-41:** Reaktionsgleichung der Synthese von (HexylDABCO)Br.

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (1,57 g, 0,014 mol) und 1-Bromhexan (2,31 g, 0,014 mol) werden in 10 ml MeOH gelöst und für 8 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Stoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 91 % (3,53 g). Das NMR zeigt zudem, dass ein Teil des DABCO zusätzlich protoniert ist.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Br}$ ,  $M = 277,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 50,12 (51,99), H 10,11 (9,09), N 9,57 (10,10). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 418$  (w), 439 (m), 460 (w), 478 (w), 492 (w), 556 (m), 581 (m), 670 (w), 701 (m), 729 (m), 754 (w), 769 (w), 791 (s), 847 (s), 892 (w), 909 (w), 931 (w), 991 (m), 1032 (m), 1055 (vs), 1098 (s), 1195 (w), 1313 (m), 1341 (w), 1385 (m), 1463 (s), 1488 (w), 2856 (m), 2881 (m), 2922 (s), 2938 (s), 2955 (s), 3379 (w).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300,13 MHz):  $\delta = 0,88$  (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,32 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,71 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2,49 (br s, 1H,  $-\text{N-H}$ ), 2,72 (MeOH-Rest), 3,09 (t, 6H,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 3,23 (m, 2H,  $-\text{N-CH}_2-$ ), 3,35 (t, 6H,  $-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 4,24 (MeOH-Rest).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300,13 MHz):  $\delta = 14,21$  (s, 1C,  $-\text{CH}_3$ ), 22,39 (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ), 23,06 (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ), 26,67 (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ), 31,89 (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ), 45,88 (s, 3C,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 53,09 (s, 3C,  $-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 65,15 (s, 1C,  $-\text{N-CH}_2-$ ). **Schmelzpunkt** 70 °C (Literatur 108-110 °C).<sup>[166]</sup>

### A.3.42 Synthese von (Hexyl-di-DABCO) $\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



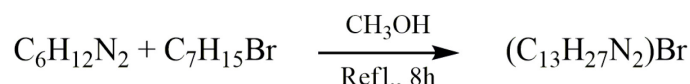
**Gleichung A-42:** Reaktionsgleichung der Synthese von (Hexyl-di-DABCO) $\text{Cl}_2$ .

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (2,96 g, 0,026 mol) und 1,6-Dichlorhexan (2,05 g, 0,013 mol) werden in 10 ml MeOH gelöst und für fünf Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der zähe Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 96 % (4,8 g).

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $M = 397,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : C 53,90 (54,40), H 10,21 (9,64), N 13,17 (14,10). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 437$  (s), 509 (s), 556 (s), 583 (s), 701 (m), 734 (m), 791 (s), 847 (s), 909 (m), 936 (w), 989 (m), 1032 (m), 1055 (vs), 1098 (s), 1189 (w), 1234 (w), 1323 (m), 1383 (m), 1418 (w), 1463 (s), 1490 (w), 1638 (w), 2887 (m), 2945 (m), 3359 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{D}_2\text{O}$ , 300,13 MHz):  $\delta = 1,36$  (br s, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1,72 (m, 4H,  $\text{N-CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 3,24 (m, 28H,  $\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{N-CH}_2-$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ,

300,13 MHz):  $\delta = 21,08$  (s, 2C, -CH<sub>2</sub>-), 25,20 (s, 2C, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 44,19 (s, 6C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 52,10 (s, 6C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 64,33 (s, 2C, -N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** (DSC) 135 °C.

#### A.3.43 Synthese von (HeptylDABCO)Br

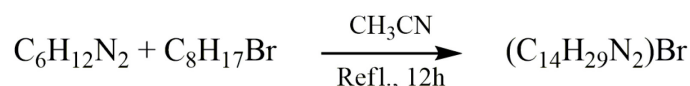


**Gleichung A-43:** Reaktionsgleichung der Synthese von (HeptylDABCO)Br.

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (1,57 g, 0,014 mol) und 1-Bromheptan (2,51 g, 0,014 mol) werden in 10 ml MeOH gelöst und für acht Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der farblose, zähe Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3,4 g (83 %).

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>Br, M = 291,27 g·mol<sup>-1</sup>: C 53,17 (53,61), H 10,90 (9,34), N 9,06 (9,62). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 416$  (m), 435 (m), 464 (m), 488 (s), 558 (m), 583 (m), 703 (m), 729 (m), 754 (w), 791 (s), 847 (s), 905 (m), 991 (m), 1055 (vs), 1096 (s), 1261 (w), 1317 (w), 1333 (w), 1379 (w), 1428 (w), 1461 (m), 2856 (m), 2870 (m), 2883 (m), 2924 (s), 2934 (s), 2953 (m), 3429 (w). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>OD, 300,13 MHz):  $\delta = 13,53$  (s, 1C, -CH<sub>3</sub>), 22,01 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22,72 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 26,59 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 31,88 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 45,26 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 52,59 (t, 3C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 64,90 (t, 1C, -N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** (DSC) 83 °C.

#### A.3.44 Synthese von (OctylDABCO)Br



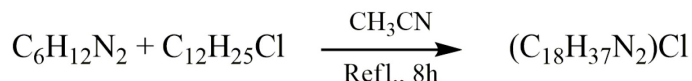
**Gleichung A-44:** Reaktionsgleichung der Synthese von (OctylDABCO)Br.

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (1 g, 9 mmol) und 1-Bromoctan (1,72 g, 9 mmol) werden in 20 ml MeCN gelöst und für zwölf Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 92 % (2,5 g).

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>Br, M = 307,32 g·mol<sup>-1</sup>: C 53,53 (54,72), H 10,84 (10,17), N 8,16 (9,12). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 439$  (m), 556 (m), 581 (m), 701 (m), 725 (m), 791 (m), 847 (s), 907 (m), 991 (m), 1055 (s), 1098 (m), 1197 (w), 1317 (m), 1381 (m), 1463 (s), 1624 (w), 2656 (w), 2854 (s), 2922 (s), 2953 (s), 3419 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz):  $\delta = 0,34$  (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,26 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-), 2,56 (br s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 3,20 (br m, 14H, N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>-). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz):  $\delta = 14,55$  (s, 1C, -CH<sub>3</sub>), 23,01 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23,79 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 27,64 (s,

1C, -CH<sub>2</sub>-), 30,31 (s, 2C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 32,99 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 45,27 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 53,53 (t, 3C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 65,84 (t, 1C, -N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** (DSC) 84-86 °C.<sup>[166]</sup>

#### A.3.45 Synthese von (DodecylDABCO)Cl

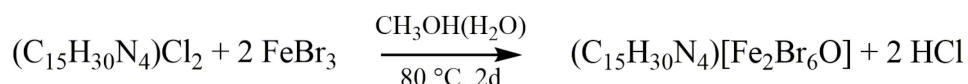


**Gleichung A-45:** Reaktionsgleichung der Synthese von (DodecylDABCO)Cl.

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (1,75 g, 0,016 mol) und 1-Chlordodecan (3,19 g, 0,016 mol) werden in 20 ml MeCN gelöst und für 8 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der leicht gelbe, nach Waschen mit MeCN, farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 90 % (4,5 g).

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>Cl, M = 316,96 g·mol<sup>-1</sup>: C 67,73 (68,21), H 13,16 (11,77), N 8,20 (8,84). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz): δ = 0,87 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,28 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-), 1,69 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2,62 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 3,23 (br m, 14H, N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N-CH<sub>2</sub>-). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz): δ = 14,44 (s, 1C, -CH<sub>3</sub>), 22,47 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23,44 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 27,12 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 29,83 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 30,12 (s, 2C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 30,27 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 30,39 (s, 2C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 32,69 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 45,95 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 53,12 (s, 3C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 65,19 (t, 1C, N-CH<sub>2</sub>-).

#### A.3.46 Synthese von (Propyl-di-DABCO)[Fe<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>O]



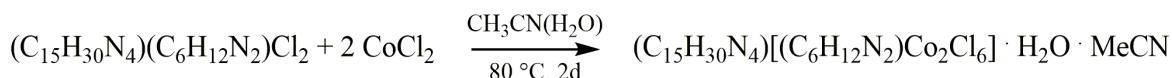
**Gleichung A-46:** Reaktionsgleichung der Synthese von Pro-di-DAB-Fe.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze 1,1'-(Propan-1,3-diyl)bis(4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0,15 mmol) und FeBr<sub>3</sub> (88 mg, 0,3 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C im Sandbad erwärmt. Aus der dunkelbraunen Lösung kristallisieren orange Kristalle in geringer Ausbeute aus.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>OFe<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, M = 873,55 g·mol<sup>-1</sup>: C 20,40 (20,62), H 4,0 (3,46), N 6,22 (6,41). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 414 (s), 427 (s), 447 (s), 472 (s), 492 (s), 525 (s), 542 (s), 550 (s), 573 (m), 600 (m), 647 (m), 668 (m), 690 (m), 746 (m), 808 (s), 843 (vs), 1018 (m), 1053 (vs), 1100 (m), 1319 (m), 1387 (s), 1420 (m), 1459 (s), 2343 (m), 2359 (m), 2444 (m), 2479 (m), 2502 (m), 2897 (m), 3006 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz): δ = 1,99 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 3,26 (br m, 30 H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -N-CH<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O), 4,57 (m, 12 H, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>,

300,13 MHz):  $\delta = 8,84$  (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 35,22 (s, 6C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 41,78 (s, 6C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 53,60 (s, 2C, -N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** (DSC) 102 °C.

#### A.3.47 Synthese von (Propyl-di-DABCO)[Cl<sub>3</sub>Co(DABCO)CoCl<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O · MeCN

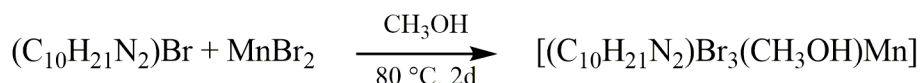


**Gleichung A-47:** Reaktionsgleichung der Synthese von Pro-di-DAB-Co.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. 1,1'-(Propan-1,3-diyl)bis(4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Cl<sub>2</sub> (mit Resten an nicht umgesetzten DABCO aus der Eduktsynthese) (50 mg, 0,15 mmol) und CoCl<sub>2</sub> (50 mg, 0,15 mmol) werden in 3 ml MeCN für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Blaue Einkristalle in hoher Ausbeute wachsen an der Glaswandung aus der blauen Lösung heraus.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 420$  (m), 464 (m), 480 (w), 495 (w), 507 (w), 525 (w), 546 (m), 560 (w), 575 (w), 583 (w), 616 (w), 678 (m), 699 (m), 719 (m), 750 (m), 806 (vs), 843 (s), 905 (w), 921 (w), 985 (w), 1012 (m), 1055 (s), 1098 (m), 1317 (m), 1368 (m), 1424 (w), 1459 (m), 1488 (w), 2246 (w), 2331 (w), 2341 (w), 2361 (w), 2895 (w), 2965 (w), 3365 (w), 3445 (w), 3482 (w), 3503 (w), 3546 (w), 3561 (w). **Schmelzpunkt** >230 °C (unter Zersetzung).

#### A.3.48 Synthese von [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn]

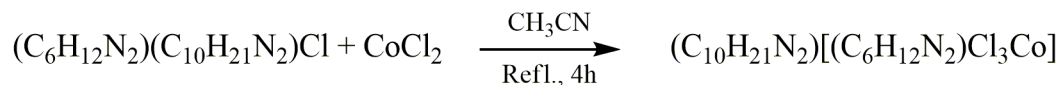


**Gleichung A-48:** Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Mn.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. (1-Butyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (50 mg, 0,2 mmol) und MnBr<sub>2</sub> (43 mg, 0,2 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Rosa Einkristalle der Verbindung konnten durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die rosafarbene Lösung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 414$  (s), 433 (s), 460 (s), 472 (s), 558 (s), 581 (vs), 707 (s), 736 (s), 760 (m), 793 (vs), 843 (vs), 868 (m), 905 (m), 946 (w), 958 (w), 1008 (vs), 1030 (m), 1055 (s), 1096 (s), 1185 (w), 1261 (w), 1329 (m), 1362 (m), 1381 (m), 1412 (w), 1463 (s), 1492 (w), 1624 (m), 2833 (w), 2875 (m), 2899 (m), 2961 (m), 3006 (m), 3322 (s). **Schmelzpunkt** (DSC) 139 °C.

### A.3.49 Synthese von (ButylDABCO)[(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co]

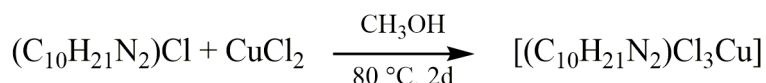


**Gleichung A-49:** Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Co.

Das Eduktgemisch aus (1-Butyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Cl und DABCO (0,18 g, 0,57 mmol) (siehe A.3.39) und CoCl<sub>2</sub> (80 mg, 0,57 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Die trübe, blaue Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Neben dem Produkt kristallisiert noch DABCO aus. Die Ausbeute des reinen Produkts liegt bei circa 30 % (75 mg). Blaue Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>CoCl<sub>3</sub>, M = 446,76 g·mol<sup>-1</sup>: C 43,24 (43,02), H 6,40 (7,45), N 12,41 (12,54). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 437 (w), 558 (m), 581 (m), 699 (m), 736 (w), 762 (w), 793 (s), 843 (vs), 903 (m), 983 (m), 1001 (w), 1030 (w), 1057 (vs), 1096 (s), 1323 (m), 1337 (m), 1360 (w), 1381 (m), 1416 (w), 1463 (s), 1490 (w), 2877 (m), 2887 (m), 2957 (m), 3004 (w). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 300,13 MHz): δ = 14,15 (s, 1C, -CH<sub>3</sub>), 15,22 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 18,45 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 46,51 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- (Co)), 57,46 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 60,56 (s, 6C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 65,83 (s, 1C, -N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** >250 °C.

### A.3.50 Synthese von [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Cu]

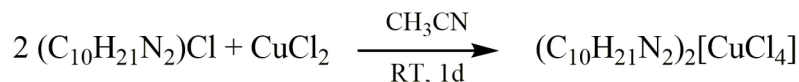


**Gleichung A-50:** Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Cu1.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. (1-Butyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Cl (50 mg, 0,244 mmol) und ein Überschuss an CuCl<sub>2</sub> (50 mg, 0,372 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Es bilden sich gelbe Einkristalle der Verbindung an der Glaswandung.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 416 (w), 433 (w), 558 (m), 591 (m), 713 (w), 738 (m), 806 (vs) 847 (s), 911 (w), 1006 (w), 1018 (m), 1034 (m), 1055 (s), 1098 (m), 1201 (w), 1325 (m), 1385 (m), 1416 (w), 1463 (s), 2866 (w), 2903 (w), 2930 (w), 2961 (m), 2988 (w), 3002 (w), 3013 (w). **Schmelzpunkt** 225 °C (unter Zersetzung).

### A.3.51 Synthese von (ButylDABCO)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]

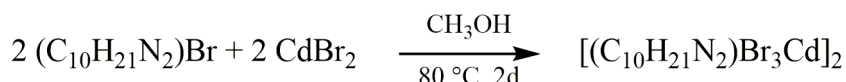


**Gleichung A-51:** Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Cu<sub>2</sub>.

(1-Butyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Cl (0,19 g, 0,93 mmol) und CuCl<sub>2</sub> (0,62 g, 0,47 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Die trübe, dunkel-orange Lösung wird filtriert. Gelb-orange Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die zurückbleibende weinrote Lösung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 437 (s), 468 (s), 517 (s), 530 (s), 556 (s), 581 (s), 616 (s), 659 (s), 701 (s), 791 (vs), 845 (m), 905 (m), 1010 (vs), 1055 (s), 1094 (s), 1259 (m), 1321 (w), 1379 (w), 1414 (w), 1465 (m), 1640 (w), 2877 (w), 2963 (m), 3363 (m). **Schmelzpunkt** 225 °C (unter Zersetzung).

### A.3.52 Synthese von [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]<sub>2</sub>

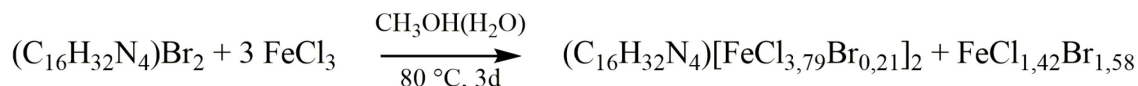


**Gleichung A-52:** Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Cd.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. (1-Butyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (50 mg, 0,2 mmol) und CdBr<sub>2</sub> (55 mg, 0,2 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Es bilden sich farblose Einkristalle an der Glaswandung.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 414 (w), 435 (w), 474 (w), 556 (m), 579 (s), 680 (w), 709 (m), 738 (m), 795 (vs), 841 (s), 868 (w), 907 (m), 915 (m), 942 (w), 1010 (m), 1028 (m), 1051 (vs), 1094 (m), 1117 (m), 1187 (w), 1319 (m), 1364 (m), 1377 (m), 1405 (w), 1463 (s), 2873 (m), 2899 (w), 2934 (m), 2961 (m), 3004 (w). **Schmelzpunkt** 188 °C.

### A.3.53 Synthese von (Butyl-di-DABCO)[FeCl<sub>3,793</sub>Br<sub>0,207(3)</sub>]<sub>2</sub>

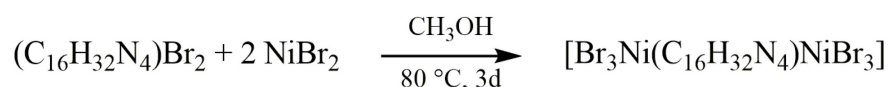


**Gleichung A-53:** Reaktionsgleichung der Synthese von Bu-di-DAB-Fe.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. (1,1'-(Butan-1,4-diyl)bis(4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan))Br<sub>2</sub> (50 mg, 0,14 mmol) und FeCl<sub>3</sub> (45 mg, 0,28 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für drei Tage bei 80 °C erwärmt. Aus der orangen Lösung kristallisieren orange Kristalle an der Glaswandung in hoher Ausbeute aus.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 429$  (m), 548 (m), 554 (m), 600 (m), 742 (m), 806 (m), 847 (s), 898 (m), 923 (w), 936 (w), 1022 (vs), 1059 (s), 1102 (m), 1158 (w), 1191 (w), 1245 (w), 1317 (m), 1337 (w), 1389 (s), 1405 (m), 1440 (m), 1463 (s), 1475 (m), 1636 (vw), 1704 (w), 2833 (m), 2947 (m), 3004 (m), 3013 (m), 3332 (m).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500,13 MHz):  $\delta = 2,43$  (br s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 5,09 (br m, 16 H,  $-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 7,15 (br m, 12H,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500,13 MHz):  $\delta = 22,46$  (s, 2C,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 30,18 (s, 6C,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 54,91 (s, 6C,  $-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-$ ), 98,80 (s, 1C,  $-\text{N}-\text{CH}_2-$ ). **Schmelzpunkt** (DSC) 173 °C.

#### A.3.54 Synthese von $[\text{Br}_3\text{Ni}(\text{Butyl-di-DABCO})\text{NiBr}_3]$



**Gleichung A-54:** Reaktionsgleichung der Synthese von Bu-di-DAB-Ni.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. 1,1'-(Butan-1,4-diyl)bis(4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br<sub>2</sub> (50 mg, 0,12 mmol) und NiBr<sub>2</sub> (52 mg, 0,24 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für drei Tage bei 80 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird teilweise abgezogen und blaue Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die zurückbleibende Lösung erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, M = 877,26 g·mol<sup>-1</sup>: C 23,58 (21,91), H 4,46 (3,68), N 6,36 (6,39). **Schmelzpunkt** >250 °C.

#### A.3.55 Synthese von $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}] \cdot \text{MeOH}$

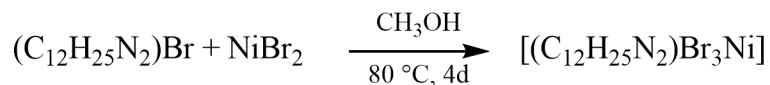


**Gleichung A-55:** Reaktionsgleichung der Synthese von HexDAB-Mn.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. (1-Hexyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (50 mg, 0,18 mmol) und MnBr<sub>2</sub> (39 mg, 0,18 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für vier Tage bei 80 °C erwärmt. Das Lösungsmittel der leicht beige Lösung wird teilweise abgezogen und farblose Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die zurückbleibende Lösung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 420$  (s), 435 (s), 478 (s), 558 (s), 589 (s), 653 (m), 713 (s), 746 (m), 787 (m), 806 (m), 841 (m), 886 (m), 911 (w), 931 (w), 1012 (vs), 1022 (vs), 1053 (m), 1100 (m), 1119 (w), 1319 (w), 1335 (w), 1354 (w), 1370 (m), 1379 (m), 1412 (m), 1453 (m), 1461 (m), 1473 (m), 1628 (w), 2831 (m), 2866 (w), 2947 (m), 2965 (m), 3002 (w), 3281 (m). **Schmelzpunkt** (DSC) 117 °C.

### A.3.56 Synthese von [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni]

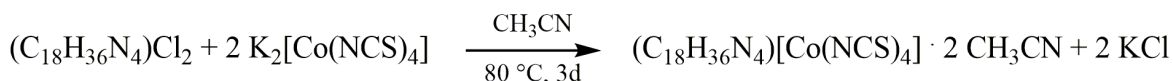


**Gleichung A-56:** Reaktionsgleichung der Synthese von HexDAB-Ni.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. (1-Hexyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (50 mg, 0,2 mmol) und NiBr<sub>2</sub> (44 mg, 0,2 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für vier Tage bei 80 °C erwärmt. Blaue Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die leicht grüne Lösung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 433$  (w), 441 (m), 480 (m), 558 (w), 604 (m), 661 (m), 686 (m), 711 (m), 729 (m), 795 (vs), 843 (m), 849 (m), 894 (w), 927 (w), 942 (w), 1016 (s), 1055 (s), 1094 (s), 1179 (w), 1216 (w), 1259 (s), 1317 (w), 1329 (w), 1348 (w), 1379 (w), 1389 (w), 1414 (w), 1449 (m), 1459 (m), 1620 (vw), 2862 (w), 2926 (w), 2932 (w), 2951 (m), 2961 (m), 2996 (w), 3357 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>OD, 300,13 MHz):  $\delta = 0,56$  (br m, 7H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-), 2,61 (br m, 10H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-), 4,31 (br m, 8H, -CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>OD, 300,13 MHz):  $\delta = 14,96$  (s, 1C, -CH<sub>3</sub>), 22,39 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 24,73 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 31,80 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 45,58 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 52,49 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 53,49 (s, 3C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 66,36 (s, 1C, -N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** >250 °C (unter Zersetzung).

### A.3.57 Synthese von (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS)<sub>4</sub>] · 2 MeCN

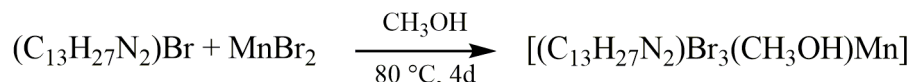


**Gleichung A-57:** Reaktionsgleichung der Synthese von Hex-di-DAB-Co.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Eine Spatelspitze 1,1'-(Hexan-1,6-diyl)bis(4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0,13 mmol) und K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] (48 mg, 0,13 mmol) werden in 3 ml MeCN gelöst und für drei Tage bei 80 °C im Sandbad erwärmt. Die tiefblaue Lösung wird filtriert und Einkristalle in geringer Ausbeute werden durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die Lösung erhalten.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 404$  (m), 433 (m), 478 (m), 558 (m), 583 (m), 705 (m), 734 (m), 793 (m), 839 (m), 870 (w), 907 (m), 933 (w), 958 (w), 985 (m), 1057 (s), 1096 (m), 1183 (w), 1261 (w), 1323 (w), 1352 (w), 1379 (w), 1416 (w), 1459 (m), 1484 (w), 1634 (w), 2054 (vs), 2252 (vw), 2860 (w), 2891 (w), 2928 (w), 2951 (w), 3386 (w). **Schmelzpunkt** 115 °C.

### A.3.58 Synthese von [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn]

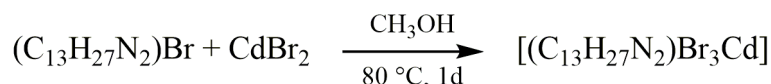


**Gleichung A-58:** Reaktionsgleichung der Synthese von HepDAB-Mn.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. (1-Heptyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (50 mg, 0,17 mmol) und MnBr<sub>2</sub> (37 mg, 0,17 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für vier Tage bei 80 °C erwärmt. Das Lösungsmittel der leicht beige Lösung wird teilweise abgezogen und Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die zurückbleibende Lösung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 435 (s), 488 (s), 560 (s), 591 (s), 701 (s), 729 (m), 777 (m), 793 (s), 845 (s), 890 (w), 905 (m), 942 (m), 997 (vs), 1012 (m), 1055 (s), 1096 (s), 1150 (w), 1183 (w), 1203 (w), 1230 (w), 1257 (w), 1271 (w), 1325 (m), 1362 (m), 1377 (m), 1416 (w), 1465 (s), 1492 (w), 1613 (m), 1846 (vw), 1980 (vw), 2021 (vw), 2065 (vw), 2094 (vw), 2166 (vw), 2310 (vw), 2452 (vw), 2860 (m), 2926 (s), 2955 (m), 3006 (w), 3311 (s), 3907 (vw). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz): δ = 1,09 (br m, 13H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-), 3,04 (br s, 8H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -N-CH<sub>2</sub>-), 4,12 (br m, 6H, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz): δ = 13,47 (s, 1C, CH<sub>3</sub>-), 19,30 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 20,25 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 24,09 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 26,45 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 29,26 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 43,02 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 50,11 (s, 3C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 63,21 (s, 1C, -N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** (DSC) 122 °C.

### A.3.59 Synthese von [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]

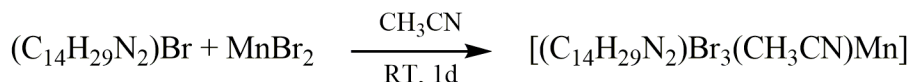


**Gleichung A-59:** Reaktionsgleichung der Synthese von HepDAB-Cd.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. (1-Heptyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (50 mg, 0,17 mmol) und CdBr<sub>2</sub> (46 mg, 0,17 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für einen Tag bei 80 °C erwärmt. Es bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag am Boden sowie kleine, farblose Kristalle an der Glaswandung.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 439 (m), 460 (m), 560 (m), 600 (s), 618 (m), 705 (m), 727 (m), 756 (m), 806 (s), 841 (m), 901 (w), 1016 (vs), 1055 (m), 1092 (m), 1321 (w), 1379 (m), 1414 (w), 1457 (m), 2837 (w), 2856 (m), 2926 (m), 2951 (m), 3351 (m). **Schmelzpunkt** 58 °C.

### A.3.60 Synthese von [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeCN)Mn]



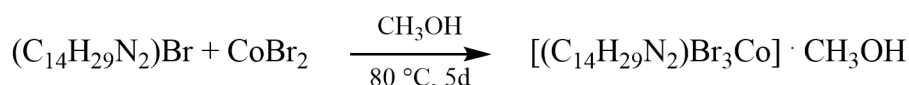
**Gleichung A-60:** Reaktionsgleichung der Synthese von OctDAB-Mn.

(1-Octyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (0,19 g, 0,6 mmol) und MnBr<sub>2</sub> (0,18 g, 0,6 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Die Lösung färbt sich weißweinfarbig. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der beige Feststoff im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute ist mit 41 % gering (0,15 g). Farblose Einkristalle können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 424 (s), 435 (s), 474 (s), 505 (s), 523 (s), 558 (s), 589 (s), 707 (s), 725 (s), 791 (vs), 843 (vs), 907 (m), 931 (w), 956 (w), 1008 (m), 1055 (vs), 1096 (s), 1181 (w), 1197 (w), 1261 (w), 1292 (w), 1323 (m), 1377 (m), 1414 (m), 1463 (s), 1490 (w), 1620 (m), 2271 (w), 2304 (w), 2854 (s), 2922 (vs), 2953 (s), 3000 (m), 3398 (m).

**Schmelzpunkt** (DSC) 91 °C.

### A.3.61 Synthese von [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>Co] · MeOH

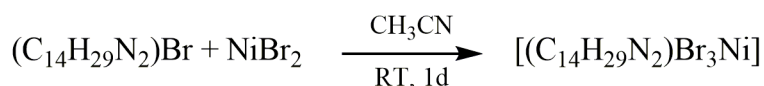


**Gleichung A-61:** Reaktionsgleichung der Synthese von OctDAB-Co.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. (1-Octyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (50 mg, 0,16 mmol) und CoBr<sub>2</sub> (36 mg, 0,16 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst. Die violette Lösung wird für fünf Tage bei 80 °C erwärmt. Blaue Einkristalle der Verbindung werden durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die Lösung erhalten.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 435 (w), 478 (w), 558 (w), 591 (w), 661 (w), 686 (m), 705 (m), 725 (m), 742 (m), 795 (vs), 843 (m), 863 (w), 909 (w), 923 (w), 1016 (vs), 1051 (s), 1090 (s), 1259 (s), 1325 (w), 1377 (w), 1393 (w), 1407 (w), 1463 (w), 1473 (w), 1490 (vw), 2852 (w), 2922 (w), 2961 (w), 3002 (vw). **Schmelzpunkt** (DSC) 97 °C.

### A.3.62 Synthese von [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni]



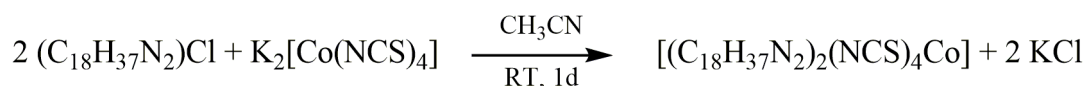
**Gleichung A-62:** Reaktionsgleichung der Synthese von OctDAB-Ni.

(1-Octyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (0,19 g, 0,6 mmol) und NiBr<sub>2</sub> (0,13 g, 0,6 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Die Lösung färbt sich blau, wobei die Edukte nicht komplett in Lösung gehen. Die Lösung wird filtriert und das

Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende, blaue Feststoff wird in geringer Ausbeute 32 % (0,1 g) erhalten. Blaue Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>NiBr<sub>3</sub>, M = 523,80 g·mol<sup>-1</sup>: C 31,59 (32,10), H 5,72 (5,58), N 4,86 (5,35). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 420 (vs), 435 (vs), 480 (s), 501 (s), 511 (s), 558 (s), 600 (vs), 713 (s), 725 (s), 738 (s), 756 (s), 800 (s), 816 (vs), 845 (vs), 874 (m), 911 (m), 923 (m), 960 (m), 1020 (m), 1039 (s), 1055 (s), 1094 (s), 1253 (m), 1309 (m), 1325 (m), 1358 (m), 1377 (m), 1387 (m), 1412 (m), 1465 (s), 1562 (m), 1607 (s), 1646 (m), 2854 (s), 2922 (s), 2949 (s), 2988 (m), 3002 (m), 3017 (m), 3230 (s). **Schmelzpunkt** (DSC) 205 °C.

### A.3.63 Synthese von [(DodecylDABCO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>Co]

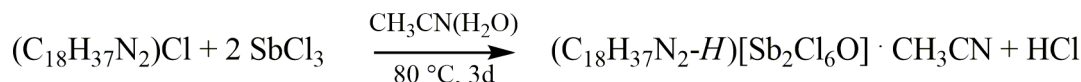


**Gleichung A-63:** Reaktionsgleichung der Synthese von DodeDAB-Co.

(1-Dodecyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Cl (0,37 g, 1,2 mmol) und K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] (0,22 g, 0,6 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Die tiefblaue Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die Ausbeute des blauen Feststoffs beträgt 57 % (0,29 g). Große, blaue Einkristalle kristallisierten an Luft nach mehreren Tagen aus der Lösung.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>40</sub>H<sub>74</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub>Co, M = 854,28 g·mol<sup>-1</sup>: C 55,51 (56,24), H 8,14 (8,73), N 12,71 (13,12), S 15,03 (15,01). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 408 (w), 435 (w), 478 (m), 495 (w), 511 (w), 558 (m), 585 (m), 711 (m), 721 (m), 760 (w), 791 (m), 804 (m), 841 (m), 907 (w), 921 (w), 940 (w), 956 (w), 964 (w), 1004 (w), 1053 (m), 1096 (m), 1183 (w), 1317 (w), 1335 (w), 1374 (w), 1409 (w), 1461 (m), 1562 (w), 1609 (m), 2067 (vs), 2326 (vw), 2850 (m), 2920 (s), 2957 (m), 3314 (w). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 250,13 MHz, ppm): δ = 14,45 (s, 1C, -CH<sub>3</sub>), 22,22 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 23,44 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 26,95 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 29,72 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 30,03 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 30,10 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 30,21 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 30,36 (s, 2C, -CH<sub>2</sub>-), 32,68 (s, 1C, -CH<sub>2</sub>-), 44,61 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 54,29 (s, 3C, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 65,42 (s, 1C, N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** (DSC) 58 °C.

### A.3.64 Synthese von (DodecylDABCO-H)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O] · MeCN

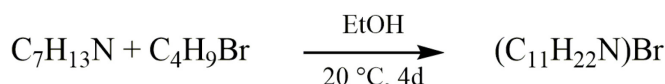


**Gleichung A-64:** Reaktionsgleichung der Synthese von DodeDAB-Sb.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. (1-Dodecyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Cl (50 mg, 0,16 mmol) und SbCl<sub>3</sub> (73 mg, 0,32 mmol) werden in 3 ml MeCN gelöst. Die beigefarbene Lösung wird für drei Tage bei 80 °C im Sandbad erwärmt. Aus der Lösung kristallisieren farblose Kristalle aus.

**Schmelzpunkt** (DSC) 185 °C.

### A.3.65 Synthese von (ButylABCO)Br

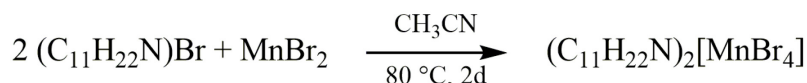


**Gleichung A-65:** Reaktionsgleichung der Synthese von (ButylABCO)Br.

Chinuclidin (1-Azabicyclo[2.2.2]octan) (250 mg, 2,25 mmol) und 1,5 Äquivalente 1-Brombutan (0,46 g, 3,38 mmol) werden in 10 ml EtOH gelöst und für vier Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt mit wenig Et<sub>2</sub>O gewaschen. Die Ausbeute beträgt 82 % (0,46 g).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 424$  (s), 470 (m), 482 (m), 528 (m), 544 (m), 585 (m), 596 (m), 703 (m), 740 (m), 760 (m), 793 (m), 816 (m), 837 (s), 882 (w), 901 (m), 927 (m), 940 (m), 975 (m), 987 (m), 1047 (m), 1096 (vs), 1117 (m), 1210 (m), 1288 (m), 1325 (m), 1339 (m), 1368 (w), 1389 (m), 1430 (w), 11463 (s), 1496 (w), 2879 (s), 2941 (s), 2951 (vs), 3413 (m), 3480 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 0,95$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,11 (t, 1H, CH), 1,34 (sext., 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1,64 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2,17 (s+m, 25H, H<sub>2</sub>O+ -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 3,04 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 3,31 (t, 6H, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>CN, 300,13 MHz, ppm):  $\delta = 13,88$  (s, 1C, -CH<sub>3</sub>), 20,51 (s, 1C, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-), 21,83 (s, 1C, CH), 24,45 (s, 3C, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 24,73 (s, 1C, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 55,63 (s, 3C, N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-), 65,10 (s, 1C, N-CH<sub>2</sub>-). **Schmelzpunkt** 238 °C.<sup>[169]</sup>

### A.3.66 Synthese von (ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>]



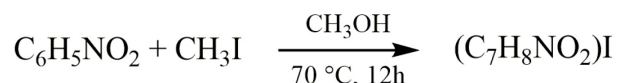
**Gleichung A-66:** Reaktionsgleichung der Synthese von BuABCO-Mn.

(1-Butyl-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan)Br (50 mg, 0,2 mmol) und 28 mg (0,1 mmol) MnBr<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O werden in 3 ml MeCN gelöst und für zwei Tage bei 80 °C im Sandbad erwärmt. Die gelbe

Lösung wird eingengt und Einkristalle werden durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die Lösung erhalten.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 422 (m), 474 (m), 530 (m), 585 (m), 703 (m), 736 (m), 756 (w), 814 (m), 835 (vs), 903 (m), 925 (m), 938 (m), 973 (m), 1039 (w), 1094 (vs), 1212 (m), 1288 (w), 1323 (m), 1344 (m), 1387 (s), 1416 (m), 1461 (vs), 1492 (w), 1616 (w), 1649 (w), 2877 (m), 2959 (s), 3373 (m). **Schmelzpunkt** >250 °C.

### A.3.67 Synthese von (4-Carboxyl-1-Methyl-Pyridinium)iodid

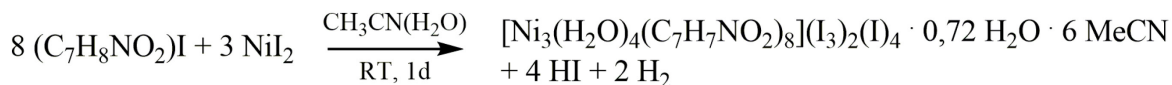


**Gleichung A-67:** Reaktionsgleichung der Synthese von (4-Car-1-M-Pyr)I.

Die Verbindung wurde nach einer leicht veränderten Synthese von SZAFRAN hergestellt.<sup>[101]</sup> *Iso*-Nikotinsäure (7,63 g, 0,062 mol) und ein leichter Überschuss an Iodmethan (9 g, 0,063 mol) werden in 50 ml MeOH gelöst und für mehrere Stunden bei 70 °C erwärmt. Der entstandene gelbe Feststoff wird filtriert und mit wenig Aceton gewaschen. Der Feststoff wird aus MeOH umkristallisiert und man erhält einen gelb-orangen Feststoff. Die Ausbeute beträgt 9 g (55 %). Zu geringen Teilen entsteht auch das zweifach methylierte Produkt (4-Methoxylarbonsyl-1-Methyl-Pyridinium)I.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 416 (s), 457 (vs), 513 (s), 604 (s), 645 (s), 670 (vs), 690 (s), 734 (vs), 760 (s), 791 (s), 824 (m), 857 (m), 876 (s), 971 (m), 1004 (s), 1043 (s), 1076 (s), 1086 (s), 1121 (vs), 1212 (vs), 1282 (s), 1323 (s), 1372 (s), 1457 (m), 1504 (m), 1576 (s), 1599 (m), 1638 (s), 1725 (s), 2409 (m), 2491 (m), 2568 (m), 2835 (m), 3021 (m), 3046 (m), 3068 (m), 3101 (m), 3429 (m). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz): δ = 4,43 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 8,45 (d, 2H, N-CH-CH-), 9,16 (d, 2H, N-CH-). Für Me-extra: **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300,13 MHz): δ = 3,90 (s, 3H, -O-CH<sub>3</sub>), 4,43 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 7,92 (m, 2H, N-CH-CH-), 8,83 (m, 2H, N-CH-). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>OD, 300,13 MHz): δ = 48,40 (s, 1C, -CH<sub>3</sub>), 126,84 (s, 2C, N-CH-CH-), 144,95 (s, 1C, N-CH-CH-C-), 146,86 (s, 2C, N-CH-), 163,56 (s, 1C, -COOH). Für Me-extra: **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K, CD<sub>3</sub>OD, 300,13 MHz): δ = 48,38 (s, 2C, -CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>3</sub>), 123,57 (s, 2C, N-CH-CH-), 139,85 (s, 1C, N-CH-CH-C-), 149,02 (s, 2C, N-CH-), 165,64 (s, 1C, -COOH). **Schmelzpunkt** 243 °C.

**A.3.68 Synthese von  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_4(1\text{-M-Pyr-4-Carb})_8](\text{I}_3)_2(\text{I})_4 \cdot 0,72 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{MeCN}$**



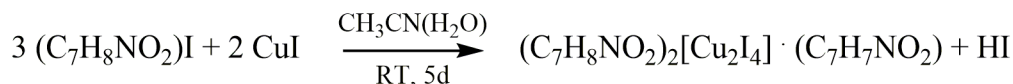
**Gleichung A-68:** Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Ni.

Die Verbindung wurde sowohl über Reaktionsweg A als auch B hergestellt. Beschrieben ist hier Weg A. (4-Carboxyl-1-Methyl-Pyridinium)I (0,157 g, 0,6 mmol) und 70 mg NiI<sub>2</sub> (0,225 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für einen Tag bei RT gerührt. Die tief orange Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel wird abgezogen, zurückbleibt ein oranger, amorpher Feststoff. Orange Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden. Die Ausbeute beträgt circa 66 % (0,15 g).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 466 (m), 626 (m), 661 (m), 680 (s), 701 (m), 777 (vs), 849 (m), 865 (m), 1012 (vs), 1142 (m), 1185 (w), 1259 (s), 1286 (w), 1319 (w), 1387 (m), 1463 (w), 1566 (m), 1634 (m), 2246 (vw), 2908 (w), 2963 (w), 3035 (w), 3324 (w).

**Schmelzpunkt** 180 °C.

**A.3.69 Synthese von  $(4\text{-Car-1-M-Pyr})_2[\text{Cu}_2\text{I}_4] \cdot (1\text{-M-Pyr-4-Carboxylat})$**

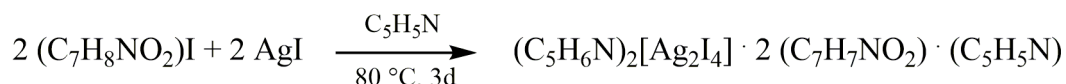


**Gleichung A-69:** Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Cu.

(4-Carboxyl-1-methyl-Pyridinium)I (0,152 g, 0,57 mmol) und CuI (55 mg, 0,29 mmol) werden in 10 ml MeCN gelöst und für fünf Tage bei RT gerührt. Aus der dunkel-orangen Lösung fällt ein schwarzer Feststoff aus. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O oder EtOAc in die Lösung des erneut gelösten Feststoffs erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 75 % (0,15 g).

**Schmelzpunkt** 165 °C.

**A.3.70 Synthese von  $(\text{H-Pyr})_2[\text{Ag}_2\text{I}_4] \cdot 2 (1\text{-M-Pyr-4-Carb}) \cdot \text{Pyr}$**



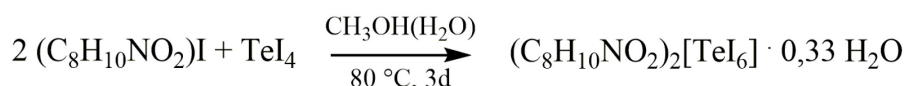
**Gleichung A-70:** Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Ag.

Die Verbindung wurde über den Reaktionsweg B dargestellt. (4-Carboxy-1-Methyl-Pyridinium)I (50 mg, 0,2 mmol) und AgI (47 mg, 0,2 mmol) werden in

3 ml Pyridin gelöst und für drei Tage bei 80 °C im Sandbad erwärmt. Gelbe Einkristalle in hoher Ausbeute kristallisieren an der Glaswandung.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 406$  (vs), 464 (vs), 563 (s), 624 (s), 676 (vs), 690 (vs), 707 (s), 754 (vs), 773 (s), 797 (s), 849 (s), 868 (s), 956 (m), 989 (m), 1041 (s), 1063 (s), 1088 (s), 1144 (m), 1179 (m), 1212 (m), 1259 (m), 1284 (m), 1317 (m), 1333 (m), 1360 (m), 1409 (m), 1434 (m), 1455 (m), 1486 (m), 1568 (s), 1607 (m), 1634 (m), 1651 (m), 1659 (m), 3044 (m), 3070 (w), 3342 (w).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300,13 MHz):  $\delta = 3,26$  (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 7,33 (m, 2H, N-CH-CH-, Pyridin), 7,74 (tt, Pyridin), 8,58 (dt, 2H, N-CH-, Pyridin).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300,13 MHz):  $\delta = 30,97$  (s, 1C,  $-\text{CH}_3$ ), 124,88 (s, 2C, N-CH-CH-, Pyridin), 137,12 (s, 1C, N-CH-CH-C-, Pyridin), 150,73 (s, 2C, N-CH-, Pyridin), 207,51 (s, 1C,  $-\text{COOH}$ ). **Schmelzpunkt** 150 °C.

#### A.3.71 Synthese von $(4\text{-M-Car-1-M-Pyr})_2[\text{TeI}_6] \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$

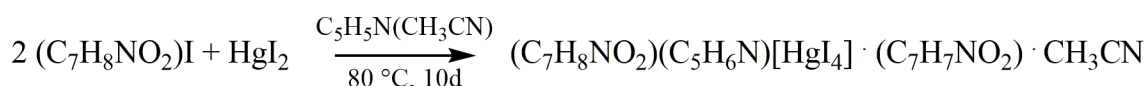


**Gleichung A-71:** Reaktionsgleichung der Synthese von MCarMPyr-Te.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. Das Stoffgemisch aus (4-Methoxy-carbonyl-1-Methyl-Pyridinium)I und (4-Carboxy-1-Methyl-Pyridinium)I wird verwendet, berechnet ist alles auf (4-M-Car-1-M-Pyr)I. (4-M-Car-1-M-Pyr)I (50 mg, 0,2 mmol) und  $\text{TeI}_4$  (20 mg, 0,1 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für mehrere Tage bei 80 °C erwärmt. Es bilden sich schwarze Einkristalle an der Glaswandung.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 457$  (m), 497 (m), 523 (m), 616 (m), 661 (m), 676 (m), 744 (m), 783 (m), 808 (m), 843 (m), 855 (m), 892 (m), 979 (vs), 1115 (vs), 1179 (s), 1228 (vs), 1306 (m), 1430 (w), 1455 (w), 1574 (w), 1642 (w), 1733 (w), 3046 (w). **Schmelzpunkt** 160 °C.

#### A.3.72 Synthese von $(4\text{-Car-1-M-Pyr})(\text{H-Pyr})[\text{HgI}_4] \cdot (1\text{-M-Pyr-4-Carb}) \cdot \text{MeCN}$



**Gleichung A-72:** Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Hg.

Die Verbindung wurde auf Reaktionsweg B dargestellt. (4-Carboxy-1-Methyl-Pyridinium)I (50 mg, 0,2 mmol) und  $\text{HgI}_2$  (45 mg, 0,1 mmol) werden in 3 ml Pyridin gelöst und für zehn Tage bei 80 °C erwärmt. Es bildet sich eine gelb-orange Lösung. Das Lösungsmittel wird teilweise abgezogen, mit MeCN gewaschen und gelbe Einkristalle der Verbindung werden durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  in die Lösung erhalten.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 414$  (s), 464 (s), 501 (s), 563 (s), 606 (s), 616 (s), 626 (s), 676 (vs), 756 (vs), 769 (s), 845 (s), 863 (s), 876 (m), 917 (m), 938 (m), 973 (m), 1026 (m), 1043 (m), 1088 (m), 1131 (m), 1164 (m), 1185 (m), 1214 (m), 1241 (s), 1249 (s), 1278 (s), 1315 (m), 1348 (m), 1364 (m), 1432 (m), 1461 (m), 1477 (m), 1521 (m), 1572 (m), 1570 (m), 1638 (m), 1694 (m), 2248 (m), 3050 (m). **Schmelzpunkt** 85 °C.

### A.3.73 Synthese von $[\text{Bi}(\text{1-M-Pyr-4-Carb})_5]_2[\text{Bi}_2\text{I}_9]_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$

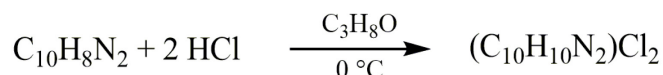


**Gleichung A-73:** Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Bi.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. (4-Carboxy-1-Methyl-Pyridinium)I (50 mg, 0,2 mmol) und  $\text{BiI}_3$  (71 mg, 0,12 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für drei Tage bei 80 °C erwärmt. Aus der leicht orangen Lösung kristallisieren, neben einem schwarzen Belag an der Glaswandung, orange Kristalle in hoher Ausbeute aus.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 466$  (m), 515 (m), 661 (m), 676 (m), 703 (m), 758 (s), 791 (vs), 857 (m), 865 (m), 1012 (vs), 1080 (s), 1259 (s), 1294 (w), 1426 (w), 1455 (w), 1574 (w), 1642 (w), 1681 (w), 1727 (w), 2961 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 250,13 MHz):  $\delta = 2,14$  (s, 2H,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 4,39 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 8,42 (m, 2H, N-CH-CH-), 8,79 (m, 2H, N-CH-). **Schmelzpunkt** 170 °C.

### A.3.74 Synthese von (3,3'-Bipyridinium) $\text{Cl}_2$



**Gleichung A-74:** Reaktionsgleichung der Synthese von (3,3'-Bipyr) $\text{Cl}_2$ .

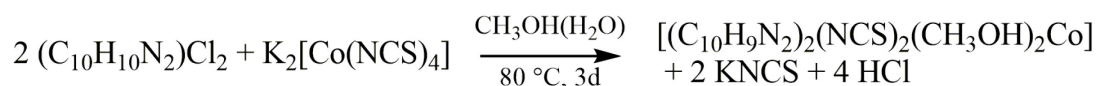
3,3'-Bipyridin (1 g, 6,6 mmol) wird in 10 ml *iso*-Propanol gelöst und mit einem Eisbad auf circa 0 °C gekühlt. Ein Überschuss an konzentrierter HCl (37 %) wird tropfenweise hinzugegeben. Es fällt sofort ein weißer Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt getrocknet. Die Ausbeute beträgt 95 % (1,43 g).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 429$  (w), 620 (s), 678 (vs), 793 (vs), 905 (m), 942 (w), 1001 (m), 1010 (m), 1047 (m), 1181 (w), 1267 (m), 1315 (s), 1374 (w), 1447 (m), 1548 (s), 1609 (m), 1626 (m), 1945 (m), 2009 (m), 2075 (m), 2425 (m), 2706 (w), 2926 (w), 2992 (w), 3046 (m), 3110 (w). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 250,13 MHz):  $\delta = 8,32$  (m, 2H,  $-\text{CH}-$ ), 9,10 (m, 4H,  $\text{N}^+-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}$ ), 9,48 (m, 2H,  $\text{N}^+-\text{CH}-\text{C}$ ). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 250,13 MHz):  $\delta = 129,28$  (s, 2C,  $\text{N}^+-\text{CH}-\text{CH}-$ ), 135,52 (s, 2C,  $-\text{C}-$ ), 142,66 (s, 2C,  $\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-$ ), 143,97 (s, 2C,  $\text{N}^+-\text{CH}-\text{C}$ ), 146,80 (s, 2C,  $\text{N}^+-\text{CH}-\text{CH}-$ ). **Schmelzpunkt** 230 °C.

### A.3.75 Synthesen mit (3,3'-Bipyr)<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Die Synthesen für beide Verbindungen wurden analog durchgeführt, es konnten aber zwei Produkte mit leicht verschiedenen chemischen Eigenschaften charakterisiert werden. Berechnet wurden beide für die 1:1 Umsetzung von (3,3'-Bipyridinium)Cl<sub>2</sub> mit K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]. Die Verbindungen wurden auf dem Reaktionsweg B hergestellt. Eine Spatelspitze (3,3'-Bipyridinium)Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0,22 mmol) und K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] (81 mg, 0,22 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für drei Tage bei 80 °C erwärmt. Aus der tiefblauen Lösung kristallisieren violette Kristalle an der Glaswandung.

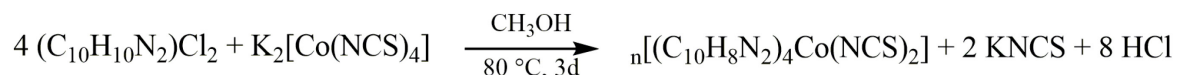
#### A.3.75.1 [(3,3'-Bipyridin-3-ium)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>Co]



**Gleichung A-75:** Reaktionsgleichung der Synthese von 3,3'-Bipyr-Co1.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Co (ohne MeOH durch Trocknung), M = 489,49 g·mol<sup>-1</sup>: C 53,70 (53,98), H 3,17 (3,71), N 16,86 (17,17), S 13,14 (13,10). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 414 (m), 422 (m), 478 (m), 486 (m), 637 (s), 657 (s), 703 (vs), 797 (vs), 814 (m), 946 (m), 1012 (s), 1034 (s), 1088 (m), 1107 (m), 1185 (m), 1238 (m), 1325 (m), 1389 (m), 1465 (m), 1566 (m), 1595 (m), 2063 (s), 2357 (w), 2852 (w), 2908 (m), 3079 (w). **Schmelzpunkt** >250 °C.

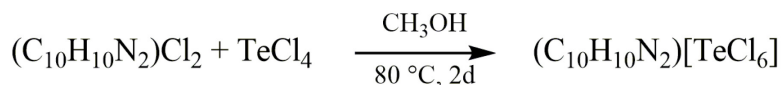
#### A.3.75.2 n[(3,3'-Bipyridin)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>Co]



**Gleichung A-76:** Reaktionsgleichung der Synthese von 3,3'-Bipyr-Co2.

**IR** (25 °C, ATR, 64 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 478 (m), 486 (m), 467 (w), 637 (m), 659 (m), 703 (s), 795 (vs), 863 (m), 921 (w), 1012 (vs), 1032 (s), 1051 (s), 1080 (s), 1185 (w), 1195 (w), 1259 (s), 1325 (w), 1389 (w), 1465 (w), 1488 (vw), 1595 (w), 2065 (w), 2963 (w), 3079 (w). **Schmelzpunkt** >250 °C.

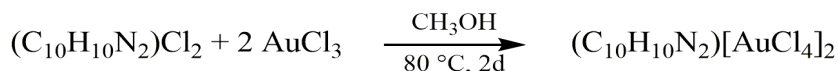
### A.3.76 Synthese von (3,3'-Bipyridinium)[TeCl<sub>6</sub>]



**Gleichung A-77:** Reaktionsgleichung der Synthese von 3,3'-Bipyr-Te.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. Eine Spatelspitze (3,3'-Bipyridinium)Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0,22 mmol) und TeCl<sub>4</sub> (59 mg, 0,22 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Es bilden sich gelbe Kristalle in der Lösung. **C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub>, M = 498,52 g·mol<sup>-1</sup>: C 25,52 (24,09), H 2,28 (2,02), N 5,55 (5,62). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 482 (w), 620 (m), 641 (m), 672 (vs), 777 (s), 865 (m), 979 (m), 987 (m), 1022 (m), 1061 (m), 1181 (m), 1251 (s), 1302 (m), 1447 (m), 1473 (m), 1531 (s), 1591 (m), 1622 (m), 2331 (m), 2341 (m), 2359 (m), 2887 (m), 3066 (m), 3116 (m). **Schmelzpunkt** >250 °C.

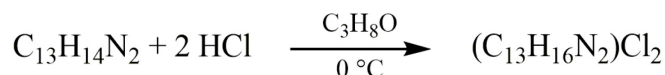
### A.3.77 Synthese von (3,3'-Bipyridinium)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>



**Gleichung A-78:** Reaktionsgleichung der Synthese von 3,3'-Bipyr-Au.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. Eine Spatelspitze (3,3'-Bipyridinium)Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0,22 mmol) und AuCl<sub>3</sub> (133 mg, 0,44 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Es bilden sich gelbe Kristalle in der Lösung. **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 464 (m), 565 (m), 616 (s), 645 (s), 682 (vs), 765 (s), 802 (s), 851 (w), 905 (m), 1018 (vs), 1123 (m), 1181 (m), 1265 (m), 1321 (m), 1337 (w), 1354 (w), 1445 (s), 1475 (w), 1506 (w), 1545 (m), 1603 (m), 1628 (w), 1902 (w), 1931 (w), 2071 (w), 2258 (w), 2500 (m), 2831 (m), 2866 (w), 2943 (m), 3048 (m), 3064 (m), 3081 (m), 3163 (w), 3217 (m), 3320 (m). **Schmelzpunkt** 230 °C (unter Zersetzung).

### A.3.78 Synthese von (4,4'-Trimethyldipyridinium)Cl<sub>2</sub>

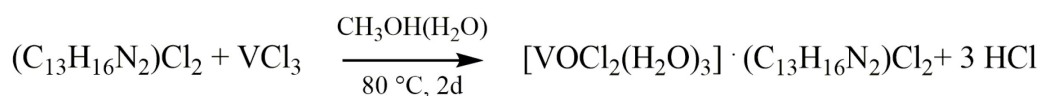


**Gleichung A-79:** Reaktionsgleichung der Synthese von (4,4'-Trimethylen-di-Pyr)Cl<sub>2</sub>.

4,4'-Trimethyldipyridin (2,03 g, 10,2 mmol) werden in 10 ml *iso*-Propanol gelöst und mit einem Eisbad auf circa 0 °C gekühlt. Ein Überschuss an konz. HCl wird tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung wird milchig und es fällt ein weißer Feststoff aus. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt getrocknet. Die Ausbeute beträgt 93 % (2,55 g).

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 505$  (vs), 577 (s), 655 (m), 736 (m), 754 (m), 804 (vs), 946 (m), 1006 (m), 1107 (m), 1208 (m), 1234 (m), 1329 (m), 1366 (m), 1459 (m), 1504 (s), 1521 (m), 1607 (s), 1634 (s), 1976 (w), 2065 (w), 2675 (m), 2951 (m), 3058 (m), 3219 (w).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 250,13 MHz):  $\delta = 2,24$  (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,11 (t, 4H, C- $\text{CH}_2-$ ), 8,07 (d, 4H, C- $\text{CH}-$ ), 8,78 (d, 4H,  $\text{N}^+-\text{CH}-$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 250,13 MHz):  $\delta = 30,60$  (s, 1C,  $-\text{CH}_2-$ ), 36,36 (s, 2C, C- $\text{CH}_2-$ ), 128,85 (s, 4C, C- $\text{CH}-$ ), 142,36 (s, 4C,  $\text{N}^+-\text{CH}-$ ), 165,45 (s, 2C,  $-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2$ ). **Schmelzpunkt** 230 °C (unter Zersetzung).

### A.3.79 Synthese von $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (4,4'\text{-Trimethyldipyridinium})\text{Cl}_2$

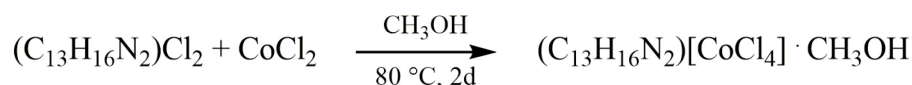


**Gleichung A-80:** Reaktionsgleichung der Synthese von TriMdPyr-V.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. (4,4'-Trimethyldipyridinium) $\text{Cl}_2$  (50 mg, 0,19 mmol) und  $\text{VCl}_3$  (30 mg, 0,19 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Die dunkelgrüne Lösung wird eingengt und durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  können blaue Einkristalle der Verbindung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 507$  (s), 579 (s), 649 (m), 692 (m), 740 (m), 748 (m), 797 (vs), 806 (vs), 833 (m), 981 (m), 1008 (s), 1032 (m), 1107 (m), 1201 (m), 1245 (w), 1259 (m), 1329 (m), 1370 (m), 1459 (w), 1502 (s), 1519 (m), 1607 (s), 1634 (s), 1970 (w), 2063 (w), 2361 (w), 2675 (m), 2710 (m), 3060 (m), 3077 (m). **Schmelzpunkt** >250 °C (unter Zersetzung).

### A.3.80 Synthese von $(4,4'\text{-Trimethyldipyridinium})[\text{CoCl}_4] \cdot \text{MeOH}$

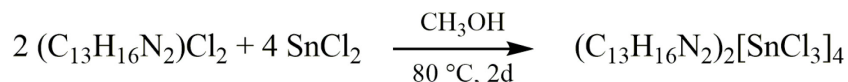


**Gleichung A-81:** Reaktionsgleichung der Synthese von TriMdPyr-Co.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. (4,4'-Trimethyldipyridinium) $\text{Cl}_2$  (50 mg, 0,19 mmol) und  $\text{CoCl}_2$  (25 mg, 0,19 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Die pink/violette Lösung mit blauem Bodensatz wird eingengt und durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  können blaue Einkristalle der Verbindung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 507$  (m), 577 (s), 596 (m), 647 (m), 670 (m), 684 (m), 800 (s), 874 (w), 936 (w), 1004 (m), 1098 (w), 1199 (w), 1234 (w), 1498 (m), 1513 (m), 1597 (vs), 1634 (m), 2359 (w), 3066 (m), 3140 (m), 3182 (m), 3299 (m), 3419 (s), 3480 (m). **Schmelzpunkt** 135-140 °C.

### A.3.81 Synthese von (4,4'-Trimethyldipyridinium)<sub>2</sub>[SnCl<sub>3</sub>]<sub>4</sub>

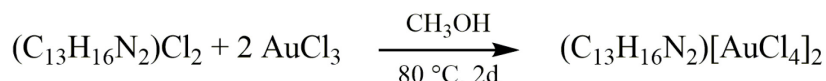


**Gleichung A-82:** Reaktionsgleichung der Synthese von TriMdPyr-Sn.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. (4,4'-Trimethyldipyridinium)Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0,19 mmol) und SnCl<sub>2</sub> (72 mg, 0,38 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Aus der farblosen Lösung wachsen, neben einem weißen Bodensatz, farblose Kristalle an der Glaswandung.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 499 (s), 534 (s), 575 (m), 645 (w), 734 (m), 758 (m), 785 (vs), 851 (w), 995 (m), 1014 (m), 1022 (m), 1061 (w), 1100 (w), 1197 (m), 1230 (w), 1455 (m), 1502 (s), 1595 (m), 1632 (m), 2359 (w), 2938 (w), 3072 (w). **Schmelzpunkt** 170 °C.

### A.3.82 Synthese von (4,4'-Trimethyldipyridinium)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

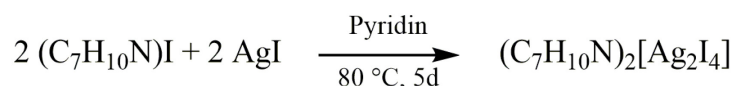


**Gleichung A-83:** Reaktionsgleichung der Synthese von TriMdPyr-Au.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B hergestellt. (4,4'-Trimethyldipyridinium)Cl<sub>2</sub> (50 mg, 0,19 mmol) und AuCl<sub>3</sub> (115 mg, 0,38 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für zwei Tage bei 80 °C erwärmt. Aus der gelb-orangen Lösung mit orangem Bodensatz wachsen gelbe Kristalle an der Glaswandung.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet) C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, M = 877,84 g·mol<sup>-1</sup>: C 16,48 (17,79), H 1,70 (1,84), N 2,92 (3,19). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>): ν = 472 (m), 503 (s), 577 (s), 600 (m), 649 (m), 670 (m), 723 (m), 734 (m), 744 (m), 793 (vs), 818 (m), 851 (w), 901 (w), 933 (m), 1022 (vs), 1105 (m), 1201 (m), 1234 (m), 1358 (m), 1364 (m), 1407 (m), 1447 (m), 1459 (m), 1502 (s), 1523 (m), 1595 (s), 1616 (m), 1636 (s), 2759 (m), 2941 (m), 2982 (m), 3060 (m), 3091 (m), 3138 (w), 3138 (w), 3231 (m), 3338 (w). **Schmelzpunkt** 185-190 °C (unter Zersetzung).

### A.3.83 Synthese von (Ethylpyridinium)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]

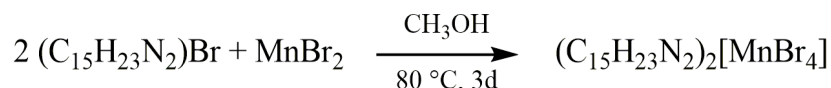


**Gleichung A-84:** Reaktionsgleichung der Synthese von Et-Pyr-Ag.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. (1-Ethylpyridinium)I (50 mg, 0,2 mmol) und AgI (45 mg, 0,1 mmol) werden in 3 ml Pyridin gelöst und für fünf Tage bei 80 °C erwärmt. Aus der gelben Lösung kristallisieren gelbe Kristalle an der Glaswandung aus.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 404$  (m), 422 (m), 447 (m), 476 (m), 554 (m), 604 (m), 610 (m), 645 (s), 680 (vs), 703 (s), 748 (m), 783 (s), 802 (m), 870 (w), 948 (m), 971 (m), 991 (m), 1030 (m), 1051 (m), 1059 (m), 1088 (m), 1156 (m), 1164 (m), 1208 (w), 1216 (w), 1238 (m), 1255 (w), 1313 (m), 1352 (m), 1379 (m), 1438 (s), 1455 (m), 1475 (s), 1492 (w), 1576 (m), 1587 (m), 1626 (m), 2928 (w), 2976 (w), 3017 (m), 3033 (m), 3062 (w), 3077 (w), 3112 (w), 3377 (w).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300,13 MHz):  $\delta = 1,67$  (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 4,70 (m, 2H,  $\text{N-CH}_2$ -), 8,13 (m, 2H,  $\text{N-CH-CH-}$ ), 8,60 (m, 1H,  $\text{N-CH-CH-CH-}$ ), 9,03 (d, 2H,  $\text{N-CH-}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300,13 MHz):  $\delta = 16,96$  (s, 1C,  $-\text{CH}_3$ ), 58,69 (s, 1C,  $\text{N-CH}_2$ -), 129,70 (s, 2C,  $\text{N-CH-CH-}$ ), 145,94 (s, 2C,  $\text{N-CH-}$ ), 146,94 (s, 1C,  $\text{N-CH-CH-CH-}$ ). **Schmelzpunkt** 140 °C.

### A.3.84 Synthese von $(N\text{-Ada-}N'\text{-Et-Im})_2[\text{MnBr}_4]$

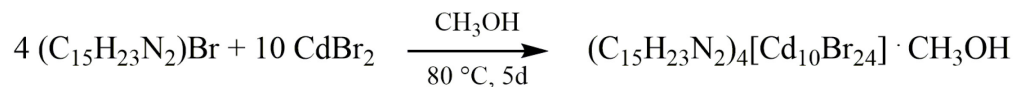


**Gleichung A-85:** Reaktionsgleichung der Synthese von AdEIm-Mn.

Die Verbindung kann sowohl auf dem Reaktionsweg A als auch über B hergestellt werden. ( $N$ -Adamantyl- $N'$ -ethylimidazolium)Br (0,19 g, 6 mmol) und  $\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (0,07 g, 3 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für drei Tage bei 80 °C im Sandbad erwärmt. Die klare, beige Lösung wird eingengt. Hellgrüne Kristalle der Verbindung werden durch das langsame Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  erhalten. Die Reaktion läuft nahezu stöchiometrisch ab.

**C/H/N-Analyse** % gefunden (berechnet)  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{MnBr}_4$ ,  $M = 837,28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ : C 43,16 (43,04), H 5,44 (5,54), N 6,63 (6,69). **IR** (25 °C, ATR, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 404$  (s), 429 (s), 437 (s), 457 (s), 474 (s), 538 (m), 546 (m), 626 (s), 635 (s), 657 (s), 692 (m), 705 (m), 756 (s), 800 (s), 816 (s), 839 (s), 855 (m), 942 (w), 956 (w), 966 (w), 1016 (s), 1065 (s), 1090 (s), 1102 (s), 1160 (vs), 1191 (m), 1259 (m), 1309 (m), 1360 (w), 1387 (w), 1449 (m), 1463 (w), 1552 (m), 1564 (m), 1599 (m), 1626 (m), 2852 (m), 2910 (m), 3085 (m), 3132 (m), 3196 (w), 3394 (s).  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 K,  $\text{DMSO-}d_6$ , 300,13 MHz):  $\delta = 1,31$  (br s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,58 (br s, 6H, Ad), 2,00 (br m, 9H, Ad), 4,08 (br s, 2H,  $\text{N-CH}_2$ -), 7,76 (br s, 1H,  $\text{Et-N-CH-}$ ), 7,95 (br s, 1H,  $\text{Ad-N-CH-}$ ), 9,25 (br s, 1H,  $\text{N-CH-N}$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (300 K,  $\text{DMSO-}d_6$ , 300,13 MHz):  $\delta = 12,30$  (s, 1C,  $-\text{CH}_3$ ), 26,03 (s, 3C,  $\text{CH(Ad)}$ ), 32,03 (s, 4C,  $\text{CH}_2(\text{Ad})$ ), 38,75 (s, 3C,  $\text{N-CH}_2$ ,  $\text{N-C-(CH}_2)_2$ ), 56,22 (s, 1C,  $\text{N-C}$ ), 130,94 (s, 1C,  $\text{Et-N-CH-}$ ), 131,84 (s, 1C,  $\text{Ad-N-CH-}$ ), 132,78 (s, 1C,  $\text{N-CH-N}$ ). **Schmelzpunkt** (DSC) 228 °C.

**A.3.85 Synthese von (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)<sub>4</sub>[Cd<sub>10</sub>Br<sub>24</sub>] · MeOH**



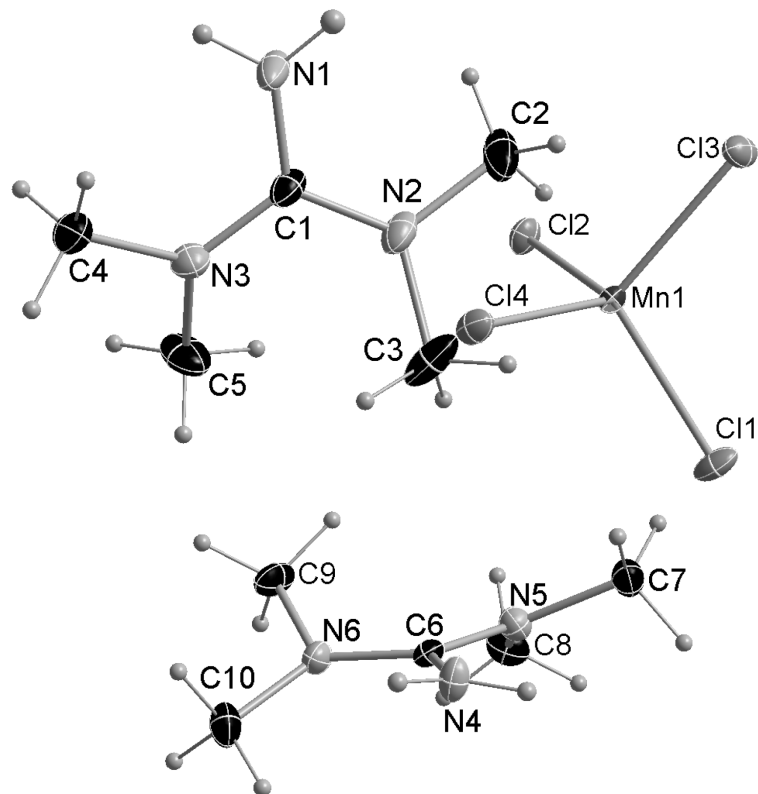
**Gleichung A-86:** Reaktionsgleichung der Synthese von AdEIm-Cd.

Die Verbindung wurde auf dem Reaktionsweg B dargestellt. (*N*-Adamantyl-*N'*-ethylimidazolium)Br (50 mg, 0,16 mmol) und ein Überschuss an CdBr<sub>2</sub> (44 mg, 0,16 mmol) werden in 3 ml MeOH gelöst und für fünf Tage bei 80 °C erwärmt. Einkristalle der Verbindung können durch das langsame Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die Lösung erhalten werden.

**IR** (25 °C, ATR, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 472$  (w), 626 (m), 637 (m), 657 (m), 690 (m), 703 (w), 756 (m), 765 (m), 795 (vs), 837 (m), 855 (w), 1016 (s), 1088 (s), 1160 (m), 1191 (w), 1259 (s), 1309 (w), 1360 (w), 1449 (w), 1552 (w), 2852 (w), 2908 (m), 2928 (w), 2961 (w), 3085 (w), 3132 (w). **Schmelzpunkt** 120 °C.

## A.4 Kristallographische Daten

### A.4.1 (HTMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>]



**Abb. A-38:** ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

**Tab. A-5:** Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> MnN <sub>6</sub> ; 429,12
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12,9455(6); 10,1359(4); 16,4268(6)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 110,701 (1); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2016,3 (1); 4
2 <i>θ</i> -Bereich [°]	4,8 – 65,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,18; 1,414
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); <i>R</i> (int)	124087; 7345; 0,146
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	215; 1,09
<i>R</i> 1; <i>wR</i> 2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0358; 0,0911
<i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 (gesamt)	0,0421; 0,0962
Wichtungsfaktoren <i>A</i> ; <i>B</i>	0,0501; 0,6315
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,78; -1,30

A.4.2 (HTMG)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>]

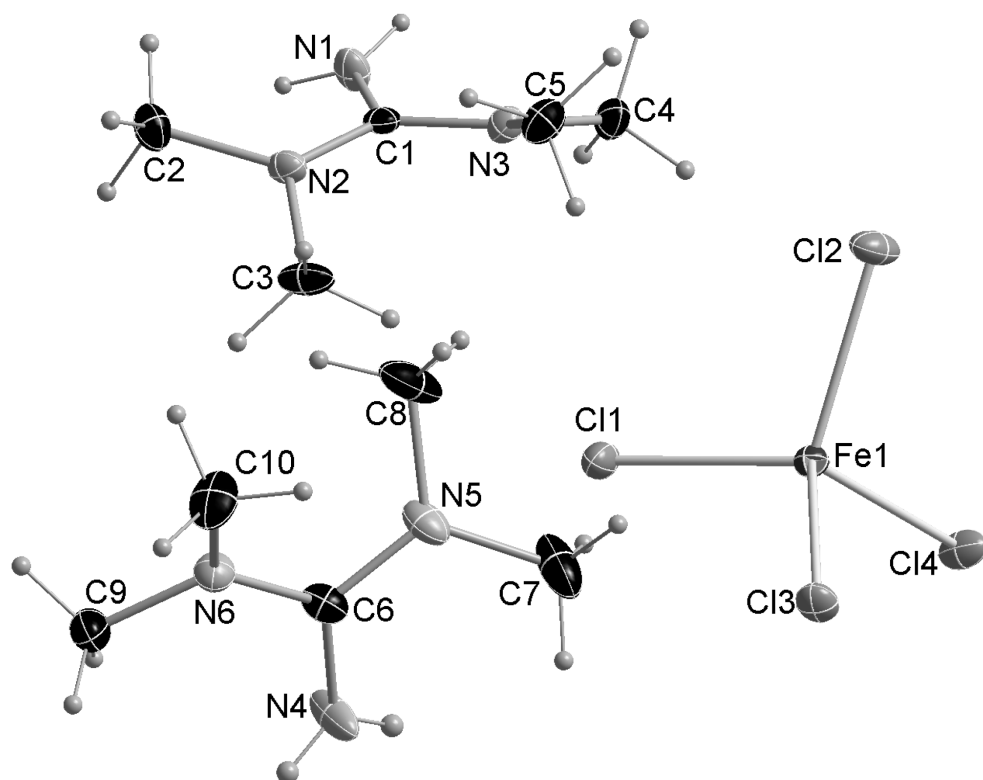


Abb. A-39: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-6: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> FeN <sub>6</sub> ; 430,03
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12,947(4); 10,150(4); 16,409(5)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 110,75(2); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2016(1); 4
2θ-Bereich [°]	4,8 – 57,4
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,27; 1,417
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	77719; 5216; 0,063
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	215; 1,09
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0315; 0,0616
R1; wR2 (gesamt)	0,0428; 0,0647
Wichtungsfaktoren A; B	0,0233; 1,5579
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,39; -0,50

A.4.3 (HTMG)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]

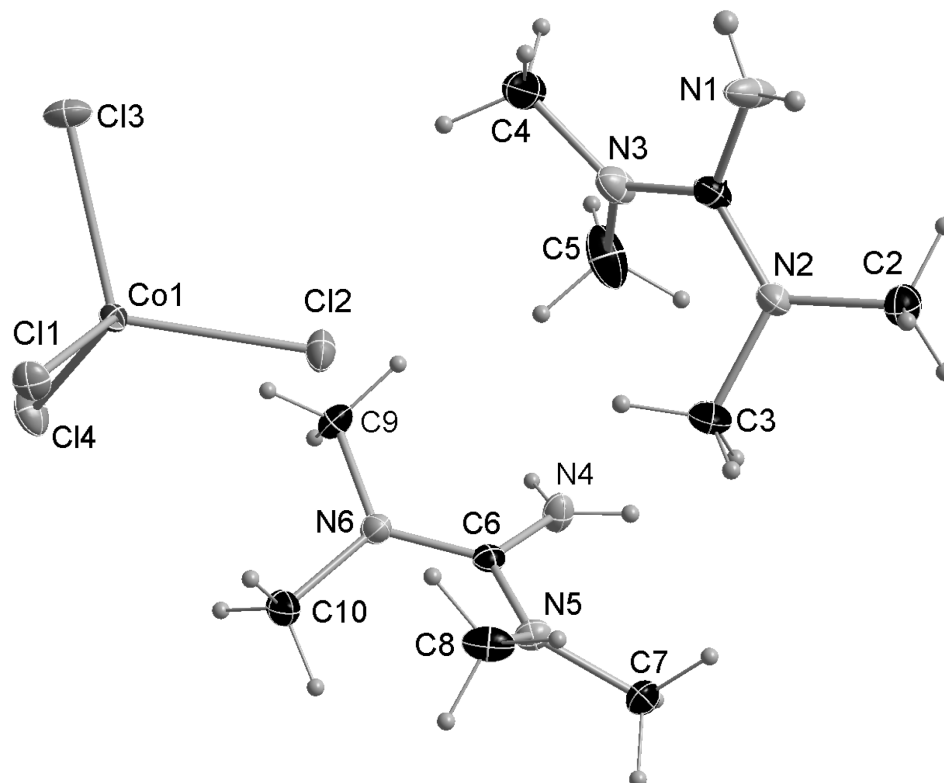


Abb. A-40: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-7: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> CoN <sub>6</sub> ; 433,11
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c; Nr. 14 (Stellung 1)
a; b; c [Å]	12,8579(7); 10,0795(5); 16,2876(9)
α; β; γ [°]	90; 110,827(2); 90
V [Å <sup>3</sup> ]; Z	1973,0(2); 4
2θ-Bereich [°]	4,8 – 60
μ [mm <sup>-1</sup> ]; ρ <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,40; 1,458
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	109262; 5759; 0,079
Parameter; GooF on F <sup>2</sup>	215; 1,05
R1; wR2(F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> ))	0,0249; 0,0549
R1; wR2 (gesamt)	0,0329; 0,0579
Wichtungsfaktoren A; B	0,0256; 0,9188
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,36; -0,52

A.4.4 (HTMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>]

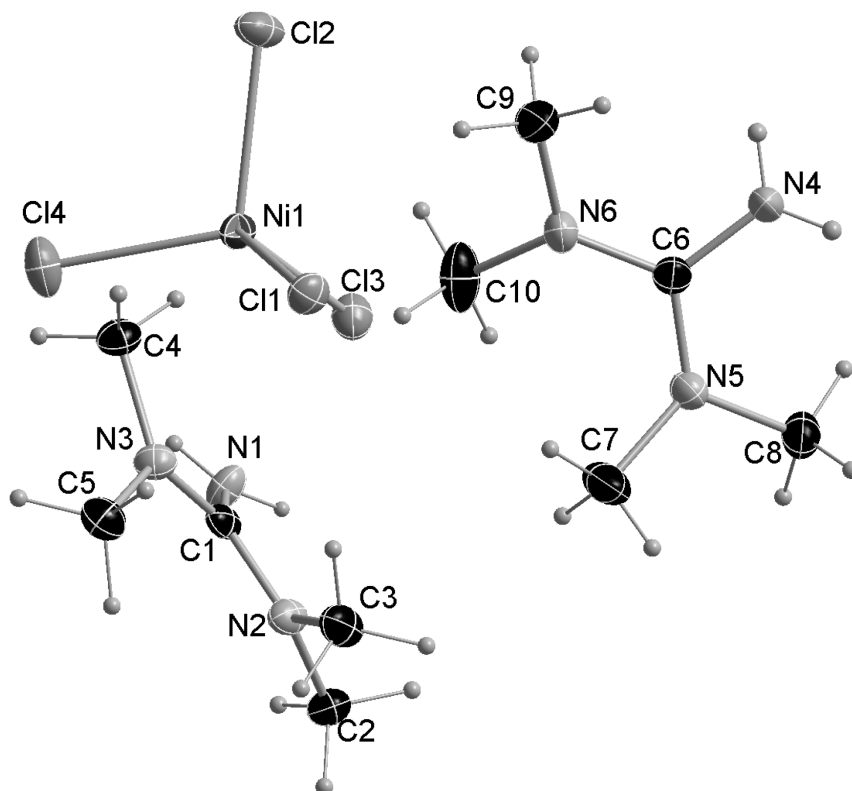


Abb. A-41: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-8: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Ni; 432,89
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12,905(1); 10,077(1); 16,187(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 110,016(4); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1964,9(4); 4
2θ-Bereich [°]	4,8 – 50,4
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,52; 1,436
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	12194; 3549; 0,067
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	215; 1,03
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0361; 0,0712
R1; wR2 (gesamt)	0,0556; 0,0797
Wichtungsfaktoren A; B	0,0106; 0,0632
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,40; -0,36

A.4.5 (HTMG)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>]

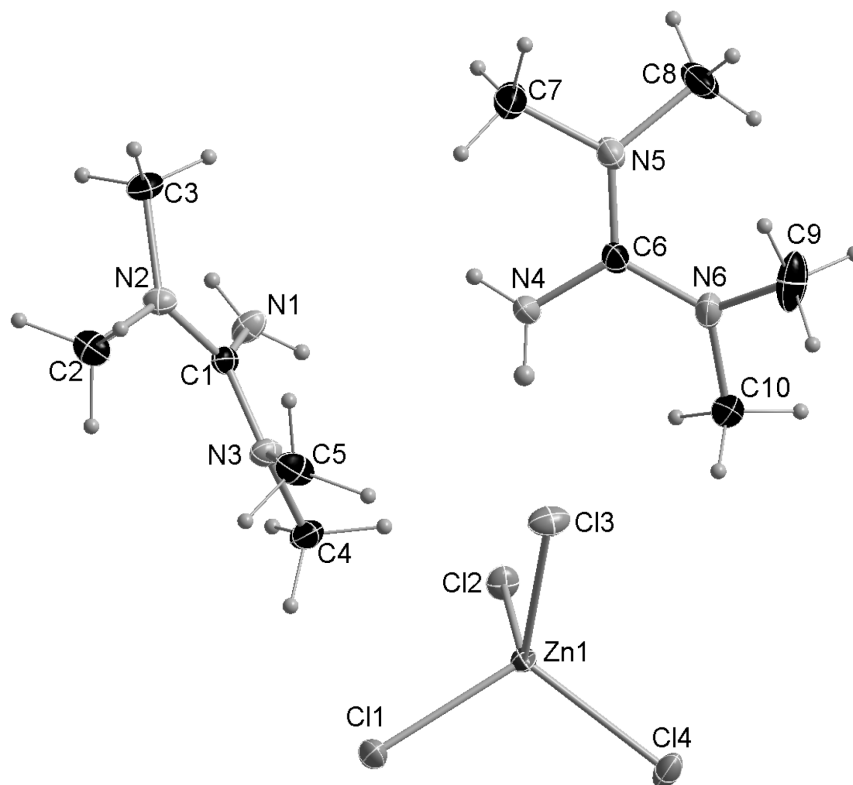
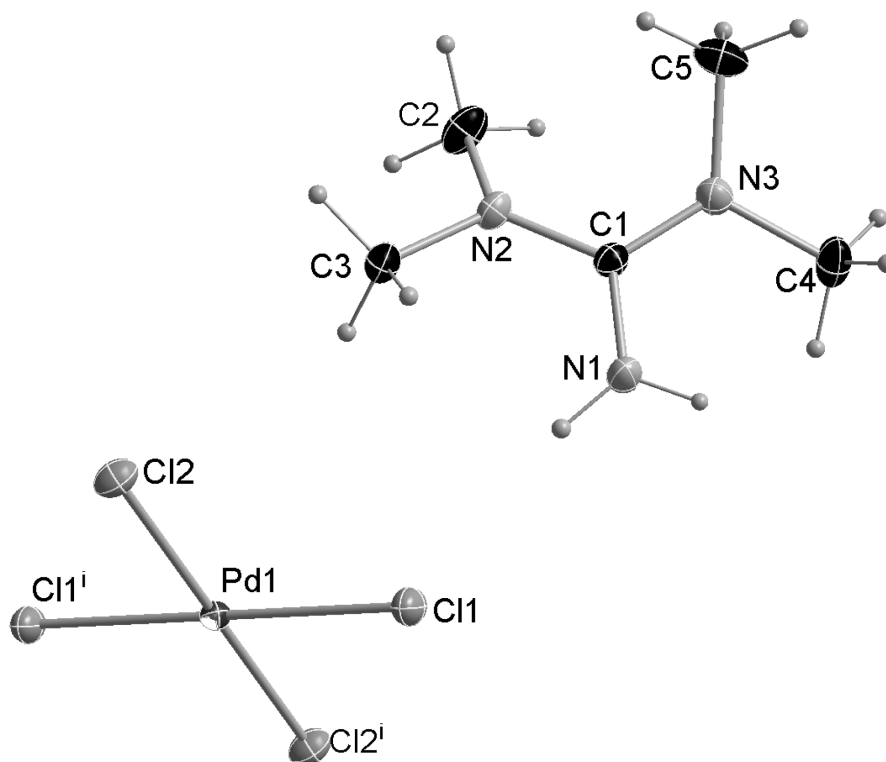


Abb. A-42: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-9: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Zn; 439,55
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12,840(3); 10,092(2); 16,300(3)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 110,77(3); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1974,9(8); 4
2 $\theta$ -Bereich [°]	4,8 – 75
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,78; 1,478
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	69083; 10354; 0,038
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	215; 1,06
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0267; 0,0487
R1; wR2 (gesamt)	0,0426; 0,0543
Wichtungsfaktoren A; B	0,0148; 0,8146
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,59; -0,61

A.4.6 (HTMG)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]



**Abb. A-43:** ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x, -y, -z+1$ .

**Tab. A-10:** Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Pd; 480,58
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> ; Nr. 14 (Stellung 2)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,1169(3); 8,9415(4); 13,4972(6)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 105,389(1); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	944,47(7); 2
2θ-Bereich [°]	7 – 80,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,53; 1,690
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	59315; 5801; 0,037
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	110; 1,14
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0197; 0,0405
R1; wR2 (gesamt)	0,0256; 0,0445
Wichtungsfaktoren A; B	0,0037; 0,4879
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,17; -0,97

A.4.7 (HTMG)<sub>2</sub>[CdCl<sub>4</sub>]

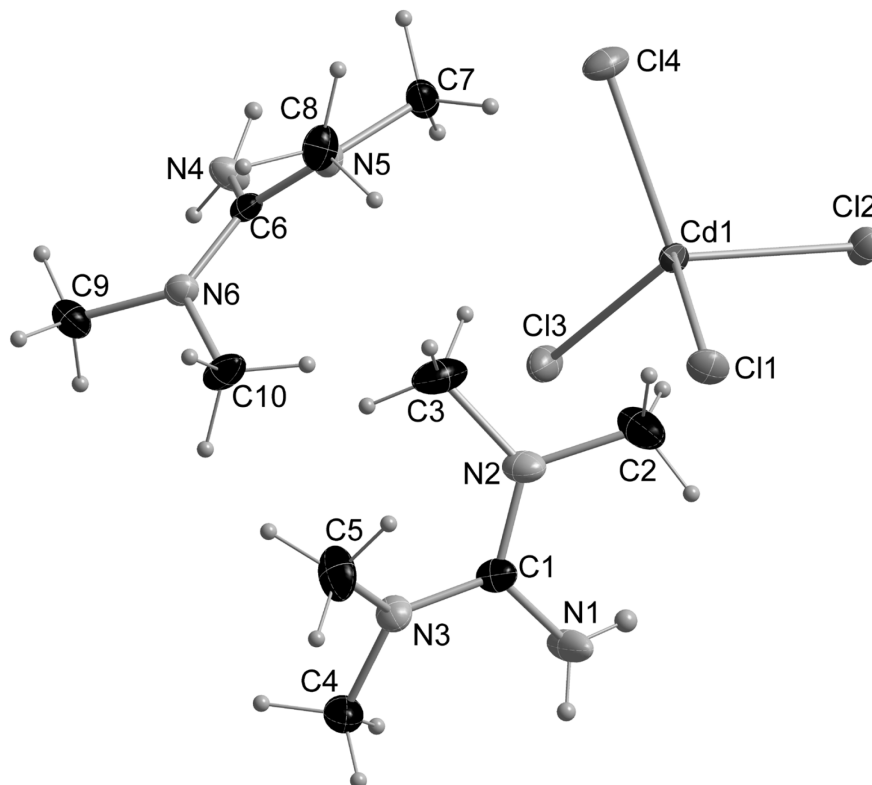
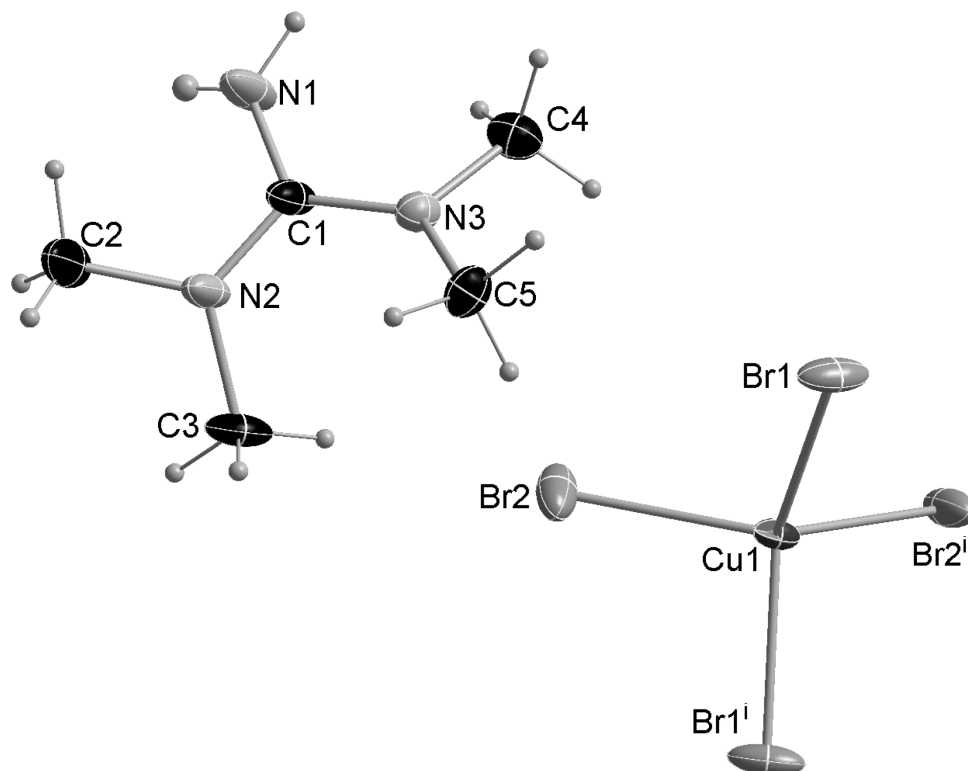


Abb. A-44: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[CdCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-11: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[CdCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> CdCl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> ; 486,58
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c; Nr. 14 (Stellung 1)
a; b; c [Å]	12,999(2); 10,164(1); 16,495(2)
α; β; γ [°]	90; 110,659(4); 90
V [Å <sup>3</sup> ]; Z	2039,3(4); 4
2θ-Bereich [°]	4,8 – 64,2
μ [mm <sup>-1</sup> ]; ρ <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,58; 1,585
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	111615; 7118; 0,065
Parameter; GooF on F <sup>2</sup>	215; 1,05
R1; wR2(F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> ))	0,0224; 0,0427
R1; wR2 (gesamt)	0,0364; 0,0467
Wichtungsfaktoren A; B	0,0154; 0,8148
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,56; -0,45

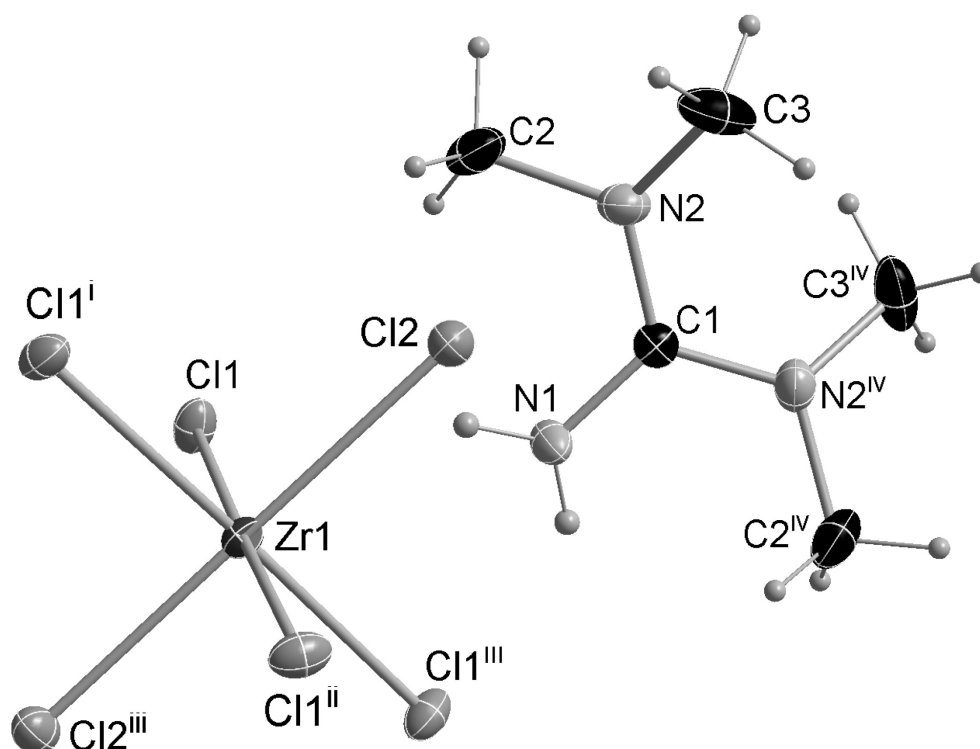
A.4.8 (HTMG)<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>]


**Abb. A-45:** ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+1, y, -z+1/2$ .

**Tab. A-12:** Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>4</sub> CuN <sub>6</sub> ; 615,56
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; C2/c; Nr. 15
$a; b; c$ [Å]	19,350(2); 8,5019(5); 15,401(1)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 124,876(4); 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	2078,6(3); 4
$2\theta$ -Bereich [°]	5,2 – 60
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	8,76; 1,967
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	51875; 3032; 0,046
Parameter; GooF on $F^2$	109; 1,09
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0328; 0,0643
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0395; 0,0679
Wichtungsfaktoren A; B	0; 17,2257
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	2,34; -2,40

A.4.9 (HTMG)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]

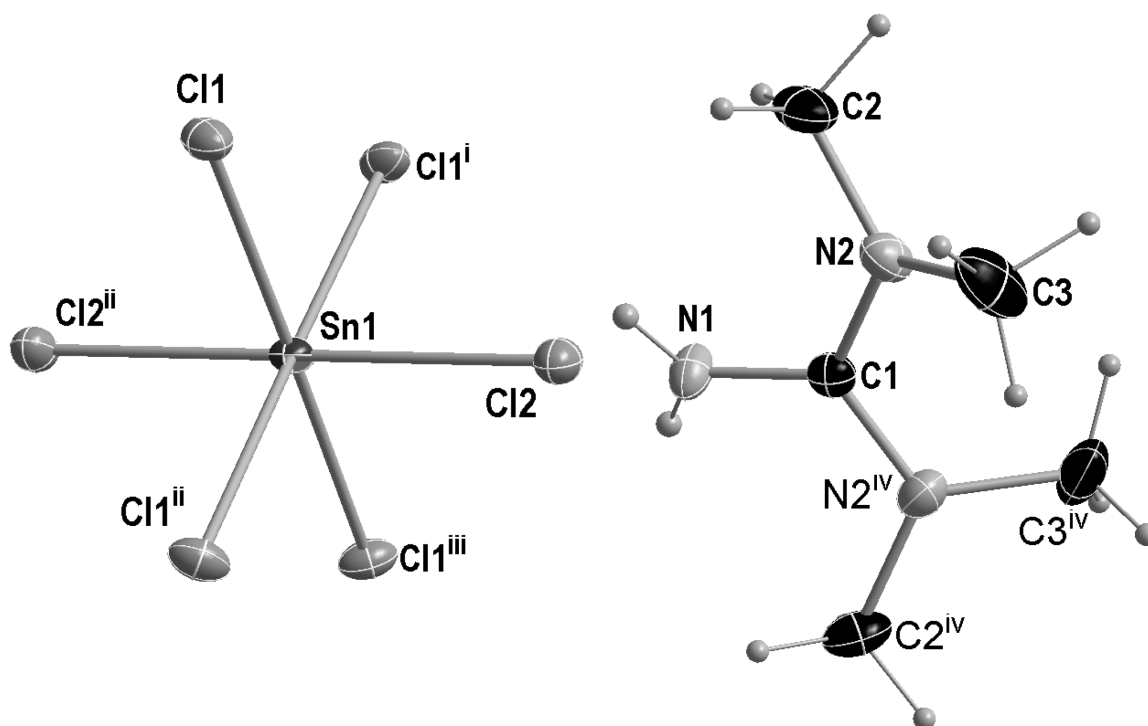


**Abb. A-46:** ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren: i = -x+3/4, y, -z+3/4; ii = -x+3/4, -y+3/4, z; iii = x, -y+3/4, -z+3/4; iv = -x+7/4, -y+3/4, z.

**Tab. A-13:** Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>6</sub> Zr; 536,30
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Fddd</i> ; Nr. 70
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	7,403(2); 22,315(5); 28,444(6)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	4699(2); 8
2θ-Bereich [°]	5,8 – 65,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,14; 1,516
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	55864; 2151; 0,048
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	62; 1,19
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0210; 0,0418
R1; wR2 (gesamt)	0,0318; 0,0458
Wichtungsfaktoren A; B	0,0112; 8,4508
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,39; -0,38

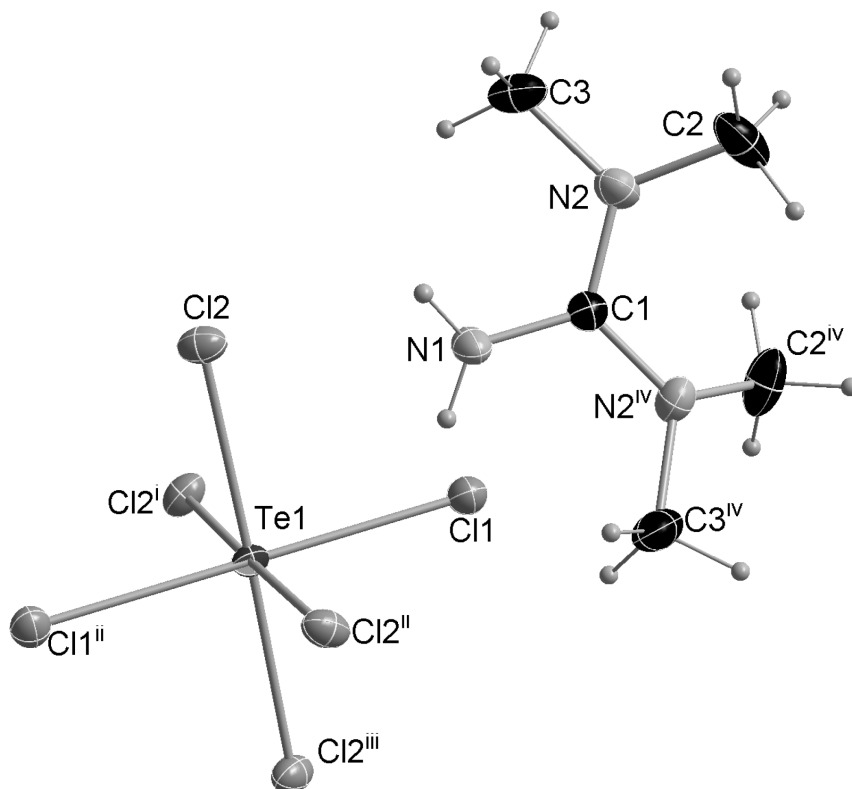
A.4.10 (HTMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>]



**Abb. A-47:** ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren: i =  $-x+3/4, y, -z+3/4$ ; ii =  $x, -y+3/4, -z+3/4$ ; iii =  $-x+3/4, -y+3/4, z$ ; iv =  $-x+7/4, -y+3/4, z$ .

**Tab. A-14:** Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>6</sub> Sn; 563,77
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Fddd</i> ; Nr. 70
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	7,352(1); 22,328(4); 28,518(4)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	4681(1); 8
2 $\theta$ -Bereich [°]	5,8 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,76; 1,600
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	51718; 2139; 0,072
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	62; 1,34
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0239; 0,0530
R1; wR2 (gesamt)	0,0323; 0,0585
Wichtungsfaktoren A; B	0; 20,0902
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,91; -0,71

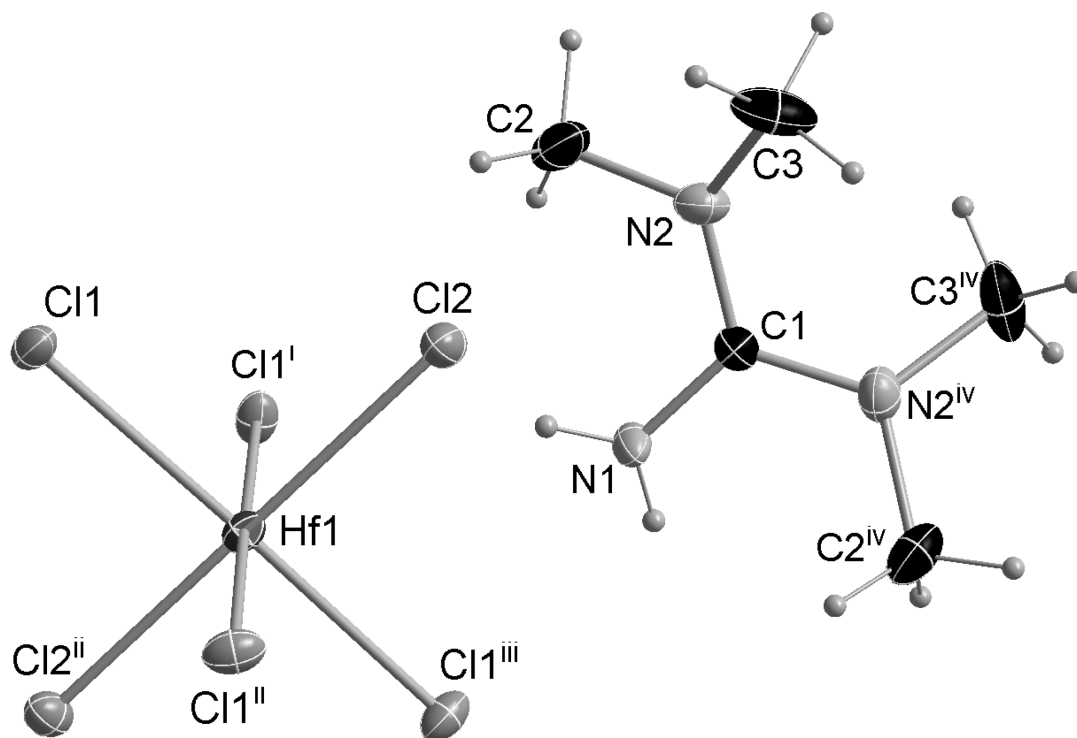
A.4.11 (HTMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>]


**Abb. A-48:** ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren: i =  $-x+7/4, y, -z+3/4$ ; ii =  $x, -y+3/4, -z+3/4$ ; iii =  $-x+7/4, -y+3/4, z$ ; iv =  $-x+3/4, -y+3/4, z$ .

**Tab. A-15:** Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>6</sub> Te; 572,68
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Fddd</i> ; Nr. 70
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	7,3899(5); 22,447(2); 28,512(2)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	4729,6(6); 8
2 $\theta$ -Bereich [°]	5,8 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,92; 1,609
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	47585; 2158; 0,027
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	62; 1,26
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0128; 0,0333
R1; wR2 (gesamt)	0,0142; 0,0342
Wichtungsfaktoren A; B	0,0103; 6,2116
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,39; -0,37

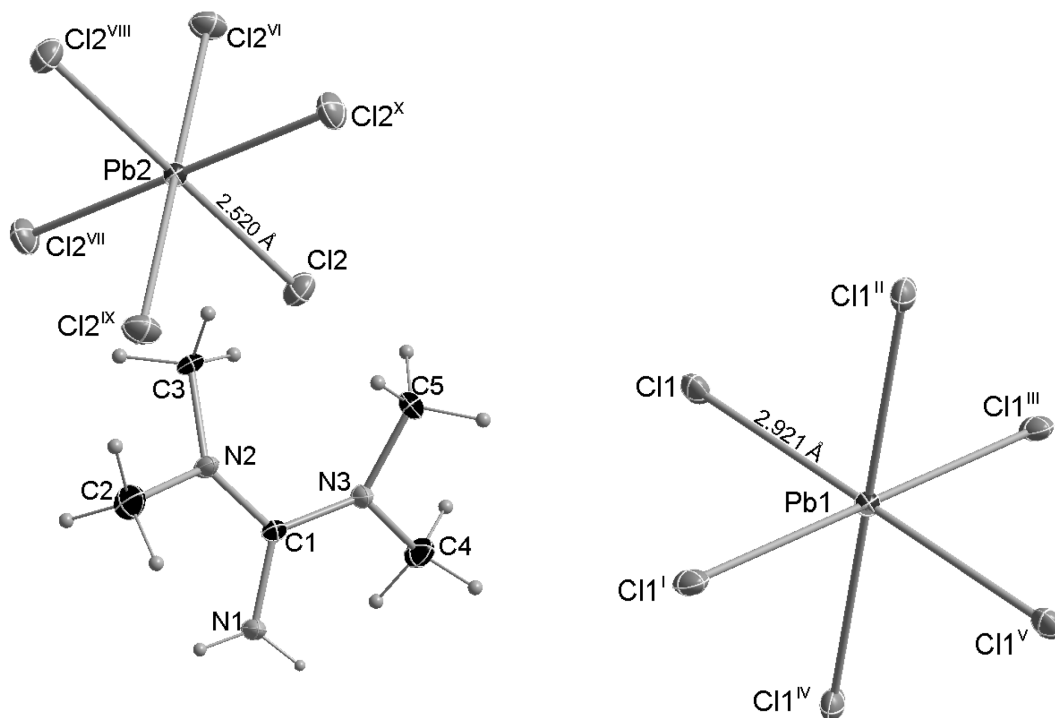
A.4.12 (HTMG)<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>]



**Abb. A-49:** ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren: i = -x+3/4, y, -z+3/4; ii = x, -y+3/4, -z+3/4; iii = -x+3/4, -y+3/4, z; iv = -x+7/4, -y+3/4, z.

**Tab. A-16:** Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[HfCl<sub>6</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>6</sub> HfN <sub>6</sub> ; 623,57
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Fddd</i> ; Nr. 70
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	7,3879(8); 22,310(3); 28,460(3)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	4691,0(9); 8
2θ-Bereich [°]	6 – 65,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	5,09; 1,766
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	54622; 2132; 0,031
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	62; 1,37
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0141; 0,0301
R1; wR2 (gesamt)	0,0178; 0,0317
Wichtungsfaktoren A; B	0,0054; 11,6392
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,73; -0,43

A.4.13 (HTMG)<sub>3</sub>[PbCl<sub>6</sub>]


**Abb. A-50:** ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>3</sub>[PbCl<sub>6</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren: i =  $y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3$ ; ii =  $x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3$ ; iii =  $-y+1, x-y+1, z$ ; iv =  $-x+y, -x+1, z$ ; v =  $-x+2/3, -y+4/3, -z+1/3$ ; vi =  $-x+y+1, -x+1, z$ ; vii =  $-y+1, x-y, z$ ; viii =  $-x+4/3, -y+2/3, -z+2/3$ ; ix =  $x-y+1/3, x-1/3, -z+2/3$ ; x =  $y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3$ .

**Tab. A-17:** Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>3</sub>[PbCl<sub>6</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>15</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>9</sub> Pb; 768,47
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Trigonal; $R\bar{3}$ ; Nr. 148
$a; b; c$ [Å]	16,074(2); 16,074(2); 19,583(3)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 90; 120
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; Z	4382(1); 6
$2\theta$ -Bereich [°]	5 – 55
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	6,30; 1,747
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	54046; 2242; 0,031
Parameter; GooF on $F^2$	107; 1,18
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0178; 0,0387
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0220; 0,0406
Wichtungsfaktoren A; B	0,0066; 35,2646
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,75; -0,79

A.4.14 (HTMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>4</sub>]

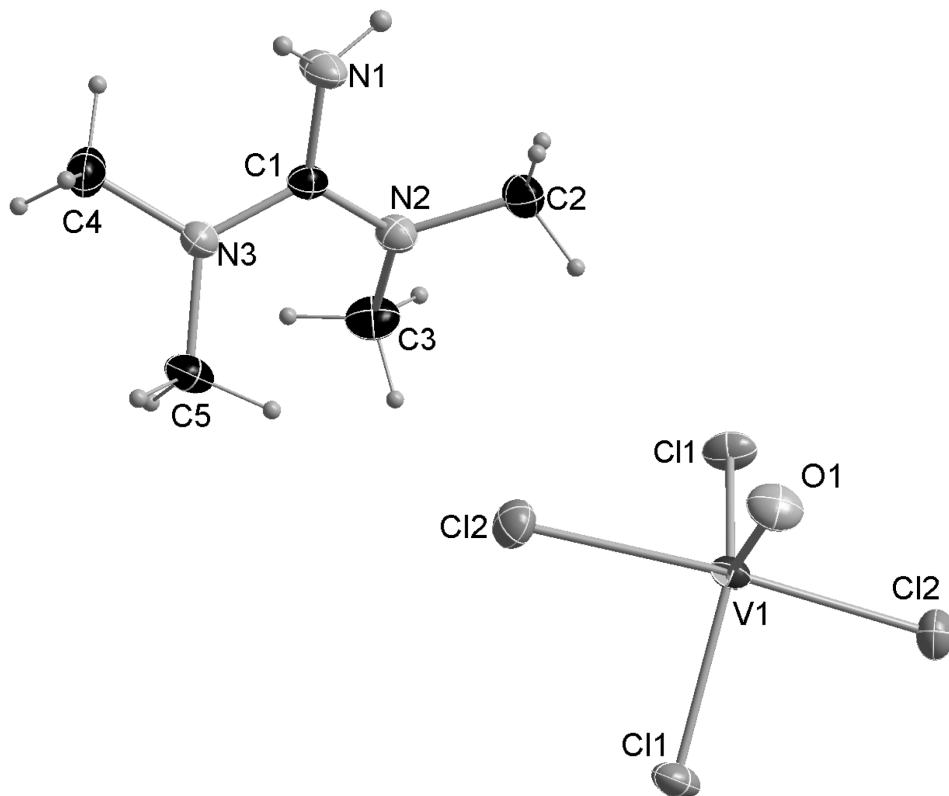


Abb. A-51: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-18: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> OV; 441,12
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; C2/c; Nr. 15
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	19,635(1); 8,2661(5); 15,293(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 126,482(2); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1995,8(3); 4
2θ-Bereich [°]	5,2 – 64
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,03; 1,468
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	11915; 3472; 0,052
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	113; 1,05
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0310; 0,0832
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0363; 0,0865
Wichtungsfaktoren A; B	0,0392; 0,506
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,42; -0,32

A.4.15 (HTMG)<sub>2</sub>[MoCl<sub>4</sub>O(H<sub>2</sub>O)]Cl

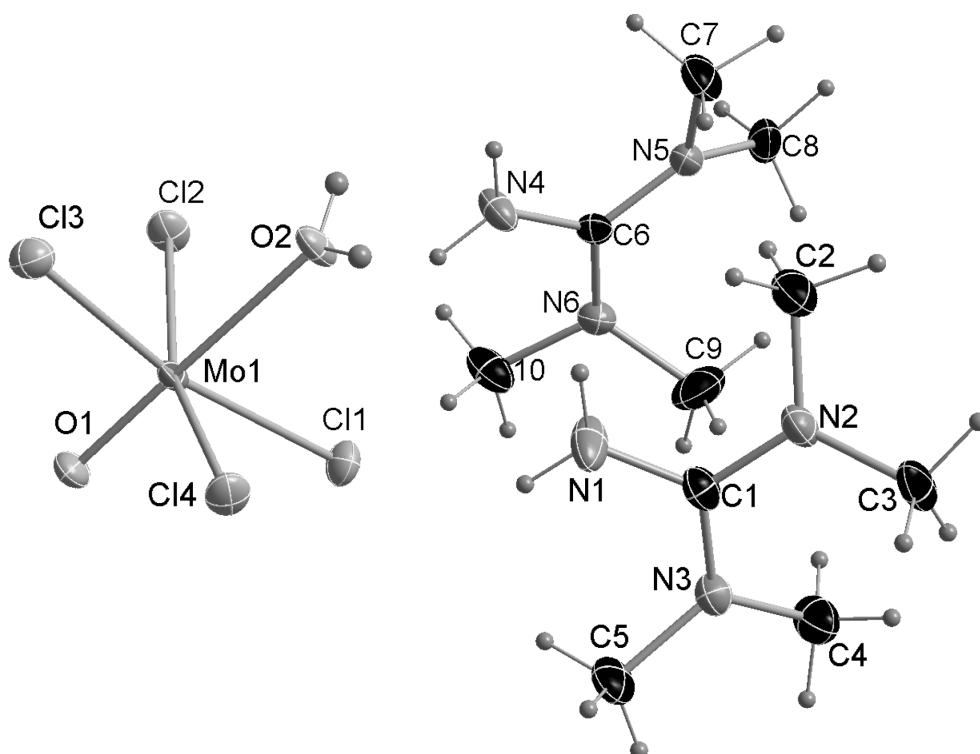
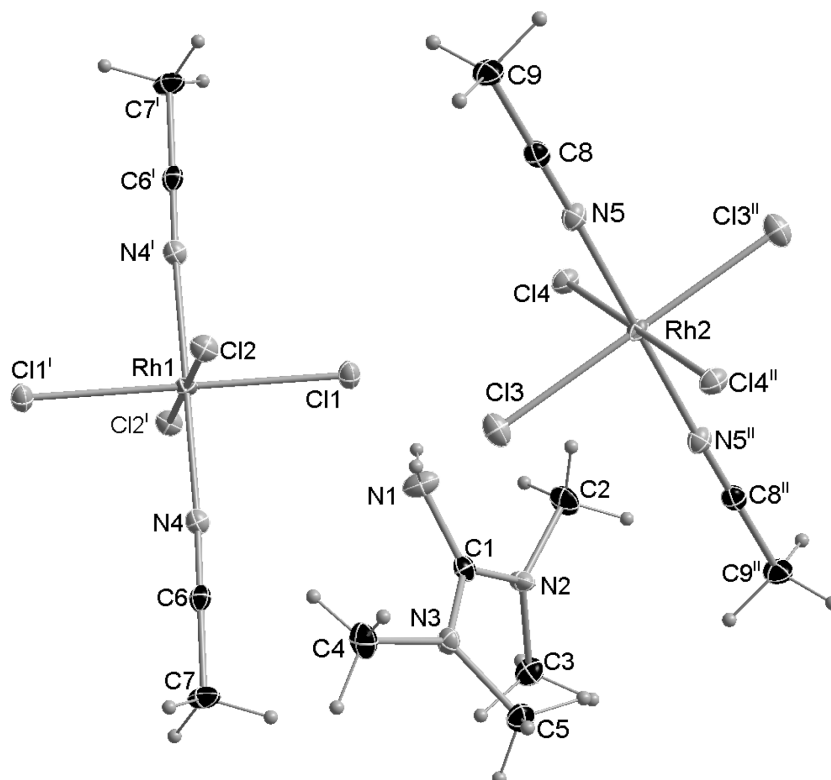


Abb. A-52: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[MoCl<sub>4</sub>O(H<sub>2</sub>O)]Cl. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-19: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[MoCl<sub>4</sub>O(H<sub>2</sub>O)]Cl.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>5</sub> MoN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ; 538,58
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
$a$ ; $b$ ; $c$ [Å]	9,743(5); 10,223(4); 12,646(5)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	83,94(2); 89,65(2); 64,95(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	1133,7(9); 2
$2\theta$ -Bereich [°]	4,4 – 65
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc.}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,17; 1,578
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	64740; 8199; 0,064
Parameter; GooF on $F^2$	222; 1,04
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0463; 0,0853
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0694; 0,0938
Wichtungsfaktoren A; B	0,0277; 2,889
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,80; -0,85

A.4.16 (HTMG)[RhCl<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]



**Abb. A-53:** ORTEP-Plot von (HTMG)[RhCl<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x, -y+1, -z+1$ ;  $ii = -x+1, -y+1, -z+1$ .

**Tab. A-20:** Kristallographische Daten von (HTMG)[RhCl<sub>4</sub>(MeCN)<sub>2</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>18</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>10</sub> Rh <sub>2</sub> ; 886,02
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	16,104(1); 13,333(1); 7,8468(6)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 94,517(3); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1679,6(2); 2
2θ-Bereich [°]	5,0 – 57,4
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,63; 1,752
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	67364; 4334; 0,053
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	189; 1,11
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0251; 0,0458
R1; wR2 (gesamt)	0,0413; 0,0494
Wichtungsfaktoren A; B	0,0134; 2,0211
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,33; -0,69

A.4.17 (HTMG)<sub>2</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]

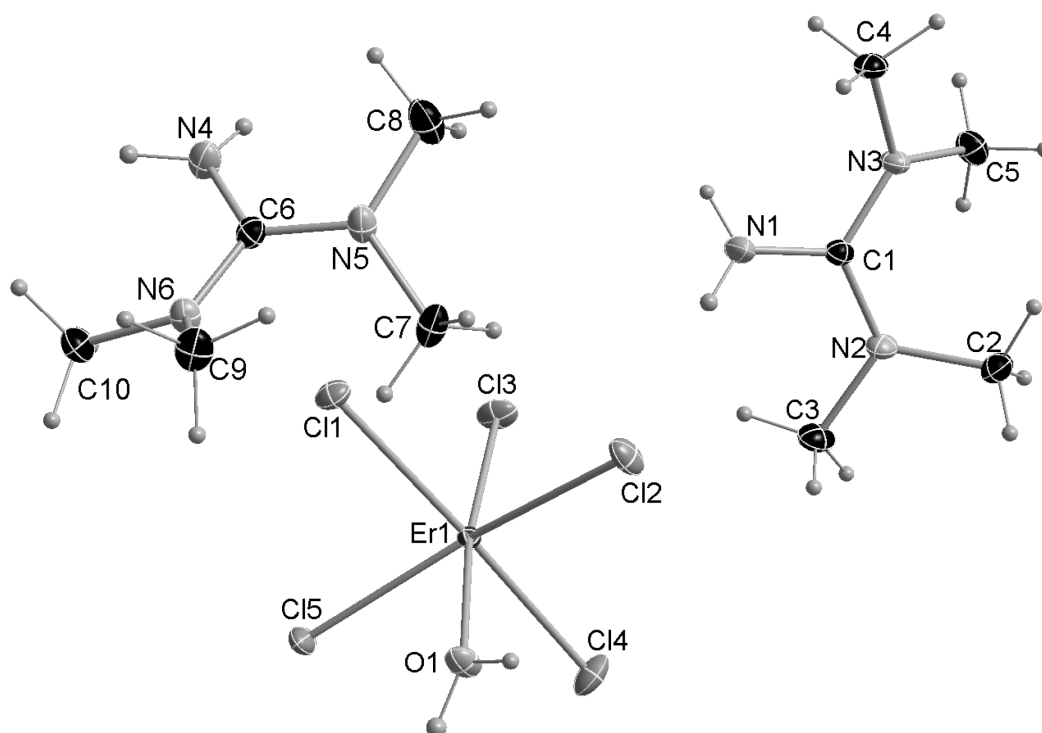


Abb. A-54: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-21: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[ErCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>5</sub> ErN <sub>6</sub> O; 594,91
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	17,987(2); 10,1762(9); 12,658(1)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 104,453(3); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2243,6(3); 4
2 <i>θ</i> -Bereich [°]	5,2 – 65,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	4,35; 1,761
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	79981; 8129; 0,038
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	240; 1,31
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0316; 0,0697
R1; wR2 (gesamt)	0,0380; 0,0716
Wichtungsfaktoren A; B	0; 11,5933
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	2,94; -2,92

A.4.18 (HTMG)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]

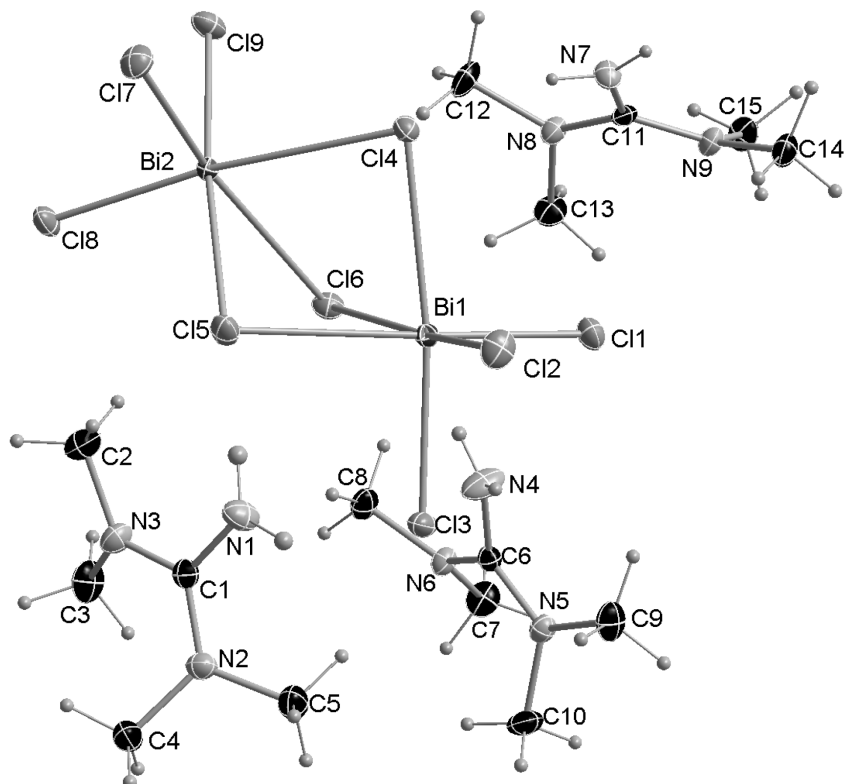
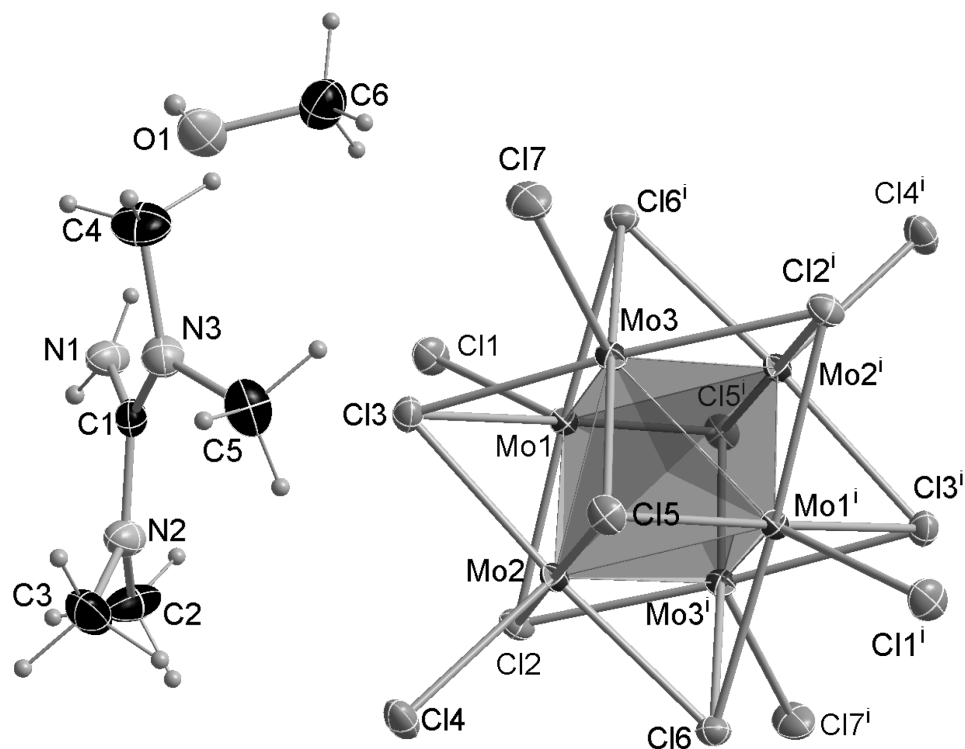


Abb. A-55: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-22: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>60</sub> H <sub>168</sub> Bi <sub>8</sub> Cl <sub>36</sub> N <sub>36</sub> ; 4342,33
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> ; Nr. 14 (Stellung 2)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	10,528(2); 28,887(6); 11,950(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 106,91(3); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	3477(1); 1
2 $\theta$ -Bereich [°]	4,2 – 66,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	10,74; 2,074
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	133061; 13680; 0,058
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	353; 1,05
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0265; 0,0490
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0376; 0,0516
Wichtungsfaktoren A; B	0,013; 8,1539
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,31; -1,32

A.4.19 (HTMG)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] · 2 MeOH



**Abb. A-56:** ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] · 2 MeOH. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = -x+1, -y+1, -z+1$ .

**Tab. A-23:** Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>Cl<sub>14</sub>] · 2 MeOH.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>14</sub> Mo <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ; 1368,41
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; $P2_1/c$ ; Nr. 14 (Stellung 1)
$a; b; c$ [Å]	9,916(2); 10,191(2); 19,179(3)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 93,889(5); 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	1933,8(6); 2
$2\theta$ -Bereich [°]	7,0 – 65,4
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	2,85; 2,350
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); $R(int)$	93843; 7081; 0,041
Parameter; GooF on $F^2$	199; 1,11
$R1; wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0167; 0,0333
$R1; wR2$ (gesamt)	0,0222; 0,0355
Wichtungsfaktoren A; B	0,0068; 1,5206
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,56; -0,49

A.4.20 (HTMG)<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>I<sub>6</sub>]

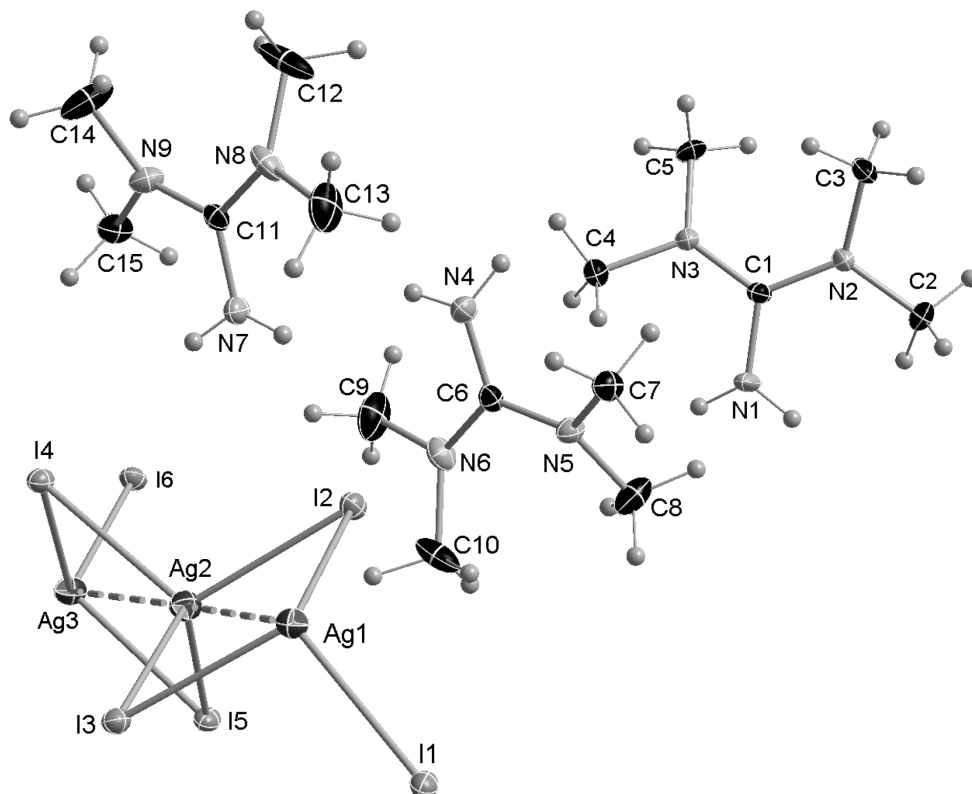


Abb. A-57: ORTEP-Plot von (HTMG)<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>I<sub>6</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-24: Kristallographische Daten von (HTMG)<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>I<sub>6</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>15</sub> H <sub>42</sub> Ag <sub>3</sub> I <sub>6</sub> N <sub>9</sub> ; 1433,58
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	11,095(1); 17,951(2); 17,890(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 92,352(3); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	3559,9(7); 4
2θ-Bereich [°]	4,4 – 65
μ [mm <sup>-1</sup> ]; ρ <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	6,77; 2,675
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	175123; 12885; 0,048
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	335; 1,28
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0287; 0,0583
R1; wR2 (gesamt)	0,0366; 0,0625
Wichtungsfaktoren A; B	0; 16,1806
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,58; -1,47

A.4.21 (HMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>]

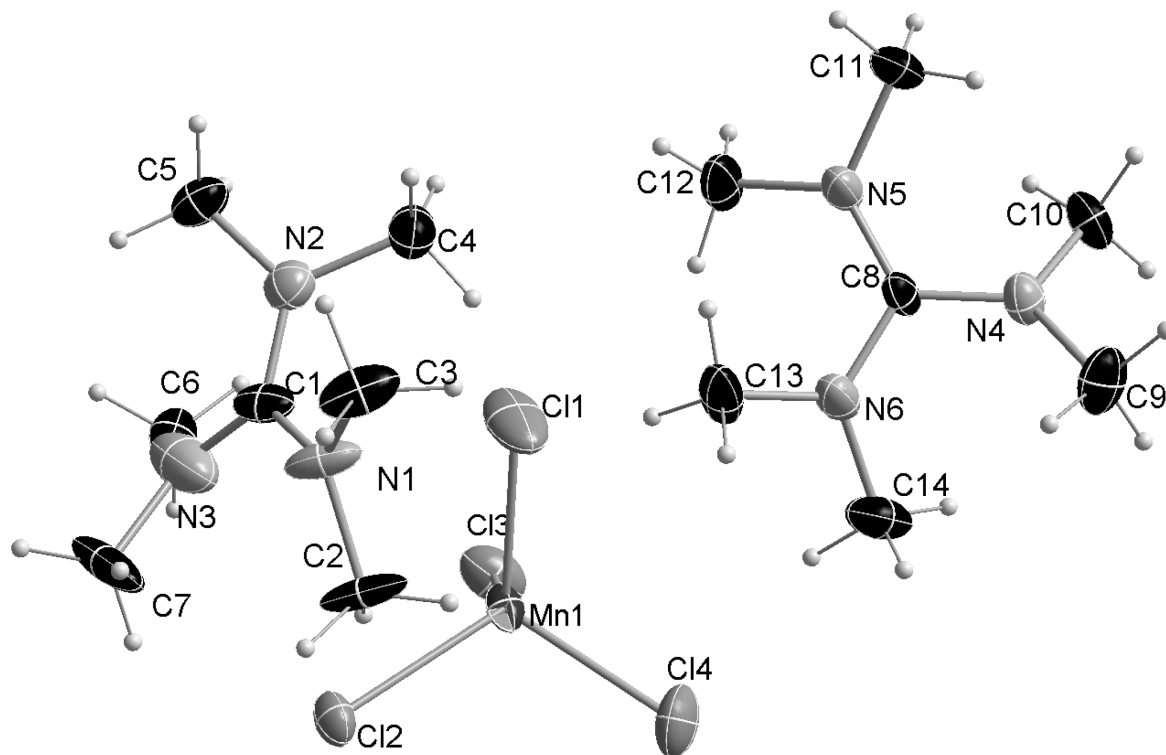
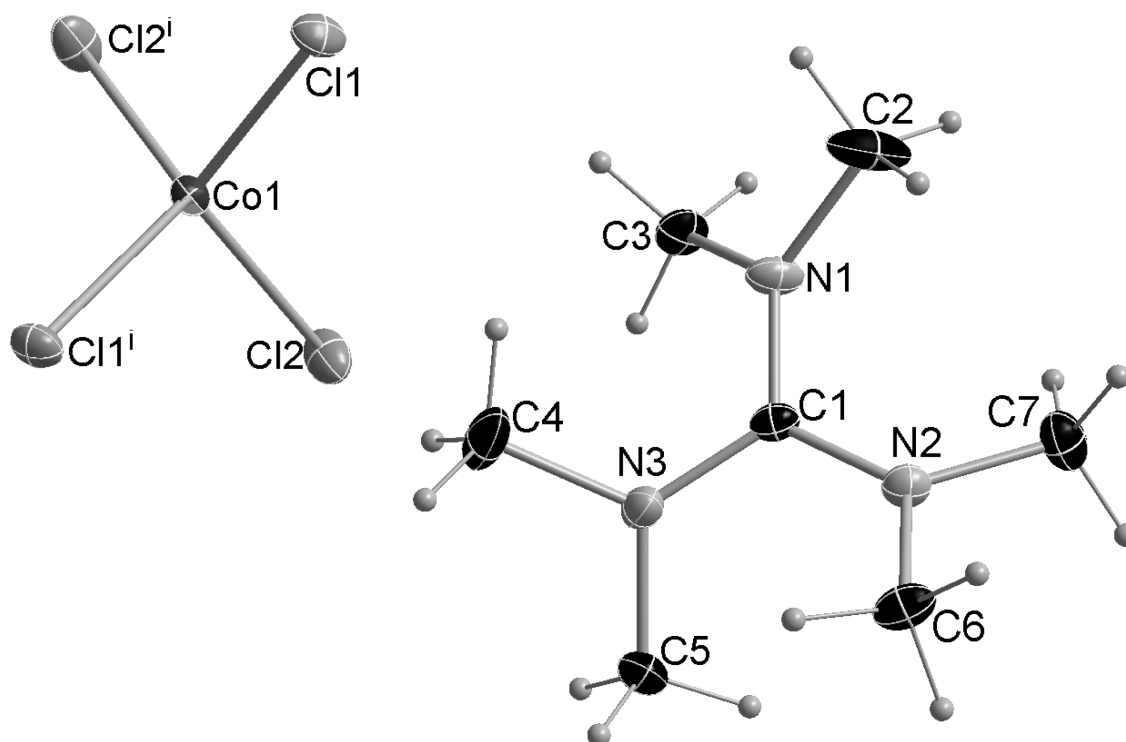


Abb. A-58: ORTEP-Plot von (HMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-25: Kristallographische Daten von (HMG)<sub>2</sub>[MnCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> MnN <sub>6</sub> ; 485,23
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	9,2694(6); 16,417(1); 16,159(1)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 92,415(3); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2456,8(3); 4
2 <i>θ</i> -Bereich [°]	4,4 – 50,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	0,97; 1,312
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); <i>R</i> (int)	82270; 4352; 0,114
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	238; 1,03
<i>R</i> 1; <i>wR</i> 2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0523; 0,1260
<i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 (gesamt)	0,0734; 0,1409
Wichtungsfaktoren <i>A</i> ; <i>B</i>	0,0567; 7,76693
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,25; -0,57

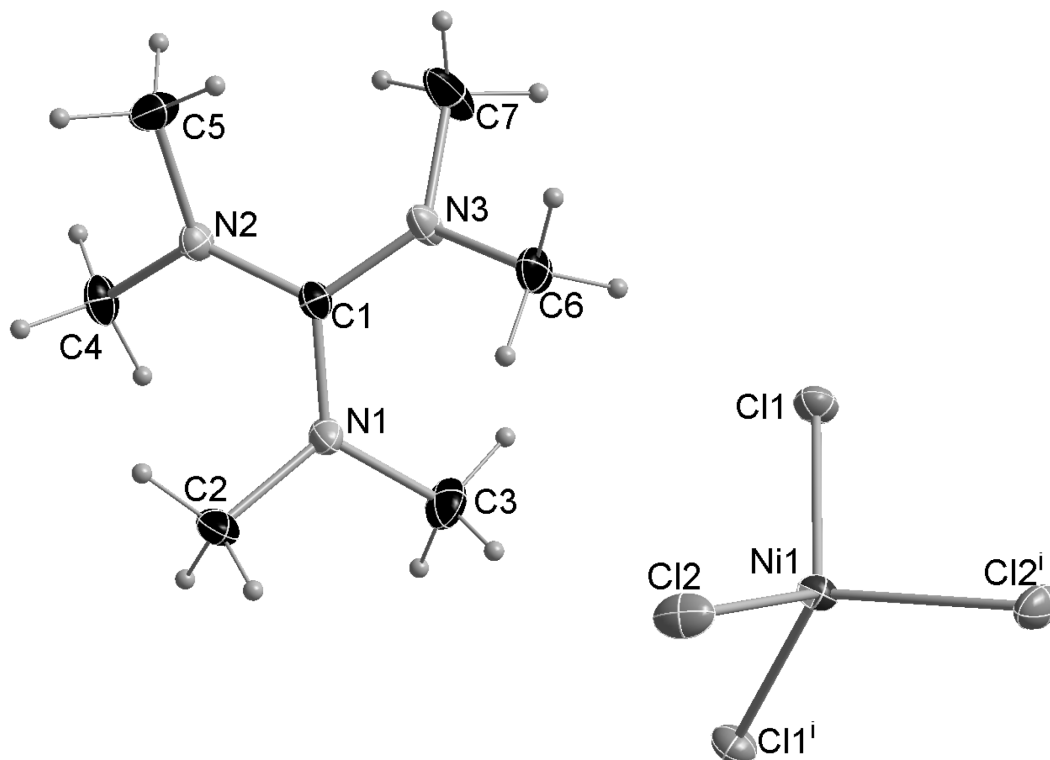
A.4.22 (HMG)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]



**Abb. A-59:** ORTEP-Plot von (HMG)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+1, y, -z+1/2$ .

**Tab. A-26:** Kristallographische Daten von (HMG)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> CoN <sub>6</sub> ; 489,22
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Pbcn</i> ; Nr. 60
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	15,4033(6); 9,6118(4); 15,8899(6)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2352,6(2); 4
2 $\theta$ -Bereich [°]	5,2 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,18; 1,381
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	148726; 4250; 0,026
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	121; 1,21
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0233; 0,0526
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0257; 0,0540
Wichtungsfaktoren A; B	0,0091; 1,4422
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,40; -0,35

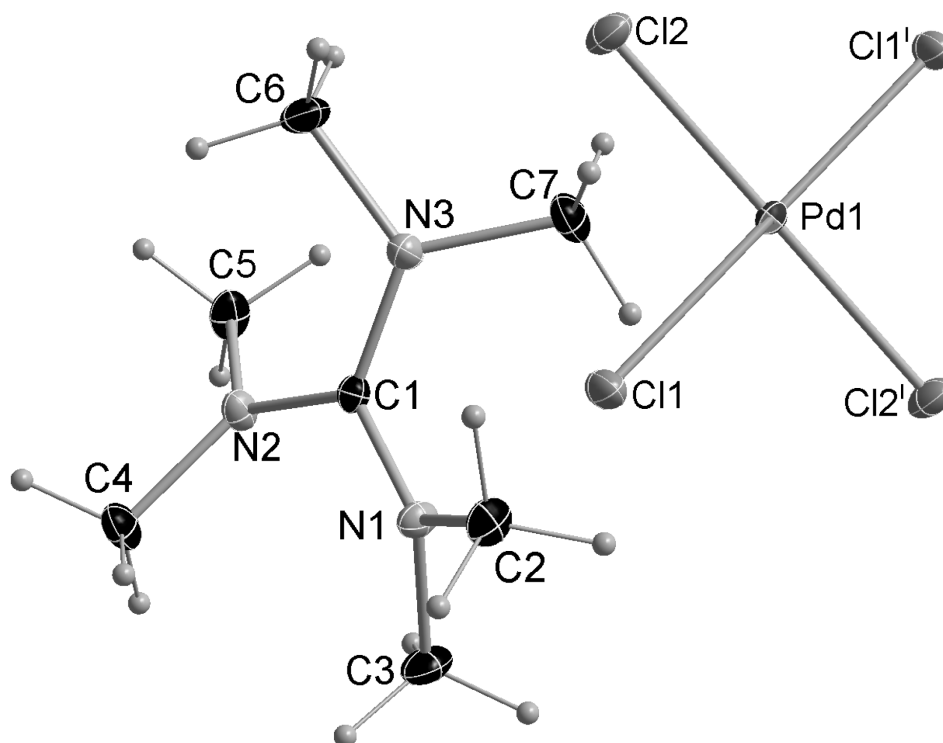
A.4.23 (HMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>]


**Abb. A-60:** ORTEP-Plot von (HMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = -x+1, y, -z+1/2$ .

**Tab. A-27:** Kristallographische Daten von (HMG)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Ni; 489,00
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Pbcn</i> ; Nr. 60
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	15,3989(7); 9,6456(4); 15,7072(7)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2333,0(2); 4
2 $\theta$ -Bereich [°]	9,4 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc.}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,30; 1,392
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	135859; 4215; 0,037
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	121; 1,11
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0182; 0,0434
R1; wR2 (gesamt)	0,0209; 0,0449
Wichtungsfaktoren A; B	0,0156; 0,7385
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,45; - 0,27

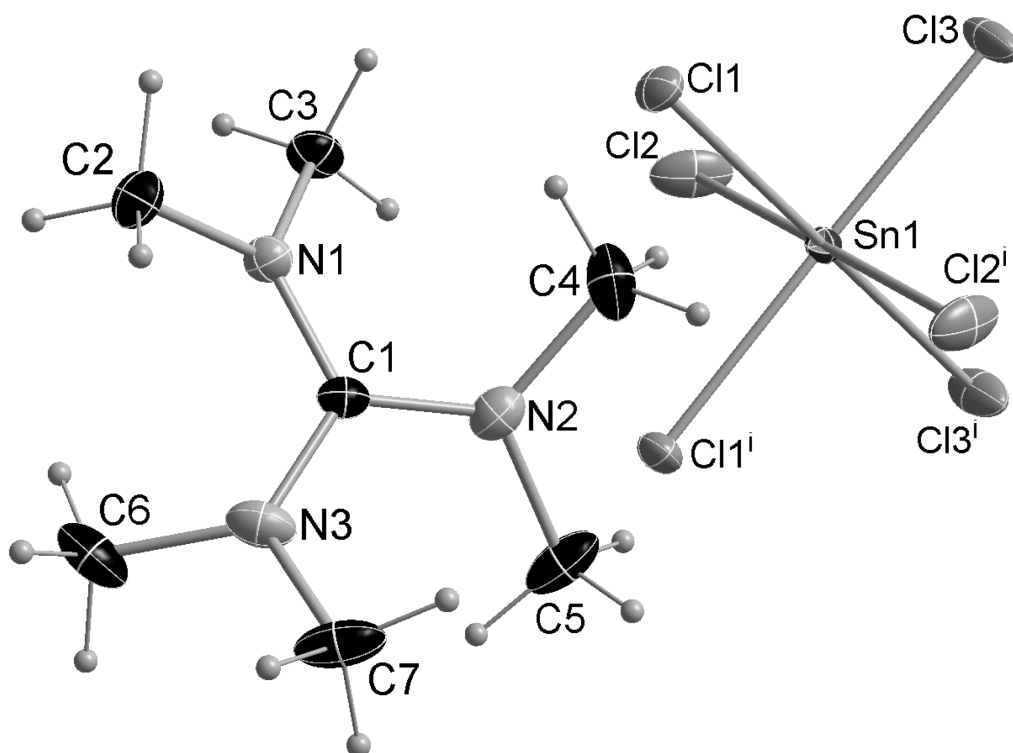
A.4.24 (HMG)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]



**Abb. A-61:** ORTEP-Plot von (HMG)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+1, -y, -z+1$ .

**Tab. A-28:** Kristallographische Daten von (HMG)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Pd; 536,69
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,3994(5); 9,6463(6); 14,0050(9)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	90; 100,729(2); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1114,9(1); 2
2 $\theta$ -Bereich [°]	5 – 62,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,31; 1,599
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	49506; 3595; 0,038
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	122; 1,04
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0174; 0,0359
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0245; 0,0379
Wichtungsfaktoren A; B	0,0154; 0,4589
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,38; -0,60

A.4.25 (HMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>]


**Abb. A-62:** ORTEP-Plot von (HMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = x, -y+1, -z+1$ .

**Tab. A-29:** Kristallographische Daten von (HMG)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>6</sub> Sn; 619,88
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; C222 <sub>1</sub> ; Nr. 20
$a; b; c$ [Å]	12,667(1); 15,688(1); 12,774(1)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 90; 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; Z	2538,4(3); 4
$2\theta$ -Bereich [°]	6,2 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,63; 1,622
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	65209; 4630; 0,032
Parameter; GooF on $F^2$	131; 1,13
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0203; 0,0426
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0226; 0,0438
Wichtungsfaktoren A; B	0,0113; 3,8467
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,86; -0,52

A.4.26 (HMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>]

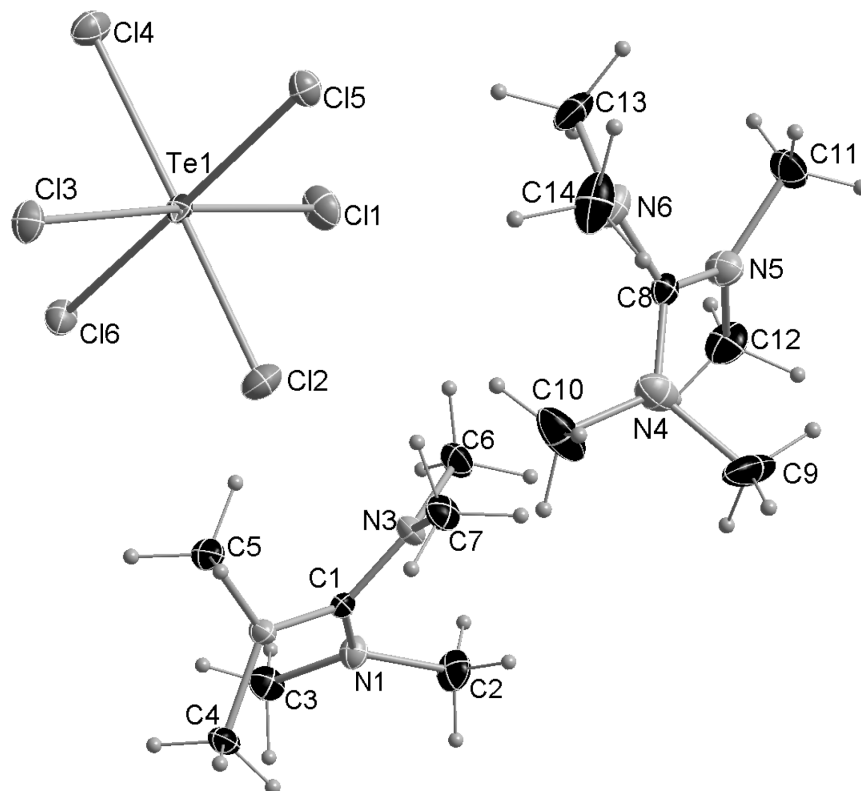


Abb. A-63: ORTEP-Plot von (HMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-30: Kristallographische Daten von (HMG)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>6</sub> Te; 628,79
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> ; Nr. 19
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	10,8170(5); 14,6889(7); 16,4851(8)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2619,3(2); 4
2θ-Bereich [°]	4,6 – 65,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,76; 1,594
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	166261; 9498; 0,024
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	257; 1,07
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0146; 0,0382
R1; wR2 (gesamt)	0,0151; 0,0386
Wichtungsfaktoren A; B	0,0208; 0,8355
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,47; -0,37

A.4.27 (HMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>3</sub>(MeCN)]

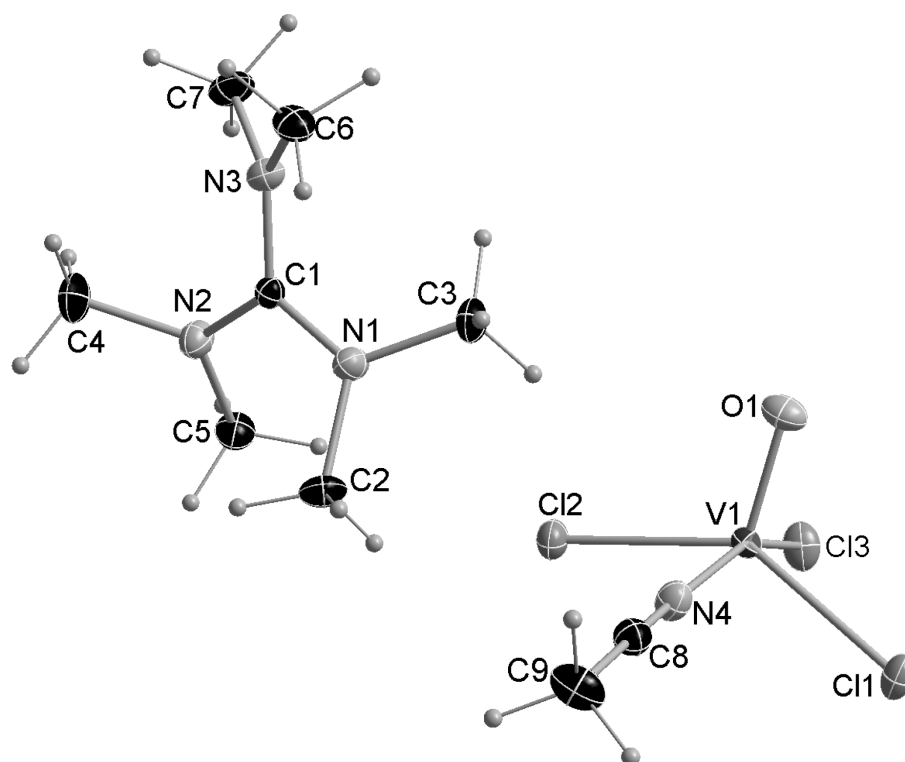
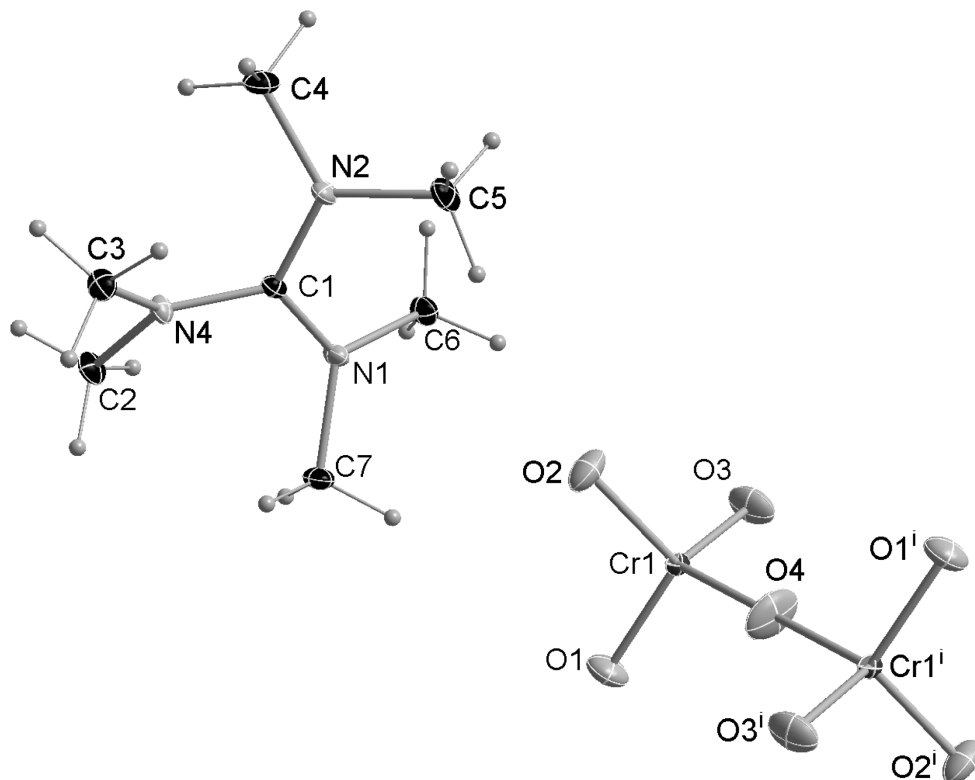


Abb. A-64: ORTEP-Plot von (HMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>3</sub>(MeCN)]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-31: Kristallographische Daten von (HMG)<sub>2</sub>[VOCl<sub>3</sub>(MeCN)].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> OV; 358,59
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; P2 <sub>1</sub> /c; Nr. 14 (Stellung 1)
a; b; c [Å]	12,2907(8); 12,1857(8); 11,2225(8)
α; β; γ [°]	90; 97,561(2); 90
V [Å <sup>3</sup> ]; Z	1666,2(2); 4
2θ-Bereich [°]	4,8 – 65,2
μ [mm <sup>-1</sup> ]; ρ <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,06; 1,429
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	88236; 6073; 0,041
Parameter; GooF on F <sup>2</sup>	171; 1,06
R1; wR2(F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> ))	0,0282; 0,0623
R1; wR2 (gesamt)	0,0376; 0,0674
Wichtungsfaktoren A; B	0,0231; 1,1868
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,99; -0,42

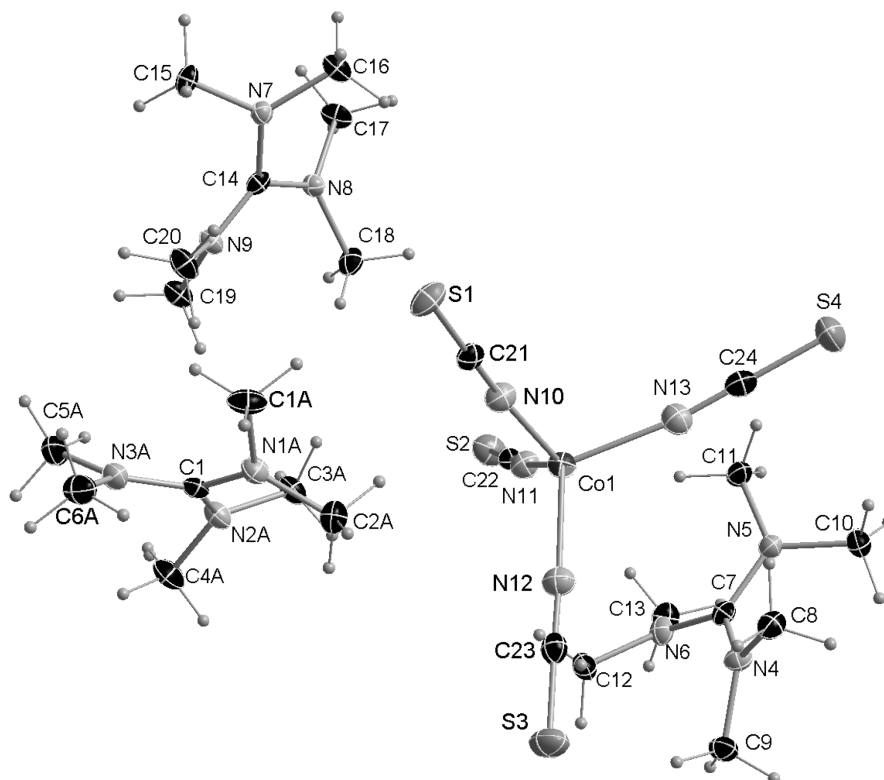
A.4.28 (HMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]



**Abb. A-65:** ORTEP-Plot von (HMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+2, -y, -z+1$ .

**Tab. A-32:** Kristallographische Daten von (HMG)<sub>2</sub>[Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> Cr <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> ; 504,49
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
$a; b; c$ [Å]	7,742(1); 7,808(1); 10,279(1)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	111,133(4); 106,497(4); 91,274(4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	550,3(1); 1
$2\theta$ -Bereich [°]	4,4 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,03; 1,522
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	27422; 4005; 0,052
Parameter; GooF on $F^2$	139; 1,09
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0281; 0,0702
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0333; 0,0723
Wichtungsfaktoren A; B	0,0322; 0,2316
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,37; -0,98

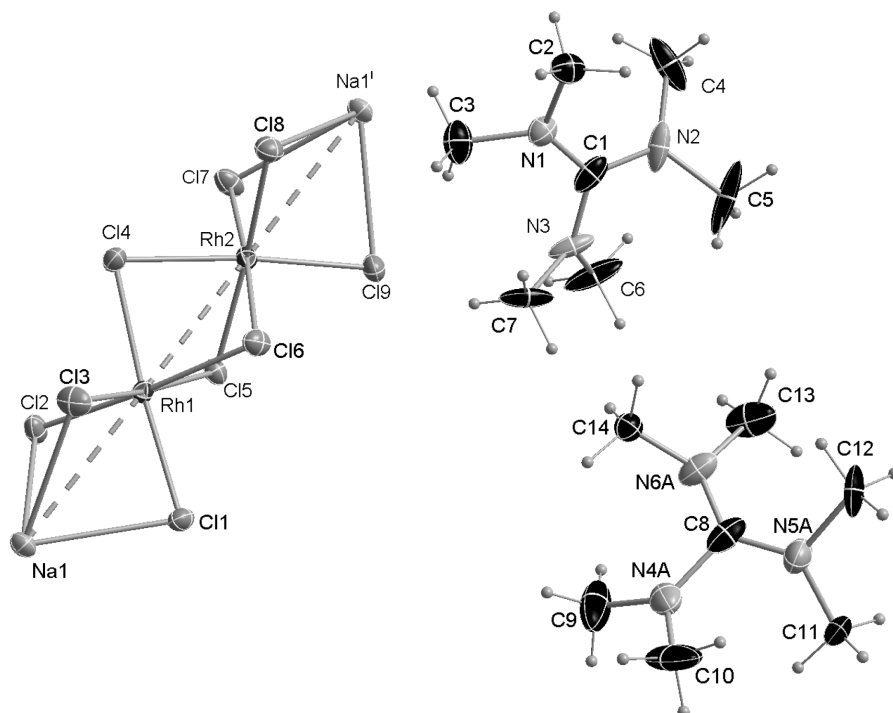
A.4.29 (HMG)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]


**Abb. A-66:** ORTEP-Plot von (HMG)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Verbindung ist auf mehreren Lagen fehlgeordnet, zur besseren Übersichtlichkeit ist jeweils nur eine Lage dargestellt.

**Tab. A-33:** Kristallographische Daten von (HMG)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> CoN <sub>10</sub> S <sub>4</sub> ; 579,74
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	10,166(1); 10,648(1); 14,068(2)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	105,251(4); 102,383(4); 90,848(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1431,0(3); 2
2 $\theta$ -Bereich [°]	4,4 – 62,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	0,91; 1,345
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	70296; 9178; 0,050
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	491; 1,01
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0288; 0,0481
R1; wR2 (gesamt)	0,0581; 0,0549
Wichtungsfaktoren A; B	0,0169; 0,3988
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,34; -0,35

A.4.30 Na(HMG)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]



**Abb. A-67:** ORTEP-Plot von Na(HMG)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt (N2, N3, C4, C5, C6 und C7 mit 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Das Kation um C8 ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine Lage dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = x+1, y, z$ .

**Tab. A-34:** Kristallographische Daten von Na(HMG)<sub>2</sub>[Rh<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>9</sub> N <sub>6</sub> NaRh <sub>2</sub> ; 836,35
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> ; Nr. 14 (Stellung 2)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	9,8625(9); 16,946(2); 19,227(2)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	90; 99,618(4); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	3168,2(5); 4
2 $\theta$ -Bereich [°]	4,4 – 55
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,81; 1,753
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	129466; 7259; 0,048
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	369; 1,10
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0285; 0,0541
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0428; 0,0597
Wichtungsfaktoren A; B	0,0127; 7,322
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,85; -0,65

A.4.31 (HMG)<sub>4</sub>[Sb<sub>4</sub>Cl<sub>16</sub>] · 2 MeCN

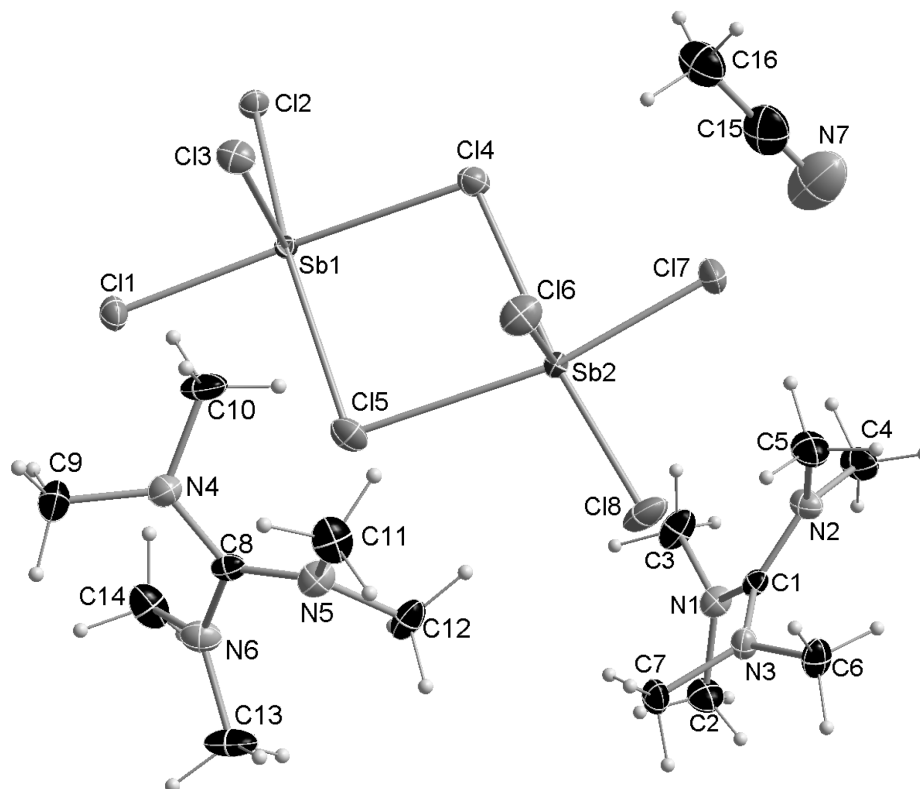
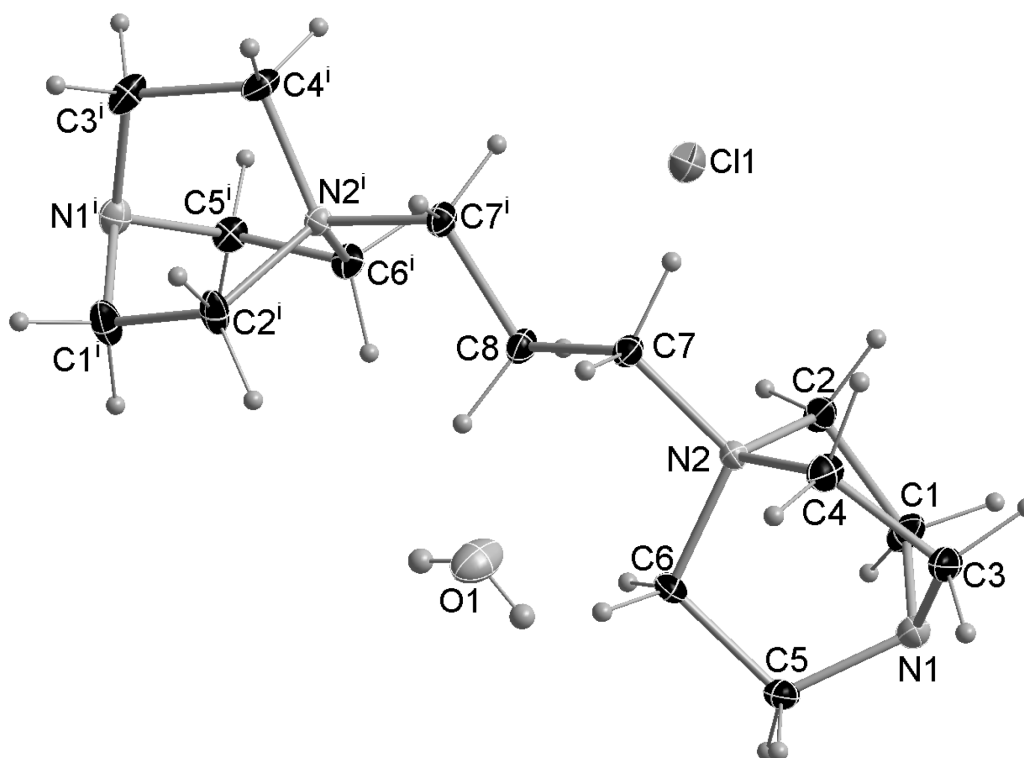


Abb. A-68: ORTEP-Plot von (HMG)<sub>4</sub>[Sb<sub>4</sub>Cl<sub>16</sub>] · 2 MeCN. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Dargestellt ist die asymmetrische Einheit.

Tab. A-35: Kristallographische Daten von (HMG)<sub>4</sub>[Sb<sub>4</sub>Cl<sub>16</sub>] · 2 MeCN.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>16</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>7</sub> Sb <sub>2</sub> ; 856,64
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12,510(1); 18,971(2); 15,202(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 113,241(4); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	3315,2(7); 4
2θ-Bereich [°]	4,4 – 65,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	2,26; 1,716
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); <i>R</i> (int)	195312; 12079; 0,041
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	311; 1,07
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0218; 0,0460
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (gesamt)	0,0305; 0,0493
Wichtungsfaktoren <i>A</i> ; <i>B</i>	0,018; 3,3268
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,71; -1,01

A.4.32 (Propyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O



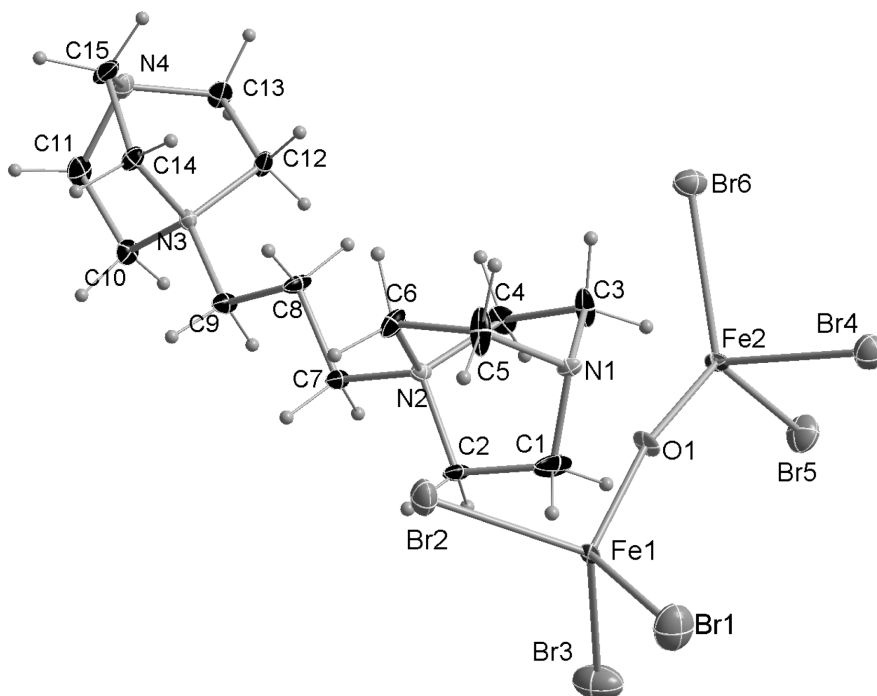
**Abb. A-69:** ORTEP-Plot von (Propyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = y, x, -z+1$ .

**Tab. A-36:** Kristallographische Daten von (Propyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O; 355,34
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Tetragonal; <i>P</i> 4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2; Nr. 96
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	6,6821(3); 6,6821(3); 38,555(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1721,5(2); 4
2θ-Bereich [°]	4,2 – 62,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	0,38; 1,371
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	71335; 2762; 0,029
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	105; 1,13
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0214; 0,0566
R1; wR2 (gesamt)	0,0227; 0,0570
Wichtungsfaktoren A; B	0,0263; 0,3064
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,26; -0,18

**A.4.33 (Propyl-di-DABCO)[Fe<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>O]**

Die Verbindung weist am Fe2 eine hohe Restelektronendichte auf, die z.B. auf einen verzwilligten Einkristall hindeutet. Die folgenden Werte sind daher nicht „vertrauenswürdig“ und dienen lediglich der allgemeinen Charakterisierung.

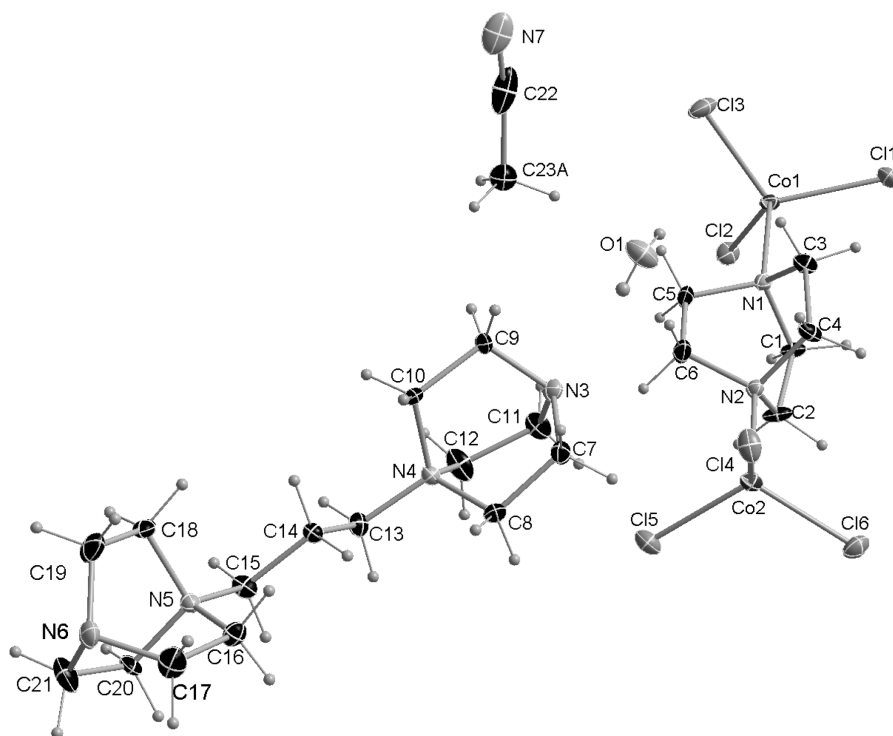


**Abb. A-70:** ORTEP-Plot von (Propyl-di-DABCO)[Fe<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>O]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

**Tab. A-37:** Kristallographische Daten von (Propyl-di-DABCO)[Fe<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>O].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O; 873,59
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; P2 <sub>1</sub> ; Nr. 4
a; b; c [Å]	9,0816(9); 13,544(1); 10,220(1)
α; β; γ [°]	90; 90,040(3); 90
V [Å <sup>3</sup> ]; Z	1257,1(2); 2
2θ-Bereich [°]	4,4 – 76,2
μ [mm <sup>-1</sup> ]; ρ <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	10,72; 2,308
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	85528; 13696; 0,039
Parameter; GooF on F <sup>2</sup>	254; 1,07
R1; wR2(F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> ))	0,0522; 0,1472
R1; wR2 (gesamt)	0,0630; 0,1545
Wichtungsfaktoren A; B	0,1112; 0,236
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	3,76; -3,78

A.4.34 (Propyl-di-DABCO)[Cl<sub>3</sub>Co(DABCO)CoCl<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O · MeCN



**Abb. A-71:** ORTEP-Plot von (Propyl-di-DABCO)[Cl<sub>3</sub>Co(DABCO)CoCl<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O · MeCN. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt (N7, C22 und C23A mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Das *co*-kristalline MeCN ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine Lage dargestellt.

**Tab. A-38:** Kristallographische Daten von (Propyl-di-DABCO)[Cl<sub>3</sub>Co(DABCO)CoCl<sub>3</sub>] · H<sub>2</sub>O · MeCN.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>23</sub> H <sub>47</sub> Cl <sub>6</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O; 768,23
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Pna</i> 2 <sub>1</sub> ; Nr. 33
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	19,349(2); 6,8249(8); 25,422(3)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	3357,1(7); 4
2θ-Bereich [°]	6,2 – 50
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,48; 1,520
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	60931; 5928; 0,086
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	362; 1,04
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0293; 0,0495
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0403; 0,0529
Wichtungsfaktoren A; B	0,0164; 0,8253
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,34; -0,30

A.4.35 [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn]

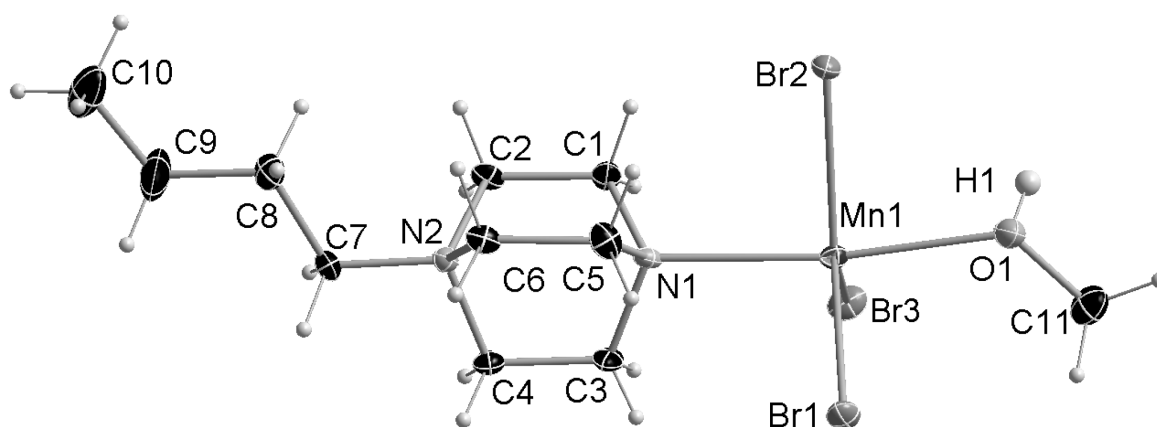


Abb. A-72: ORTEP-Plot von [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-39: Kristallographische Daten von [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> Br <sub>3</sub> MnN <sub>2</sub> O; 496,0
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> ; Nr. 19
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,491(1); 11,919(2); 17,175(3)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1738,1(5); 4
2 $\theta$ -Bereich [°]	4,2 – 52
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	7,66; 1,896
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	61999; 3432; 0,068
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	170; 1,07
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0239; 0,0642
R1; wR2 (gesamt)	0,0266; 0,0660
Wichtungsfaktoren A; B	0,0383; 2,4187
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,60; -0,62

A.4.36 (ButylDABCO)[(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co]

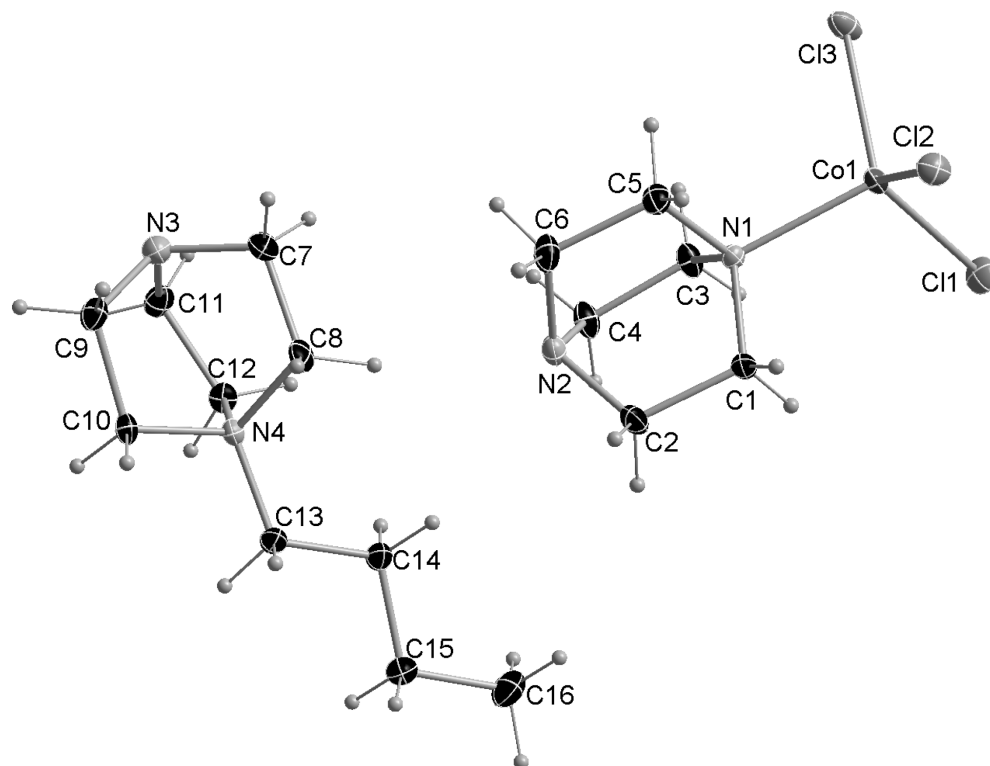


Abb. A-73: ORTEP-Plot von (ButylDABCO)[(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-40: Kristallographische Daten von (ButylDABCO)[(DABCO)Cl<sub>3</sub>Co].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>3</sub> CoN <sub>4</sub> ; 446,74
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
$a; b; c$ [Å]	9,193(2); 10,705(2); 11,411(2)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	97,69(1); 100,92(1); 109,233(9)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	1017,6(4); 2
$2\theta$ -Bereich [°]	5,0 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,23; 1,458
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	50802; 7384; 0,029
Parameter; GooF on $F^2$	219; 1,04
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0226; 0,0483
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0302; 0,0511
Wichtungsfaktoren A; B	0,017; 0,4494
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	044; -0,36

A.4.37 [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Cu]

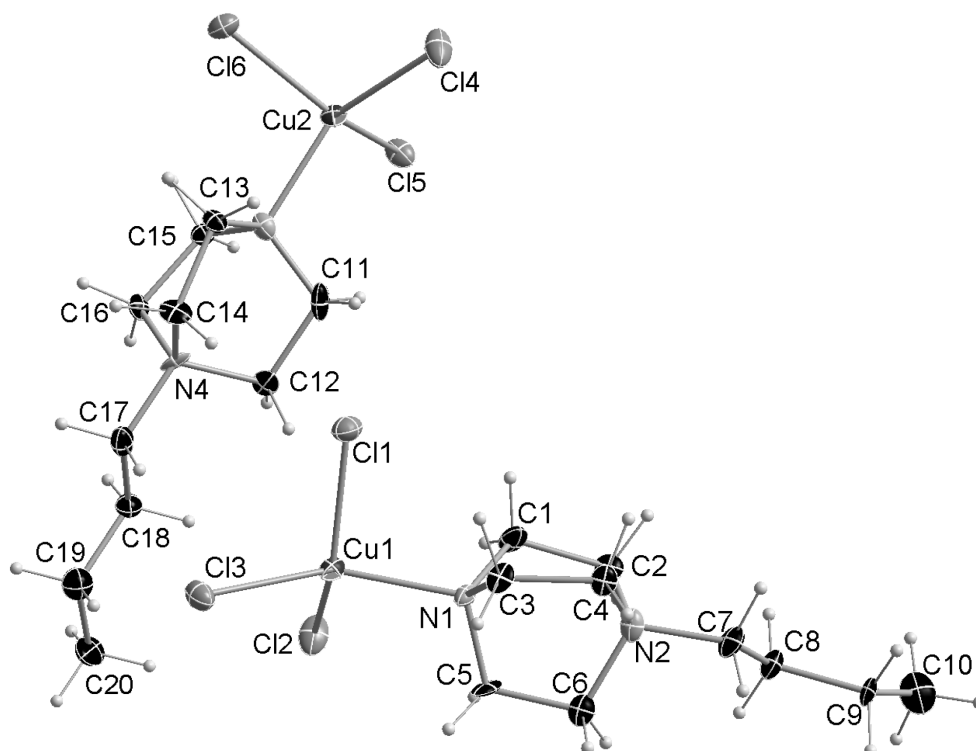
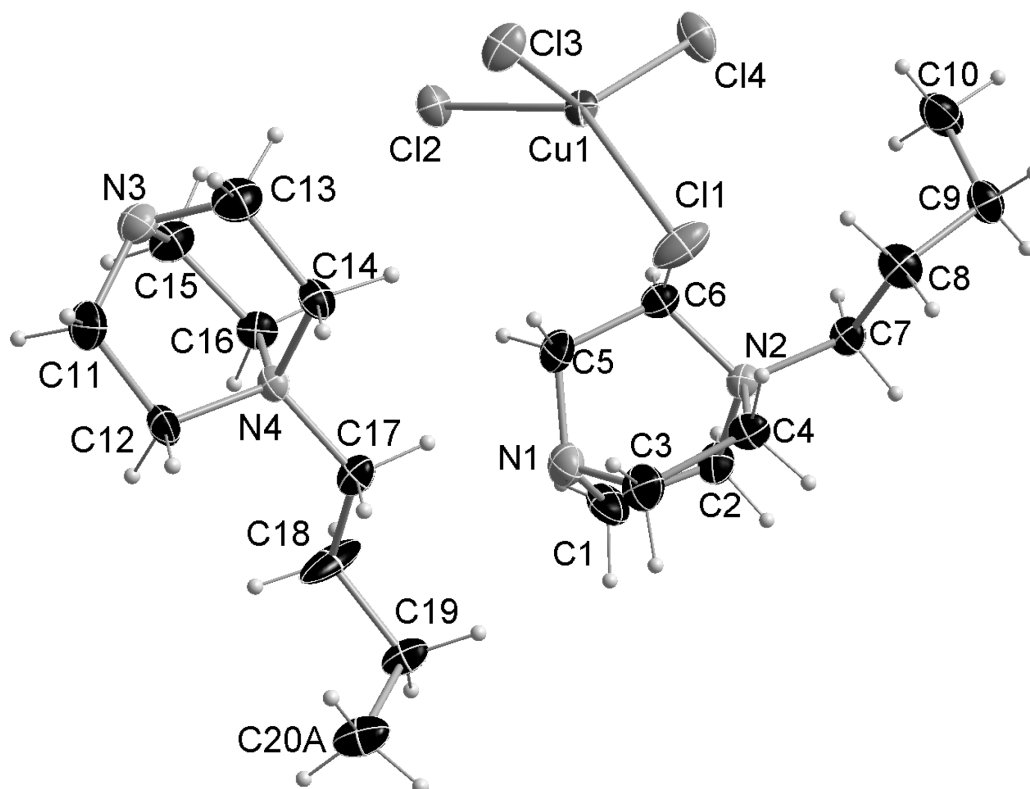


Abb. A-74: ORTEP-Plot von [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Cu]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-41: Kristallographische Daten von [(ButylDABCO)Cl<sub>3</sub>Cu].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> ; 678,35
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> ; Nr. 4
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,3828(6); 12,2989(8); 13,851(1)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90,696(3); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1427,9(2); 2
2 <i>θ</i> -Bereich [°]	4,4 – 50
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	2,06; 1,578
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); <i>R</i> (int)	60844; 5007; 0,091
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	292; 1,12
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0620; 0,1550
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> (gesamt)	0,0671; 0,1574
Wichtungsfaktoren <i>A</i> ; <i>B</i>	0,0527; 17,8595
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,45; -1,04

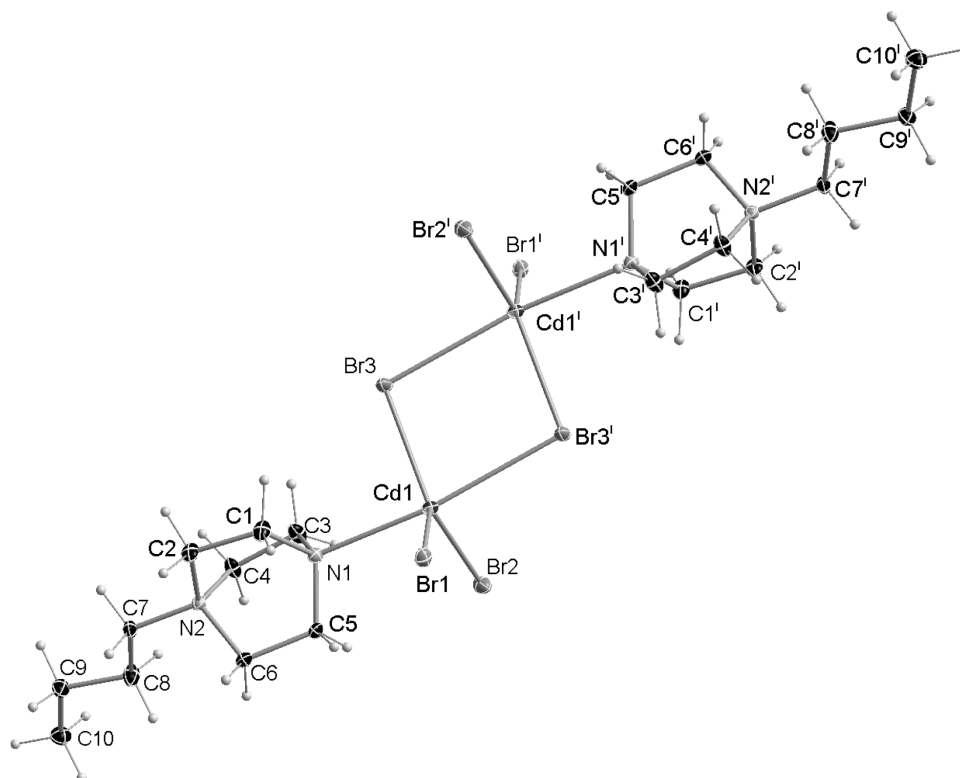
A.4.38 (ButylDABCO)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]



**Abb. A-75:** ORTEP-Plot von (ButylDABCO)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt (C18, C19 und C20A mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). C20 ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine Lage dargestellt.

**Tab. A-42:** Kristallographische Daten von (ButylDABCO)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> CuN <sub>4</sub> ; 543,91
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; C2/c; Nr. 15
a; b; c [Å]	28,630(5); 9,755(2); 19,412(3)
α; β; γ [°]	90; 108,729(9); 90
V [Å <sup>3</sup> ]; Z	5134(2); 8
2θ-Bereich [°]	3,0 – 50,2
μ [mm <sup>-1</sup> ]; ρ <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	1,28; 1,407
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	42368; 4548; 0,072
Parameter; GooF on F <sup>2</sup>	275; 1,14
R1; wR2(F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> ))	0,0477; 0,1207
R1; wR2 (gesamt)	0,0591; 0,1259
Wichtungsfaktoren A; B	0,050; 23,7383
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,61; -0,50

A.4.39 [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]<sub>2</sub>


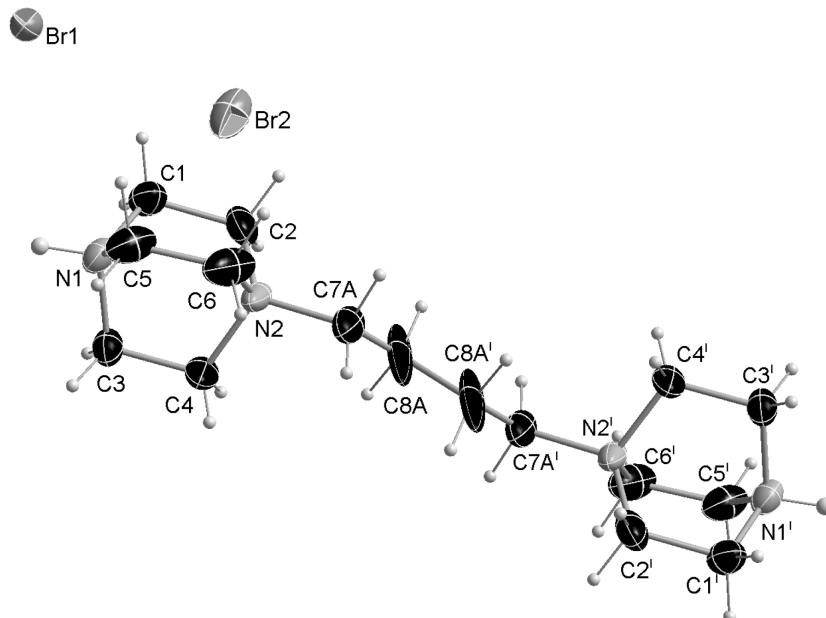
**Abb. A-76:** ORTEP-Plot von [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]<sub>2</sub>. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = -x+1, -y+2, -z$ .

**Tab. A-43:** Kristallographische Daten von [(ButylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]<sub>2</sub>.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br <sub>3</sub> CdN <sub>2</sub> ; 521,42
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; $P2_1/n$ ; Nr. 14 (Stellung 2)
$a; b; c$ [Å]	12,4286(7); 8,5103(5); 15,924(1)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 111,290(2); 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	1569,3(2); 4
$2\theta$ -Bereich [°]	5,6 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	9,01; 2,207
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	80807; 5713; 0,058
Parameter; GooF on $F^2$	147; 1,06
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0230; 0,0381
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0344; 0,0409
Wichtungsfaktoren A; B	0; 2,6591
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,19; -1,66

#### A.4.40 (H-Butyl-di-DABCO)Br<sub>4</sub>

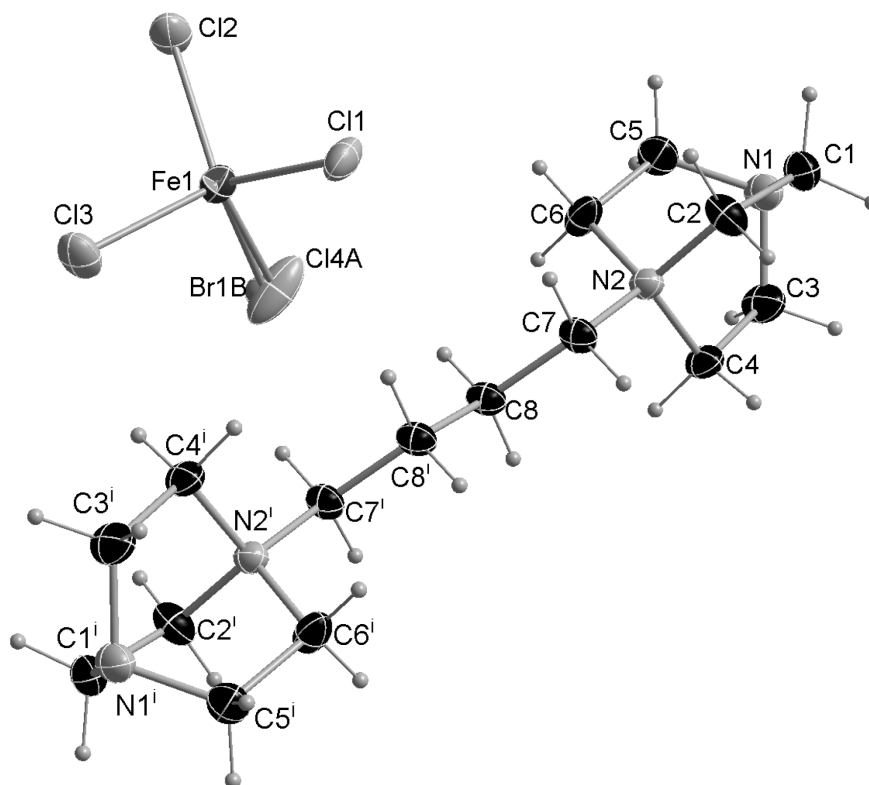
Die Verbindung ist am C7 und C8 auf zwei Lagen stark fehlgeordnet und checkcif produziert ein Alert A. Die folgenden Werte sind daher nicht „vertrauenswürdig“ und dienen lediglich der allgemeinen Charakterisierung.



**Abb. A-77:** ORTEP-Plot von (H-Butyl-di-DABCO)Br<sub>4</sub>. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die Butylkette ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine Lage dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+1, -y, -z+1$ .

**Tab. A-44:** Kristallographische Daten von (H-Butyl-di-DABCO)Br<sub>4</sub>.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ; 301,05
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Pbca</i> ; Nr. 61
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12,978(2); 11,811(2); 14,046(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2152,9(5); 8
2θ-Bereich [°]	5,6 – 56,8
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	7,50; 1,858
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	45171; 2688; 0,098
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	120; 1,08
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0517; 0,0951
R1; wR2 (gesamt)	0,0998; 0,1111
Wichtungsfaktoren A; B	0,027; 12,3391
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,28; -0,79

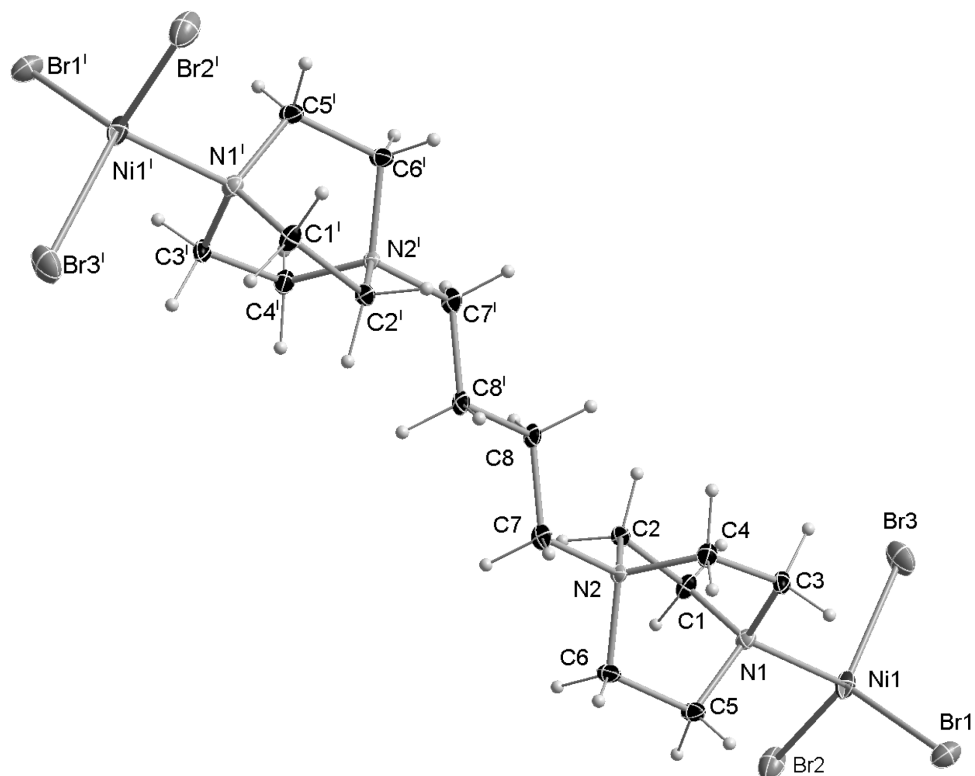
A.4.41 (Butyl-di-DABCO)[FeCl<sub>3,793(3)</sub>Br<sub>0,207(3)</sub>]<sub>2</sub>


**Abb. A-78:** ORTEP-Plot von (Butyl-di-DABCO)[FeCl<sub>3,793(3)</sub>Br<sub>0,207(3)</sub>]<sub>2</sub>. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Cl4A/Br1B am Fe1 ist mit einem Chlor- und einem Bromatom im Verhältnis 0,793(3) zu 0,207(3) gemischbesetzt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+1, -y, -z+1$ .

**Tab. A-45:** Kristallographische Daten von (Butyl-di-DABCO)[FeCl<sub>3,793(3)</sub>Br<sub>0,207(3)</sub>]<sub>2</sub>.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>0,21</sub> Cl <sub>3,79</sub> FeN <sub>2</sub> ; 347,08
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; $P2_1/n$ ; Nr. 14 (Stellung 2)
$a; b; c$ [Å]	11,8200(9); 9,5837(7); 13,204(1)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 110,853(3); 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	1397,7(2); 4
$2\theta$ -Bereich [°]	5,4 – 54,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	2,35; 1,649
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); $R(int)$	46095; 3051; 0,056
Parameter; GooF on $F^2$	146; 1,05
$R1$ ; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0297; 0,0679
$R1$ ; $wR2$ (gesamt)	0,0462; 0,0762
Wichtungsfaktoren A; B	0,0301; 1,8892
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,50; -0,37

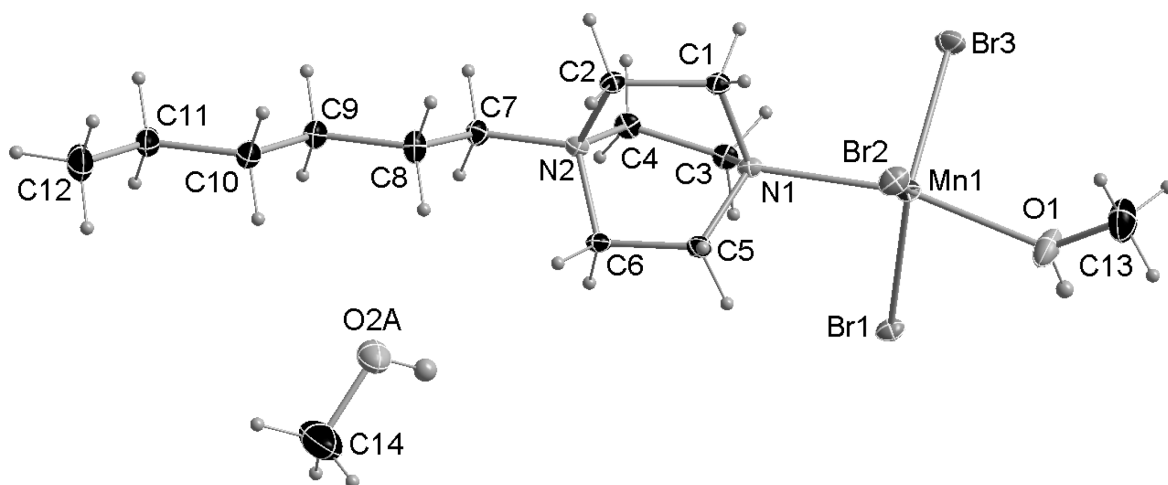
A.4.42  $[\text{Br}_3\text{Ni}(\text{Butyl-di-DABCO})\text{NiBr}_3]$



**Abb. A-79:** ORTEP-Plot von  $[\text{Br}_3\text{Ni}(\text{Butyl-di-DABCO})\text{NiBr}_3]$ . Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x, -y+2, -z+1$ .

**Tab. A-46:** Kristallographische Daten von  $[\text{Br}_3\text{Ni}(\text{Butyl-di-DABCO})\text{NiBr}_3]$ .

Summenformel; Molmasse [g/mol]	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_2$ ; 877,33
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; $P2_1/c$ ; Nr. 14 (Stellung 1)
$a; b; c$ [Å]	6,999(1); 12,719(2); 14,636(2)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 90,747(4); 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	1302,7(4); 2
$2\theta$ -Bereich [°]	4,2 – 50
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{\text{calc}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	10,67; 2,237
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); $R(\text{int})$	29437; 2308; 0,049
Parameter; GooF on $F^2$	127; 1,12
$R1$ ; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0254; 0,0521
$R1$ ; $wR2$ (gesamt)	0,0346; 0,0551
Wichtungsfaktoren A; B	0,0146; 4,5844
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,92; -0,78

A.4.43 [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] · MeOH


**Abb. A-80:** ORTEP-Plot von [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] · MeOH. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das *co*-kristalline Methanol ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, es wird zur besseren Übersichtlichkeit nur eine Lage dargestellt.

**Tab. A-47:** Kristallographische Daten von [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn] · MeOH.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> Br <sub>3</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 556,09
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> ; Nr. 14
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	7,754(1); 29,566(4); 9,237(1)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90,890(4); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2117,4(5); 4
2 <i>θ</i> -Bereich [°]	4,6 – 65,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	6,30; 1,744
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	114014; 7679; 0,040
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	219; 1,10
R1; <i>w</i> R2 ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0197; 0,0380
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0240; 0,0389
Wichtungsfaktoren A; B	0,0072; 1,5492
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,49; -0,48

A.4.44 [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni]

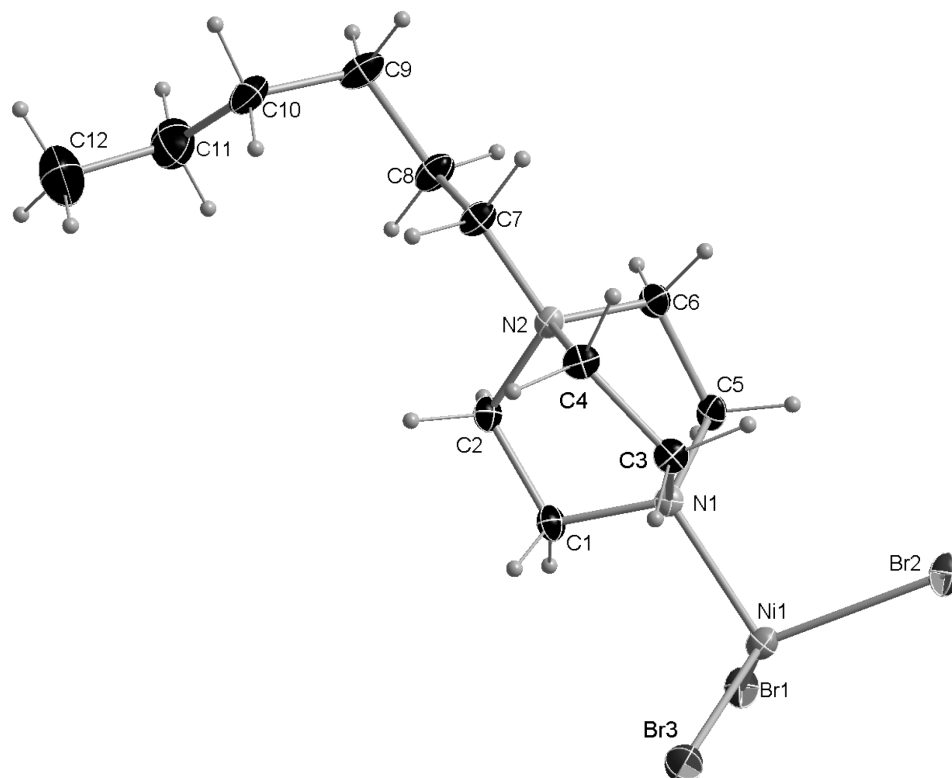
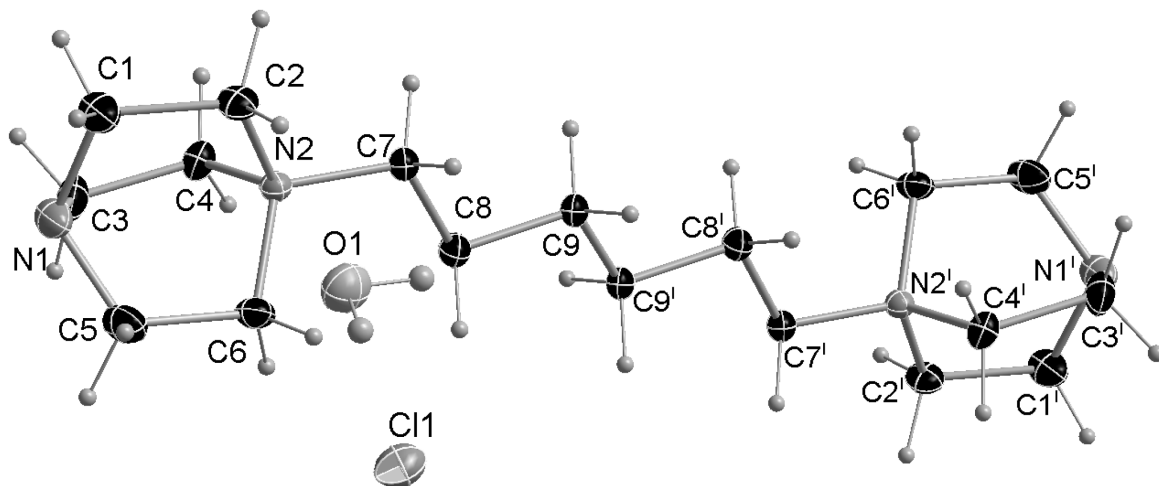


Abb. A-81: ORTEP-Plot von [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-48: Kristallographische Daten von [(HexylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Ni; 495,78
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> ; Nr. 14 (Stellung 2)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	7,659(1); 23,726(3); 9,289(1)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 92,150(4); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1686,7(4); 4
2θ-Bereich [°]	4,8 – 62,2
μ [mm <sup>-1</sup> ]; ρ <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	8,25; 1,952
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	70607; 5380; 0,040
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	165; 1,16
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0327; 0,0697
R1; wR2 (gesamt)	0,0407; 0,0697
Wichtungsfaktoren A; B	0,0026; 7,3455
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,33; -0,82

A.4.45 (Hexyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O

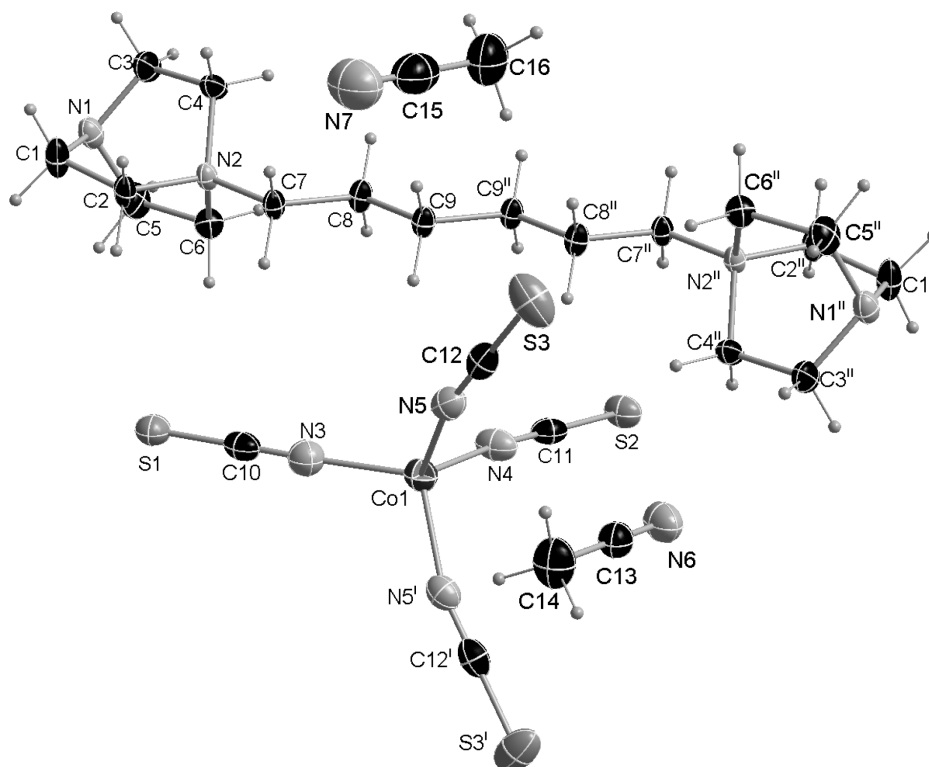


**Abb. A-82:** ORTEP-Plot von (Hexyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+1, -y+2, -z+1$ .

**Tab. A-49:** Kristallographische Daten von (Hexyl-di-DABCO)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>36</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ; 830,88
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i> ; Nr. 14
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	7,4479(7); 11,460(1); 12,819(1)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	90; 95,344(3); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1089,4(2); 1
2 $\theta$ -Bereich [°]	7,4 – 65,6
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	0,31; 1,266
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	44275; 4016; 0,074
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	126; 1,04
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0389; 0,0862
R1; wR2 (gesamt)	0,0669; 0,0990
Wichtungsfaktoren A; B	0,0414; 0,2894
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,39; -0,31

A.4.46 (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS)<sub>4</sub>] · 2 MeCN



**Abb. A-83:** ORTEP-Plot von (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS)<sub>4</sub>] · 2 MeCN. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = x, -y+1/2, z$ ;  $ii = -x+1, -y+1, -z+1$ .

**Tab. A-50:** Kristallographische Daten von (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS)<sub>4</sub>] · 2 MeCN.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> CoN <sub>10</sub> S <sub>4</sub> ; 681,86
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Pnma</i> ; Nr. 62
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12,231(1); 14,429(1); 19,066(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	3364,8(5); 4
2θ-Bereich [°]	6,2 – 52
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	0,79; 1,346
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	89083; 3449; 0,100
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	209; 1,05
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0341; 0,0780
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0561; 0,0899
Wichtungsfaktoren A; B	0,0351; 3,0164
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,45; -0,37

A.4.47 [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn]

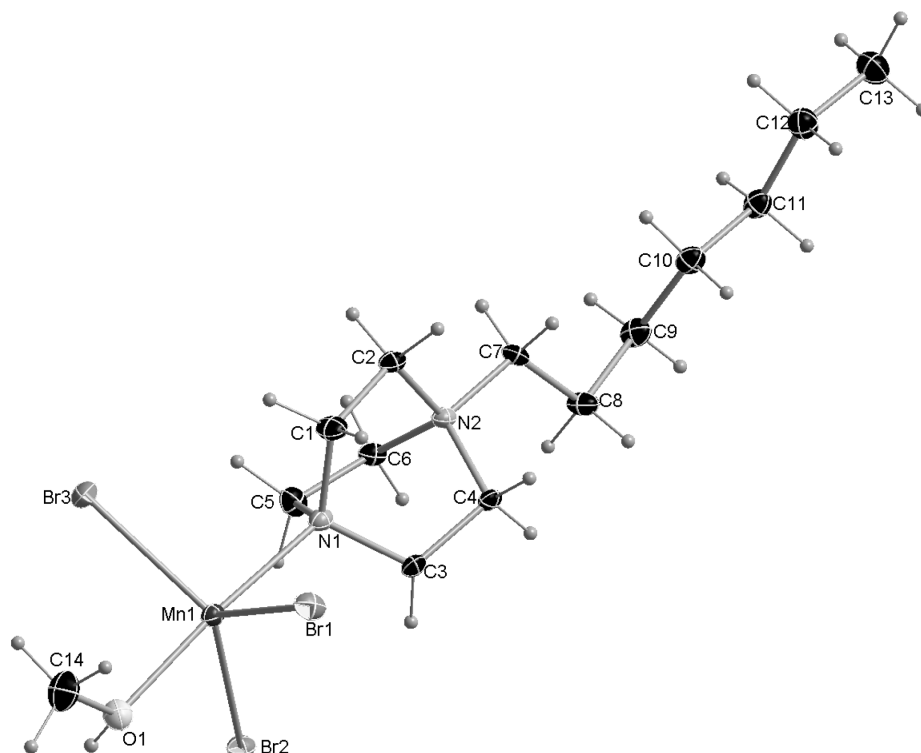


Abb. A-84: ORTEP-Plot von [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-51: Kristallographische Daten von [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeOH)Mn].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> Br <sub>3</sub> MnN <sub>2</sub> O; 538,08
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,679(2); 11,273(2); 11,739(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	69,483(5); 83,680(5); 68,621(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1001,5(3); 2
2θ-Bereich [°]	4,6 – 65,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	6,65; 1,784
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	42768; 7276; 0,064
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	197; 1,04
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0313; 0,0478
R1; wR2 (gesamt)	0,0644; 0,0536
Wichtungsfaktoren A; B	0,0131; 0,1961
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,80; -0,74

A.4.48 [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]

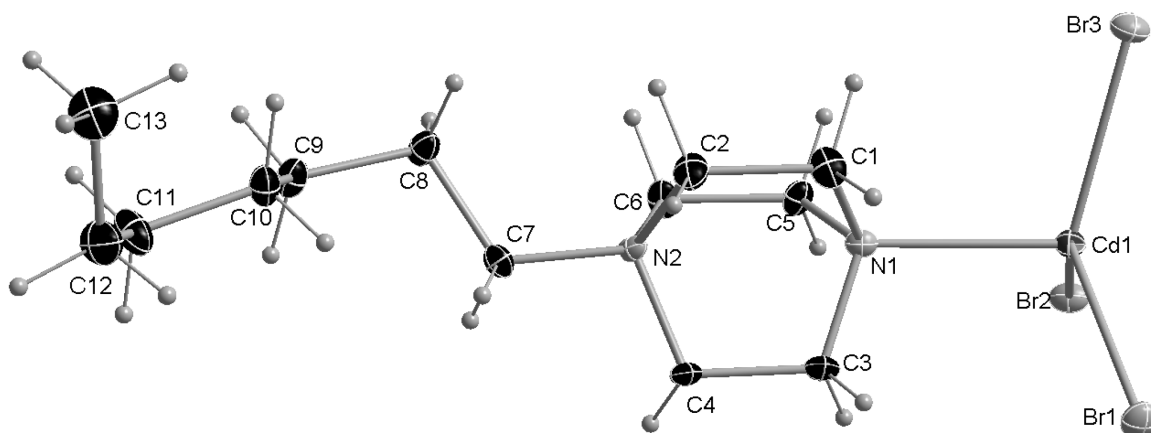
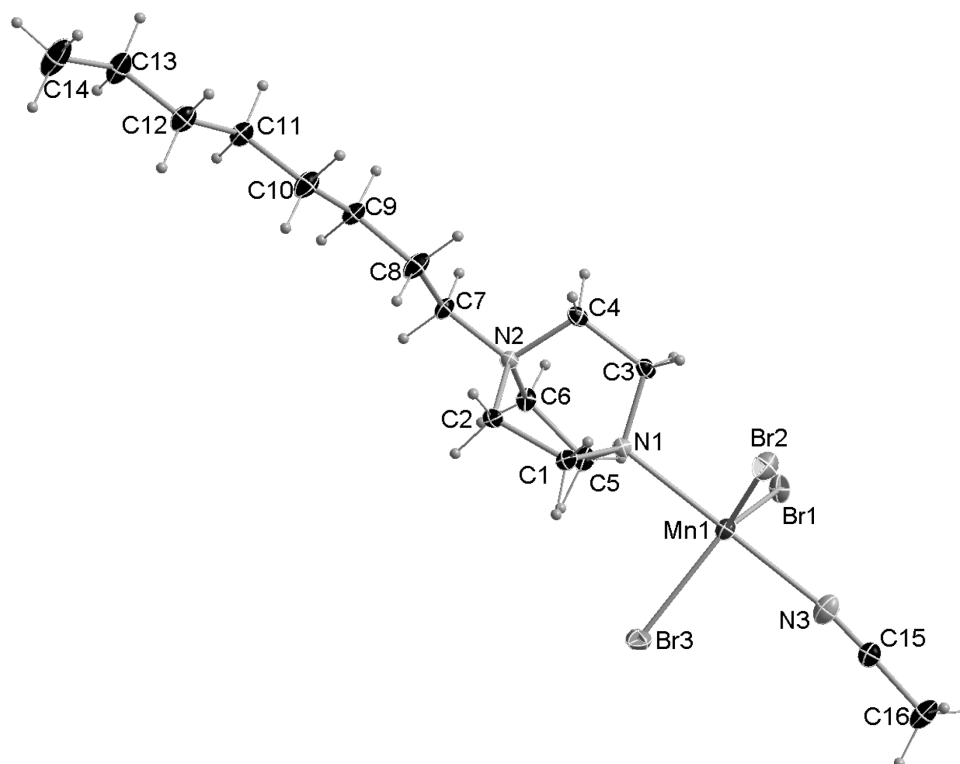


Abb. A-85: ORTEP-Plot von [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-52: Kristallographische Daten von [(HeptylDABCO)Br<sub>3</sub>Cd].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> Br <sub>3</sub> CdN <sub>2</sub> ; 563,49
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12,366(1); 9,226(1); 16,118(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 96,649(4); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1826,4; 4
2θ-Bereich [°]	5 – 60
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	7,75; 2,049
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	76599; 5336; 0,082
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	174; 1,11
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0306; 0,0562
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0497; 0,0606
Wichtungsfaktoren A; B	0,0174; 3,6345
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,02; -0,76

A.4.49 [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeCN)Mn]


**Abb. A-86:** ORTEP-Plot von [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeCN)Mn]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

**Tab. A-53:** Kristallographische Daten von [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>(MeCN)Mn].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>3</sub> MnN <sub>3</sub> ; 561,11
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,3123(7); 13,314(1); 19,978(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 92,205(3); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2209,2(3); 4
2θ-Bereich [°]	5,2 – 60
μ [mm <sup>-1</sup> ]; ρ <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	6,03; 1,687
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	84918; 6451; 0,061
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	210; 1,06
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0270; 0,0485
R1; wR2 (gesamt)	0,0447; 0,0533
Wichtungsfaktoren A; B	0,0151; 2,5213
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,58; -0,61

A.4.50 [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>Co] · MeOH

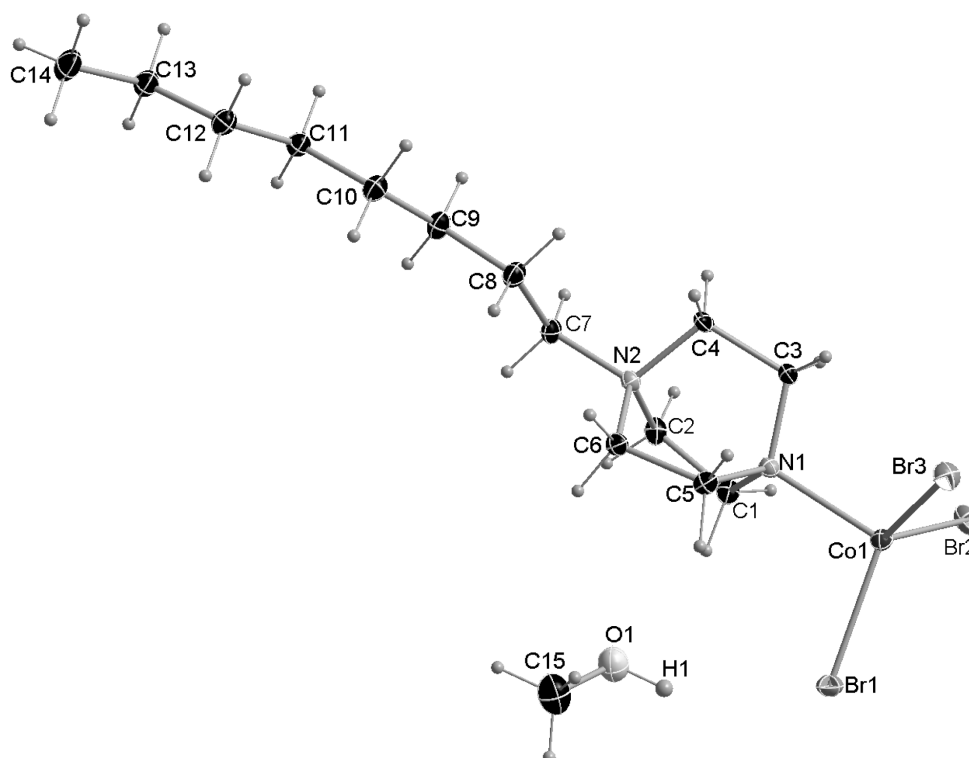


Abb. A-87: ORTEP-Plot von [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>Co] · MeOH. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-54: Kristallographische Daten von [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>Co] · MeOH.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> Br <sub>3</sub> CoN <sub>2</sub> O; 556,09
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> ; Nr. 14 (Stellung 1)
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,616(2); 12,207(2); 19,987(4)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 91,798(6); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2101,1(6); 4
2θ-Bereich [°]	5,2 – 70,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	6,53; 1,758
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	117873; 9245; 0,044
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	206; 1,09
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0246; 0,0438
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0356; 0,0462
Wichtungsfaktoren A; B	0,0107; 1,6653
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,72; -0,51

A.4.51 [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni]

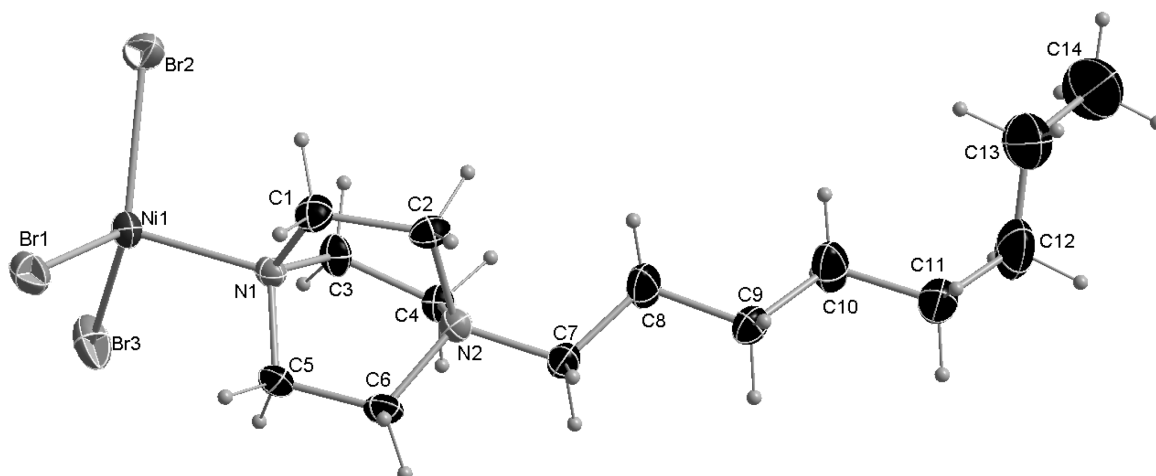


Abb. A-88: ORTEP-Plot von [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-55: Kristallographische Daten von [(OctylDABCO)Br<sub>3</sub>Ni].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Br <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Ni; 523,83
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> ; Nr. 19
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,2670(9); 12,468(1); 19,213(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1980,3(4); 4
2θ-Bereich [°]	5,4 – 60,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	7,04; 1,757
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	68075; 5819; 0,072
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	183; 1,14
R1; <i>w</i> R2 ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0340; 0,0636
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0534; 0,0701
Wichtungsfaktoren A; B	0,0261; 1,0851
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,01; -0,57

A.4.52 [(DodecylDABCO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>Co]

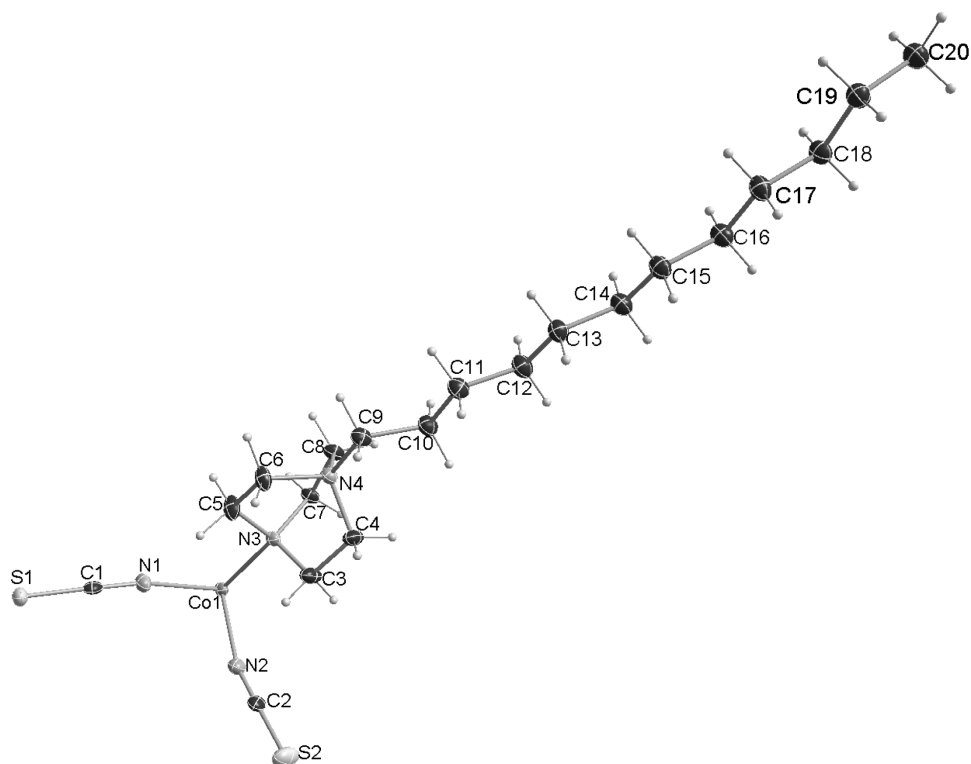


Abb. A-89: ORTEP-Plot von [(DodecylDABCO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>Co]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-56: Kristallographische Daten von [(DodecylDABCO)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>Co].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>40</sub> H <sub>74</sub> CoN <sub>8</sub> S <sub>4</sub> ; 854,24
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; <i>P</i> $\bar{1}$ ; Nr. 2
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	7,484(1); 8,587(1); 18,523(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	83,782(4); 81,868(4); 71,189(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1112,9(2); 1
2θ-Bereich [°]	5,4 – 61
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	0,61; 1,275
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	35032; 6802; 0,084
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	241; 1,04
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0489; 0,0927
R1; wR2 (gesamt)	0,0932; 0,1065
Wichtungsfaktoren A; B	0,0379; 0,2848
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,53; -0,65

A.4.53 (DodecylDABCO-H)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O] · MeCN

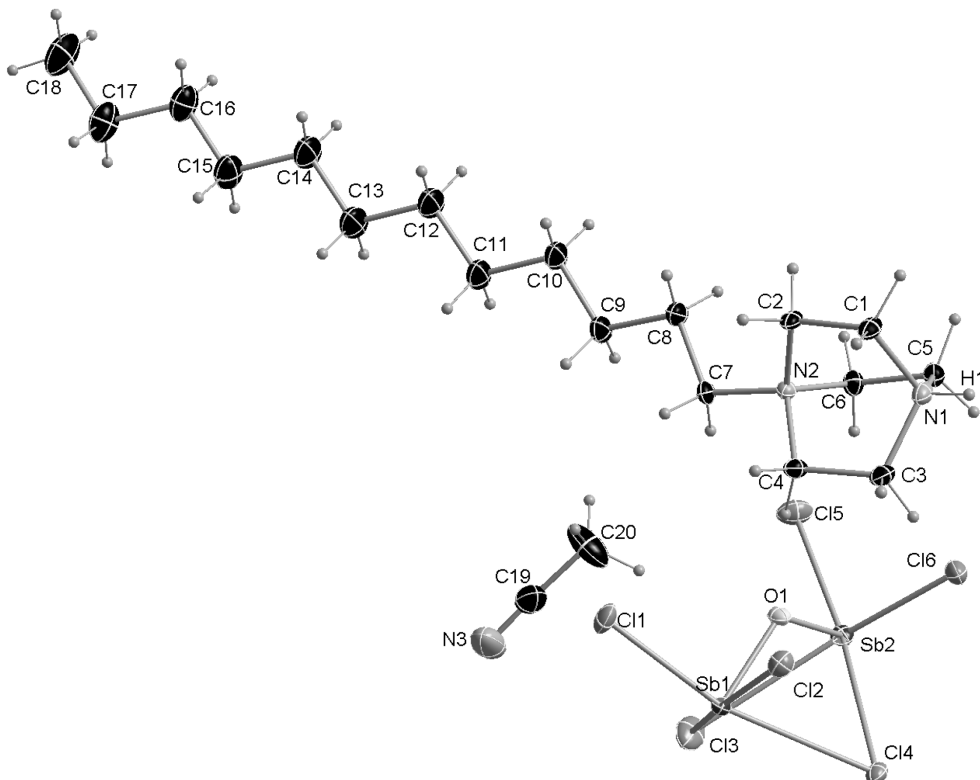
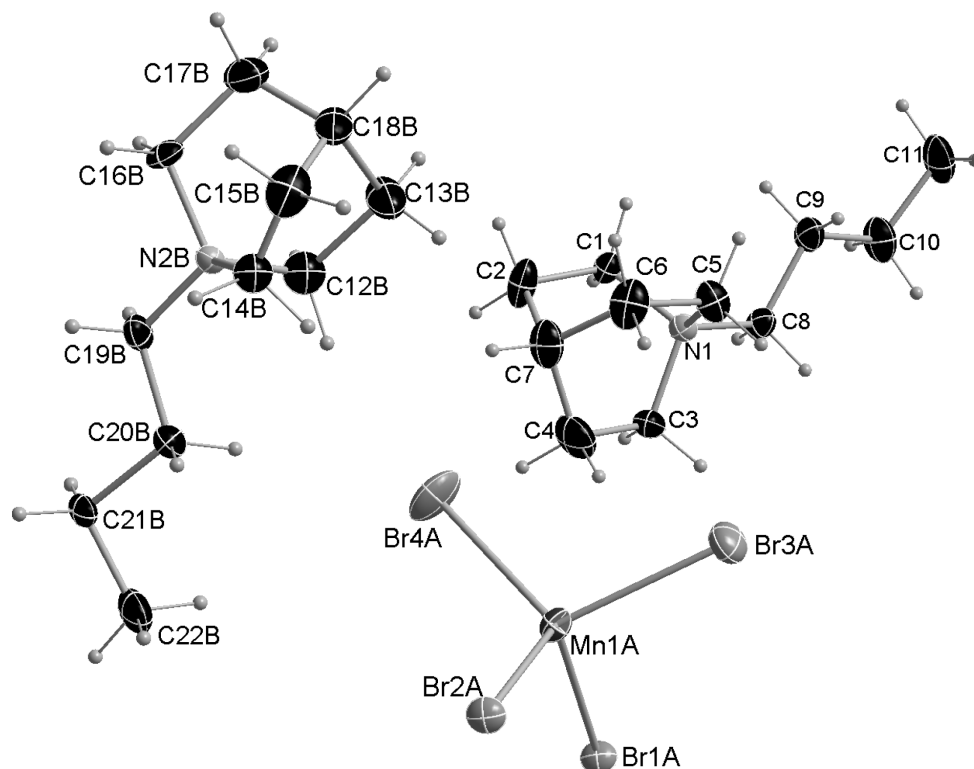


Abb. A-90: ORTEP-Plot von (DodecylDABCO-H)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O] · MeCN. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-57: Kristallographische Daten von (DodecylDABCO-H)[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>O] · MeCN.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>3</sub> OSb <sub>2</sub> ; 795,76
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
$a$ ; $b$ ; $c$ [Å]	8,7784(6); 10,7599(5); 18,356(1)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	79,668(3); 87,139(3); 68,328(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	1584,8(2); 2
$2\theta$ -Bereich [°]	4,6 – 69,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	2,20; 1,668
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	91150; 13382; 0,042
Parameter; GooF on $F^2$	298; 1,02
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0263; 0,0486
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0445; 0,0530
Wichtungsfaktoren A; B	0,0177; 1,2356
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,18; -0,79

A.4.54 (ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>]

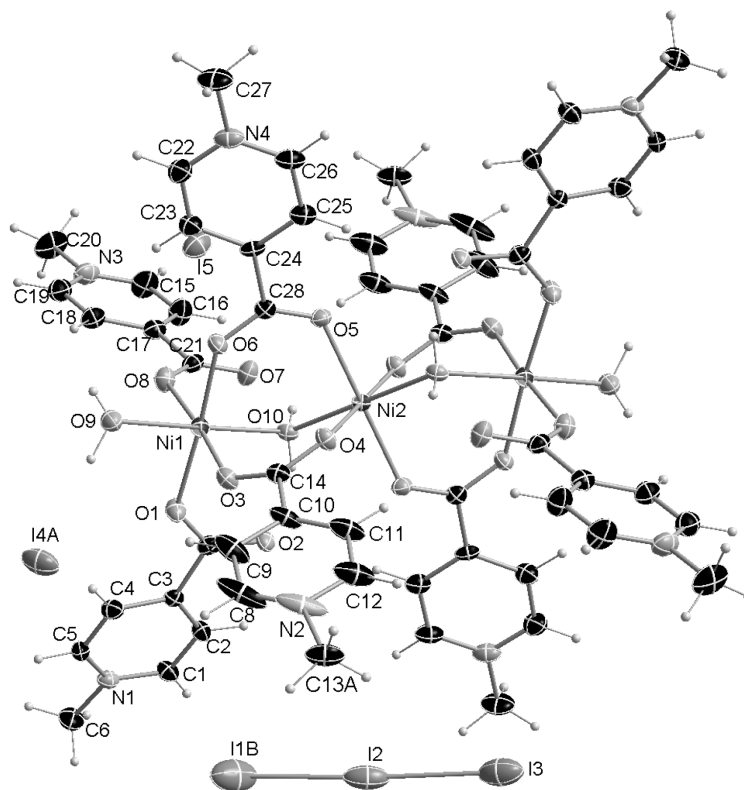


**Abb. A-91:** ORTEP-Plot von (ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die auf zwei Lagen fehlgeordneten Atome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tab. A-58:** Kristallographische Daten von (ButylABCO)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> Br <sub>4</sub> MnN <sub>2</sub> ; 711,17
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	9,972(2); 10,571(1); 15,830(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90,197(7); 107,841(7); 117,018(7)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1395,0(3); 2
2θ-Bereich [°]	4,4 – 60
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	6,22; 1,693
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	58553; 7998; 0,033
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	390; 1,11
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0361; 0,0910
R1; wR2 (gesamt)	0,0428; 0,0937
Wichtungsfaktoren A; B	0,0231; 5,3654
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,76; -0,54

A.4.55  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_4(1\text{-M-Pyr-4-Carb})_8](\text{I}_3)_2(\text{I})_4 \cdot 0,72 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{MeCN}$



**Abb. A-92:** ORTEP-Plot von  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_4(1\text{-M-Pyr-4-Carb})_8](\text{I}_3)_2(\text{I})_4 \cdot 0,72 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{MeCN}$ . Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Die *co*-kristallinen Lösungsmittel (MeCN und  $\text{H}_2\text{O}$ ) sowie die auf zwei Lagen fehlgeordneten Atomen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tab. A-59:** Kristallographische Daten von  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_4(1\text{-M-Pyr-4-Carb})_8](\text{I}_3)_2(\text{I})_4 \cdot 0,72 \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{MeCN}$ .

Summenformel; Molmasse [g/mol]	$\text{C}_{68}\text{H}_{83,45}\text{I}_{10}\text{N}_{14}\text{Ni}_3\text{O}_{20,72}$ ; 2873,65
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
$a$ ; $b$ ; $c$ [Å]	11,9814(8); 13,9254(9); 14,538(1)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	83,606(3); 85,510(3); 81,749(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	2380,8(3); 1
$2\theta$ -Bereich [°]	4,4 – 50
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{\text{calc}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	3,85; 2,004
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); $R(\text{int})$	59323; 8404; 0,066
Parameter; GooF on $F^2$	562; 1,07
$R1$ ; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0347; 0,0647
$R1$ ; $wR2$ (gesamt)	0,0624; 0,0768
Wichtungsfaktoren A; B	0,0191; 6,7087
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,15; -1,66

A.4.56 (4-Car-1-M-Pyr)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb)

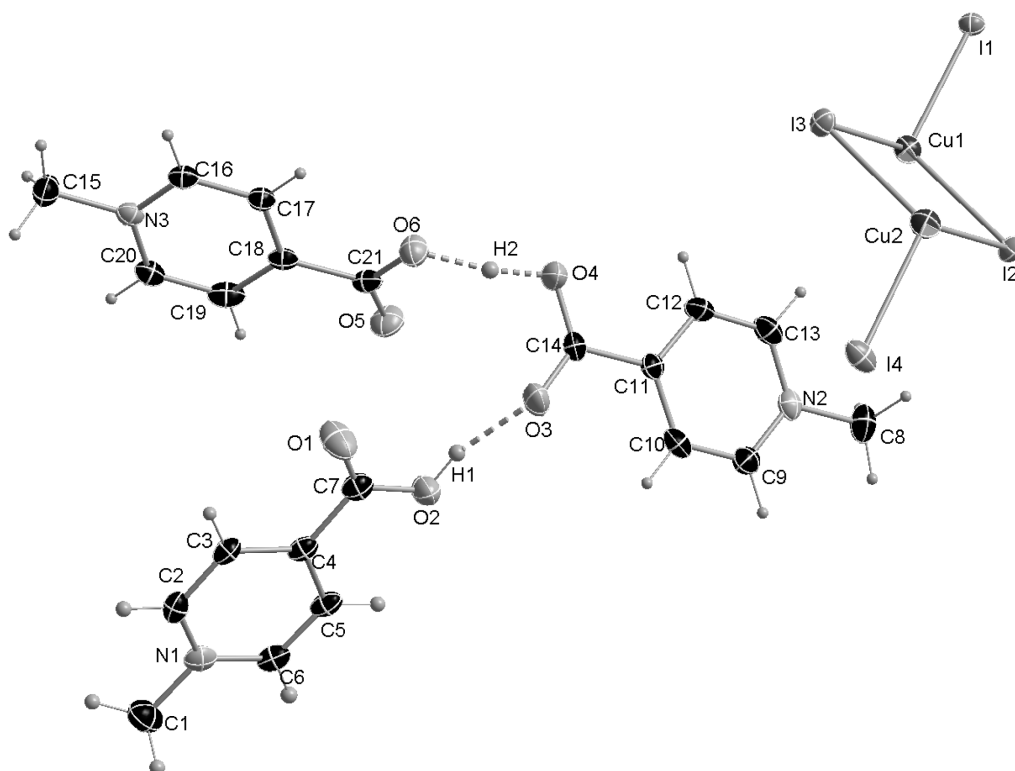


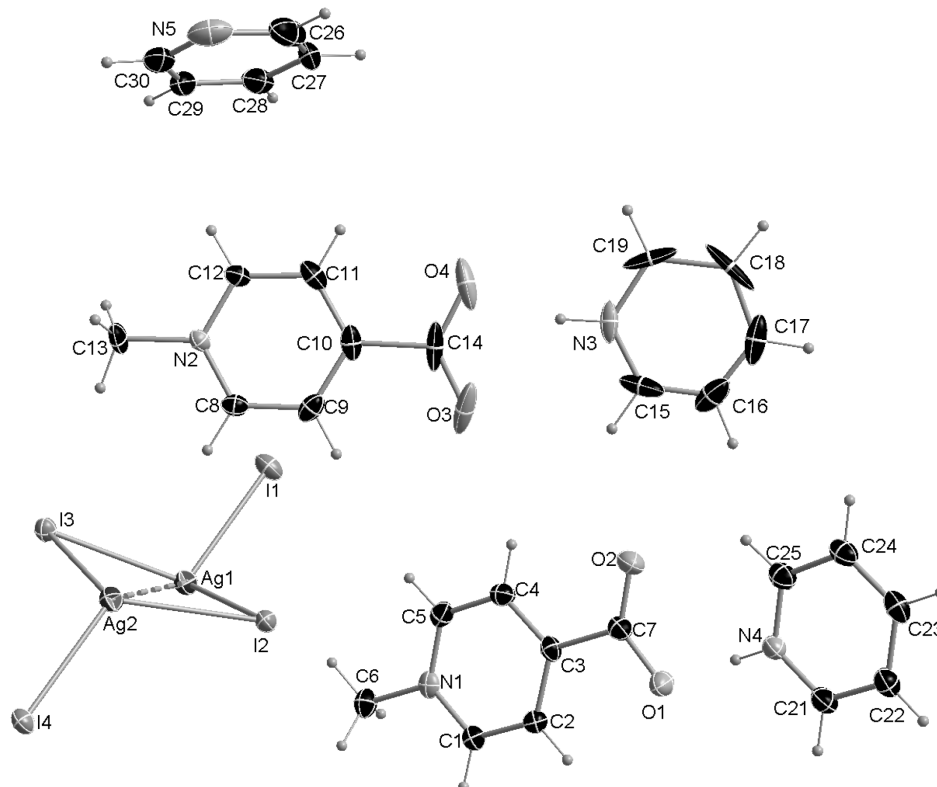
Abb. A-93: ORTEP-Plot von (4-Car-1-M-Pyr)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb). Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-60: Kristallographische Daten von (4-Car-1-M-Pyr)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb).

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ; 1048,10
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>Pn</i> ; Nr. 7
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	6,7188(3); 16,0765(8); 13,9236(7)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 102,529(2); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1468,1(1); 2
2θ-Bereich [°]	5 – 65,2
μ [mm <sup>-1</sup> ]; ρ <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	5,64; 2,371
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	78160; 10342; 0,042
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	345; 1,04
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0222; 0,0473
R1; wR2 (gesamt)	0,0278; 0,0496
Wichtungsfaktoren A; B	0,0147; 2,0441
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,87; -0,68

**A.4.57 (H-Pyr)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · 2 (1-M-Pyr-4-Carb) · Pyr**

Das Pyridinium um N3 ist stark verzerrt, sodass checkcif ein Alert A produziert. Dennoch wird die Verbindung in dieser Arbeit diskutiert, da sie ansonsten niedrige Fehlerwerte aufweist.

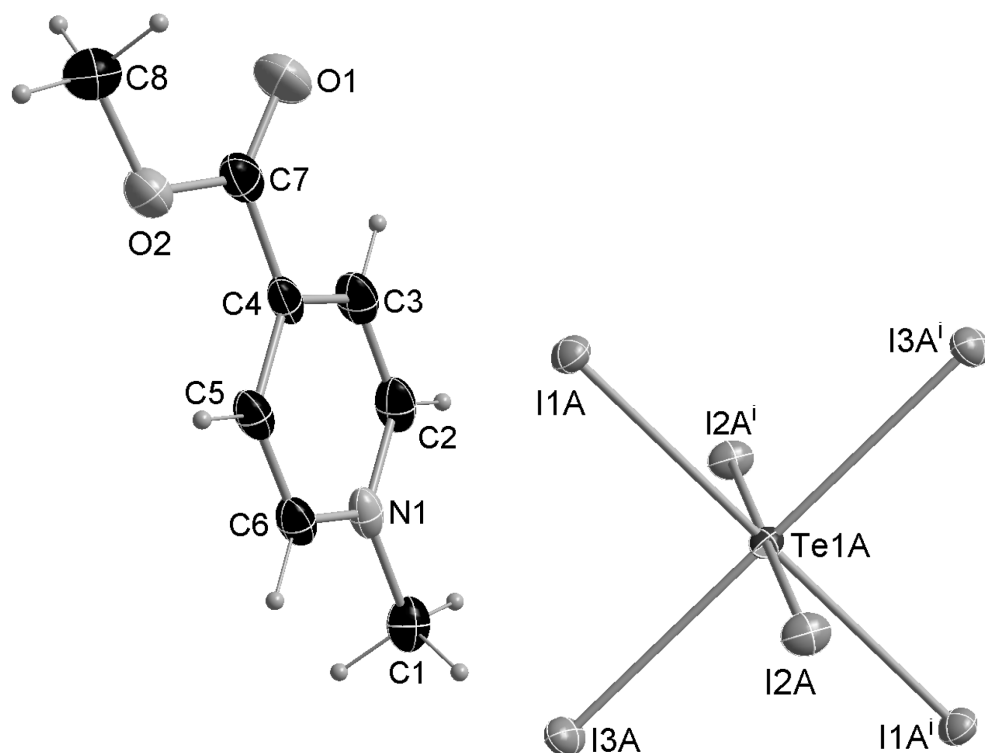


**Abb. A-94:** ORTEP-Plot von (H-Pyr)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · 2 (1-M-Pyr-4-Carb) · Pyr. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

**Tab. A-61:** Kristallographische Daten von (H-Pyr)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>] · 2 (1-M-Pyr-4-Carb) · Pyr.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ; 1239,95
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> ; Nr. 19
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	6,8182(7); 15,922(2); 33,048(3)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	3587,7(6); 4
2 <i>θ</i> -Bereich [°]	4,6 – 65,2
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	4,51; 2,296
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); <i>R</i> (int)	145740; 13051; 0,041
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	399; 1,06
<i>R</i> 1; <i>wR</i> 2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0225; 0,0559
<i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 (gesamt)	0,0237; 0,0565
Wichtungsfaktoren <i>A</i> ; <i>B</i>	0,0251; 6,1619
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,11; -1,03

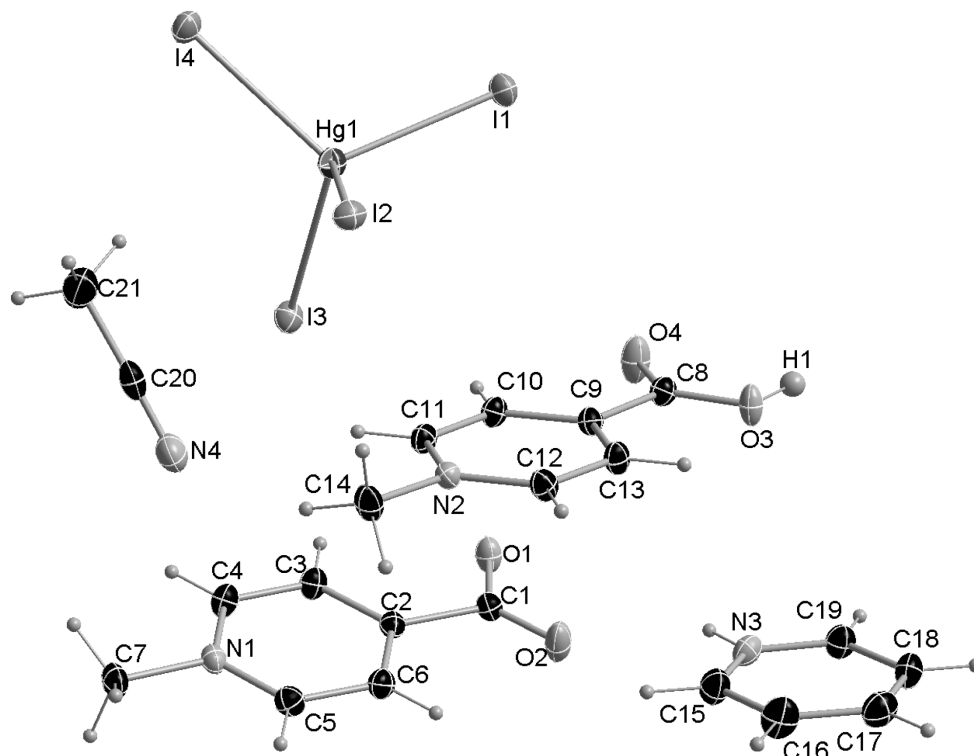
A.4.58 (4-M-Car-1-M-Pyr)<sub>2</sub>[TeI<sub>6</sub>] · 0,33 H<sub>2</sub>O



**Abb. A-95:** ORTEP-Plot von (4-M-Car-1-M-Pyr)<sub>2</sub>[TeI<sub>6</sub>] · 0,33 H<sub>2</sub>O. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das *co*-kristalline Wasser ist nicht dargestellt. Das Anion ist auf mehreren Lagen fehlgeordnet, zur besseren Übersichtlichkeit ist nur eine Lage dargestellt.

**Tab. A-62:** Kristallographische Daten von (4-M-Car-1-M-Pyr)<sub>2</sub>[TeI<sub>6</sub>] · 0,33 H<sub>2</sub>O.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>16</sub> H <sub>20,67</sub> I <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4,33</sub> Te; 1199,34
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Trigonal; $R\bar{3}$ ; Nr. 148
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	18,912(1), 18,912(1); 21,429(2)
<i>a</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 120
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	6637(1); 9
2 <i>θ</i> -Bereich [°]	4,4 – 65,4
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	7,22; 2,700
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	129837; 5419; 0,032
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	167; 1,16
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0183; 0,0360
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0233; 0,0379
Wichtungsfaktoren A; B	0,0083; 40,7795
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	2,45; -1,03

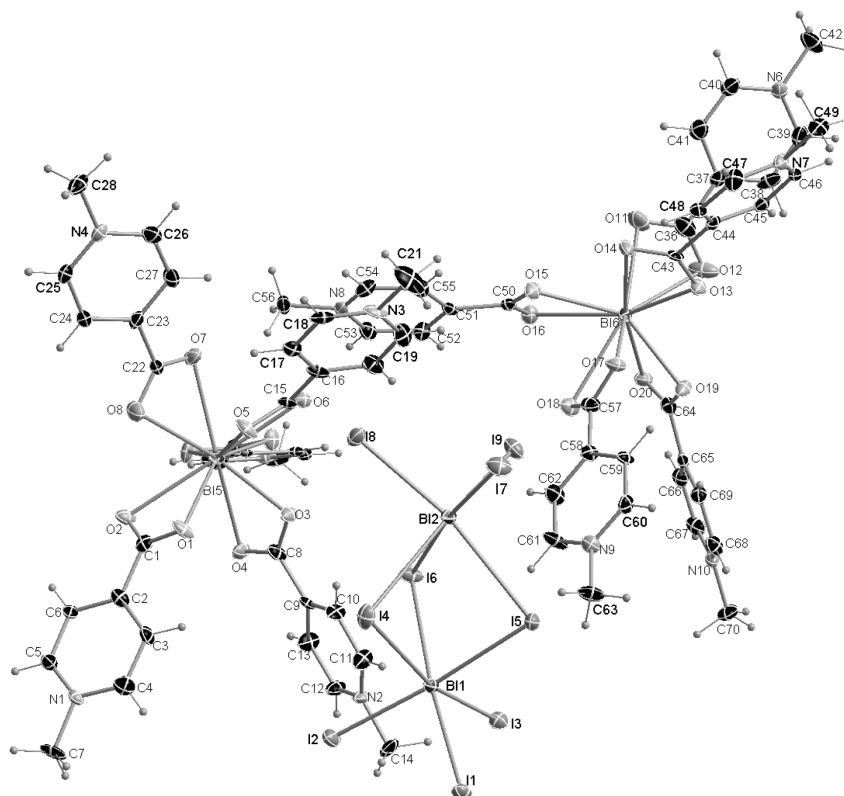
A.4.59 (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb) · MeCN


**Abb. A-96:** ORTEP-Plot von (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb) · MeCN. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

**Tab. A-63:** Kristallographische Daten von (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI<sub>4</sub>] · (1-M-Pyr-4-Carb) · MeCN.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> HgI <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ; 1104,63
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; <i>P</i> $\bar{1}$ ; Nr. 2
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	8,3555(4); 10,3772(5); 18,999(1)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	97,816(2); 94,564(2); 112,449(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1492,8(1); 2
$2\theta$ -Bereich [°]	5,4 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	9,24; 2,458
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	76953; 10817; 0,038
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	319; 1,08
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0208; 0,0384
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0273; 0,0401
Wichtungsfaktoren A; B	1; 2,6032
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,00; -0,93

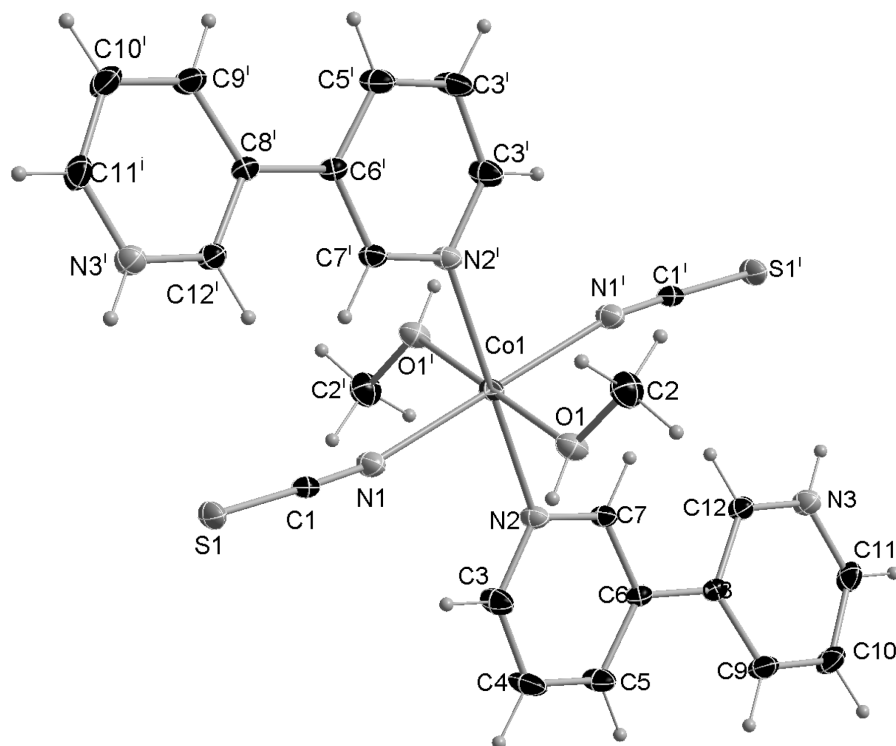
A.4.60 [Bi(1-M-Pyr-4-Carb)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sub>2</sub> · 2 MeOH



**Abb. A-97:** ORTEP-Plot von [Bi(1-M-Pyr-4-Carb)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sub>2</sub> · 2 MeOH. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Das *co*-kristalline MeOH und eine [Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]-Einheit sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tab. A-64:** Kristallographische Daten von [Bi(1-M-Pyr-4-Carb)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sub>2</sub> · 2 MeOH.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>72</sub> H <sub>78</sub> Bi <sub>6</sub> I <sub>18</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> ; 4973,52
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; <i>P</i> 1; Nr. 1
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	13,0585(6); 14,9470(6); 15,4619(7)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	92,311(1); 103,257(2); 91,084(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2933,9(2); 1
2θ-Bereich [°]	4,2 – 50
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	13,64; 2,815
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	115361; 20235; 0,045
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1168; 0,92
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0199; 0,0432
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0226; 0,0440
Wichtungsfaktoren A; B	0; 0
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,19; -0,70

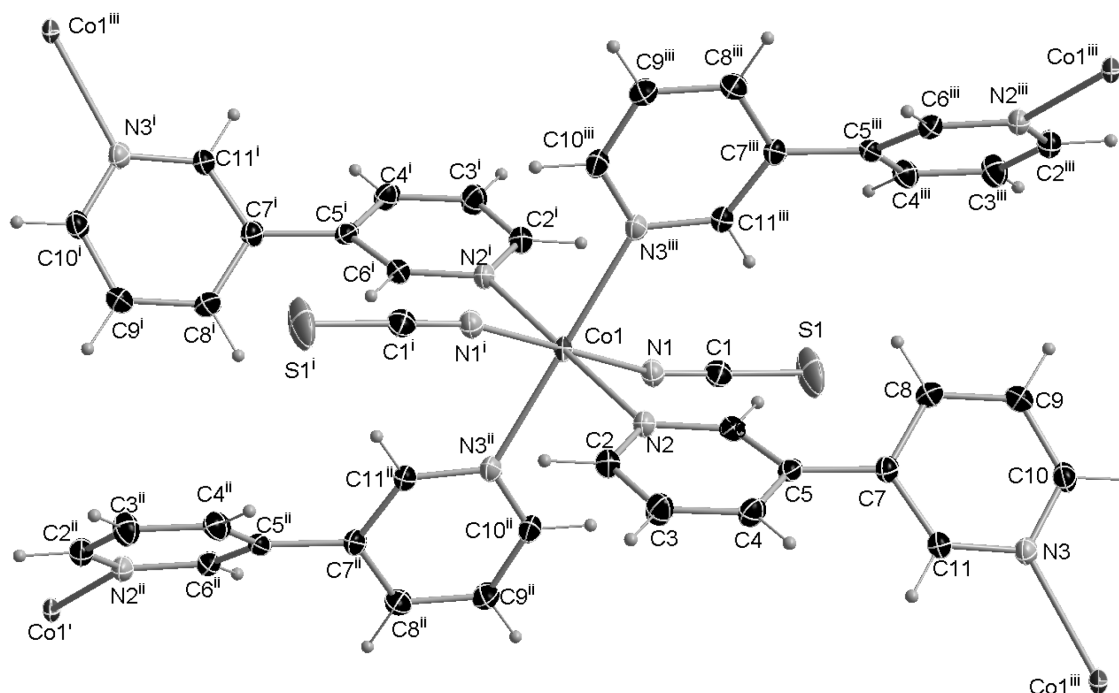
A.4.61 [(3,3'-Bipyridin-3-ium)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>Co]


**Abb. A-98:** ORTEP-Plot von [(3,3'-Bipyridin-3-ium)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>Co]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+1, -y+2, -z+1$ .

**Tab. A-65:** Kristallographische Daten von [(3,3'-Bipyridin-3-ium)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>Co].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ; 551,54
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
$a; b; c$ [Å]	8,2180(5); 8,9641(5); 9,0348(5)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	97,980(2); 97,045(2); 110,897(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	605,01(6); 1
$2\theta$ -Bereich [°]	4,6 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	0,91; 1,514
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	35805; 4419; 0,063
Parameter; GooF on $F^2$	163; 1,01
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0362; 0,0699
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0646; 0,0782
Wichtungsfaktoren A; B	0,0277; 0,4101
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,48; -0,41

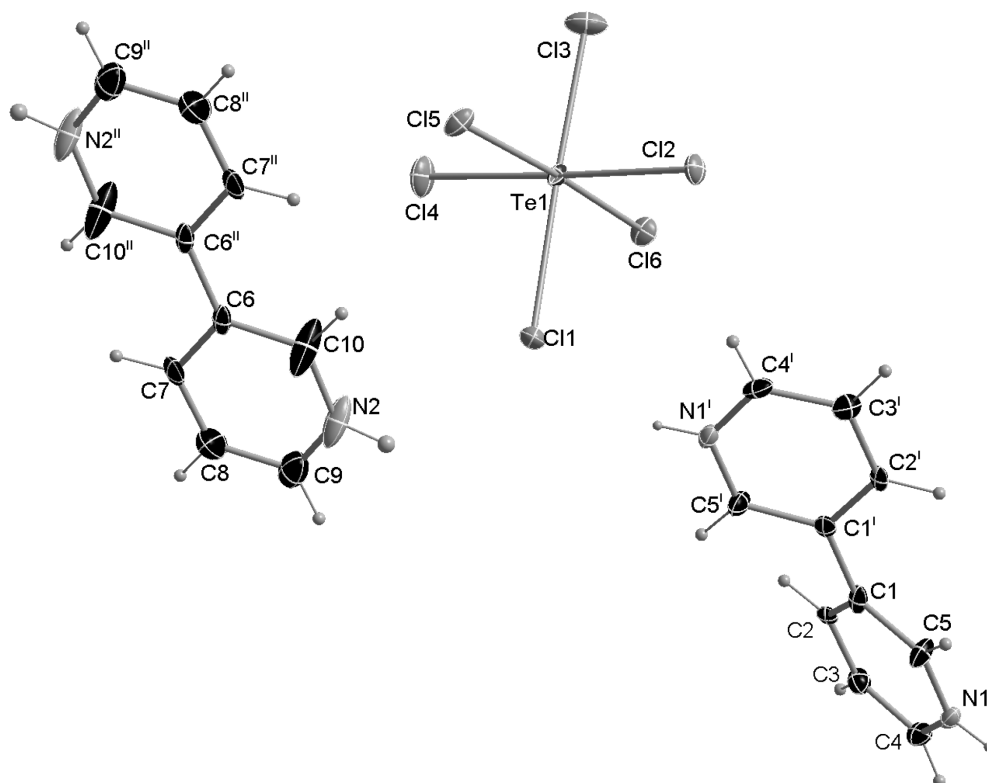
A.4.62  $n[(3,3'\text{-Bipyridin})_4(\text{NCS})_2\text{Co}]$



**Abb. A-99:** ORTEP-Plot von  $n[(3,3'\text{-Bipyridin})_4(\text{NCS})_2\text{Co}]$ . Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren: i =  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; ii =  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; iii =  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ .

**Tab. A-66:** Kristallographische Daten von  $n[(3,3'\text{-Bipyridin})_4(\text{NCS})_2\text{Co}]$ .

Summenformel; Molmasse [g/mol]	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{CoN}_6\text{S}_2$ ; 487,46
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; $P2_1/n$ ; Nr. 14 (Stellung 2)
$a; b; c$ [Å]	8,538(2); 9,185(2); 14,091(3)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 94,126(8); 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; Z	1102,1(8); 2
$2\theta$ -Bereich [°]	6,6 – 50
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{\text{calc}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	0,98; 1,469
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	24494; 1929; 0,067
Parameter; GooF on $F^2$	142; 1,03
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0271; 0,0638
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0357; 0,0679
Wichtungsfaktoren A; B	0,0253; 0,9194
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,29; -0,27

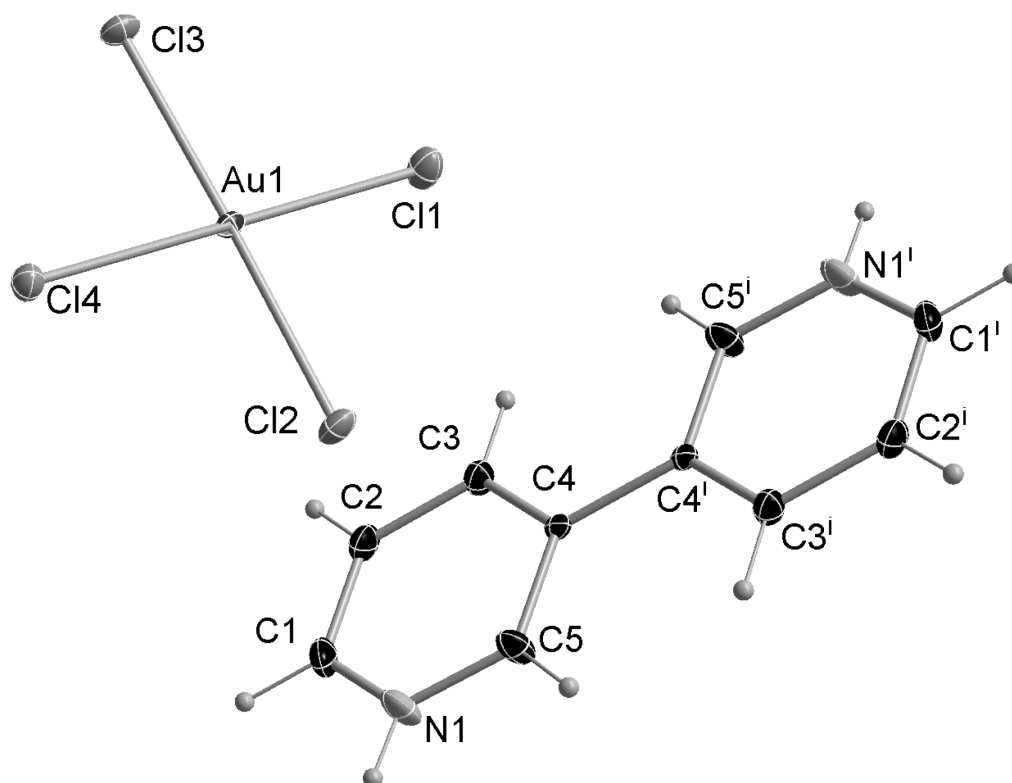
A.4.63 (3,3'-Bipyridinium)[TeCl<sub>6</sub>]


**Abb. A-100:** ORTEP-Plot von (3,3'-Bipyridinium)[TeCl<sub>6</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = -x+1, y, z+1$ ;  $ii = -x+1/2, -y+1/2, -z+1$ .

**Tab. A-67:** Kristallographische Daten von (3,3'-Bipyridinium)[TeCl<sub>6</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Te; 498,50
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; C2/c; Nr. 15
$a; b; c$ [Å]	34,870(2); 7,1110(5); 13,5222(9)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 109,879(4); 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; Z	3153,2(4); 8
$2\theta$ -Bereich [°]	5,0 – 56
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	2,85; 2,100
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	61003; 3814; 0,046
Parameter; GooF on $F^2$	174; 1,44
R1; wR2( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0,0489; 0,1134
R1; wR2 (gesamt)	0,0534; 0,1148
Wichtungsfaktoren A; B	0; 85,9772
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	2,36; -1,98

A.4.64 (3,3'-Bipyridinium)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

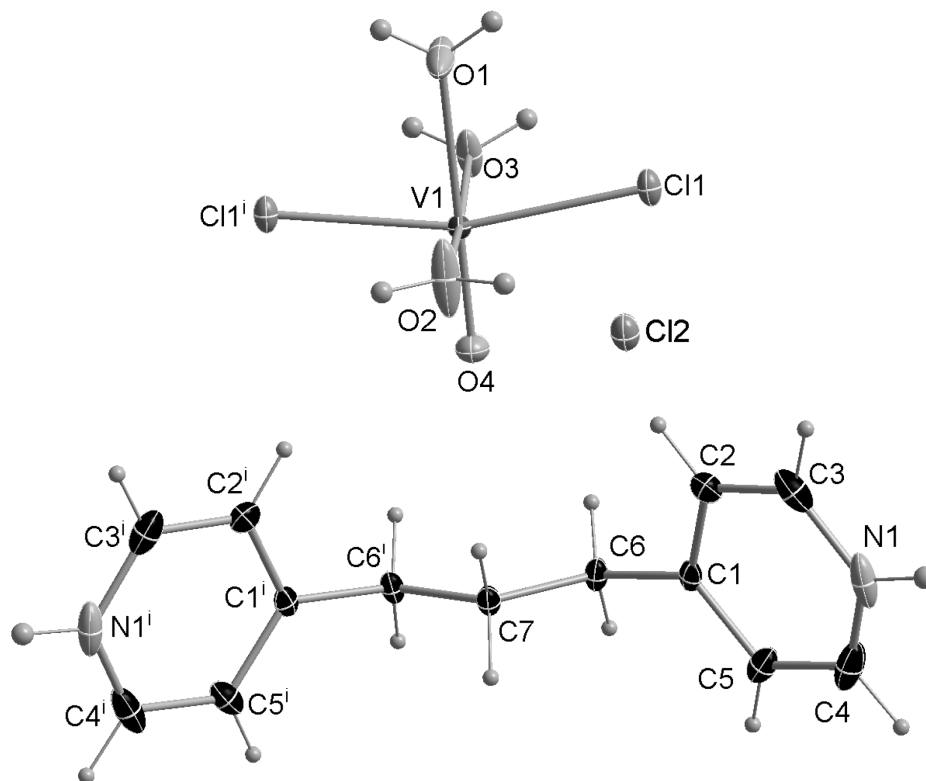


**Abb. A-101:** ORTEP-Plot von (3,3'-Bipyridinium)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+1, -y, -z$ .

**Tab. A-68:** Kristallographische Daten von (3,3'-Bipyridinium)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> AuCl <sub>4</sub> N; 417,87
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
$a; b; c$ [Å]	6,9410(4); 7,8939(4); 8,6536(4)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	91,279(2); 95,878(2); 97,582(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	467,22(4); 2
$2\theta$ -Bereich [°]	6,0 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	16,71; 2,970
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	22449; 3380; 0,041
Parameter; GooF on $F^2$	104; 1,14
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0177; 0,0418
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0194; 0,0424
Wichtungsfaktoren A; B	0,0175; 0,4594
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,07; -2,15

A.4.65  $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (4,4'\text{-Trimethyldipyridinium})\text{Cl}_2$

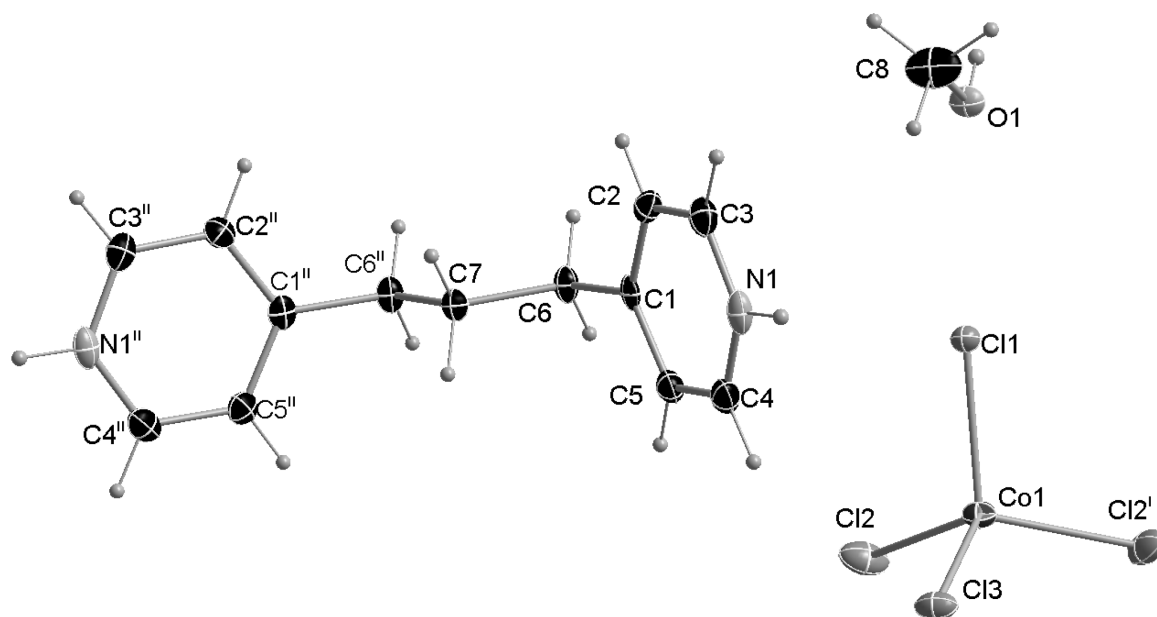


**Abb. A-102:** ORTEP-Plot von  $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})\text{Cl}_2$ . Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieeoperatoren:  $i = x, -y+1/2, z$ .

**Tab. A-69:** Kristallographische Daten von  $[\text{VOCl}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (4,4'\text{-Trimeth-di-Pyr})\text{Cl}_2$ .

Summenformel; Molmasse [g/mol]	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{V}$ ; 463,06
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Pnma</i> ; Nr. 62
$a; b; c$ [Å]	8,4343(6); 17,905(1); 12,888(1)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 90; 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	1946,2(2); 4
$2\theta$ -Bereich [°]	4,6 – 65,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{\text{calc}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,07; 1,580
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); $R(\text{int})$	101683; 3649; 0,079
Parameter; GooF on $F^2$	134; 1,02
$R1$ ; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0299; 0,0604
$R1$ ; $wR2$ (gesamt)	0,0464; 0,0663
Wichtungsfaktoren A; B	0,0254; 1,411
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,70; -0,69

A.4.66 (4,4'-Trimethyldipyridinium)[CoCl<sub>4</sub>] · MeOH



**Abb. A-103:** ORTEP-Plot von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[CoCl<sub>4</sub>] · MeOH. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x+1, y, z$ ;  $ii = -x, y, z$ .

**Tab. A-70:** Kristallographische Daten von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[CoCl<sub>4</sub>] · MeOH.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> CoN <sub>2</sub> O; 433,05
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub> ; Nr. 36
$a; b; c$ [Å]	13,550(2); 15,186(2); 9,095(1)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 90; 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]; $Z$	1871,5(4); 4
$2\theta$ -Bereich [°]	6,0 – 55,2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1,48; 1,537
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	36096; 2232; 0,065
Parameter; GooF on $F^2$	118; 1,04
R1; $wR2(F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0213; 0,0451
R1; $wR2$ (gesamt)	0,0243; 0,0461
Wichtungsfaktoren A; B	0,0253; 0,5785
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,45; -0,43

A.4.67 (4,4'-Trimethyldipyridinium)<sub>2</sub>[SnCl<sub>3</sub>]<sub>4</sub>

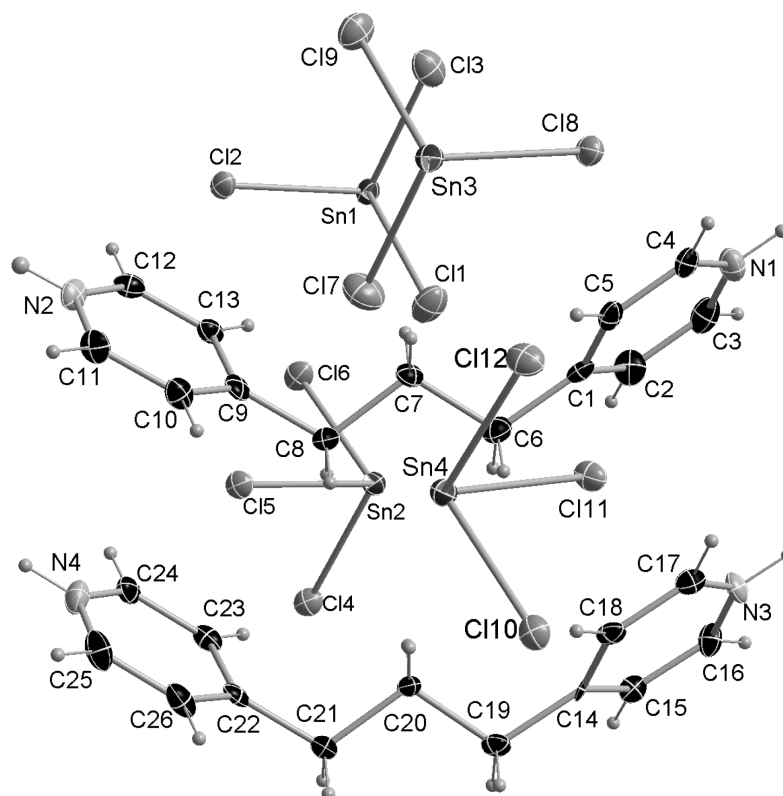
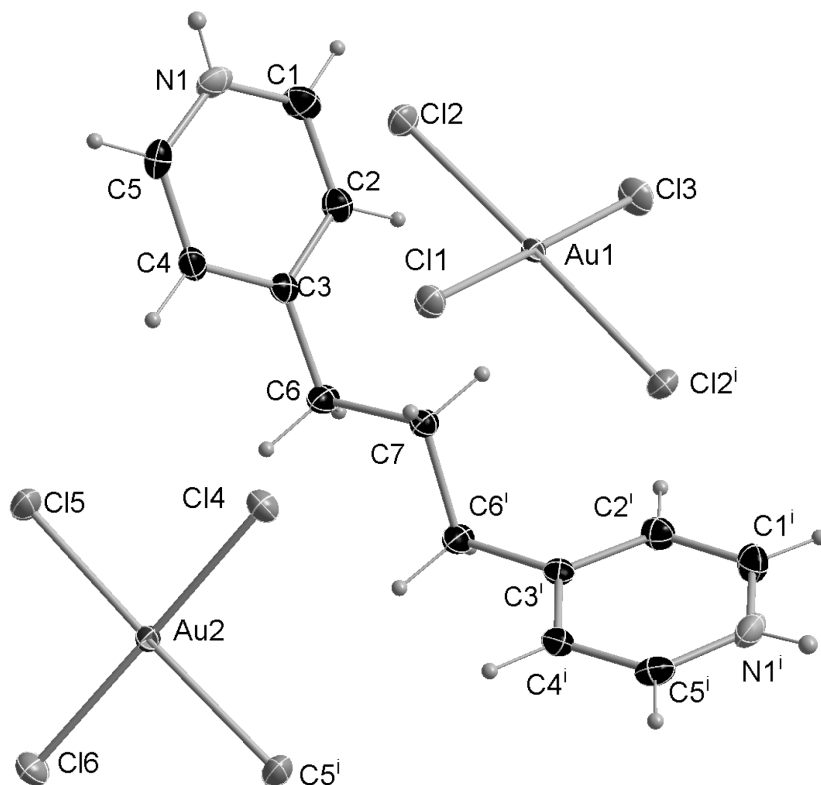


Abb. A-104: ORTEP-Plot von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)<sub>2</sub>[SnCl<sub>3</sub>]<sub>4</sub>. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-71: Kristallographische Daten von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)<sub>2</sub>[SnCl<sub>3</sub>]<sub>4</sub>.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> ; 1300,71
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; <i>P</i> $\bar{1}$ ; Nr. 2
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	9,0788(4); 11,3170(8); 21,583(1)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	75,706(2); 78,010(2); 78,237(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	2074,6(2); 2
2 $\theta$ -Bereich [°]	4,6 – 50
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	3,14; 2,082
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	72311; 7296; 0,076
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	418; 1,02
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0363; 0,0592
R1; wR2 (gesamt)	0,0718; 0,0680
Wichtungsfaktoren A; B	0,0118; 12,9936
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,63; -0,84

A.4.68 (4,4'-Trimethyldipyridinium)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

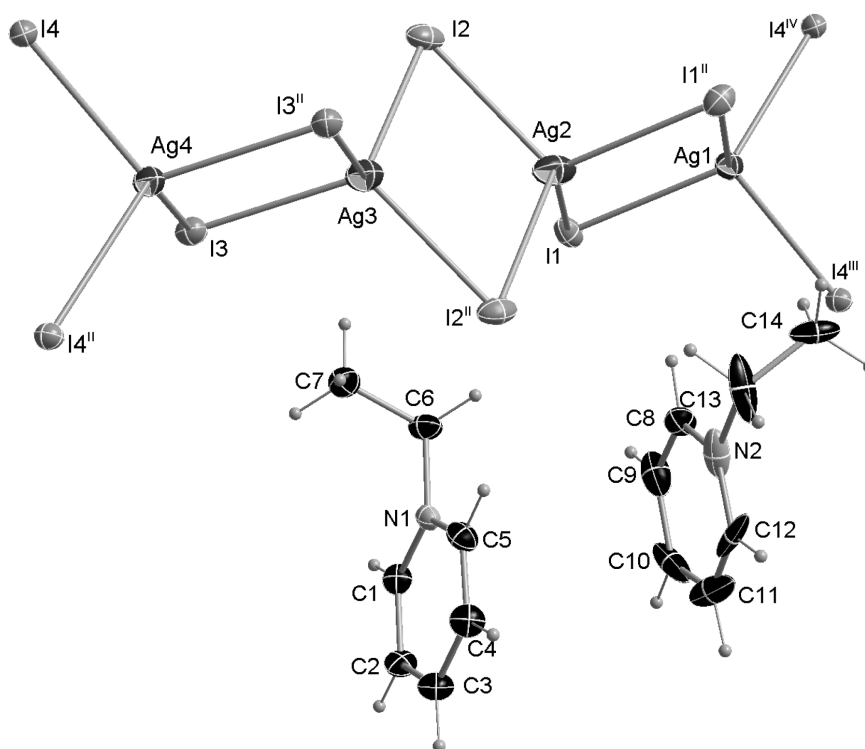


**Abb. A-105:** ORTEP-Plot von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Verwendete Symmetrieoperatoren:  $i = -x, -y+1/2, z$ .

**Tab. A-72:** Kristallographische Daten von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ; 877,81
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Monoklin; <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> ; Nr. 11
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	7,923(1); 14,873(2); 9,419(1)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 102,151(4); 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	1085,1(3); 2
2θ-Bereich [°]	6,0 – 65,4
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	14,40; 2,687
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	56920; 4093; 0,041
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	128; 1,10
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0148; 0,0298
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0199; 0,0311
Wichtungsfaktoren A; B	0,0081; 0,9845
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,89; -1,29

A.4.69 (Ethylpyridinium)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]



**Abb. A-106:** ORTEP-Plot von (Et-Pyr)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt (C10, C11, C12, C13 und C14 mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Verwendete Symmetrieoperatoren: ii =  $-x+1, y, -z+1/2$ , iii =  $-x+1, y+1, -z+1/2$ ; iv =  $x, y+1, z$ .

**Tab. A-73:** Kristallographische Daten von (Et-Pyr)<sub>2</sub>[Ag<sub>2</sub>I<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ; 939,66
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Pbcn</i> ; Nr. 60
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	16,943(2); 14,074(1); 18,393(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	4385,8(8); 8
2θ-Bereich [°]	4,4 – 50
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	7,32; 2,846
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	127340; 3870; 0,028
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	204; 1,23
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0228; 0,0459
R1; wR2 (gesamt)	0,0248; 0,0476
Wichtungsfaktoren A; B	0; 37,6844
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	1,41; -1,58

A.4.70 (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>]

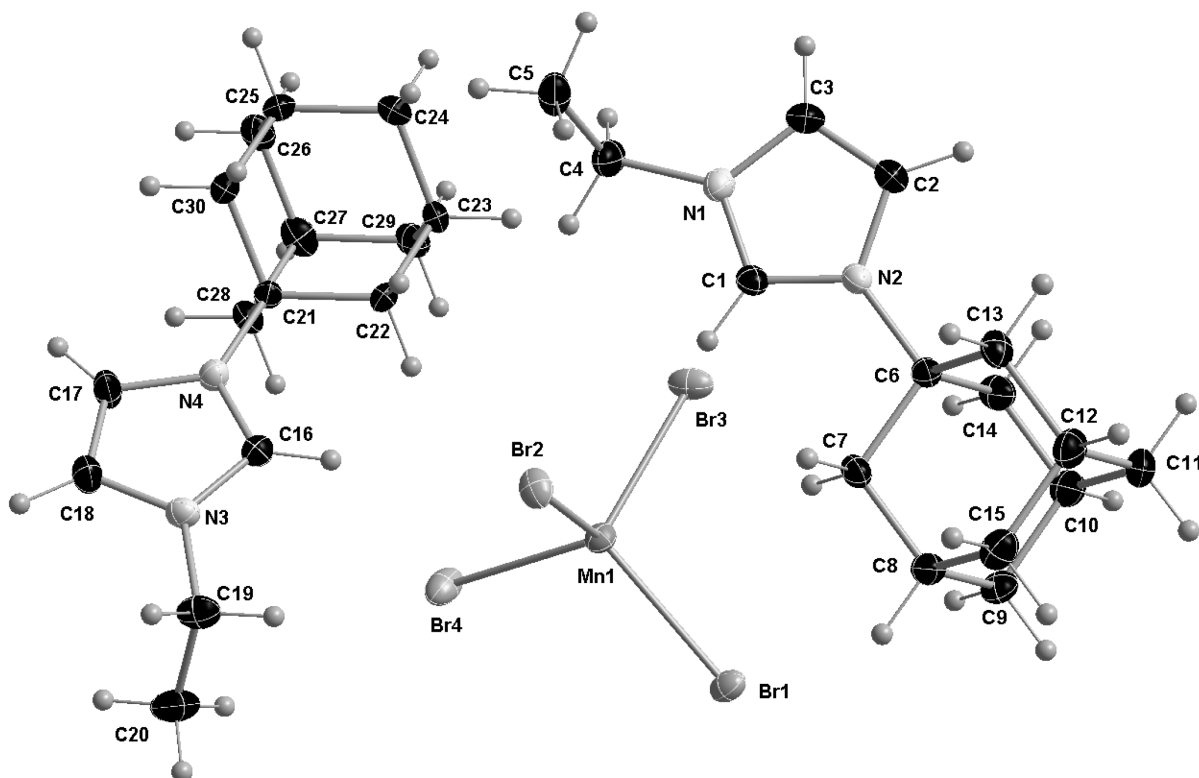
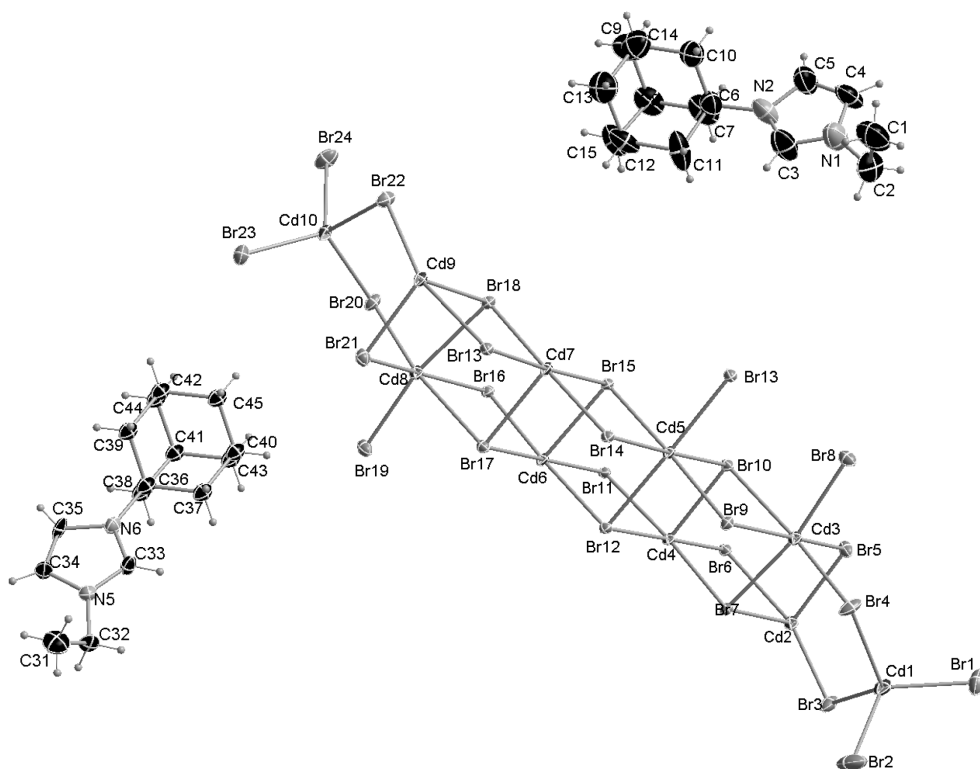


Abb. A-107: ORTEP-Plot von (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>]. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt.

Tab. A-74: Kristallographische Daten von (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)<sub>2</sub>[MnBr<sub>4</sub>].

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> Br <sub>4</sub> MnN <sub>4</sub> ; 837,29
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Orthorhombisch; <i>Pbca</i> ; Nr. 61
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	18,020(1); 18,742(1); 19,740(1)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	6666,6 (7); 8
2θ-Bereich [°]	6,2 – 50
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]; <i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	5,22; 1,668
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	182157; 5883; 0,084
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	354; 1,21
R1; <i>w</i> R2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0269; 0,0581
R1; <i>w</i> R2 (gesamt)	0,0410; 0,0661
Wichtungsfaktoren A; B	0,0237; 8,9922
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	0,72; -0,50

A.4.71 (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)<sub>4</sub>[Cd<sub>10</sub>Br<sub>24</sub>] · MeOH


**Abb. A-108:** ORTEP-Plot von (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)<sub>4</sub>[Cd<sub>10</sub>Br<sub>24</sub>] · MeOH. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 123 K dargestellt. Zwei (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)-Einheiten und das *co*-kristalline MeOH sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tab. A-75:** Kristallographische Daten von (*N*-Ada-*N'*-Et-Im)<sub>4</sub>[Cd<sub>10</sub>Br<sub>24</sub>] · MeOH.

Summenformel; Molmasse [g/mol]	C <sub>61</sub> H <sub>96</sub> Br <sub>24</sub> Cd <sub>10</sub> N <sub>8</sub> O; 3999,29
Kristallsystem; Raumgruppe; Nr.	Triklin; $P\bar{1}$ ; Nr. 2
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12,450(2); 16,093(2); 26,008(3)
$\alpha$ ; $\beta$ ; $\gamma$ [°]	96,112(4); 99,194(4); 104,070(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]; <i>Z</i>	4932(1); 2
2 $\theta$ -Bereich [°]	4,2 – 50
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]; $\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	11,86; 2,693
Reflexe (gesamt); Reflexe (unabhängig); R(int)	154176; 17342; 0,076
Parameter; GooF on <i>F</i> <sup>2</sup>	829; 1,06
R1; wR2( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0,0499; 0,1183
R1; wR2 (gesamt)	0,0885; 0,1364
Wichtungsfaktoren A; B	0,0462; 64,1232
Restelektronendichte (max.; min.) [e/Å <sup>3</sup> ]	2,11; -1,58

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1:	Vergleich der Kation von $(\text{HTMG})_2[\text{NiCl}_4]$ (li) und $(\text{HMG})_2[\text{NiCl}_4]$ (re).....	10
Abb. 3-2:	3D-Verknüpfung von $(\text{HTMG})_2[\text{MnCl}_4]$ (li) und $(\text{HMG})_2[\text{MnCl}_4]$ (re) über WBB.....	13
Abb. 3-3:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{MnCl}_4]$ (li) und $(\text{HMG})_2[\text{MnCl}_4]$ (re).....	13
Abb. 3-4:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{FeCl}_4]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re). ....	15
Abb. 3-5:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{CoCl}_4]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re). ....	16
Abb. 3-6:	Packungsbild von $(\text{HMG})_2[\text{CoCl}_4]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re). ....	17
Abb. 3-7:	IR-Spektren von $(\text{HTMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ , $(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ , $(\text{HTMG})\text{Cl}$ und $(\text{HMG})\text{Cl}$ .	18
Abb. 3-8:	Packungsbild von $(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re).....	19
Abb. 3-9:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{NiCl}_4]$ (li) und $(\text{HMG})_2[\text{NiCl}_4]$ (re).....	20
Abb. 3-10:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{ZnCl}_4]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re). ....	22
Abb. 3-11:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{CdCl}_4]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re). ....	23
Abb. 3-12:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{PdCl}_4]$ (li) und Verknüpfungen über WBB (re).....	23
Abb. 3-13:	Packungsbild von $(\text{HMG})_2[\text{PdCl}_4]$ (li) und Verknüpfungen über WBB (re). ....	25
Abb. 3-14:	Packungsbilder der Verbindung $(\text{HTMG})_2[\text{CuBr}_4]$ . ....	26
Abb. 3-15:	Packungsbilder von $(\text{HTMG})_2[\text{ZrCl}_6]$ (li) und $(\text{HTMG})_2[\text{HfCl}_6]$ (re).....	27
Abb. 3-16:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{SnCl}_6]$ (li) und $(\text{HMG})_2[\text{SnCl}_6]$ (re).....	29
Abb. 3-17:	Verknüpfung der Ionen in $(\text{HTMG})_2[\text{TeCl}_6]$ über WBB.....	31
Abb. 3-18:	Verknüpfung der Ionen in $(\text{HMG})_2[\text{TeCl}_6]$ über WBB.....	31
Abb. 3-19:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_3[\text{PbCl}_6]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re).....	33
Abb. 3-20:	Cyclovoltammogramm von $(\text{HTMG})\text{Cl}$ und $(\text{HTMG})_3[\text{PbCl}_6]$ .....	34
Abb. 3-21:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (li) und Verknüpfungen über WBB (re).....	35
Abb. 3-22:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$ mit Polyhedren um $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ . ....	36
Abb. 3-23:	Bild des Polyanions $[\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}]^+$ der Verbindung $(\text{HMG})_4[\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ . ....	37
Abb. 3-24:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{VOCl}_4]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re). ....	39
Abb. 3-25:	Packungsbild von $(\text{HMG})_2[\text{VOCl}_3(\text{MeCN})]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re). ....	39
Abb. 3-26:	Packungsbild von $(\text{HTMG})[\text{RhCl}_4(\text{MeCN})_2]$ (li) und $\text{Na}(\text{HMG})_2[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ (re). ....	41
Abb. 3-27:	Anionenstrang der Verbindung $\text{Na}(\text{HMG})_2[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ . ....	42
Abb. 3-28:	Packungsbild von $(\text{HMG})_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ (li) und Verknüpfung über WBB (re).....	43
Abb. 3-29:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{MoCl}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (li) und Verknüpfung über WBB (re). ...	45
Abb. 3-30:	Packungsbild von $(\text{HTMG})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (li) und Verknüpfung über WBB (re). ....	46
Abb. 3-31:	Kettenstruktur des Anions der Verbindung $(\text{HTMG})_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ . ....	47
Abb. 3-32:	Vergleich der <i>M-L</i> -Bindungslängen und des Smp der HTMG-Verbindungen.....	49
Abb. 3-33:	Vergleich der <i>D···A</i> -Abständen und des Smp der HMG-Verbindungen .....	50
Abb. 3-34:	Packungsbild von $[(\text{ButylDABCO})\text{Cl}_3\text{Cu}]$ (li) und $(\text{ButylDABCO})_2[\text{CuCl}_4]$ (re). ....	53
Abb. 3-35:	Packungsbild von $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}]$ (li) u. $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3\text{Cd}]_2$ (re). ....	55
Abb. 3-36:	Packungsbild von $(\text{ButylABCO})_2[\text{MnBr}_4]$ . ....	57
Abb. 3-37:	Packungsbild von $(\text{ButylDABCO})[(\text{DABCO})\text{Cl}_3\text{Co}]$ (li) u. Verknüpfung über WBB (re). .....	58
Abb. 3-38:	Packungsbild von $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}] \cdot \text{MeOH}$ . ....	60
Abb. 3-39:	Packungsbild von $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3\text{Ni}]$ . ....	61

Abb. 3-40:	Packungsbild von [(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn] (li) und Verknüpfung über WBB..	63
Abb. 3-41:	Packungsbild von [(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd] (li) und Verknüpfung über WBB (re).....	64
Abb. 3-42:	Packungsbild von [(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeCN)Mn] (li) und [(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Co] · MeOH (re).....	65
Abb. 3-43:	Packungsbild von [(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni].....	66
Abb. 3-44:	Raumfüllende Darstellung der CoN <sub>6</sub> -Umgebung .....	68
Abb. 3-45:	Packungsbild von (DodecylDABCO-H)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O] · MeCN (li) und Verknüpfung.....	69
Abb. 3-46:	Packungsbild von (Propyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O.....	70
Abb. 3-47:	Packungsbild von (Propyl-di-DABCO)[Cl <sub>3</sub> Co(DABCO)CoCl <sub>3</sub> ] · H <sub>2</sub> O · MeCN.....	72
Abb. 3-48:	Packungsbild von (Butyl-di-DABCO)[FeCl <sub>3,793(3)Br<sub>0,207(3)</sub>]<sub>2</sub> (li) u. [Br<sub>3</sub>Ni(Butyl-di-DABCO)NiBr<sub>3</sub>].....</sub>	74
Abb. 3-49:	Packungsbild von (Hexyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> (li) und (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS) <sub>4</sub> ] · 2 MeCN (re).....	76
Abb. 3-50:	IR-Spektren von (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS) <sub>4</sub> ] · 2 MeCN und [(DodecylDABCO) <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> Co].....	76
Abb. 3-51:	Vergleich der M-Br-Bindungslängen in Verbindungen mit einfach alkylierten DABCO	77
Abb. 3-52:	Zentrale Einheit (li) und Packungsbild (re) von [Ni <sub>3</sub> (4-Car-1-M-Pyr) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][(I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (I) <sub>4</sub> ] ..	81
Abb. 3-53:	Packungsbild (li) und Verknüpfung über WBB (re) von (4-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] .....	83
Abb. 3-54:	π-π-Stacking WW von CarMPyr-Cu (li) und CarMPyr-Ag (re).....	84
Abb. 3-55:	Packungsbild (li) und Ausschnitt des Anions (re) von (H-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] .....	86
Abb. 3-56:	Packungsbild von (4-M-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [TeI <sub>6</sub> ] · 0,33 H <sub>2</sub> O (li) und Wabenstruktur (re)... ..	87
Abb. 3-57:	Packungsbild (li) und π-π-Stacking WW (re) in (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI <sub>4</sub> ] · (1-M-Pyr-4-Carb).....	89
Abb. 3-58:	Packungsbild (li) und Kation um Bi <sup>5+</sup> (re) von [Bi(1-M-Pyr-4-Carb) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> ] <sub>2</sub> .....	90
Abb. 3-59:	Packungsbild von [(3,3'-Bipyridin-3-ium) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> Co]. .....	93
Abb. 3-60:	Packungsbild von <sub>n</sub> [(3,3'-Bipyridin) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> Co].....	94
Abb. 3-61:	π-π-Stacking WW in 3,3'-Bipyr-Co1 und 3,3'-Bipyr-Co2. ....	94
Abb. 3-62:	Packungsbild von (3,3'-Bipyr)[TeCl <sub>6</sub> ] (oben) und π-π-Stacking WW (unten).....	96
Abb. 3-63:	Packungsbild von (3,3'-Bipyr) <sub>4</sub> [AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (li) und π-π-Stacking WW (re).....	97
Abb. 3-64:	Packungsbild von [VOCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · (4,4'-Trimeth-di-Pyr)Cl <sub>2</sub> (li) u. π-π-Stacking WW....	98
Abb. 3-65:	Packungsbild von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[CoCl <sub>4</sub> ] · MeOH (li) u. π-π-Stacking WW.....	100
Abb. 3-66:	Packungsbild von (4,4'-Trimeth-di-Pyr) <sub>2</sub> [SnCl <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> . ....	101
Abb. 3-67:	Packungsbild von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	102
Abb. 3-68:	Packungsbild von (Et-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] (li) und π-π-Stacking WW (re). ....	103
Abb. 3-69:	Vergleich der Smp von pyridinbasierten Verbindungen .....	104
Abb. 3-70:	Vergleich der Smp von pyridinbasierten Verbindungen .....	105
Abb. 3-71:	Packungsbild von (N-Ada-N <sup>+</sup> -Et-Im) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ] (li) und Verknüpfung über WBB (re). ..	107
Abb. 3-72:	Packungsbild von (N-Ada-N <sup>+</sup> -Et-Im)[Cd <sub>10</sub> Br <sub>24</sub> ] · MeOH. ....	108
Abb. 3-73:	Bild des Cadmium-Polyanions [Cd <sub>10</sub> Br <sub>24</sub> ] <sup>4-</sup> .....	109
Abb. A-1:	Vergleich der M-L-Bindungslängen der HTMG-Verbindungen.....	XXIII
Abb. A-2:	Vergleich der M-L-Bindungslängen der HTMG-Verbindungen mit dem Smp.....	XXIII

Abb. A-3:	Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der HTMG-Verbindungen. ....	XXIV
Abb. A-4:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in den HTMG-Verbindungen.....	XXIV
Abb. A-5:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abständen der HTMG-Verbindungen .....	XXV
Abb. A-6:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in den HMG-Verbindungen. ....	XXV
Abb. A-7:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen der HMG-Verbindungen. ....	XXVI
Abb. A-8:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen der HMG-Verbindungen .....	XXVI
Abb. A-9:	Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der HMG-Verbindungen.....	XXVII
Abb. A-10:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen zwischen den HTMG- und HMG.....	XXVII
Abb. A-11:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen und der Smp der HTMG- und HMG .....	XXVIII
Abb. A-12:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB von HTMG- und HMG .....	XXVIII
Abb. A-13:	Vergleich der WBB und der Smp der HTMG- und HMG-Verbindungen .....	XXIX
Abb. A-14:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen der DABCO-Verbindungen.....	XXIX
Abb. A-15:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen und Smp der DABCO-Verbindungen. ....	XXX
Abb. A-16:	Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der DABCO-Verbindungen. ....	XXX
Abb. A-17:	Vergleich der $N-CH_2$ -Bindungslängen im DABCO am alkylierten Stickstoff.....	XXXI
Abb. A-18:	Vergleich der $N-CH_2$ -Bindungslängen im DABCO am metallkoordinierten .....	XXXI
Abb. A-19:	Vergleich der $N-CH_2$ -Bindungslängen im DABCO am Stickstoffatom.....	XXXII
Abb. A-20:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in den DABCO-Verbindungen.....	XXXII
Abb. A-21:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in Verbindungen mit einfach alkylierten DABCO-Liganden.....	XXXIII
Abb. A-22:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in Verbindungen mit verbrückten DABCO-Liganden.....	XXXIII
Abb. A-23:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen in Verbindungen mit verbrückten DABCO- ..	XXXIV
Abb. A-24:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in Verbindungen mit DABCO-Kationen und Metallkomplexanionen .....	XXXIV
Abb. A-25:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in neutralen Verbindungen mit DABCO-Liganden.....	XXXV
Abb. A-26:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen in Verbindungen mit DABCO-Kationen und Metallkomplexanionen. ....	XXXV
Abb. A-27:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen in neutralen Verbindungen mit DABCO- .....	XXXVI
Abb. A-28:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen der 4-Car-1-MPyr-Verbindungen.....	XXXVI
Abb. A-29:	Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der 4-Car-1-MPyr .....	XXXVII
Abb. A-30:	Vergleich der $O-C$ -Bindungslängen der 4-Car-1-MPyr-Verbindungen.....	XXXVII
Abb. A-31:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in den 4-Car-1-MPyr-Verbindungen....	XXXVIII
Abb. A-32:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen der 3,3'-Bipyr-Verbindungen.....	XXXVIII
Abb. A-33:	Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der 3,3'-Bipyr-Verbindungen. ....	XXXIX
Abb. A-34:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in den 3,3'-Bipyr-Verbindungen. ....	XXXIX
Abb. A-35:	Vergleich der $M-L$ -Bindungslängen der 4,4'-TriMdiPyr-Verbindungen.....	XL
Abb. A-36:	Vergleich der Bindungswinkel um das Metallatom der 4,4'-TriMdiPyr .....	XL
Abb. A-37:	Vergleich der $D\cdots A$ -Abstände der WBB in den 4,4'-TriMdiPyr-Verbindungen. ....	XLI
Abb. A-38:	ORTEP-Plot von $(HTMG)_2[MnCl_4]$ . ....	LXXXVII

Abb. A-39: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{FeCl}_4]$ .....	LXXXVIII
Abb. A-40: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{CoCl}_4]$ .....	LXXXIX
Abb. A-41: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{NiCl}_4]$ .....	XC
Abb. A-42: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{ZnCl}_4]$ .....	XCI
Abb. A-43: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{PdCl}_4]$ .....	XCII
Abb. A-44: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{CdCl}_4]$ .....	XCIII
Abb. A-45: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{CuBr}_4]$ .....	XCIV
Abb. A-46: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{ZrCl}_6]$ .....	XCV
Abb. A-47: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{SnCl}_6]$ .....	XCVI
Abb. A-48: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{TeCl}_6]$ .....	XCVII
Abb. A-49: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{HfCl}_6]$ .....	XCVIII
Abb. A-50: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_3[\text{PbCl}_6]$ .....	XCIX
Abb. A-51: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{VOCl}_4]$ .....	C
Abb. A-52: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{MoCl}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ .....	CI
Abb. A-53: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})[\text{RhCl}_4(\text{MeCN})_2]$ .....	CII
Abb. A-54: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ .....	CIII
Abb. A-55: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$ .....	CIV
Abb. A-56: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ .....	CV
Abb. A-57: ORTEP-Plot von $(\text{HTMG})_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ .....	CVI
Abb. A-58: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_2[\text{MnCl}_4]$ .....	CVII
Abb. A-59: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_2[\text{CoCl}_4]$ .....	CVIII
Abb. A-60: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_2[\text{NiCl}_4]$ .....	CIX
Abb. A-61: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_2[\text{PdCl}_4]$ .....	CX
Abb. A-62: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_2[\text{SnCl}_6]$ .....	CXI
Abb. A-63: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_2[\text{TeCl}_6]$ .....	CXII
Abb. A-64: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_2[\text{VOCl}_3(\text{MeCN})]$ .....	CXIII
Abb. A-65: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ .....	CXIV
Abb. A-66: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ .....	CXV
Abb. A-67: ORTEP-Plot von $\text{Na}(\text{HMG})_2[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ .....	CXVI
Abb. A-68: ORTEP-Plot von $(\text{HMG})_4[\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ .....	CXVII
Abb. A-69: ORTEP-Plot von $(\text{Propyl-di-DABCO})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	CXVIII
Abb. A-70: ORTEP-Plot von $(\text{Propyl-di-DABCO})[\text{Fe}_2\text{Br}_6\text{O}]$ .....	CXIX
Abb. A-71: ORTEP-Plot von $(\text{Propyl-di-DABCO})[\text{Cl}_3\text{Co}(\text{DABCO})\text{CoCl}_3]$ .....	CXX
Abb. A-72: ORTEP-Plot von $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}]$ .....	CXXI
Abb. A-73: ORTEP-Plot von $(\text{ButylDABCO})[(\text{DABCO})\text{Cl}_3\text{Co}]$ .....	CXXII
Abb. A-74: ORTEP-Plot von $[(\text{ButylDABCO})\text{Cl}_3\text{Cu}]$ .....	CXXIII
Abb. A-75: ORTEP-Plot von $(\text{ButylDABCO})_2[\text{CuCl}_4]$ .....	CXXIV
Abb. A-76: ORTEP-Plot von $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3\text{Cd}]_2$ .....	CXXV
Abb. A-77: ORTEP-Plot von $(\text{H-Butyl-di-DABCO})\text{Br}_4$ .....	CXXVI
Abb. A-78: ORTEP-Plot von $(\text{Butyl-di-DABCO})[\text{FeCl}_{3,793(3)}\text{Br}_{0,207(3)}]_2$ .....	CXXVII
Abb. A-79: ORTEP-Plot von $[\text{Br}_3\text{Ni}(\text{Butyl-di-DABCO})\text{NiBr}_3]$ .....	CXXVIII

Abb. A-80:	ORTEP-Plot von [(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn] · MeOH.....	CXXIX
Abb. A-81:	ORTEP-Plot von [(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni]. .....	CXXX
Abb. A-82:	ORTEP-Plot von (Hexyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O.....	CXXXI
Abb. A-83:	ORTEP-Plot von (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS) <sub>4</sub> ] · 2 MeCN.....	CXXXII
Abb. A-84:	ORTEP-Plot von [(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn]. .....	CXXXIII
Abb. A-85:	ORTEP-Plot von [(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd].....	CXXXIV
Abb. A-86:	ORTEP-Plot von [(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeCN)Mn]. .....	CXXXV
Abb. A-87:	ORTEP-Plot von [(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Co] · MeOH. ....	CXXXVI
Abb. A-88:	ORTEP-Plot von [(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni]. .....	CXXXVII
Abb. A-89:	ORTEP-Plot von [(DodecylDABCO) <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> Co]. .....	CXXXVIII
Abb. A-90:	ORTEP-Plot von (DodecylDABCO-H)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O] · MeCN. ....	CXXXIX
Abb. A-91:	ORTEP-Plot von (ButylABCO) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ].....	CXL
Abb. A-92:	ORTEP-Plot von [Ni <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (1-M-Pyr-4-Carb) <sub>8</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (I) <sub>4</sub> .....	CXLI
Abb. A-93:	ORTEP-Plot von (4-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] · (1-M-Pyr-4-Carb). ....	CXLII
Abb. A-94:	ORTEP-Plot von (H-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ] · 2 (1-M-Pyr-4-Carb) · Pyr.....	CXLIII
Abb. A-95:	ORTEP-Plot von (4-M-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [TeI <sub>6</sub> ] · 0,33 H <sub>2</sub> O. ....	CXLIV
Abb. A-96:	ORTEP-Plot von (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI <sub>4</sub> ] .....	CXLV
Abb. A-97:	ORTEP-Plot von [Bi(1-M-Pyr-4-Carb) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeOH. ....	CXLVI
Abb. A-98:	ORTEP-Plot von [(3,3'-Bipyridin-3-ium) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> Co]. .....	CXLVII
Abb. A-99:	ORTEP-Plot von <sub>n</sub> [(3,3'-Bipyridin) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> Co]. .....	CXLVIII
Abb. A-100:	ORTEP-Plot von (3,3'-Bipyridinium)[TeCl <sub>6</sub> ]. .....	CXLIX
Abb. A-101:	ORTEP-Plot von (3,3'-Bipyridinium)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> . .....	CL
Abb. A-102:	ORTEP-Plot von [VOCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · (4,4'-Trimeth-di-Pyr)Cl <sub>2</sub> . ....	CLI
Abb. A-103:	ORTEP-Plot von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[CoCl <sub>4</sub> ] · MeOH. ....	CLII
Abb. A-104:	ORTEP-Plot von (4,4'-Trimeth-di-Pyr) <sub>2</sub> [SnCl <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> . .....	CLIII
Abb. A-105:	ORTEP-Plot von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	CLIV
Abb. A-106:	ORTEP-Plot von (Et-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ].....	CLV
Abb. A-107:	ORTEP-Plot von (N-Ada-N'-Et-Im) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ]. .....	CLVI
Abb. A-108:	ORTEP-Plot von (N-Ada-N'-Et-Im) <sub>4</sub> [Cd <sub>10</sub> Br <sub>24</sub> ] · MeOH. ....	CLVII

## Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1:	Bindungslängen des HTMG- und HMG-Kations in $(\text{HTMG})_2[\text{NiCl}_4]$ u. $(\text{HMG})_2[\text{NiCl}_4]$ .	10
Tab. 3-2:	Dargestellte HTMG- und HMG-Verbindungen mit im Folgenden verwendeten Kürzeln. .....	11
Tab. 3-3:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{MnCl}_4]$ und $(\text{HMG})_2[\text{MnCl}_4]$ ..	14
Tab. 3-4:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{CoCl}_4]$ und $(\text{HMG})_2[\text{CoCl}_4]$ ...	16
Tab. 3-5:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{FeCl}_4]$ und $(\text{HMG})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ . .....	19
Tab. 3-6:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{NiCl}_4]$ und $(\text{HMG})_2[\text{NiCl}_4]$ .....	20
Tab. 3-7:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{ZnCl}_4]$ und $(\text{HTMG})_2[\text{CdCl}_4]$ .	21
Tab. 3-8:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{PdCl}_4]$ , $(\text{HMG})_2[\text{PdCl}_4]$ und $(\text{HTMG})_2[\text{CuBr}_4]$ .....	24
Tab. 3-9:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{ZrCl}_6]$ und $(\text{HTMG})_2[\text{HfCl}_6]$ ..	28
Tab. 3-10:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{SnCl}_6]$ und $(\text{HMG})_2[\text{SnCl}_6]$ .....	30
Tab. 3-11:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{TeCl}_6]$ und $(\text{HMG})_2[\text{TeCl}_6]$ .....	32
Tab. 3-12:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_3[\text{PbCl}_6]$ und $(\text{HTMG})_2[\text{ErCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ .....	35
Tab. 3-13:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$ und $(\text{HMG})_4[\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}]$ ..	37
Tab. 3-14:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{VOCl}_4]$ und $(\text{HMG})_2[\text{VOCl}_3(\text{MeCN})]$ .....	40
Tab. 3-15:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})[\text{RhCl}_4(\text{MeCN})_2]$ und $\text{Na}(\text{HMG})_2[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]$ .....	42
Tab. 3-16:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HTMG})_2[\text{MoCl}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ und $(\text{HTMG})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 2 \text{ MeOH}$ .....	44
Tab. 3-17:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{HMG})_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ und $(\text{HTMG})_3[\text{Ag}_3\text{I}_6]$ .....	48
Tab. 3-18:	Löslichkeit der HTMG- und HMG-Verbindungen in ausgewählten Lösungsmitteln.....	48
Tab. 3-19:	Liste der dargestellten DABCO-Verbindung mit Kürzel und Schmelzpunkt. ....	51
Tab. 3-20:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $[(\text{ButylDABCO})\text{Cl}_3\text{Cu}]$ und $(\text{ButylDABCO})_2[\text{CuCl}_4]$ .....	53
Tab. 3-21:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}]$ , $[(\text{ButylDABCO})\text{Br}_3\text{Cd}]_2$ und $(\text{ButylDABCO})_2[\text{MnBr}_4]$ .....	56
Tab. 3-22:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $(\text{ButylDABCO})[(\text{DABCO})\text{Cl}_3\text{Co}]$ .....	59
Tab. 3-23:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}] \cdot \text{MeOH}$ und $[(\text{HexylDABCO})\text{Br}_3\text{Ni}]$ .....	60
Tab. 3-24:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $[(\text{HeptylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeOH})\text{Mn}]$ und $[(\text{HeptylDABCO})\text{Br}_3\text{Cd}]$ .....	62
Tab. 3-25:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3(\text{MeCN})\text{Mn}]$ , $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Co}] \cdot \text{MeOH}$ und $[(\text{OctylDABCO})\text{Br}_3\text{Ni}]$ .....	65
Tab. 3-26:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in $[(\text{DodecylDABCO})_2(\text{NCS})_4\text{Co}]$ und $(\text{DodecylDABCO-H})[\text{Sb}_2\text{Cl}_6\text{O}] \cdot \text{MeCN}$ .....	70

Tab. 3-27:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (Propyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O und (Propyl-di-DABCO)[Cl <sub>3</sub> Co(DABCO)CoCl <sub>3</sub> ] · H <sub>2</sub> O · MeCN.....	71
Tab. 3-28:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (Butyl-di-DABCO)[FeCl <sub>3,793(3)Br<sub>0,207(3)</sub>]<sub>2</sub> und [Br<sub>3</sub>Ni(Butyl-di-DABCO)NiBr<sub>3</sub>]. .....</sub>	73
Tab. 3-29:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (Hexyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> und (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS) <sub>4</sub> ] · 2 MeCN.....	75
Tab. 3-30:	Liste der dargestellten Metallkomplexverbindungen mit pyridinbasierten Einheiten. ....	79
Tab. 3-31:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in CarMPyr-Cu und CarMPyr-Ni. ....	82
Tab. 3-32:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in CarMPyr-Cu und CarMPyr-Ni. ....	86
Tab. 3-33:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (4-M-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [TeI <sub>6</sub> ] · 0,33 H <sub>2</sub> O. ....	87
Tab. 3-34:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in [Bi(1-M-Pyr-4-Carb) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> ] <sub>2</sub> .....	91
Tab. 3-35:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in [(3,3'-Bipyridin-3-ium) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> Co] und <sub>n</sub> [(3,3'-Bipyridin) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> Co]. .....	94
Tab. 3-36:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in 3,3'-Bipyr-Au und 3,3'-Bipyr-Te. ....	97
Tab. 3-37:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in TriMdPyr-V und TriMdPyr-Co. ....	99
Tab. 3-38:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in TriMdPyr-Sn und TriMdPyr-Au. ....	102
Tab. 3-39:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in (Et-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ]. .....	103
Tab. 3-40:	Übersicht der Bindungslängen und -winkel in AdElm-Mn und AdElm-Cd. ....	107
Tab. A-1:	Liste der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen. ....	XVII
Tab. A-2:	Liste der dargestellten HTMG- und HMG-Verbindungen mit RG der Einkristalle. ....	XIX
Tab. A-3:	Liste der dargestellten DABCO-Verbindungen mit Formel und RG.....	XX
Tab. A-4:	Liste der verwendeten Chemikalien. ....	XX
Tab. A-5:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ]. .....	LXXXVII
Tab. A-6:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ]. .....	LXXXVIII
Tab. A-7:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]. .....	LXXXIX
Tab. A-8:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]. .....	XC
Tab. A-9:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ]. .....	XC I
Tab. A-10:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]. .....	XC II
Tab. A-11:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [CdCl <sub>4</sub> ]. .....	XC III
Tab. A-12:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [CuBr <sub>4</sub> ]. .....	XC IV
Tab. A-13:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ]. .....	XC V
Tab. A-14:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ]. .....	XC VI
Tab. A-15:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ]. .....	XC VII
Tab. A-16:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [HfCl <sub>6</sub> ]. .....	XC VIII
Tab. A-17:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>3</sub> [PbCl <sub>6</sub> ]. .....	XC IX
Tab. A-18:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>4</sub> ]. .....	C
Tab. A-19:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [MoCl <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> O)]Cl. ....	CI
Tab. A-20:	Kristallographische Daten von (HTMG)[RhCl <sub>4</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]. .....	C II
Tab. A-21:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [ErCl <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)]. .....	C III
Tab. A-22:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>3</sub> [Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ]. .....	C IV
Tab. A-23:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>2</sub> [Mo <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> ] · 2 MeOH. ....	CV

Tab. A-24:	Kristallographische Daten von (HTMG) <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> I <sub>6</sub> ].	CVI
Tab. A-25:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ].	CVII
Tab. A-26:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ].	CVIII
Tab. A-27:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ].	CIX
Tab. A-28:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ].	CX
Tab. A-29:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>2</sub> [SnCl <sub>6</sub> ].	CXI
Tab. A-30:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>2</sub> [TeCl <sub>6</sub> ].	CXII
Tab. A-31:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>2</sub> [VOCl <sub>3</sub> (MeCN)].	CXIII
Tab. A-32:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ].	CXIV
Tab. A-33:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ].	CXV
Tab. A-34:	Kristallographische Daten von Na(HMG) <sub>2</sub> [Rh <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ].	CXVI
Tab. A-35:	Kristallographische Daten von (HMG) <sub>4</sub> [Sb <sub>4</sub> Cl <sub>16</sub> ] · 2 MeCN.	CXVII
Tab. A-36:	Kristallographische Daten von (Propyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O.	CXVIII
Tab. A-37:	Kristallographische Daten von (Propyl-di-DABCO)[Fe <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> O].	CXIX
Tab. A-38:	Kristallographische Daten von (Propyl-di-DABCO)[Cl <sub>3</sub> Co(DABCO)CoCl <sub>3</sub> ].	CXX
Tab. A-39:	Kristallographische Daten von [(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn].	CXXI
Tab. A-40:	Kristallographische Daten von (ButylDABCO)[(DABCO)Cl <sub>3</sub> Co].	CXXII
Tab. A-41:	Kristallographische Daten von [(ButylDABCO)Cl <sub>3</sub> Cu].	CXXIII
Tab. A-42:	Kristallographische Daten von (ButylDABCO) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ].	CXXIV
Tab. A-43:	Kristallographische Daten von [(ButylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd] <sub>2</sub> .	CXXV
Tab. A-44:	Kristallographische Daten von (H-Butyl-di-DABCO)Br <sub>4</sub> .	CXXVI
Tab. A-45:	Kristallographische Daten von (Butyl-di-DABCO)[FeCl <sub>3,793(3)</sub> Br <sub>0,207(3)</sub> ] <sub>2</sub> .	CXXVII
Tab. A-46:	Kristallographische Daten von [Br <sub>3</sub> Ni(Butyl-di-DABCO)NiBr <sub>3</sub> ].	CXXVIII
Tab. A-47:	Kristallographische Daten von [(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn] · MeOH.	CXXIX
Tab. A-48:	Kristallographische Daten von [(HexylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni].	CXXX
Tab. A-49:	Kristallographische Daten von (Hexyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O.	CXXXI
Tab. A-50:	Kristallographische Daten von (Hexyl-di-DABCO)[Co(NCS) <sub>4</sub> ] · 2 MeCN.	CXXXII
Tab. A-51:	Kristallographische Daten von [(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeOH)Mn].	CXXXIII
Tab. A-52:	Kristallographische Daten von [(HeptylDABCO)Br <sub>3</sub> Cd].	CXXXIV
Tab. A-53:	Kristallographische Daten von [(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> (MeCN)Mn].	CXXXV
Tab. A-54:	Kristallographische Daten von [(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Co] · MeOH.	CXXXVI
Tab. A-55:	Kristallographische Daten von [(OctylDABCO)Br <sub>3</sub> Ni].	CXXXVII
Tab. A-56:	Kristallographische Daten von [(DodecylDABCO) <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> Co].	CXXXVIII
Tab. A-57:	Kristallographische Daten von (DodecylDABCO-H)[Sb <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O] · MeCN.	CXXXIX
Tab. A-58:	Kristallographische Daten von (ButylABCO) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ].	CXL
Tab. A-59:	Kristallographische Daten von [Ni <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (1-M-Pyr-4-Carb) <sub>8</sub> ](I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (I) <sub>4</sub> .	CXLI
Tab. A-60:	Kristallographische Daten von (4-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ].	CXLII
Tab. A-61:	Kristallographische Daten von (H-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ].	CXLIII
Tab. A-62:	Kristallographische Daten von (4-M-Car-1-M-Pyr) <sub>2</sub> [TeI <sub>6</sub> ] · 0,33 H <sub>2</sub> O.	CXLIV
Tab. A-63:	Kristallographische Daten von (4-Car-1-M-Pyr)(H-Pyr)[HgI <sub>4</sub> ].	CXLV
Tab. A-64:	Kristallographische Daten von [Bi(1-M-Pyr-4-Carb) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> ] <sub>2</sub> · 2 MeOH.	CXLVI



Tab. A-65:	Kristallographische Daten von [(3,3'-Bipyridin-3-ium) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> Co].....	CXLVII
Tab. A-66:	Kristallographische Daten von <sub>n</sub> [(3,3'-Bipyridin) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> Co].....	CXLVIII
Tab. A-67:	Kristallographische Daten von (3,3'-Bipyridinium)[TeCl <sub>6</sub> ].....	CXLIX
Tab. A-68:	Kristallographische Daten von (3,3'-Bipyridinium)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	CL
Tab. A-69:	Kristallographische Daten von [VOCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · (4,4'-Trimeth-di-Pyr)Cl <sub>2</sub> .....	CLI
Tab. A-70:	Kristallographische Daten von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[CoCl <sub>4</sub> ] · MeOH.....	CLII
Tab. A-71:	Kristallographische Daten von (4,4'-Trimeth-di-Pyr) <sub>2</sub> [SnCl <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> .....	CLIII
Tab. A-72:	Kristallographische Daten von (4,4'-Trimeth-di-Pyr)[AuCl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> .....	CLIV
Tab. A-73:	Kristallographische Daten von (Et-Pyr) <sub>2</sub> [Ag <sub>2</sub> I <sub>4</sub> ].....	CLV
Tab. A-74:	Kristallographische Daten von (N-Ada-N <sup>6</sup> -Et-Im) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ].....	CLVI
Tab. A-75:	Kristallographische Daten von (N-Ada-N <sup>6</sup> -Et-Im) <sub>4</sub> [Cd <sub>10</sub> Br <sub>24</sub> ].....	CLVII



## Verzeichnis der Schemata

Schema 3-1: Strukturformeln von HTMG <sup>+</sup> (li) und HMG <sup>+</sup> (re).....	9
Schema 3-2: Strukturformeln von DABCO (li) und (ButylABCO) <sup>+</sup> (siehe 3.2.1.3.) (re). ....	51
Schema 3-3: Strukturformel der Verbindung [(DodecylDABCO) <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> Co].....	67
Schema 3-4: Strukturformeln von (4-Car-1-M-Pyr)I, (4-M-Car-1-M-Pyr)I und (1-M-Pyr-4-Carb)....	80
Schema 3-5: Strukturformeln von (3,3'-Bipyr) <sup>2+</sup> (li) und (4,4'-Trimeth-di-Pyr) <sup>2+</sup> (re).....	92
Schema 3-6: Strukturformel von <i>N</i> -Adamantyl- <i>N'</i> -ethylimidazolium.....	106

## Verzeichnis der Gleichungen

Gleichung 3-1:	Oxidation von $\text{SnCl}_2$ zu $\text{SnCl}_4$ in wässriger Lösung.....	28
Gleichung 3-2:	Darstellung von $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ in wässriger Lösung nach SAMUELS <i>et al.</i> <sup>[156]</sup> .....	41
Gleichung 3-3:	Reaktionsgleichung der Synthese von $(\text{HTMG})_2[\text{MoCl}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (Variante 2).....	44
Gleichung A-1:	Reaktionsgleichung der Synthese von $(\text{HTMG})\text{Cl}$ .....	XLV
Gleichung A-2:	Reaktionsgleichung der Synthese von $(\text{HTMG})\text{Br}$ .....	XLV
Gleichung A-3:	Reaktionsgleichung der Synthese von $(\text{TMG})\text{I}$ .....	XLVI
Gleichung A-4:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Mn}$ .....	XLVI
Gleichung A-5:	Reaktionsgleichung der Synthese von $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_3)[\text{FeCl}_4]$ und $\text{HTMG-Fe}$ .....	XLVII
Gleichung A-6:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Co1}$ .....	XLVII
Gleichung A-7:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Ni}$ .....	XLVIII
Gleichung A-8:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Zn}$ .....	XLVIII
Gleichung A-9:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Pd}$ .....	XLIX
Gleichung A-10:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Cd}$ .....	L
Gleichung A-11:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Cu}$ .....	L
Gleichung A-12:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Zr}$ .....	LI
Gleichung A-13:	Reaktionsgleichungen der Synthese von $\text{HTMG-Sn}$ .....	LI
Gleichung A-14:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Te}$ .....	LII
Gleichung A-15:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Hf}$ .....	LII
Gleichung A-16:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Pb}$ .....	LII
Gleichung A-17:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-V}$ .....	LIII
Gleichung A-18:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Mo1}$ (Variante 1).....	LIII
Gleichung A-19:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Mo1}$ (Variante 2).....	LIV
Gleichung A-20:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Rh}$ .....	LIV
Gleichung A-21:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Er}$ .....	LV
Gleichung A-22:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Bi}$ .....	LV
Gleichung A-23:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Mo2}$ .....	LVI
Gleichung A-24:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Co2}$ .....	LVI
Gleichung A-25:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HTMG-Ag}$ .....	LVII
Gleichung A-26:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-Mn}$ .....	LVII
Gleichung A-27:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-Co1}$ .....	LVIII
Gleichung A-28:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-Ni}$ .....	LVIII
Gleichung A-29:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-Pd}$ .....	LIX
Gleichung A-30:	Reaktionsgleichungen der Synthese von $\text{HMG-Sn}$ .....	LIX
Gleichung A-31:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-Te}$ .....	LX
Gleichung A-32:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-V}$ .....	LX
Gleichung A-33:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-Cr}$ .....	LXI
Gleichung A-34:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-Co2}$ .....	LXI
Gleichung A-35:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-Rh}$ .....	LXII
Gleichung A-36:	Reaktionsgleichung der Synthese von $\text{HMG-Sb}$ .....	LXII
Gleichung A-37:	Reaktionsgleichung der Synthese von $(\text{Propyl-di-DABCO})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	LXII

Gleichung A-38:	Reaktionsgleichung der Synthese von (ButylDABCO)Br. ....	LXIII
Gleichung A-39:	Reaktionsgleichung der Synthese von (ButylDABCO)(DABCO)Cl.....	LXIV
Gleichung A-40:	Reaktionsgleichung der Synthese von (Butyl-di-DABCO)Br <sub>2</sub> .....	LXIV
Gleichung A-41:	Reaktionsgleichung der Synthese von (HexylDABCO)Br. ....	LXV
Gleichung A-42:	Reaktionsgleichung der Synthese von (Hexyl-di-DABCO)Cl <sub>2</sub> .....	LXV
Gleichung A-43:	Reaktionsgleichung der Synthese von (HeptylDABCO)Br. ....	LXVI
Gleichung A-44:	Reaktionsgleichung der Synthese von (OctylDABCO)Br. ....	LXVI
Gleichung A-45:	Reaktionsgleichung der Synthese von (DodecylDABCO)Cl. ....	LXVII
Gleichung A-46:	Reaktionsgleichung der Synthese von Pro-di-DAB-Fe.....	LXVII
Gleichung A-47:	Reaktionsgleichung der Synthese von Pro-di-DAB-Co. ....	LXVIII
Gleichung A-48:	Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Mn. ....	LXVIII
Gleichung A-49:	Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Co. ....	LXIX
Gleichung A-50:	Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Cu1. ....	LXIX
Gleichung A-51:	Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Cu2. ....	LXX
Gleichung A-52:	Reaktionsgleichung der Synthese von BuDAB-Cd. ....	LXX
Gleichung A-53:	Reaktionsgleichung der Synthese von Bu-di-DAB-Fe. ....	LXX
Gleichung A-54:	Reaktionsgleichung der Synthese von Bu-di-DAB-Ni. ....	LXXI
Gleichung A-55:	Reaktionsgleichung der Synthese von HexDAB-Mn. ....	LXXI
Gleichung A-56:	Reaktionsgleichung der Synthese von HexDAB-Ni. ....	LXXII
Gleichung A-57:	Reaktionsgleichung der Synthese von Hex-di-DAB-Co. ....	LXXII
Gleichung A-58:	Reaktionsgleichung der Synthese von HepDAB-Mn.....	LXXIII
Gleichung A-59:	Reaktionsgleichung der Synthese von HepDAB-Cd.....	LXXIII
Gleichung A-60:	Reaktionsgleichung der Synthese von OctDAB-Mn.....	LXXIV
Gleichung A-61:	Reaktionsgleichung der Synthese von OctDAB-Co.....	LXXIV
Gleichung A-62:	Reaktionsgleichung der Synthese von OctDAB-Ni.....	LXXIV
Gleichung A-63:	Reaktionsgleichung der Synthese von DodeDAB-Co. ....	LXXV
Gleichung A-64:	Reaktionsgleichung der Synthese von DodeDAB-Sb.....	LXXVI
Gleichung A-65:	Reaktionsgleichung der Synthese von (ButylABCO)Br. ....	LXXVI
Gleichung A-66:	Reaktionsgleichung der Synthese von BuABCO-Mn. ....	LXXVI
Gleichung A-67:	Reaktionsgleichung der Synthese von (4-Car-1-M-Pyr)I.....	LXXVII
Gleichung A-68:	Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Ni.....	LXXVIII
Gleichung A-69:	Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Cu.....	LXXVIII
Gleichung A-70:	Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Ag.....	LXXVIII
Gleichung A-71:	Reaktionsgleichung der Synthese von MCarMPyr-Te.....	LXXIX
Gleichung A-72:	Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Hg.....	LXXIX
Gleichung A-73:	Reaktionsgleichung der Synthese von CarMPyr-Bi. ....	LXXX
Gleichung A-74:	Reaktionsgleichung der Synthese von (3,3'-Bipyr)Cl <sub>2</sub> .....	LXXX
Gleichung A-75:	Reaktionsgleichung der Synthese von 3,3'-Bipyr-Co1. ....	LXXXI
Gleichung A-76:	Reaktionsgleichung der Synthese von 3,3'-Bipyr-Co2. ....	LXXXI
Gleichung A-77:	Reaktionsgleichung der Synthese von 3,3'-Bipyr-Te.....	LXXXII
Gleichung A-78:	Reaktionsgleichung der Synthese von 3,3'-Bipyr-Au.....	LXXXII



Gleichung A-79:	Reaktionsgleichung der Synthese von (4,4'-Trimethylen-di-Pyr)Cl <sub>2</sub> .....	LXXXII
Gleichung A-80:	Reaktionsgleichung der Synthese von TriMdPyr-V.....	LXXXIII
Gleichung A-81:	Reaktionsgleichung der Synthese von TriMdPyr-Co.....	LXXXIII
Gleichung A-82:	Reaktionsgleichung der Synthese von TriMdPyr-Sn. ....	LXXXIV
Gleichung A-83:	Reaktionsgleichung der Synthese von TriMdPyr-Au.....	LXXXIV
Gleichung A-84:	Reaktionsgleichung der Synthese von Et-Pyr-Ag. ....	LXXXIV
Gleichung A-85:	Reaktionsgleichung der Synthese von AdEIm-Mn.....	LXXXV
Gleichung A-86:	Reaktionsgleichung der Synthese von AdEIm-Cd.....	LXXXVI

---

**Literaturverzeichnis**

- [1] A. Werner, *Zeitschrift für Anorg. Chemie* **1893**, 3, 267–330.
- [2] G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2010**.
- [3] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 39, 3772–3789.
- [4] P. Walden, *Bull. l'Académie Impériale des Sci. St. Pétersbg.* **1914**, 8, 405–422.
- [5] F. H. Hurley, P. T. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203–206.
- [6] F. H. Hurley, P. T. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 207–212.
- [7] P. Wasserscheid, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 52–63.
- [8] P. Wasserscheid, T. Welton (Editoren), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [9] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2099–2100.
- [10] P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, C. L. Hussey, E. Haynes Ward, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 113, L25–L26.
- [11] D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, *Nature* **1986**, 323, 614–616.
- [12] A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 315–316.
- [13] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071–2083.
- [14] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 219, 93–98.
- [15] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, 35, 1475–1517.
- [16] K. D. Clark, M. N. Emaus, M. Varona, A. N. Bowers, J. L. Anderson, *J. Sep. Sci.* **2018**, 41, 209–235.
- [17] F. Endres, *TUContact* **2004**, 14, 59–62.
- [18] F. Endres, D. R. MacFarlane, A. P. Abbott (Editoren), *Electrodeposition from Ionic Liquids*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [19] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, T. X. Mei, *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, 19, 106–112.
- [20] A. A. J. Torriero (Editor), *Electrochemistry in Ionic Liquids*, Springer International Publishing, Cham, **2015**.
- [21] T. D. Ho, A. J. Canestraro, J. L. Anderson, *Anal. Chim. Acta* **2011**, 695, 18–43.
- [22] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, G. T. Wei, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2893–2902.
- [23] M. J. Trujillo-Rodríguez, H. Nan, M. Varona, M. N. Emaus, I. D. Souza, J. L. Anderson, *Anal. Chem.* **2019**, 91, 505–531.
- [24] Kenneth R. Seddon, *Nat. Mater.* **2003**, Vol 2, 363–365.
- [25] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, 302, 792–793.
- [26] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123–150.
- [27] E. Santos, J. Albo, A. Irabien, *RSC Adv.* **2014**, 4, 40008–40018.
- [28] K. D. Clark, O. Nacham, J. A. Purslow, S. A. Pierson, J. L. Anderson, *Anal. Chim. Acta* **2016**, 934, 9–21.
- [29] A. Joseph, G. Zyla, V. I. Thomas, P. R. Nair, A. S. Padmanabhan, S. Mathew, *J. Mol. Liq.* **2016**, 218, 319–331.
- [30] A. G. Zazybin, K. Rafikova, V. Yu, D. Zolotareva, V. M. Dembitsky, T. Sasaki, *Russ. Chem. Rev.* **2017**, 86, 1254–1270.
- [31] S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, A. Heintz, T. Peppel, M. Köckerling, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 1524–1528.
- [32] M. Geppert-Rybczyńska, J. K. Lehmann, T. Peppel, M. Köckerling, A. Heintz, *J.*

- Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5534–5538.
- [33] T. Peppel, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2439–2446.
- [34] T. Peppel, M. Köckerling, M. Geppert-Rybczyńska, R. V. Ralys, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, A. Heintz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7116–7119.
- [35] T. Peppel, M. Köckerling, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5461–5468.
- [36] T. Peppel, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 870–874.
- [37] T. Peppel, C. Schmidt, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1314–1321.
- [38] T. Peppel, A. Hinz, M. Köckerling, *Polyhedron* **2013**, *52*, 482–490.
- [39] M. Köckerling, T. Peppel, P. Thiele, S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. A. Samarov, W. Ruth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4032–4037.
- [40] T. Peppel, P. Thiele, M. B. Tang, J. T. Zhao, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 982–988.
- [41] T. Peppel, M. Geppert-Rybczyńska, C. Neise, U. Kragl, M. Köckerling, *Materials* **2019**, *12*, 3764–3778.
- [42] K. D. Clark, M. M. Yamsek, O. Nacham, J. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16771–16773.
- [43] K. D. Clark, O. Nacham, H. Yu, T. Li, M. M. Yamsek, D. R. Ronning, J. L. Anderson, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 1552–1559.
- [44] K. D. Clark, M. Sorensen, O. Nacham, J. L. Anderson, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 39846–39851.
- [45] A. Marengo, M. N. Emaus, C. M. Berteau, C. Bicchi, P. Rubiolo, C. Cagliero, J. L. Anderson, *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, *411*, 6583–6590.
- [46] A. N. Bowers, M. J. Trujillo-Rodríguez, M. Q. Farooq, J. L. Anderson, *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, *411*, 7375–7385.
- [47] A. N. Bowers, K. Santra, M. J. Trujillo-Rodríguez, A. Song, M. N. Emaus, J. W. Petrich, J. L. Anderson, *Anal. Bioanal. Chem.* **2020**, *412*, 2743–2754.
- [48] A. K. Fischer, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **2002**, *E58*, o218–o219.
- [49] R. W. Berg, A. Riisager, O. N. V. Buu, S. B. Kristensen, R. Fehrmann, P. Harris, A. C. Brunetti, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13175–13181.
- [50] R. W. Berg, P. Harris, A. Riisager, R. Fehrmann, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11364–11373.
- [51] M. Köhler, H. Görls, J. Langer, M. Westerhausen, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 5237–5239.
- [52] Schenck, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift fuer Physiol. Chemie* **1912**, *77*, 362.
- [53] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11–14.
- [54] R. Snaith, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc.* **1970**, *A*, 380–383.
- [55] M. Bujak, P. Osadczuk, J. Zaleski, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 1443–1447.
- [56] M. Bujak, J. Zaleski, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m102–m104.
- [57] P. G. Jones, H. Thonnessen, *CSD Commun.* **2006**, *CCDC 61180*.
- [58] J. Due-Hansen, K. Ståhl, S. Boghosian, A. Riisager, R. Fehrmann, *Polyhedron* **2011**, *30*, 785–789.
- [59] I. I. Eliseev, N. A. Bokach, M. Haukka, I. A. Golenya, *Acta Cryst.* **2013**, *E69*, 7560–7568.
- [60] M. Ndiaye, A. Samb, L. Diop, T. Maris, *Acta Cryst.* **2016**, *E72*, 1047–1049.
- [61] M. Ndiaye, A. Samb, L. Diop, T. Maris, *Acta Cryst.* **2016**, *E72*, 1–3.
- [62] M. Ndiaye, A. Samb, L. Diop, H. Cattley, S. Pourchet, L. Plasseraud, *Main Group Met. Chem.* **2017**, *Band 40*, 137–143.
- [63] K. Şendil, H. B. Özgün, E. Üstün, *J. Chem.* **2016**, *2016*, 1–8.

- [64] A. B. Kama, R. Dessapt, H. Serier-Brault, M. Sidibe, C. A. K. Diop, R. Gautier, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1141*, 698–702.
- [65] M. Bortoluzzi, G. Bresciani, F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1781–1789.
- [66] D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 345–351.
- [67] N. O. Giltzau, M. Köckerling, *IUCrData* **2018**, *3*, x181488.
- [68] B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2011**, *13*, 608–618.
- [69] F. Weller, W. Petz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 343–345.
- [70] A. Jockisch, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1739–1744.
- [71] I. Tiritiris, G. Knobloch, S. Saur, W. Kantlehner, *IUCrData* **2016**, *1*, x160317.
- [72] M. Esser, B. Neumüller, W. Petz, J. Uddin, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 915–920.
- [73] W. Petz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2274–2280.
- [74] W. Petz, F. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2825–2826.
- [75] W. Petz, B. Neumüller, M. Esser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1501–1507.
- [76] W. Petz, M. Esser, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 901–906.
- [77] R. Yunis, A. F. Hollenkamp, C. Forsyth, C. M. Doherty, D. Al-Masri, J. M. Pringle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 12288–12300.
- [78] W.-Q. Su, C. Yang, D.-Z. Xu, *Catal. Commun.* **2017**, *100*, 38–42.
- [79] W. J. Rozell, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1827–1833.
- [80] B. Viossat, P. Khodadad, N. Rodier, N.-H. Dung, *Acta Cryst.* **1988**, *C44*, 263–265.
- [81] S. R. Petrusenko, J. Sieler, V. N. Kokozay, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 331–336.
- [82] R. G. Pritchard, M. Ali, A. Munim, A. Uddin, *Acta Cryst.* **2006**, *C62*, m507–m509.
- [83] M. Wei, R. D. Willett, *J. Chem. Crystallogr.* **2002**, *32*, 439–445.
- [84] Y. Qu, X. M. Sun, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m2121–m2123.
- [85] S. Luachan, B. Yotnoi, T. J. Prior, A. Rujiwatra, *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m321–m322.
- [86] T. Ben Rhaïem, H. Boughzala, A. Driss, *Acta Cryst.* **2013**, *E69*, m330.
- [87] M. Chouri, H. Boughzala, *Acta Cryst.* **2015**, *E71*, 1384–1387.
- [88] G. Zeng, S. Xing, X. Han, B. Xin, Y. Yang, X. Wang, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 40792–40797.
- [89] E. P. Zhiltsova, T. N. Pashirova, M. R. Ibatullina, S. S. Lukashenko, A. T. Gubaidullin, D. R. Islamov, O. N. Kataeva, M. P. Kutyreva, L. Y. Zakharova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12688–12699.
- [90] L.-H. Li, W.-Y. Zhao, S.-Y. Deng, L.-F. Ma, L.-Z. Chen, *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *92*, 125–130.
- [91] M. A. Hay, A. Sarkar, K. E. R. Marriott, C. Wilson, G. Rajaraman, M. Murrie, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 15480–15486.
- [92] M. A. Hay, A. Sarkar, G. A. Craig, L. Bhaskaran, J. Nehr Korn, M. Ozerov, K. E. R. Marriott, C. Wilson, G. Rajaraman, S. Hill, et al., *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6354–6361.
- [93] A. Peuronen, A. Valkonen, M. Kortelainen, K. Rissanen, M. Lahtinen, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4157–4169.
- [94] A. Peuronen, H. Rinta, M. Lahtinen, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 1736–1740.
- [95] G. A. Seck, A. Sene, L. Diop, T. Maris, *Acta Cryst.* **2016**, *E72*, 273–275.
- [96] A. Wykes, S. L. MacNeil, *Synlett* **2007**, 107–110.
- [97] D. I. Bugaenko, A. V. Karchava, M. A. Yurovskaya, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 128–144.
- [98] D. I. Bugaenko, A. V. Karchava, M. A. Yurovskaya, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 145–160.

- [99] D. I. Bugaenko, A. V. Karchava, M. A. Yurovskaya, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 265–278.
- [100] D. I. Bugaenko, A. V. Karchava, M. A. Yurovskaya, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 279–298.
- [101] M. Szafran, J. Koput, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, *J. Mol. Struct.* **2006**, *797*, 66–81.
- [102] M. Szafran, A. Katrusiak, Z. Dega-Szafran, *J. Mol. Struct.* **2008**, *880*, 77–85.
- [103] S. O. Sablin, M. J. Krueger, V. L. Yankovskaya, S. E. Tkachenko, A. N. Razdolsky, S. O. Bachurin, R. R. Ramsay, T. P. Singer, *J. Biochem. Toxicol.* **1996**, *11*, 33–43.
- [104] M.-M. Liu, J.-J. Hou, Z.-K. Qi, L.-N. Duan, W.-J. Ji, C. Han, X.-M. Zhang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4130–4143.
- [105] T. L. Yu, P. F. Hao, J. J. Shen, H. H. Li, Y. L. Fu, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 16505–16510.
- [106] T. L. Yu, G. X. Wu, M. Xue, Z. H. Wang, Y. L. Fu, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 12172–12180.
- [107] Y.-L. Zhang, G.-B. Wang, *J. Mol. Struct.* **2019**, *1183*, 241–245.
- [108] J. J. Hou, S. L. Li, C. R. Li, X. M. Zhang, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 2701–2707.
- [109] Z. S. Yan, J. Y. Long, Y. Gong, J. Hua Lin, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 699–707.
- [110] A. N. Usoltsev, M. Elshobaki, S. A. Adonin, L. A. Frolova, T. Derzhavskaya, P. A. Abramov, D. V. Anokhin, I. V. Korolkov, S. Y. Luchkin, N. N. Dremova, et al., *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5957–5966.
- [111] L. J. Barbour, L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 167–169.
- [112] H.-J. Chen, L.-Z. Zhang, Z.-G. Cai, G. Yang, X.-M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2000**, 2463–2466.
- [113] A. Angeloni, P. C. Crawford, A. G. Orpen, T. J. Podesta, B. J. Shore, *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 3783–3791.
- [114] X.-P. Zhang, G. Yang, S. W. Ng, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, 2018–2020.
- [115] J. Wang, F. Zhang, Q. Pan, A. Zheng, *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 35–45.
- [116] Y.-C. Kao, J.-D. Chen, *Struct. Chem.* **2004**, *15*, 269–276.
- [117] F. Luo, Y. Che, J. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 856–858.
- [118] E. J. Gao, X. Y. Xu, M. C. Zhu, H. L. Yan, H. Fu, H. Wang, L. Zhan, Q. Yao, M. Y. Li, M. P. Jiang, *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya* **2014**, *40*, 583–587.
- [119] D.-Y. Wei, H.-Z. Xie, Y.-Q. Zheng, *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* **2005**, *220*, 497.
- [120] S. A. Bourne, L. J. Moitsheki, *Polyhedron* **2008**, *27*, 263–267.
- [121] Z. X. Du, J. P. Qu, *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m1656.
- [122] B. Z. Momeni, S. Shahbazi, H. R. Khavasi, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1393–1398.
- [123] Z. Hu, B. Li, W. Ju, Y. Liang, Z. Chen, *J. Chem. Sci.* **2016**, *128*, 893–898.
- [124] S. A. Adonin, I. D. Gorokh, D. G. Samsonenko, A. O. V., I. V. Korolkov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *469*, 32–37.
- [125] I. Dinarès, C. Garcia De Miguel, A. Ibañez, N. Mesquida, E. Alcalde, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1507–1510.
- [126] A. K. Burrell, R. E. Del Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green Chem.* **2007**, *9*, 449–45.
- [127] W. Liu, L. Cheng, Y. Zhang, H. Wang, M. Yu, *J. Mol. Liq.* **2008**, *140*, 68–72.
- [128] M. P. Stracke, M. V. Migliorini, E. Lissner, H. S. Schrekker, J. Dupont, R. S. Gonçalves, *Appl. Energy* **2009**, *86*, 1512–1516.
- [129] H. Abushammala, J. Mao, *Polymers* **2020**, *12*, 195–223.

- [130] A. Saha, S. Payra, S. Banerjee, *J. Appl. Solut. Chem. Model.* **2016**, *5*, 3–20.
- [131] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1989**, 1–83.
- [132] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [133] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 52–60.
- [134] S. Hang, Y. Tian, Y. Shun, W. Haoran, Y. Yang, *Novel Guanidine Magnetic Ionic Liquid and Application Thereof in Removal of Sulfur-Containing Organic Matters in Nonpolar Solution - A*, **2015**, CN104447418 (A).
- [135] S. Hang, Y. Tian, Y. Shun, W. Haoran, Y. Yang, *Novel Guanidine Magnetic Ionic Liquid and Application Thereof in Removal of Sulfur-Containing Organic Matters in Nonpolar Solution - B*, **2016**, CN104447418 (B).
- [136] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalt. Trans.* **2007**, 955–964.
- [137] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339–380.
- [138] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 396–407.
- [139] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2576–2578.
- [140] A. Waśkowska, J. Janczak, Z. Czapla, *J. Alloys Compd.* **1993**, *196*, 255–257.
- [141] L. Dobrzycki, K. Woźniak, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 577–589.
- [142] A. Ouasri, A. Rhandour, S. Schloots, G. J. Reiss, *J. Chem. Crystallogr.* **2017**, *47*, 173–181.
- [143] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–916.
- [144] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854–2855.
- [145] M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3150–3163.
- [146] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771.
- [147] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [148] B. Jaschinski, R. Blachnik, R. Pawlak, H. Reuter, *Z. Krist. NCS* **1998**, *213*, 541–542.
- [149] M. Bujak, J. Zaleski, *Main Group Met. Chem.* **2002**, *25*, 571–577.
- [150] A. J. Dent, A. Lees, R. J. Lewis, T. Welton, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1996**, 2787–2792.
- [151] P. B. Hitchcock, R. J. Lewis, T. Welton, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2039–2044.
- [152] N. Goldberg, S. R. Lubell, B. S. Ault, *J. Mol. Struct.* **2005**, *740*, 125–131.
- [153] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [154] A. Gourdon, Y. Jeannin, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 304–309.
- [155] B. D. Catsikis, M. L. Good, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1095–1099.
- [156] A. C. Samuels, C. A. Boele, K. T. Bennett, S. B. Clark, N. A. Wall, A. E. Clark, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12315–12322.
- [157] F. A. Cotton, D. A. Ucko, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 161–172.
- [158] M. Cygler, M. J. Grabowski, A. Stępień, E. Wajsman, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 2391–2395.
- [159] C. D. Garner, L. H. Hill, F. E. Mabbs, D. L. McFadden, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1977**, 1202–1207.
- [160] J. Swann, T. David Westmoreland, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5348–5357.
- [161] N. Saito, P. Lemoine, S. Cordier, Y. Wada, T. Ohsawa, N. Saito, F. Grasset, J. S. Cross, N. Ohashi, *CrystEngComm.* **2017**, *19*, 6028–6038.
- [162] N. Saito, P. Lemoine, N. Dumait, M. Amela-Cortes, S. Paofai, T. Roisnel, V. Nassif, F. Grasset, Y. Wada, N. Ohashi, et al., *J. Clust. Sci.* **2017**, *28*, 773–798.
- [163] A. Flemström, S. Vintila, S. Lidin, *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8*, 1750–1759.
- [164] Z. Z. Yang, L. N. He, S. Y. Peng, A. H. Liu, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1850–1854.

- [165] M. S. Newman, *J. Chem. Educ.* **1955**, 32, 344–347.
- [166] A. Turguła, K. Materna, D. Gwiazdowska, F. Walkiewicz, K. Marcinkowska, J. Pernak, *New J. Chem.* **2019**, 43, 4477–4488.
- [167] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott, J. S. Wilkes, P. Williams, *Chem. Commun.* **2008**, 8, 447–449.
- [168] H. H. Lee, E. Lee, H. Ju, S. Kim, I. H. Park, S. S. Lee, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2634–2640.
- [169] J. C. Kellett, C. W. Hite, *J. Pharm. Sci.* **1965**, 54, 883–887.
- [170] B. W. Purse, A. Gissot, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11222–11223.
- [171] V. Papa, A. Spannenberg, M. Beller, K. Junge, *IUCrData* **2019**, 4, x191231.
- [172] L. J. Xu, C. Z. Sun, H. Xiao, Y. Wu, Z. N. Chen, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 2–6.
- [173] N. O. Giltzau, M. Köckerling, *IUCrData* **2020**, 5, x200261.
- [174] L. A. Yarinich, E. A. Burakova, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, I. N. Babkina, N. V. Tikunova, V. N. Silnikov, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 95, 563–573.
- [175] D.-Z. Xu, Y. Liu, S. Shi, Y. Wang, *Green Chem.* **2010**, 12, 514–517.
- [176] N. O. Giltzau, M. Köckerling, *IUCrData* **2020**, 5, x200023.
- [177] S. C. Manna, A. D. Jana, M. G. B. Drew, G. Mostafa, N. Ray Chaudhuri, *Polyhedron* **2008**, 27, 1280–1286.
- [178] A. Adach, M. Daszkiewicz, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, 445, 87–95.
- [179] K. A. Abboud, R. C. Palenik, G. J. Palenik, R. M. Wood, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 3642–3646.
- [180] O. Chebout, M. Boudraa, S. Bouacida, H. Merazig, C. Boudaren, *Acta Cryst.* **2016**, E72, 212–214.
- [181] J. L. I. Cohen, L. Traficante, P. W. Schwartz, R. Engel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8617–8620.
- [182] S. Busi, M. Lahtinen, R. Sillanpää, K. Rissanen, *Acta Cryst.* **2006**, C62, m458–m460.
- [183] M. Sasidharan, A. Bhaumik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 16282–16294.
- [184] O. Goli-Jolodar, F. Shirini, M. Seddighi, *RSC Adv.* **2016**, 6, 26026–26037.
- [185] A. Abedi, V. Amani, N. Safari, *Acta Cryst.* **2011**, E67, m311–m312.
- [186] R. Engel, J. L. I. Rizzo, C. Rivera, M. Ramirez, M. L. Huang, D. Montenegro, C. Copodiferro, V. Behaj, M. Thomas, B. Klaritch-vrana, et al., *Chem. Phys. Lipids* **2009**, 158, 61–69.
- [187] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534.
- [188] B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 68–83.
- [189] M. D. Prasanna, T. N. Guru Row, *Cryst. Eng.* **2000**, 3, 135–154.
- [190] J.-Z. Huo, Z.-X. Zhao, M.-C. Shi, H.-L. Li, Q.-X. Liu, *Acta Cryst.* **2012**, E68, m787.
- [191] V. V. Sharutin, O. K. Sharutina, V. S. Senchurin, A. N. Neudachina, *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, 86, 1653–1658.
- [192] P. C. Srivastava, H. G. Schmidt, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 695–696.
- [193] T. J. Mooibroek, P. Gamez, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2008**, 10, 1501–1515.
- [194] E. J. Stollar, J. L. Gelpí, S. Velankar, A. Golovin, M. Orozco, B. F. Luisi, *Proteins Struct. Funct. Genet.* **2004**, 57, 1–8.
- [195] H. Chouaib, S. Kamoun, L. C. Costa, M. P. F. Graça, *J. Mol. Struct.* **2015**, 1102, 71–80.
- [196] X. Liu, C. Ji, Z. Wu, L. Li, S. Han, Y. Wang, Z. Sun, J. Luo, *Chem. - A Eur. J.* **2019**, 25, 2610–2615.
- [197] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363.
- [198] A. J. Arduengo, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113,

- 9704–9705.
- [199] G. A. Grasa, R. Singh, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2004**, 2890–2891.
- [200] A. Thorn, R. D. Willett, B. Twamley, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2891–2896.
- [201] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [202] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [203] Bruker, *APEX2, APEX3, SADABS Und SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison (Wisconsin), USA, **2017**.
- [204] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [205] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8.
- [206] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [207] K. Brandenburg, H. Putz, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2019**.
- [208] S. P. Westrip, *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 920–925.
- [209] J. Vitorino, J. P. Leal, M. E. Minas Da Piedade, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8905–8909.
- [210] M. L. Anderson, R. N. Hammer, *J. Chem. Eng. Data* **1967**, *12*, 442–447.
- [211] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108–126.